

Université de Strasbourg
École Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg



THÈSE

Présentée par

Stéphane DIRING

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie

Synthèse de complexes luminescents de platine(II) appliquée à la construction d'édifices multichromophoriques

Soutenue le 20 Février 2009 devant la commission d'examen :

Pr. Kilian MUÑIZ
Pr. Anthony HARRIMAN
Pr. Robert DESCHENAUX
Dr. Raymond ZIESSEL
Dr. Jean-Pierre SAUVAGE

Rapporteur Interne
Rapporteur Externe
Rapporteur Externe
Directeur de Thèse
Membre Invité

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées, à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr Raymond Ziessel pour son encadrement tout au long de ces années et pour la confiance qu'il m'a accordée. Sa disponibilité, son enthousiasme et surtout ses vastes connaissances scientifiques m'ont été indispensables.

Je suis sensible à l'honneur que me font le Pr Anthony Harriman, le Pr Robert Deschenaux, le Dr Jean-Pierre Sauvage et le Pr Kilian Muñiz en acceptant de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements au Pr Dave McMillin, au Pr Francesco Barigelletti, au Pr Sebastiano Campagna, au Pr Felix Castellano et au Dr Pascal Retailleau pour leur collaboration.

Je remercie le Dr Michel Schmidt du service RMN pour sa disponibilité.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire : Franck, Antoinette, Gilles et Loïc, les permanents ; Jub, Batcha, Pascal, Alex, Thomas, Song-Lin, Soumya, Mattieu, Alexandre, Sandra, Laure, les étudiants futurs (ou déjà) docteurs. Merci pour tous ces bons moments passés au labo et en dehors !

Enfin, merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de mon parcours.

Au-delà des mots, merci à toi Audrey, pour tout ce que je vis à tes côtés.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE.....	8
1 CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE ET SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES	9
2 PROCESSUS DE TRANSFERT D'ENERGIE	13
2.1 TRANSITIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES.....	13
2.2 DUREE DE VIE ET RENDEMENT QUANTIQUE DE LUMINESCENCE	14
2.2.1 <i>La durée de vie de l'état excité</i>	14
2.2.2 <i>Le rendement quantique d'émission</i>	14
2.2.3 <i>Spectre d'excitation d'une molécule luminescente</i>	15
2.3 LES MECANISMES DE TRANSFERT D'ENERGIE	15
2.3.1 <i>Le mécanisme coulombique de Förster</i>	15
2.3.2 <i>Le mécanisme de Dexter</i>	16
3 PROPRIETES DES ETATS EXCITES DES COMPLEXES DE PLATINE(II)	17
3.1 GENERALITES	17
3.1.1 <i>La géométrie plan-carré</i>	17
3.1.2 <i>La désactivation non radiative des niveaux excités (d - d)</i>	18
3.1.3 <i>Complexation de ligands aromatiques hétérocycliques</i>	19
3.1.4 <i>Interactions intermoléculaires</i>	20
3.1.5 <i>L'état excité triplet</i>	22
3.2 COMPLEXES POLYIMINES DE PLATINE(II)	22
3.2.1 <i>Les complexes terpyridiniques</i>	23
3.2.2 <i>Variations au niveau du co-ligand</i>	23
3.2.3 <i>Variations au niveau du ligand terpyridinique</i>	24
3.2.3.1 <i>Substituants électro-attracteurs</i>	25
3.2.3.2 <i>Substituants électro-donneurs</i>	25
3.2.3.3 <i>Fragments aromatiques</i>	26
3.3 LES ACETYLURES DE PLATINE(II) [Pt(TPY)(-C≡CR)] ⁺	27
3.4 COMPLEXES ORTHOMETALLES ISSUES DE LA 6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE	31

4	RESUME DU TRAVAIL DE THESE	33
4.1	SYNTHESE DES LIGANDS.....	33
4.2	SYNTHESE DES COMPLEXES	33
4.3	COORDINATION D'UNE PLATEFORME TERPYRIDINE-PLATINE-ETHYNYLTERPYRIDINE PAR UN METAL DE TRANSITION : FER(II) ET ZINC(II).	34
4.4	SYSTEMES HOMONUCLEAIRES.....	35
4.5	SYSTEMES HETERONUCLEAIRES	36

CHAPITRE II : SYNTHESE ET PROPRIETES OPTIQUES DE LIGANDS 6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE.....		
41		
1	INTRODUCTION	42
1.1	RAPPELS SUR LA REACTION DE DIELS-ALDER.	44
2	SYNTHESE DES LIGANDS	45
2.1	SYNTHESE DE LA 3-PYRIDINE-5-PHENYL-1,2,4-TRIAZINE	45
2.2	SYNTHESE DE LA 4-(TRIBUTYLETAIN)- ET 4-IODO-6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE	46
2.3	SYNTHESE DE DERIVES AROMATIQUES DE LA 6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE	48
2.3.1	<i>Utilisation de dérivés d'alcynes terminaux.....</i>	<i>48</i>
2.3.2	<i>Réaction de dérivés de diacétylène ou d'acétylène disubstitués.....</i>	<i>58</i>
2.4	SYNTHESE DE LIGANDS SUBSTITUES PAR L'INTERMEDIAIRE D'UN COUPLAGE DE TYPE SONOGASHIRA	61
2.5	RECAPITULATIF.....	62
3	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES LIGANDS.....	63
3.1	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE	64
3.2	PROPRIETES DE FLUORESCENCE	66
	Composés	74
3.3	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES	74
3.4	COMBINAISON DES DONNEES PHOTOPHYSIQUES ET ELECTROCHIMIQUES	75
4	CONCLUSION.....	76

CHAPITRE III : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS

PHOTOPHYSIQUES DE COMPLEXES DE PLATINE(II)80

A. COMPLEXES DE PLATINE ORTHOMETALLES À BASE DE 6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE 81

1 INTRODUCTION 81

2 SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS DE CHLORURE DE 6-PHENYL-2,2'-BIPYRIDINE PLATINE(II) 82

2.1 ASPECT MÉCANISTIQUE 82

2.2 COMPLEXATION DES LIGANDS..... 83

3 FONCTIONNALISATION DU CENTRE MÉTALLIQUE Pt^{II} 88

3.1 ASPECT MÉCANISTIQUE 88

3.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES..... 90

4 PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES COMPLEXES ORTHOMETALLES 99

4.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES 99

4.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS..... 101

4.3 PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION 104

4.4 COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES D'ANALOGUES TERPYRIDINIQUES. 107

5 CONCLUSION.....109

B. PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES D'UNE PLATEFORME TERPYRIDINE-PLATINE- ETHYNYLTERPYRIDINE : INFLUENCE DE LA COORDINATION DU FER(II) ET DU ZINC(II). 110

1 INTRODUCTION110

2 SYNTHÈSE DES COMPLEXES111

3 PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES COMPLEXES114

3.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES 114

3.2 PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES 116

3.2.1 Propriétés du complexe PtL..... 116

3.2.2 Titration au fer(II) du complexe PtL..... 117

3.2.3	<i>Titration au zinc(II) du complexe PtL</i>	119
4	CONCLUSION	124

CHAPITRE IV : LA PLATEFORME TRUXENE : APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES.....128

1	LE TRUXENE	129
2	SYNTHÈSE DE DERIVES ACETYLENIQUES VRAIS DU TRUXENE	131
2.1	SYNTHÈSE DU CŒUR TRUXENE	131
2.2	ALKYLATION DES POSITIONS 5,5', 10,10', 15,15'.....	132
2.3	SUBSTITUTION DES POSITIONS AROMATIQUES PERIPHERIQUES.....	137
2.4	PROPRIETES OPTIQUES.....	141
2.4.1	<i>Spectroscopie d'absorption UV-Visible</i>	141
2.4.2	<i>Propriétés de fluorescence</i>	143
2.4.3	<i>Conclusion</i>	145
3	SYNTHÈSE ET PROPRIETES DE COMPLEXES HOMONUCLEAIRES DE PLATINE	145
3.1	ASPECT SYNTHETIQUE	145
3.1.1	<i>Synthèse de complexes de 6-phényl-2,2'bipyridine orthométallés</i>	145
3.1.2	<i>Synthèse de complexes de 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine</i>	147
3.2	PROPRIETES OPTIQUES.....	148
3.2.1	<i>Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	148
3.2.2	<i>Photoluminescence</i>	150
3.3	SYNTHÈSE D'UN DERIVE HEXASUBSTITUE COMPORTANT SIX UNITES CHELATANTES	152
4	SYNTHÈSE D'UNE SERIE DE DERIVES DU DIFLUOROBORODI-AZAINDACENE	154
4.1	SYNTHÈSE DU « KRYPTOBODIPY ».....	154
4.2	SYNTHÈSE DES DERIVES « BODIPY-TRUXENE ».....	155
4.3	PROPRIETES OPTIQUES.....	157
4.3.1	<i>Spectroscopie d'absorption UV-Visible</i>	157
4.3.2	<i>Propriétés d'émission</i>	159
4.4	SUBSTITUTION DU BORE PAR UN SECOND CHROMOPHORE.....	160

5 CONCLUSION.....	164
--------------------------	------------

CHAPITRE V : SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES HETERONUCLEAIRES

.....	169
--------------	------------

A. SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES A BASE DE DERIVES DU

DIFLUOROBORADIAZAINDACENE (BODIPY).....	170
--	------------

1 SYNTHÈSE DU SYSTEME MULTICHROMOPHORIQUE ET DES MODELES

CORRESPONDANTS.....	171
----------------------------	------------

1.1 NOTION DE REGIOISOMERE POUR LE TRUXENE TRISUBSTITUE	171
---	-----

1.2 SYNTHÈSE DES DERIVES BODIPY ACÉTYLENIQUES.....	172
--	-----

1.3 SYNTHÈSE DES SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES	173
---	-----

1.4 CARACTÉRISATION RMN ¹ H.....	176
---	-----

2 PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES.....

2.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE.....	179
--	-----

2.2 PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE.....	181
-------------------------------------	-----

2.3 APPROXIMATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE TRANSFERT D'ÉNERGIE SELON LA THÉORIE DE FÖRSTER	188
--	-----

3 CONCLUSION.....

B. SYSTEMES MULTICHROMOPHORQUES A BASE DE METAUX DE TRANSITION (Ru^{II} / Os^{II} / Pt^{II}).....	191
--	------------

1 INTRODUCTION.....

1.1 MOLECULE CIBLE	194
--------------------------	-----

2 SYNTHÈSE DES SYSTEMES HETERONUCLEAIRES.....

2.1 STRATÉGIE DE SYNTHÈSE.....	194
--------------------------------	-----

2.2 SYNTHÈSE DE LA PLATEFORME TRUXENE – BIPYRIDINE	195
--	-----

2.3 SECONDE STRATÉGIE DE SYNTHÈSE	197
---	-----

2.4 TROISIÈME STRATÉGIE DE SYNTHÈSE.....	201
--	-----

3	CARACTERISATION DES COMPLEXES	203
4	CONCLUSION.....	207
	CONCLUSION GENERALE	209
	EXPERIMENTAL PART	212
	ANNEXES.....	281

I

Introduction générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'organisent en deux grandes parties. La première s'intéresse à des complexes luminescents de platine(II) polypyridine et plus particulièrement à l'influence de l'environnement autour du centre métallique sur leurs propriétés photophysiques. Dans cette optique, une série de ligands fonctionnels dérivés de la 6-phényl-2,2'-bipyridine et diversement substitués ont été préparés (**Chapitre II**). Leurs complexes orthométallés de platine(II) ont été obtenus, fonctionnalisés par des dérivés d'alcynes aromatiques et étudiés (**Chapitre III**).

Dans la deuxième partie, nous nous sommes attelés à l'élaboration de systèmes multichromophoriques organisés autour d'une plateforme polyaromatique : le truxène. Des assemblages homonucléaires à base de complexes de platine(II), mais aussi de fluorophores organiques de la famille des Bodipy ont été obtenus (**Chapitre IV**). Enfin, une stratégie visant à distinguer trois sites du truxène nous a permis d'aboutir à des systèmes hétéronucléaires comportant trois fluorophores organiques distincts ou trois fragments métalliques Ru^{II}, Os^{II}, Pt^{II} (**Chapitre V**).

1 Chimie supramoléculaire et systèmes multichromophoriques

Un des concepts de base de la chimie supramoléculaire^{1,2,3} repose sur le potentiel des systèmes supramoléculaires à réaliser des tâches plus élaborées, supérieur à celui de simples molécules : celles-ci peuvent être impliquées dans un *évènement* chimique, alors que les systèmes supramoléculaires sont capables de réaliser des *fonctions*. En d'autres termes ils ont le potentiel d'agir en tant que *dispositif moléculaire*.

Parmi une immense diversité de *dispositifs moléculaires* concevables, des systèmes particulièrement intéressants utilisent la lumière pour accomplir leurs fonctions et sont définis comme *dispositifs moléculaires photochimiques*.⁴

Les photons, qui constituent la lumière, sont à la fois des paquets d'énergie élémentaire et des « bits » d'information. En considérant ces deux visions extrêmes, il est possible dans le premier cas d'imaginer des dispositifs photochimiques moléculaires utilisant la lumière en tant que source d'énergie pour accomplir leurs fonctions, comme par exemple la conversion d'énergie solaire en énergie chimique ou électrique. De l'autre point de vue, la lumière peut

être considérée comme un signal d'entrée, telle une information pouvant être transférée, stockée et interprétée. Dans le monde du vivant, la photosynthèse et la vision⁵, constituent les deux processus photochimiques les plus importants et illustrent parfaitement le rôle de la lumière dans ces processus fondamentaux.

Le développement de dispositifs moléculaires photochimiques pour diverses applications (photosynthèse artificielle^{6,7}, conversion de la lumière en électricité dans des cellules photovoltaïques⁸, détection d'espèces biologiques par des sondes luminescentes⁹...) est basée sur l'élaboration de systèmes moléculaires dans lesquels des processus de transferts photoinduits d'énergie ou d'électrons ont lieu à travers de grandes distances.

Comme son nom l'indique, un système multichromophorique comporte au minimum deux espèces capables d'absorber des photons. Employé comme adjectif, le terme chromophore désigne un ensemble d'atomes à l'origine de la couleur d'une entité moléculaire et, par extension et plus généralement, à l'origine d'une transition électronique donnée. Cette propriété optique résulte d'une capacité à absorber l'énergie de photons dans une gamme du spectre visible tandis que les autres longueurs d'onde sont transmises ou diffusées. Par exemple, le carotène est le chromophore qui donne sa couleur à de nombreux fruits et légumes. Cette molécule absorbe en effet les longueurs d'onde dans la gamme bleue du spectre visible mais réfléchit les longueurs d'ondes inférieures (orange et rouge). Il existe deux types de chromophores :

- Les systèmes à liaisons π conjuguées : la présence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident.
- Les complexes métalliques autour d'un métal de transition : les orbitales d de l'atome métallique sont mélangées entre celui-ci et le ligand. L'absorption d'un photon incident se traduit par un saut d'un électron vers une orbitale supérieure. On retrouve ce type de chromophores aussi bien dans des molécules biologiques que dans des composés inorganiques.

Une dyade comporte deux chromophores connectés l'un à l'autre par un espaceur et constitue le plus simple des systèmes multichromophoriques. Des dyades constituées de fragments de métaux de transition phosphorescents et plus particulièrement d'osmium(II) et de ruthénium(II), ont été intensivement développées dans le cadre de l'étude du transfert d'énergie. Ces études ont permis d'éclaircir l'influence de la nature et de la taille de l'espaceur sur l'efficacité du transfert.^{10,11,12-14,15} Parmi ces systèmes, les dyades développées

par l'équipe de V. Balzani, pour lesquelles les deux centres métalliques sont reliés par un espaceur de type oligo-*p*-phénylène, ont permis de déterminer les vitesses de transfert d'énergie entre les centres métalliques en fonction de la longueur de l'espaceur (Figure 1). L'efficacité du transfert d'énergie est quasiment indépendante de la température mais diminue avec l'augmentation de la taille de l'espaceur avec un coefficient d'atténuation de 1.5 par unité phénylène supplémentaire dans l'espaceur.¹⁵

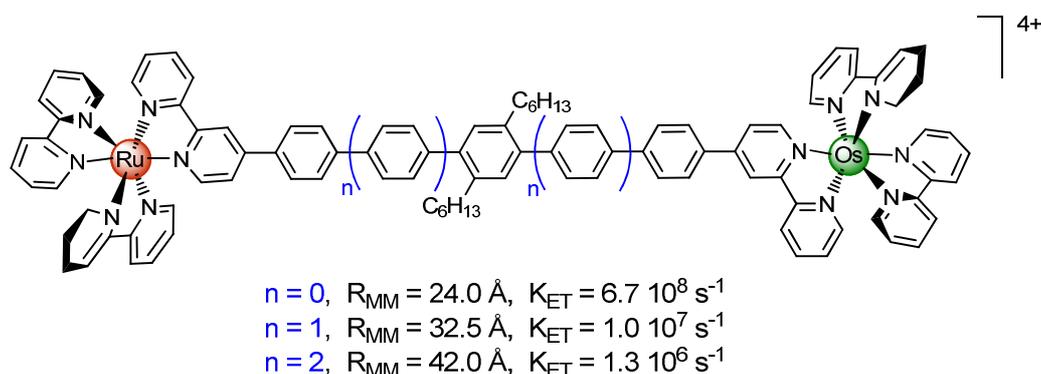


Figure 1. Dyades développées par V. Balzani et coll.¹⁵ R_{MM} : distance intermétallique, K_{ET} : constante de vitesse du transfert d'énergie à 293 K.

Durant sa thèse au laboratoire, le Dr A. Khatyr a développé des systèmes polynucléaires de taille croissante dans lesquels la distance entre les centres photoactifs reste identique (Figure 2).¹⁶ L'irradiation de ces molécules se traduit par des sauts d'énergies d'un site à l'autre, comme dans le processus photosynthétique.

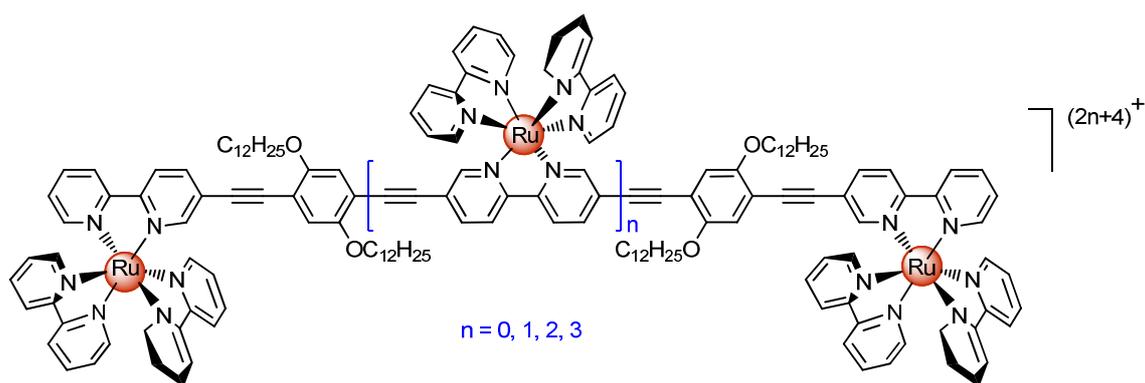


Figure 2. Polyades Ru-(Ru)_n-Ru synthétisées par A. Katyr.

Les exemples précédents se constituent exclusivement de complexes de métaux de transition. Cependant il est également possible de combiner des chromophores purement organiques

avec des fragments métalliques pour former des systèmes dits hybrides. Ainsi, J. S. Lindsey a combiné un dérivé boré du dipyrrométhène (Bodipy), un fluorophore organique très efficace, avec une succession de méso-arylporphyrines de zinc(II), reliées entre elles par des ponts éthyne. L'excitation du fluorophore organique initie un transfert d'énergie le long de l'axe moléculaire pour aboutir à l'émission de chromophore de plus basse énergie, une porphyrine non complexée (Figure 3). Lors de ce processus, l'exciton transite très rapidement par l'ensemble des porphyrines de zinc(II) avec une efficacité globale de 76%.¹⁷

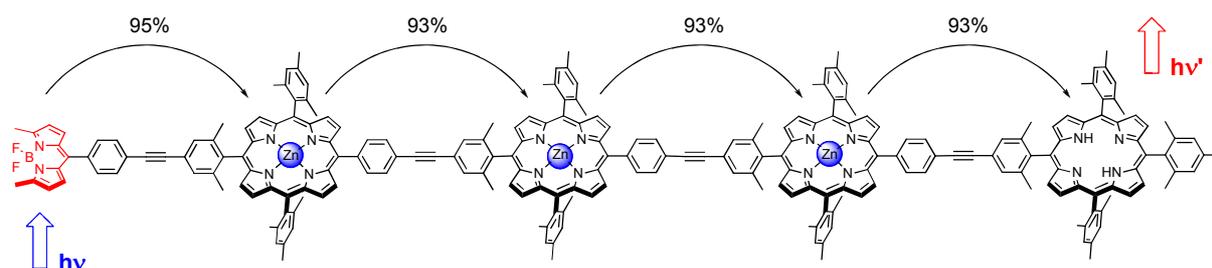


Figure 3. Système multichromophorique élaboré par J. S. Lindsey.

Très récemment, un système multichromophorique purement organique a été mis au point au laboratoire par R. Ziessel et étudié en détail par A. Harriman.¹⁸ L'assemblage supramoléculaire se compose de quatre chromophores distincts, parmi lesquels trois fragments polyaromatiques et un dérivé boré du dipyrrométhène qui joue le rôle d'accepteur principal d'énergie. L'ensemble des accepteurs secondaires est lié de façon covalente à l'atome de bore du Bodipy par l'intermédiaire de triples liaisons qui assurent une très bonne connectivité chimique et électronique (Figure 4).

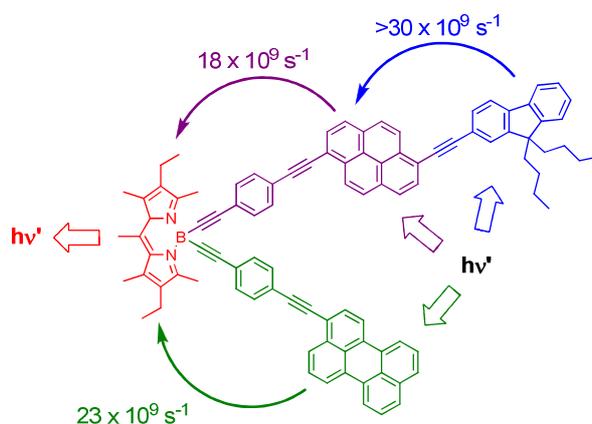


Figure 4. Système multichromophorique étudié par A. Harriman et coll.

L'association logique de ces quatre chromophores assure l'absorption d'une très vaste gamme de photon et la migration directionnelle de l'énergie est collectée par la sous unité Bodipy. Quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation, l'ensemble des photons collectés est transféré efficacement vers le Bodipy qui constitue l'unique fragment émissif du système. Les études photophysiques ont permis de déterminer les vitesses de transfert d'énergie entre les différentes sous unités. L'ampleur de ces dernières atteste d'une connexion particulièrement adaptée.

2 Processus de transfert d'énergie

2.1 Transitions radiatives et non radiatives

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en interaction avec les électrons des molécules qui constituent la matière, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante permet la promotion d'un électron de l'état fondamental vers des états électroniques d'énergie supérieure. Cette excitation est un phénomène très rapide (10^{-17} s).

Par un phénomène de relaxation complexe (k_{rel}) entre niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron relaxe rapidement dans le premier état excité (S_1) en équilibre vibrationnel avec le milieu extérieur. A partir de cet état, plusieurs processus de désactivation sont possibles.

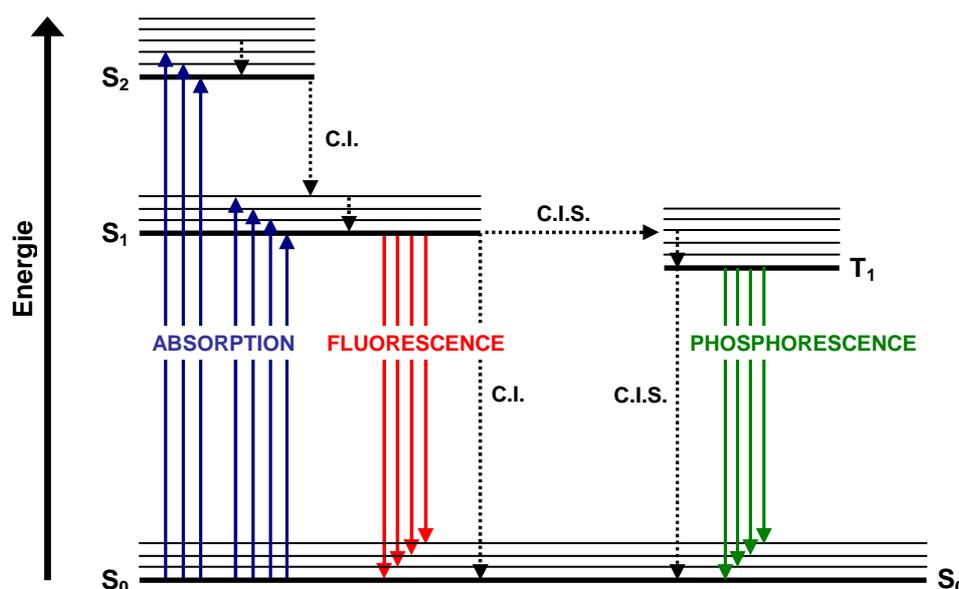


Figure 5. Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de Perrin-Jablonski. C.I. : conversion interne, C.I.S. : croisement intersystème.

L'énergie d'excitation peut être perdue soit par émission radiative d'un photon (fluorescence), soit par un processus non radiatif. Ce dernier constitue une désactivation en cascade par couplage vibrationnel avec le milieu extérieur appelée conversion interne (CI).

Par croisement intersystème, il est possible de passer de l'état singulet excité à l'état triplet excité. Dans cet état excité triplet, les deux électrons ne sont plus appariés mais présentent des spins parallèles. Cette transformation est théoriquement interdite lorsqu'on néglige les couplages entre les mouvements de spin et les mouvements orbitaux mais elle se produit dans certains cas avec un rendement proche de l'unité.

Les molécules dans l'état excité triplet présentent, outre les caractéristiques du premier état singulet, une distribution électronique différente et une durée de vie plus longue que celle de l'état excité singulet. La désactivation de l'état triplet excité utilise les mêmes chemins de désactivation que le premier état singulet excité : émission d'un photon (phosphorescence) ou désactivation non radiative par croisement intersystème.

2.2 Durée de vie et rendement quantique de luminescence

Deux grandeurs caractérisent une molécule luminescente (fluorescente ou phosphorescente) : la durée de vie de son état excité et son rendement quantique d'émission.

2.2.1 La durée de vie de l'état excité

La durée de vie de l'état excité définit la fenêtre de temps durant laquelle le phénomène de luminescence est observable. Les constantes de vitesse de désactivation radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) d'une molécule à l'état excité singulet S_1 ou triplet T_1 sont des grandeurs caractéristiques de ces états. La molécule, dans son état excité, retourne à l'état fondamental en suivant une courbe monoexponentielle (à condition qu'une seule espèce soit présente à l'état excité). Le déclin de la luminescence se paramétrise suivant l'équation : $I_F = A \exp(-t / \tau)$ où A est une constante.

La durée de vie de l'état excité, notée τ , est donnée par : $\tau = 1 / (k_r + k_{nr})$.

2.2.2 Le rendement quantique d'émission

Le rendement quantique d'émission de luminescence noté Φ , est le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés pendant la durée de vie de l'état excité.

Il est donné par : $\Phi = k_r / (k_r + k_{nr})$

En pratique, le rendement quantique du composé étudié est déterminé par comparaison avec un composé luminescent de référence, dont il est souhaitable qu'il puisse être excité à la même longueur d'onde et que son spectre d'émission couvre le même domaine que celui du composé à étudier.

2.2.3 Spectre d'excitation d'une molécule luminescente

Ce spectre représente la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, pour une longueur d'onde d'observation donnée. Si une seule espèce est présente à l'état fondamental, ce spectre se superpose au spectre d'absorption.

2.3 Les mécanismes de transfert d'énergie

Des travaux préliminaires sur le transfert d'énergie ont été effectués par T. H. Förster, mais ce n'est que dans les années cinquante que deux théories sur les transferts d'énergie ont vu le jour. Tout d'abord, en 1953, D. C. Dexter publia une théorie sur le transfert d'énergie basée sur un processus de double échange d'électrons par le biais d'un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie.¹⁹ Six années plus tard, Förster proposa un autre mécanisme de transfert basé sur des interactions dipolaires et nécessitant un recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur.²⁰

2.3.1 Le mécanisme coulombique de Förster

Ce mécanisme, appelé mécanisme coulombique ou de résonance, communique l'énergie par une interaction dipôle – dipôle (Figure 6)

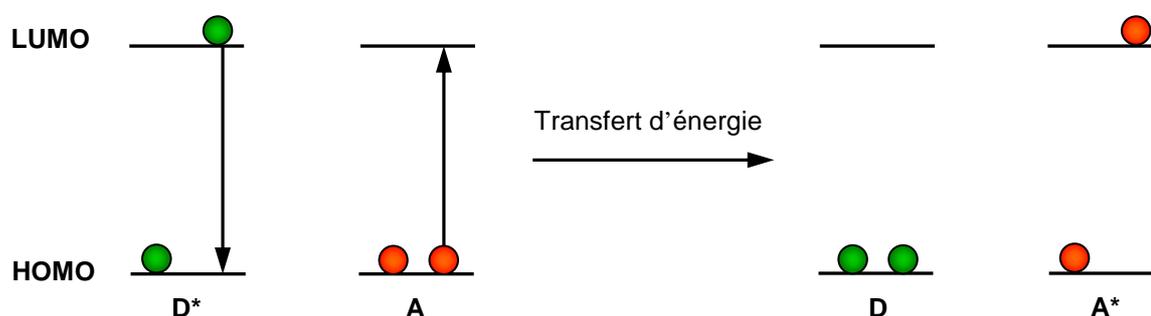


Figure 6. Représentation schématique du mécanisme de transfert d'énergie selon Förster. A, accepteur d'énergie et D, donneur d'énergie.

Lorsque le donneur (D) se désactive, il induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité. Ceci n'est possible que si la condition de résonance est satisfaite $\Delta E(D^*-D) = \Delta E(A-A^*)$.

La constante de vitesse est calculée à partir des paramètres structuraux et spectroscopiques de la façon suivante :

$$K_F = 8.8 \times 10^{-25} \frac{\Phi_{em} J_F K^2}{n^4 \tau_D R_{CC}^6}$$

Φ_{em} correspond au rendement quantique de luminescence du donneur en l'absence de l'accepteur d'énergie. τ_d est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence de l'accepteur, n est l'indice de réfraction du solvant, K est le facteur d'orientation des dipôles, R_{CC} correspond à la distance entre le donneur et l'accepteur et J_F est l'intégrale de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur (D) et le spectre d'absorption de l'accepteur (A).

La constante de vitesse est proportionnelle à $1 / R_{CC}^6$. Cette dépendance modérée de la distance permet un transfert d'énergie sur une distance relativement grande (jusqu'à 100 Å). Dans ce cas, le transfert d'énergie se fait selon un mécanisme de résonance, sans échange d'électron.

2.3.2 Le mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est décrit comme un double échange d'électron. Il nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur.

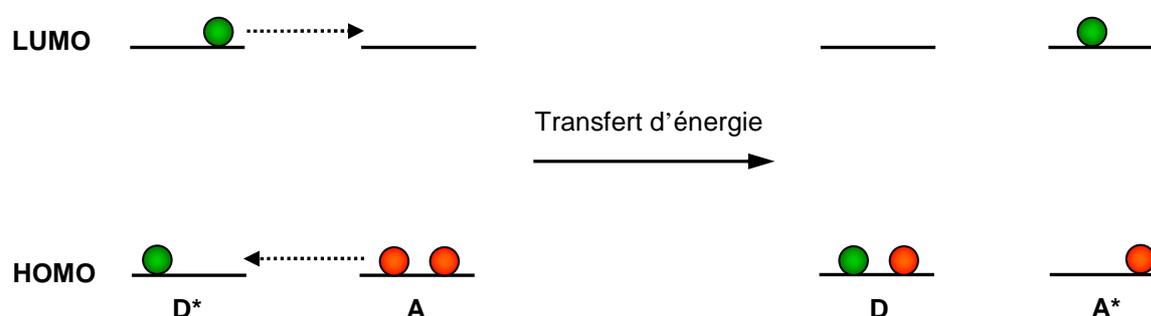


Figure 7. Représentation schématique du mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter. A, accepteur d'énergie et D, donneur d'énergie.

La constante de vitesse de ce transfert peut être décrite selon l'équation suivante :

$$k_F = \frac{2H_{DA}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda_{RT \text{ réf}}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

Le couplage électronique H_{DA} diminue exponentiellement avec la distance. ΔG^\ddagger correspond à l'énergie d'activation du processus. $\lambda_{RT \text{ réf}}$ réfère à l'énergie de réorganisation du système accompagnant le transfert d'énergie.

Dans certains cas, ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Cependant, la nature des transitions impliquées et la distance entre le donneur et l'accepteur permettent en général de déterminer le mécanisme prédominant. Le mécanisme de Dexter, qui nécessite un bon recouvrement orbitalaire, n'est efficace que pour des distances très courtes (<10 Å). Le mécanisme de Förster s'applique en revanche à des distances plus longues (jusqu'à 100 Å)²¹ et est fortement dépendant du recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur.

3 Propriétés des états excités des complexes de platine(II)

3.1 Généralités

3.1.1 La géométrie plan-carré

L'élément platine, avec le nickel et le palladium constituent le Groupe 10 des éléments de transition du tableau périodique. Ces derniers présentent un degré d'oxydation essentiellement +2, avec une configuration électronique d^8 et tendent à former des complexes de géométrie plan-carré en présence de ligands à champs forts. Cette configuration géométrique peut être décrite à partir d'un complexe octaédrique pour lequel les ligands placés selon l'axe Oz sont éloignés à l'infini. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales orientées selon z se trouvent stabilisées. Dans le cas du nickel(II), des ligands à champs forts comme CN^- sont nécessaires pour induire le changement d'une géométrie octaédrique vers une configuration plan-carré, en revanche pour le platine(II) le champ des ligands est généralement toujours suffisamment fort pour assurer une géométrie plan-carré de ses complexes.

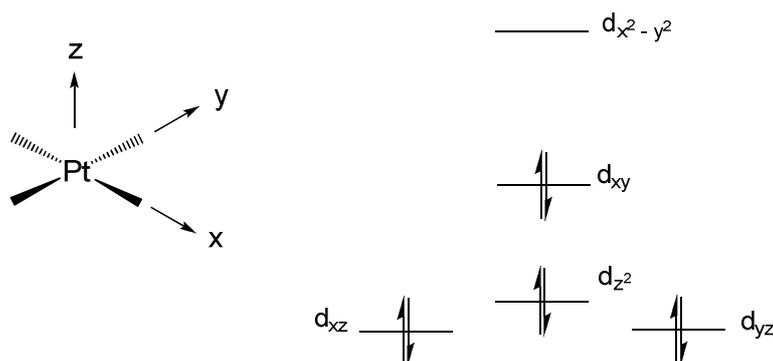


Figure 8. Diagramme simplifié du dédoublement des orbitales d dans un complexe métallique carré-plan. Par convention, l'axe z est perpendiculaire au plan du complexe et les liaisons M-L s'agencent le long des axes x et y.

Cette coordinance quatre de géométrie plan-carré confère aux complexes de platine des propriétés d'absorption, de luminescence et des états excités uniques, qui les distinguent des autres ions métalliques communément étudiés par les photochimistes, tel que Cr(II), Ru(II), Os(II), Rh(II), Ir(II), Cu(I) et les lanthanides.

3.1.2 La désactivation non radiative des niveaux excités (d - d)

Le peuplement de l'orbitale anti-liante $d_{x^2-y^2}$ par l'absorption de lumière, engendre une déformation notable de la molécule dans son état excité, avec un allongement des liaisons métal - ligands. Une vision simplifiée nous permet de considérer que la surface d'énergie potentielle de l'état excité d-d présente alors un minimum énergétique qui se trouve déplacé par rapport à l'état fondamental (Figure 9a). Cette situation n'est pas favorable à la désactivation radiative (luminescence) de l'état excité. En effet, l'accessibilité thermique du point d'intersection isoénergétique favorise un croisement intersystème non radiatif vers l'état fondamental.

Ce croisement intersystème entraîne l'absence de luminescence en solution des complexes de platine(II) constitués de simples ligands inorganiques (ex., $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, PtCl_4^{2-}).

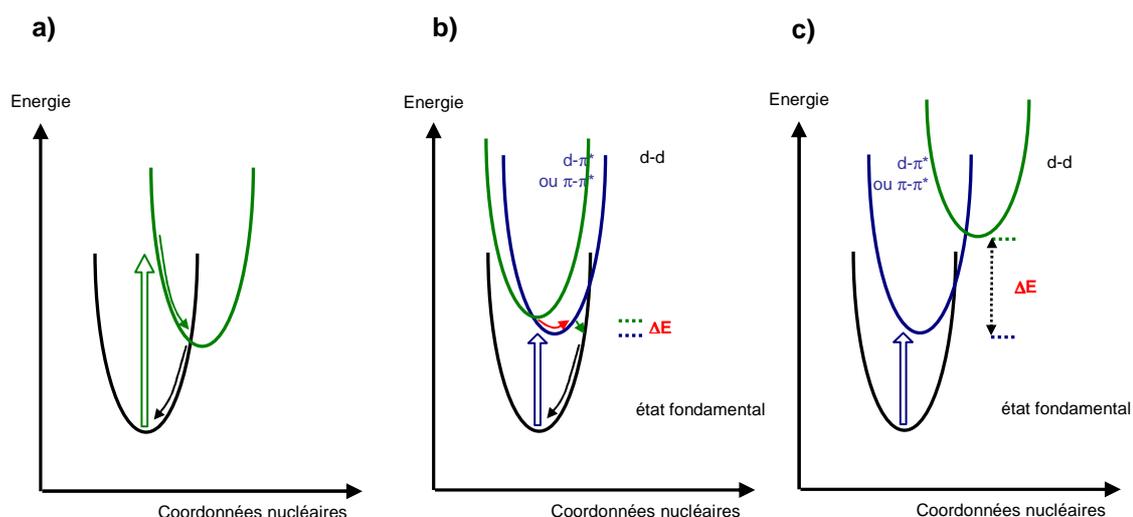


Figure 9. a) Déplacement de la surface d'énergie potentielle pour le niveau excité d-d dans un complexe plan-carré d^8 , consécutif au peuplement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. b) Malgré l'existence d'états excités de plus basse énergie ($d-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$), l'état excité d-d peut engendrer une désactivation non radiative, grâce à son accessibilité thermique. c) La désactivation non radiative est limitée pour un ΔE important. Les flèches épaisses symbolisent l'absorption de lumière et les autres, la relaxation vibrationnelle et la désactivation non radiative.

Cet état excité d-d présente non seulement une constante de vitesse de désactivation non radiative k_{nr} élevée, mais inversement, sa constante de désactivation radiative, interdite par la règle de Laporte est typiquement faible. En revanche, à l'état solide ou à basse température, la distorsion limitée des molécules permet dans certains cas d'observer la luminescence des complexes.

3.1.3 Complexation de ligands aromatiques hétérocycliques

L'introduction de ligands aromatiques autour de l'ion platine(II) engendre des états excités centrés sur les ligands ($\pi-\pi^*$ ou $n-\pi^*$, LC) et issus de transferts de charge (ex., transfert du métal vers le ligand, MLCT, $d-\pi^*$). Pour beaucoup de complexes de platine(II), ces états LC ou MLCT se trouvent à des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des états d-d et possèdent des constantes de désactivation radiative k_r intrinsèquement plus élevées que celles des états excités d-d. Une sélection de ligands polyimines propices à la coordination du platine(II) est représentée dans la Figure 10.

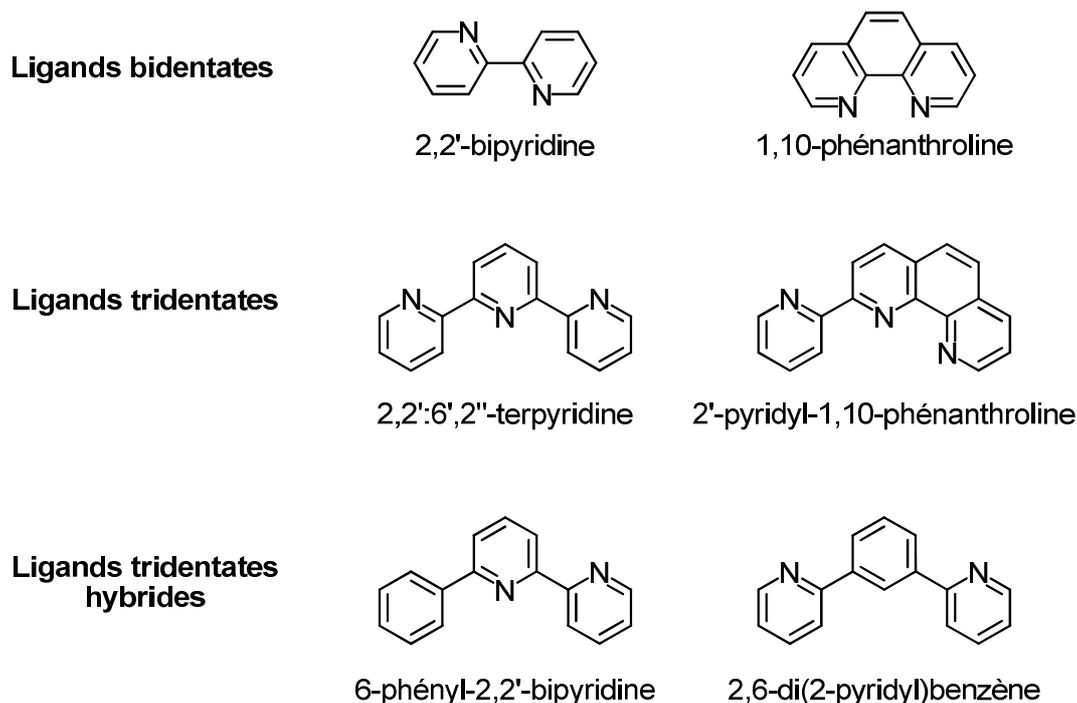


Figure 10. Sélection de ligands polyimines propices à la complexation de l'ion Pt^{II} .

Les niveaux d-d ont toutefois la possibilité d'exercer une influence défavorable sur la luminescence des complexes de Pt^{II} , particulièrement à température ambiante, car ils sont dans de nombreux cas accessibles thermiquement, à partir de l'état excité de plus basse énergie (Figure 9b, pour un ΔE faible). Ils constituent ainsi une voie de drainage non radiative de l'énergie de l'état excité vers l'état fondamental.

De manière générale, on constate une valeur de ΔE (la différence entre le niveau d'énergie de l'état excité d-d et celui de l'état émissif le plus bas) élevée dans les complexes de platine(II) les plus luminescents en solution (Figure 9c). L'augmentation de ΔE résulte soit de la stabilisation de l'état émissif, soit de l'élévation de l'état d-d vers des niveaux énergétiques moins accessibles thermiquement.

3.1.4 Interactions intermoléculaires

D'un point de vue géométrique, la configuration plan-carré des complexes de platine(II) autorise des interactions axiales, perpendiculairement au plan de la molécule. Cet aspect les différencie des complexes d^6 , de coordinance six qui présentent un profil sphérique autour de l'ion métallique, de part leur géométrie octaédrique. Un complexe de Pt^{II} peut ainsi interagir axialement avec d'autres molécules identiques (ex. empilement intermoléculaire ou

dimérisation à l'état fondamental ; formation d'excimères dans l'état excité), ou avec d'autres molécules (ex. formation d'exciplexes avec des bases de Lewis).

A l'état fondamental, l'empilement de complexes de platine(II) peut impliquer des interactions métal – métal bien spécifiques : l'orbitale d_{z^2} qui s'oriente perpendiculairement au plan de la molécule et la séparation intermoléculaire de l'ordre de 3 – 3.5 Å favorisent l'interaction des orbitales d_{z^2} de deux molécules adjacentes pour former des orbitales moléculaires liantes et antiliantes $d\sigma$ et $d\sigma^*$ (Figure 11).

Dans un contexte spectroscopique, ces interactions qui ont pour effet d'accroître le niveau d'énergie de la plus haute orbitale occupée (HOMO) et de réduire l'énergie qui la sépare de l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO), sont à l'origine de nouvelles transitions optiques de basse énergie, issues d'un transfert de charge d'un métal vers un autre métal coordonnant un ligand et noté MMLCT.

Ces interactions peuvent engendrer un changement dans la nature de l'état excité de plus bas niveau énergétique, comme le décrit la Figure 10, en passant d'un état $\pi-\pi^*$ (centré sur le ligand) pour les monomères isolés à un état $\sigma^*-\pi^*$ en présence d'interactions intermoléculaires métal – métal.

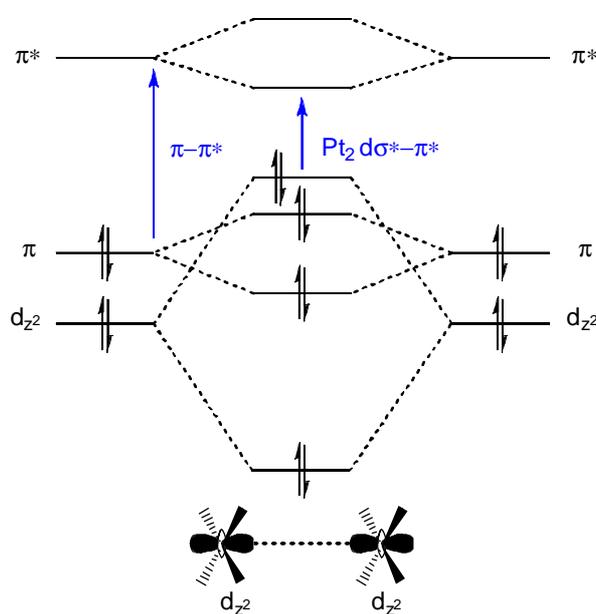


Figure 11. Représentation du recouvrement orbitalaire de deux orbitales d_{z^2} dû à une interaction axiale intermoléculaire. Dans cet exemple, cette interaction implique un changement dans la nature de l'état excité de plus basse énergie ; d'un état $\pi-\pi^*$ (centré sur le ligand, LC) à $d\sigma^*-\pi^*$ (transfert de charge d'un métal vers un autre métal coordonnant un ligand, MMLCT).

Pour les complexes coordonnant des ligands conjugués, aromatiques et plans, des interactions entre les ligands des molécules adjacentes (π - π^*) sont également envisageables et bien que moins sensibles à la séparation intermoléculaire et la disposition des molécules adjacentes, elles engendrent des effets très comparables.

3.1.5 L'état excité triplet

L'état excité triplet est une caractéristique importante, partagée par beaucoup des ions métalliques de la deuxième et troisième rangée des éléments de transition du tableau périodique. La forte constante de couplage spin – orbite ξ du platine garantit un croisement intersystème (ISC) rapide de l'état singulet à l'état excité triplet. Dans le cas d'états excités présentant une contribution importante des orbitales du métal, le croisement intersystème est présumé s'effectuer avec une constante de vitesse²² de l'ordre de 10^{12} s^{-1} , valeur nettement supérieure à celles observées pour des constantes de désactivation radiative d'un état singulet (de l'ordre de 10^8 s^{-1}).

On considère ainsi que la luminescence des complexes de platine(II) émane de manière générale de la désactivation radiative d'un état excité triplet (à moins que l'état excité soit localisé sur un fragment du ligand suffisamment éloigné du centre métallique).

La transition singulet – triplet, qui engendre la phosphorescence, est strictement interdite dans les systèmes purement organiques, avec une constante de vitesse (typiquement inférieure à 10^{-3} s^{-1}) trop faible pour que la phosphorescence puisse entrer en compétition avec les autres voies de désactivation. Cependant, en présence de l'ion Pt^{II} et de sa constante de couplage spin – orbite ξ élevée, la vitesse du croisement intersystème atteint des valeurs avoisinant les $10^5 - 10^7 \text{ s}^{-1}$ et l'émission de phosphorescence peut être observée, en présumant évidemment l'absence d'autres voies non radiatives, qui favorisent une désactivation de l'état excité plus rapide.

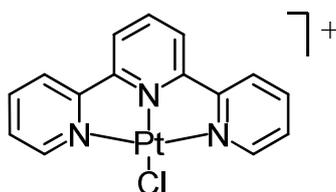
3.2 Complexes polyimines de platine(II)

Les caractéristiques énumérées précédemment, liées à la configuration plan-carré, confèrent aux complexes polyimines de platine(II) des états excités uniques, aux propriétés particulièrement intéressantes d'un point de vue fondamental ou pour des applications potentielles.²³⁻⁴²

Dans la suite de ce chapitre, l'accent sera porté sur les complexes issus de ligands tridentates et plus particulièrement sur les dérivés cationiques de terpyridine et neutres de 6-phényl-2,2'-bipyridine.

3.2.1 Les complexes terpyridiniques

Depuis la découverte du complexe terpyridinique $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ en 1934,⁴³ un nombre important de dérivés pour lesquels l'atome de chlore est remplacé par un autre ligand ont été étudiés, par exemple pour l'intercalation de complexes dans l'ADN⁴⁴ dans les années 1970. Cependant, depuis le début des années 1990, l'attrait envers la luminescence et les propriétés des états excités de ces complexes terpyridiniques a stimulé la mise au point et l'étude d'une profusion de systèmes pour lesquels des états excités émissifs ont pu être subtilement modulés en fonction de la structure des ligands.



La complexation tridentate présente l'avantage de fournir une plus grande rigidité au niveau du complexe résultant, par rapport aux systèmes bidentates. La distorsion de la molécule dans son état excité, responsable de la désactivation non-radiative s'en trouve ainsi limitée.⁴⁵ En contrepartie, les angles de la terpyridine ne sont pas idéaux pour la complexation de l'ion Pt^{II} , ce qui a pour effet d'affaiblir le champ du ligand et donc le niveau de l'état excité d-d.

Une autre différence notable avec les complexes bidentates de type bipyridine réside dans la nature cationique des complexes terpyridiniques. On constate que la nature du contre ion anionique joue un rôle important dans la couleur du complexe à l'état solide.⁴⁶ En solution cependant, quel que soit le contre ion, le complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ reste non émissif, conséquence de l'accessibilité thermique des états excités d-d à l'origine de la désactivation non radiative.⁴⁷

3.2.2 Variations au niveau du co-ligand

Dans le but de contrecarrer cette désactivation non radiative, le chlore peut être remplacé par un ligand à champ fort de type -NCS, -OMe ou -OH. Dans ces cas on observe la luminescence des complexes dans le dichlorométhane à température ambiante, attribuée à la désactivation

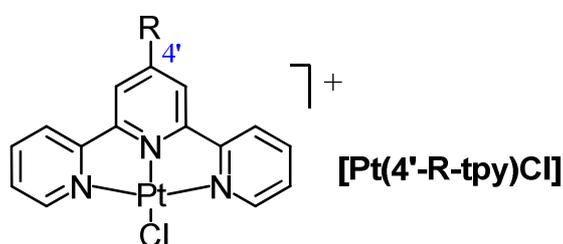
d'un état $^3\text{MLCT}$.⁴⁷ La durée de vie de cet état excité se trouve sensiblement écourtée dans l'acétonitrile, qui interagit axialement avec le centre métallique pour former un exciplexe et piège l'état excité $d-\pi^*$.⁴⁸

McMillin et coll. ont étudié l'incorporation du groupe $-\text{CN}$ en co-ligand.^{49,50} L'ion cyanure étant l'un des ligands les plus forts de la « série spectrochimique », son introduction dans la sphère de coordination du platine doit être favorable à l'émission et au temps de vie de l'état excité du complexe, en élevant fortement le niveau énergétique des états excités $d-d$. Cependant, le niveau $d-\pi^*$ du transfert de charge $^3\text{MLCT}$ s'en trouve également élevé. En conséquence, l'état triplet $^3\pi-\pi^*$, et non plus $^3\text{MLCT}$, représente l'état excité de plus basse énergie (Figure 12b). La luminescence du complexe en solution reste cependant extrêmement limitée, dû à une faible constante de désactivation radiative associée aux transitions $^3\pi-\pi^*$ qui présentent peu de contribution de la part du métal.

Des groupes méthyles ou phényles ont également été connectés au centre métallique.^{51,52} Les complexes résultants présentent des similitudes avec les complexes chloro, avec toutefois des bandes d'absorption $^1\text{MLCT}$ de plus basse énergie, liées au caractère plus σ -donneurs des carbanions. De même, des dérivés de thiols ($-\text{SR}$) ont été étudiés dans un contexte d'intercalation dans l'ADN. Cependant ces derniers sont principalement non émissifs en solution.^{44,53,54}

3.2.3 Variations au niveau du ligand terpyridinique

L'introduction de substituants en position 4' de la terpyridine occasionne des modifications importantes des propriétés photophysiques des complexes résultants et permet d'obtenir des composés fortement émissifs en solution avec des états excités aux temps de vie allongés.



R = $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{Me}$, NMe_2 , SMe , aryle

3.2.3.1 Substituants électro-attracteurs

Les groupes $-\text{CN}$ ou $-\text{SO}_2\text{Me}$ ont pour effet de stabiliser le ligand π , comme l'indique le déplacement du potentiel de réduction centré sur le ligand terpyridine vers des valeurs moins cathodiques (moins négatives).⁵⁵ Il en ressort une stabilisation des états excités issus de transferts de charges impliquant le ligand et donc un déplacement vers les plus basses énergies de l'absorption $^1\text{MLCT}$. La luminescence de ces complexes, qui émane principalement d'un état excité $^3\text{MLCT}$ est favorisée par la stabilisation de l'état CT par rapport au niveau d-d, inhibant ainsi l'accessibilité thermique de la désactivation non radiative (Figure 12a).

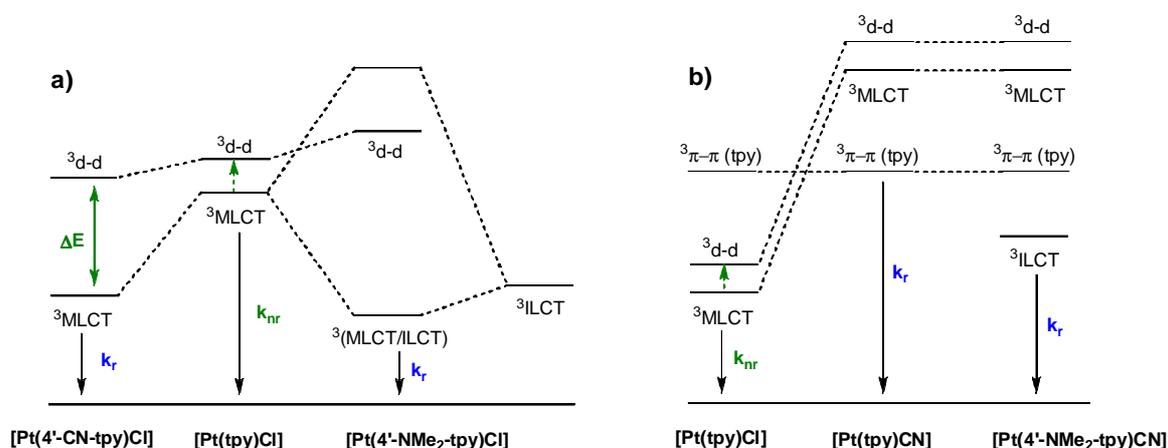


Figure 12. Représentation du niveau d'énergie des états excités dans les complexes : **a)** $[\text{Pt}(4'\text{-R-tpy})\text{Cl}]^+$ et **b)** $[\text{Pt}(4'\text{-R-tpy})\text{CN}]^+$. ΔE symbolise la barrière énergétique à la désactivation non radiative via l'état $^3\text{d-d}$. ILCT : transfert de charge intraligand.

3.2.3.2 Substituants électro-donneurs

Étant donné l'influence des substituants électro-attracteurs, on peut s'attendre à une déstabilisation des états MLCT en présence des groupes $-\text{NMe}_2$ ou $-\text{SMe}$ (défavorable à la luminescence), ce qui se traduit sur les complexes par des valeurs plus négatives pour les potentiels de réduction centrés sur le ligand. En réalité, ces complexes sont fortement émissifs en solution dégazée à température ambiante, avec de longues durées de vie des états excités (ex., $[\text{Pt}(4'\text{-NMe}_2\text{-tpy})\text{Cl}]^+$, $\Phi = 0.08$, $\tau = 1.9 \mu\text{s}$).⁵⁵ Ce résultat révèle l'existence d'un transfert de charge intraligand (ILCT), issu de l'influence des paires d'électrons non appariées du substituant donneur vers le ligand terpyridine. L'interaction entre les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{ILCT}$ aboutit à un état composite $^3(\text{MLCT/ILCT})$ de plus bas niveau énergétique que ceux

des états excités isolés (Figure 12a). La métathèse du ligand chlore par le groupe $-\text{CN}$ permet d'exalter les propriétés de luminescence en élevant d'avantage le niveau de l'état excité d-d.⁴⁹

3.2.3.3 Fragments aromatiques

Che et coll. ont décrit l'introduction de groupements aryles ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$, où $\text{R}' = -\text{OMe}$, $-\text{Me}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$) en position 4' de la terpyridine⁵⁶ et attribué la luminescence des complexes à la désactivation radiative d'un état $^3\text{MLCT}$. Plus récemment, McMillin et col. se sont intéressés à l'incorporation de substituants polyaromatiques ($\text{R} = 1\text{-naphtyle}$, 9-phénanthryle , 1-pyrényle) sur le ligand.^{27,28}

Un complexe particulièrement intéressant porte le substituant pyrényle en position 4' du ligand terpyridine. Il présente une durée de vie impressionnante de l'état excité de $64 \mu\text{s}$, dans le dichlorométhane dégazé, à température ambiante ($\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$). En revanche, en solution aérée le complexe présente une émission de plus haute énergie, $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ et une durée de vie courte, $\tau = 1.0 \text{ ns}$, caractéristique d'une fluorescence (Figure 13a).

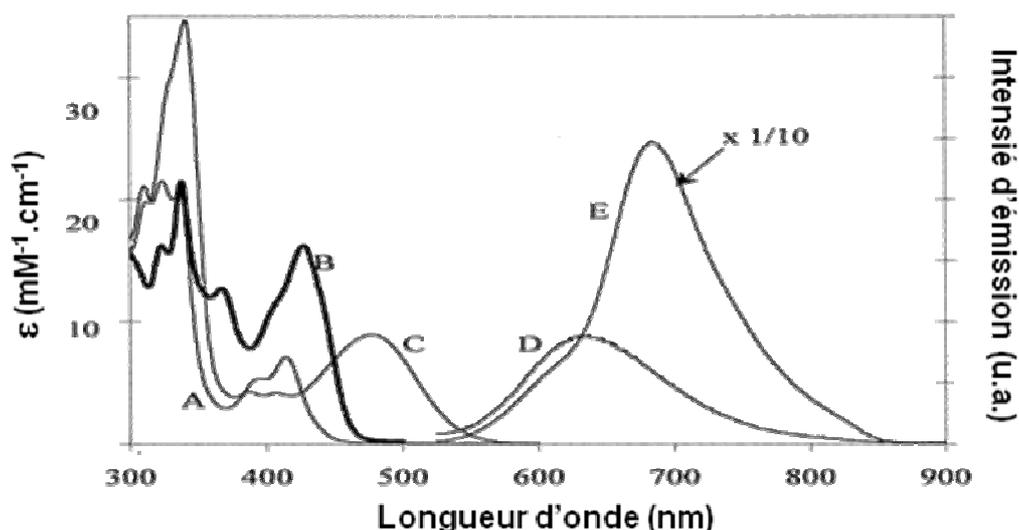


Figure 13a. Spectres d'absorption, dans le dichlorométhane à 293 K, des complexes $[\text{Pt}(4'\text{-ph-tpy})\text{Cl}]^+$ (A), $[\text{Pt}(4'\text{-pMeOPh-tpy})\text{Cl}]^+$ (B), $[\text{Pt}(4'\text{-pyrényl-tpy})\text{Cl}]^+$ (C) et spectres d'émission du complexe $[\text{Pt}(4'\text{-pyrényl-tpy})\text{Cl}]^+$ dans une solution aérée (D) et désoxygénée (E).

Dans les deux cas, les spectres d'excitation sont identiques. En fait la bande à 640 nm est également présente en tant qu'épaule dans l'émission en solution dégazée. Ces résultats révèlent que deux états excités, l'un de multiplicité singulet et l'autre triplet, sont à l'origine de l'émission duale du complexe en solution dégazée. L'émission à 640 nm est attribuée à la fluorescence d'un état excité singulet $^1\text{ILCT}$ impliquant le fragment pyrène en tant que

donneur. L'émission de longue durée de vie en solution dégazée ($\lambda_{\max} = 685 \text{ nm}$) émane d'un état excité $^3\text{ILCT}$, mais comporte une contribution substantielle des états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi-\pi$ (pyrène).

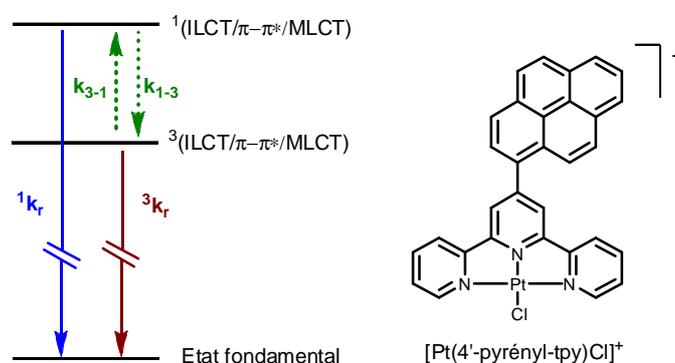


Figure 13b. Niveau d'énergie des états excités dans le complexe $[\text{Pt}(4'\text{-pyrényl-tpy})\text{Cl}]^+$.

La durée de vie de l'état excité triplet comprenant les contributions $^3(\text{ILCT}/\pi-\pi^*/\text{MLCT})$ est en fait suffisamment élevée pour permettre le repeuplement thermique de l'état singulet $^1\text{ILCT}$. On observe ainsi une émission duale du complexe, correspondant d'une part à la fluorescence $^1\text{ILCT}$ et à la phosphorescence de l'état triplet.

3.3 Les acétylures de platine(II) $[\text{Pt}(\text{tpy})(-\text{C}\equiv\text{CR})]^+$

Depuis la description originale du complexe $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ par Che et coll.⁵⁷ en 1994, la famille des complexes polyimines d'acétylures de platine(II) s'est considérablement étoffée et leurs propriétés photophysiques ont été intensivement étudiées^{33,39,58-63}. Ces composés se sont avérés prometteurs pour des applications dans divers domaines tel que la limitation optique^{58,59}, l'électroluminescence³⁴, la sensibilisation de l'oxygène singulet^{64,65}, la production photocatalytique d'hydrogène^{60,66-68}, la détection cationique^{38,62,63}, le vapo-chromisme^{35,69}, la chimie médicinale⁷⁰ et le marquage biologique³³.

Comme anticipé, l'introduction du ligand à champ fort acétylure au niveau du quatrième site de coordination, abaisse l'énergie des transitions qui impliquent un transfert de charge vers le ligand terpyridine, tout en élevant le niveau des états excités d-d favorisant ainsi la luminescence des complexes, par rapport à la désactivation non radiative.

Une étude menée par Castellano et coll.⁴² met en évidence une différence subtile entre les complexes acétyléniques de terpyridine et leurs homologues à base du ligand bidentate bipyridine. Il en ressort que les complexes terpyridiniques de platine(II) avec un acétylure aromatique en tant que co-ligand (ex., $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]^+$) présentent une contribution plus importante de type transfert de charge du ligand acétylénique $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ vers le ligand terpyridine $\pi^*(\text{tpy})$, (LLCT), se traduisant par des bandes d'absorption à plus basse énergie et un état émissif composite $^3(\text{MLCT}/\text{LLCT})$. Ces observations ont été corroborées par des études théoriques basées sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)^{71,72}.

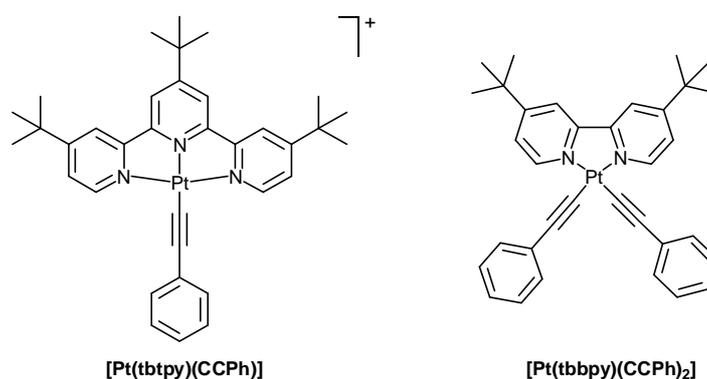


Figure 14. Complexes des platine(II) étudiés par Castellano et col.

Les orbitales $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ du co-ligand éthynyl-aryle étant pleinement conjuguées aux orbitales d_{x-y} du platine, la nature du ligand acétylénique joue un rôle important dans le niveaux des états excités MLCT. On observe ainsi une décroissance de l'énergie d'émission avec l'augmentation du caractère donneur d'électron du fragment éthynyl-aryle (eg., $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 > -\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$)^{63,39}.

La présence de groupements fortement électro-donneurs, tels que des dérivés d'anilines ou de phénols, engendre des bandes d'absorption de basse énergie attribuées à des transferts de charge comportant une contribution importante d'états LLCT de faibles niveaux énergétiques, qui semblent défavoriser les propriétés de luminescence des complexes.^{62,61}

Cette caractéristique a été mise à profit dans l'élaboration de sondes colorimétriques ou luminescentes, sensibles au pH^{62,61,73} et à la présence de cations,^{38,62,63,73,74} ou d'anions⁷⁵. Le système mis au point par Han et coll.⁷³ illustre élégamment la contribution des différents états excités responsables des bandes d'absorption de basse énergie (Figure 15).

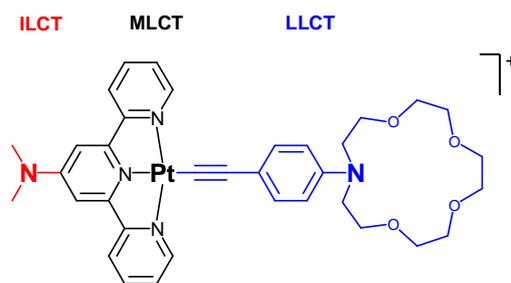


Figure 15. Système développé par Han et coll.

Un système constitué d'un complexe terpyridinique de platine(II), avec un groupement diméthylamino en position 4' du ligand terpyridine est connecté à un dérivé de 4-éthynylaniline pour lequel l'atome d'azote se trouve impliqué dans un fragment de type éther « azacouronne ». Au moins trois transitions sont à l'origine de la bande d'absorption de basse énergie de ce complexe; un transfert de charge du groupe diméthylamino vers la terpyridine (ILCT), du métal vers la terpyridine (MLCT) et du ligand acétylénique vers la terpyridine (LLCT). Cette dernière constitue l'état excité de plus basse énergie.

Han et coll. ont démontré qu'il était possible de faire varier successivement la nature de l'état excité de plus bas niveau énergétique d'un état LLCT à ILCT, puis MLCT. En effet, dans un premier temps, l'ajout de cations métalliques (ex., Ca^{2+}) entraîne la mobilisation du doublet électronique non apparié, au niveau du fragment aniline. Le caractère électro-donneur du co-ligand acétylénique s'en trouve fortement diminué et on observe un déplacement de la bande d'absorption vers les plus hautes énergies, qui reflète alors la transition ILCT (Figure 16a). Le transfert de charge intraligand (ILCT) peut ensuite également être inhibé par la formation du sel d'ammonium en position 4' de la terpyridine, en présence d'acide (ex., HBF_4) (Figure 16b). On observe alors un nouveau déplacement vers les plus hautes énergies de la bande d'absorption, pour aboutir à une transition reflétant un transfert de charge essentiellement de nature MLCT.

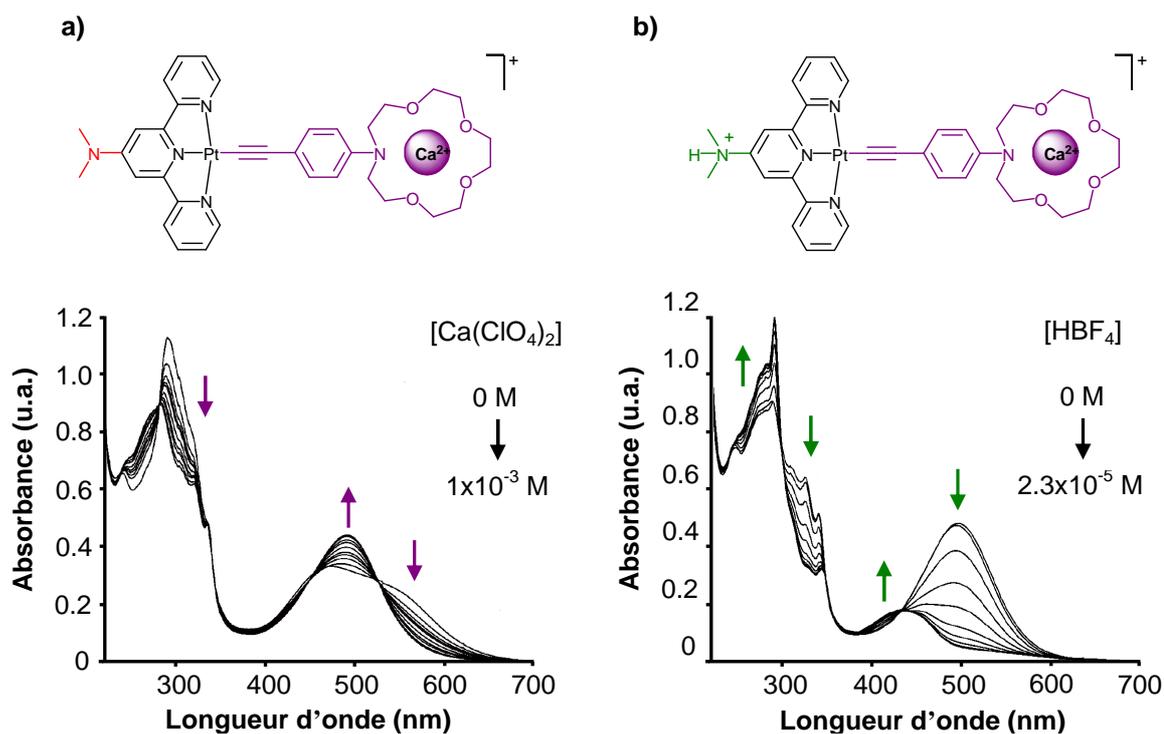


Figure 16. Variation de l'absorption du complexe de platine(II) développé par Han et coll ; **a)** suite à un ajout successif de perchlorate de calcium (LLCT→ILCT), **b)** suite à un ajout successif d'acide fluoroborique, en présence d'un excès de Ca(ClO₄)₂ (ILCT→MLCT), dans l'acétonitrile, à t.a.

Comme l'illustre l'exemple précédent, la fonctionnalisation de la position 4' de la terpyridine et du centre métallique par un dérivé d'alcyne aromatique permet d'obtenir un assemblage linéaire des fragments de part et d'autre du complexe terpyridinique. Cette propriété structurale a été mise en valeur dans la conception de systèmes donneur – chromophore – accepteur, dans le cadre de l'étude de processus de transfert d'électrons photoinduits.^{76,77,78}

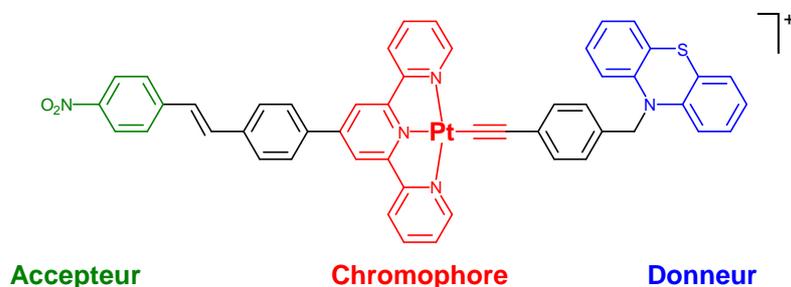


Figure 17. Système développé par Chakraborty et coll.

Dans notre projet initial, lors de mon stage de DEA, nous nous étions proposés de préparer des fils moléculaires segmentés constitués de ligands terpyridine complexés par des centres platine(II) et reliés entre eux par des espaceurs de type éthynyl-phényle.

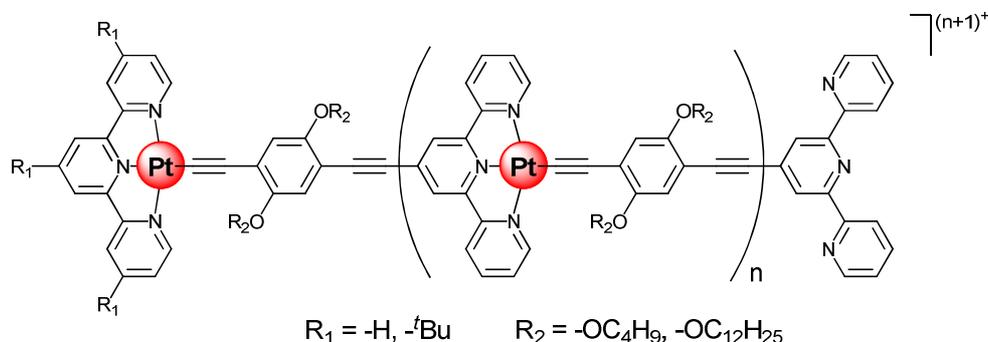


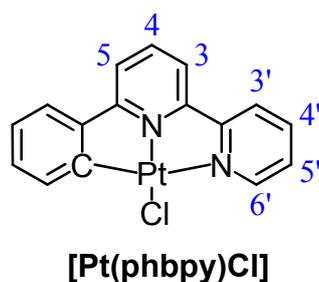
Figure 18. Système synthétisé lors du stage de DEA.

Cependant nous avons rapidement été confrontés à des problèmes de caractérisation, liés à l'insolubilité et la polarité de ces complexes et ceci malgré différentes options choisies (variation des chaînes paraffiniques, fonctions solubilisantes au niveau du fragment terminal, variation des contre-ions).

Nous nous sommes alors intéressés à une autre famille de ligands tridentates, dérivés de la 6-phényl-2,2'-bipyridine permettant d'obtenir des composés orthométallés analogues aux complexes terpyridiniques de platine(II), mais non chargés.

3.4 Complexes orthométallés issues de la 6-phényl-2,2'-bipyridine

La formation du complexe orthométallé implique la déprotonation du ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine. Le caractère fortement σ -donneur du carbanion liant a des effets similaires au ligand acétylénique dans le cas des complexes de terpyridine et élève le niveau énergétique des états excités d-d. Il en ressort que le complexe [Pt(phbpy)Cl] originellement décrit par Constable^{79,80}, à l'inverse de son homologue de terpyridine, est luminescent en solution à température ambiante.⁸¹



Comme pour les complexes de terpyridine, des substituants aromatiques ont été introduits en position 4 du ligand et des dérivés d'alcynes aromatiques connectés au centre métallique, afin d'étudier leur influence sur les propriétés photophysiques des complexes orthométallés.^{82,83} Certains de ces complexes, fortement luminescents ont été dopés dans des dispositifs électroluminescents organiques.^{84,85}

Cependant, la fonctionnalisation du ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine se limite essentiellement à la substitution de sa position 4 par un dérivé d'aryle. Ce type de ligand est généralement obtenu par une synthèse de Kröhnke⁸⁶ qui implique la condensation entre une cétone α,β -insaturée portant le fragment aryle adéquat et un sel de pyridinium (Figure 19).

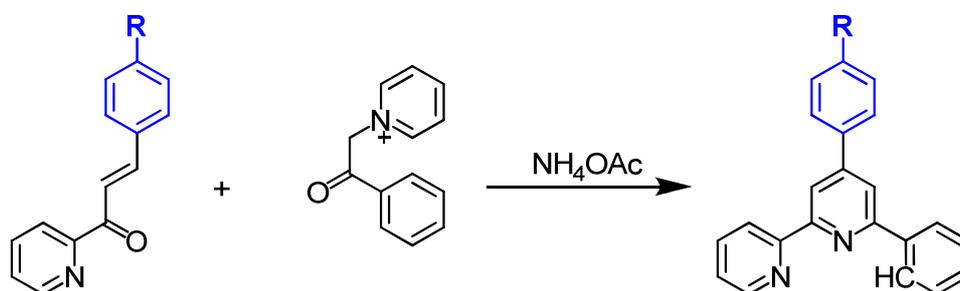


Figure 19. Synthèse traditionnelle de la 6-phényl-2,2'-bipyridine fonctionnalisée en position 4.

4 Résumé du travail de thèse

La première partie de ce travail se concentre sur l'élaboration de complexes orthométallés de platine(II) et l'étude de l'influence de substituants, au niveau du ligand et du centre métallique, sur les propriétés photophysiques des complexes.

4.1 Synthèse des ligands

Une extension de la synthèse initialement décrite par Sauer et coll.⁸⁷⁻⁸⁹ permet d'obtenir un ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine substitué en position 3 ou 4 et constitue une alternative à la voie classique de Kröhnke. L'étape clef est une cycloaddition de Diels-Alder entre un dérivé d'alcyne vrai et une 1,2,4-triazine.

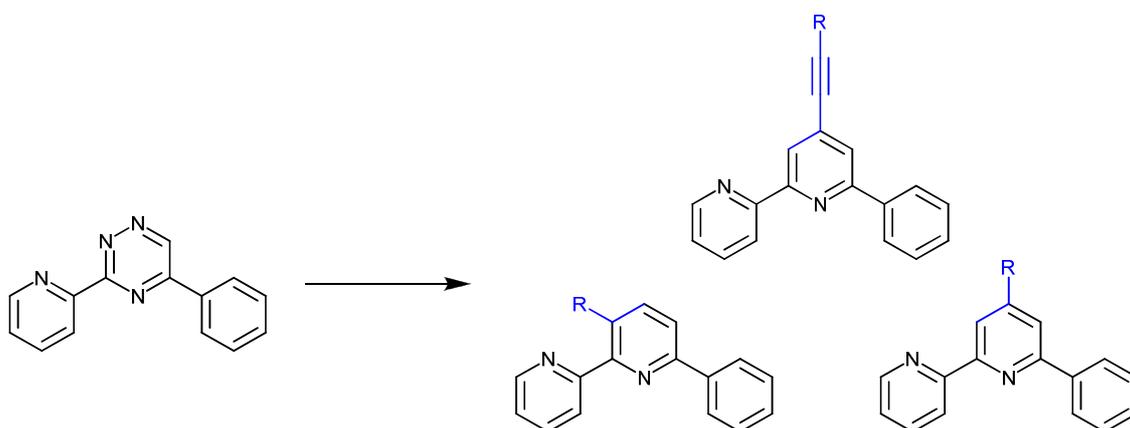


Figure 20. Ligands fonctionnels dérivés de la 6-phényl-2,2'-bipyridine.

Une série de ligands diversement substitués a ainsi pu être obtenue. De plus, un ligand portant un atome d'iode en position 4 nous a permis d'introduire un espaceur éthyne entre le substituant et le ligand. Les propriétés spectroscopiques de ces ligands ont été étudiées.

4.2 Synthèse des complexes

Une sélection de ces ligands a été coordonnée par le platine(II) pour former les complexes orthométallés correspondants. Un couplage catalysé au cuivre(I) nous a permis de fonctionnaliser le centre métallique Pt^{II}, en substituant le co-ligand chlore par des dérivés d'alcynes aromatiques de diverses natures électroniques.

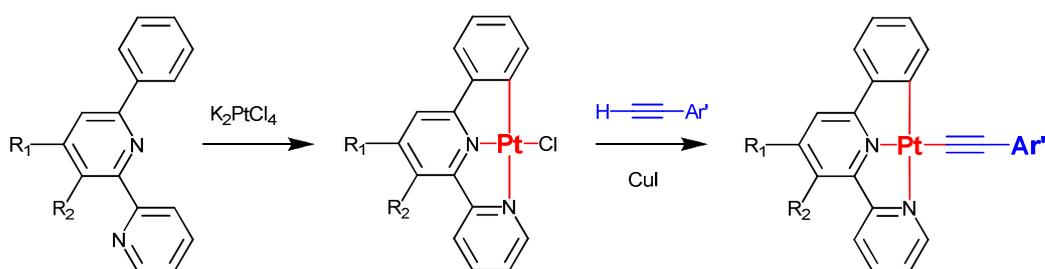


Figure 21. Complexation du ligand et fonctionnalisation du centre métallique.

Les propriétés photophysiques des complexes obtenus ont été étudiées et mettent en évidence l'influence subtile de la position du substituant sur le ligand. De plus, contrairement aux complexes terpyridiniques de platine(II), l'introduction d'un co-ligand dérivé d'un alcyne aromatique n'est pas toujours favorable à la luminescence des complexes. Ainsi, dans notre cas, les complexes les plus émissifs comportent le co-ligand chlore.

4.3 Coordination d'une plateforme terpyridine-platine-éthynylterpyridine par un métal de transition : fer(II) et zinc(II).

Nous nous sommes également intéressés à un complexe terpyridinique de platine(II) connecté à un fragment éthynyl-terpyridine. Ce dernier nous a permis d'étudier l'influence de la coordination du fragment terpyridine « libre » par un second métal de transition, sur les propriétés spectroscopiques du complexe résultant.

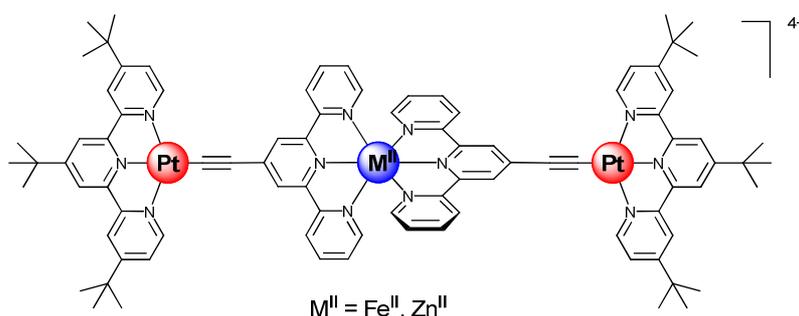


Figure 22. Plateforme terpyridine-platine-éthynylterpyridine complexée par un métal de transition.

Au niveau spectroscopique, la coordination autour du fer(II) se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption intense et de basse énergie liée à un transfert de charge du Fe^{II} vers la terpyridine. La luminescence du complexe se voit piégée de manière non radiative par des niveaux de basse énergie localisés de fer(II).

Comme envisagé, la coordination autour du zinc(II) n'engendre pas de nouvelle bande de transfert de charge, dû à son inertie électrochimique. Le zinc(II) joue en fait le rôle d'acide de Lewis et procure un environnement octaédrique formé par deux terpyridines, comparable à celui du complexe de fer(II).

L'objectif de la seconde partie a été d'obtenir des systèmes comportant différents chromophores distincts et d'y étudier les transferts d'énergie photoinduits.

Le truxène est une molécule polyaromatique qui constitue une plateforme de choix pour la mise en place de tels systèmes ; elle présente une symétrie C_3 et permet d'introduire aisément des fonctions solubilisantes.

4.4 Systèmes homonucléaires

Dans un premier temps, des assemblages homonucléaires à base de complexes de platine(II) ou de fluorophores organiques Bodipy ont été préparés et étudiés. Il a été montré que l'énergie absorbée par le fragment truxène était efficacement transférée vers les chromophores périphériques.

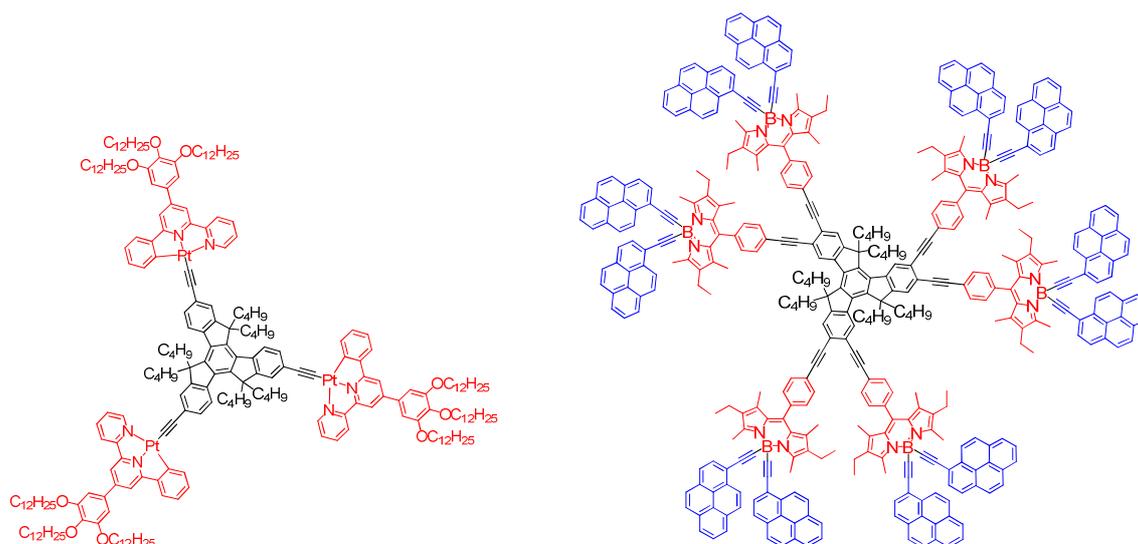


Figure 23. Exemples de systèmes homonucléaires.

4.5 Systèmes hétéronucléaires

Une stratégie reposant sur la distinction de trois sites du truxène nous a finalement permis d'assembler de manière contrôlée jusqu'à trois chromophores de différents niveaux énergétiques autour de la plateforme truxène.

Dans un premier système, purement organique, comportant trois dérivés distincts de Bodipy, l'irradiation de la sous-unité de plus haute énergie, initie un transfert via une cascade énergétique vers le fragment Bodipy possédant le plus bas niveau énergétique (Figure 24a).

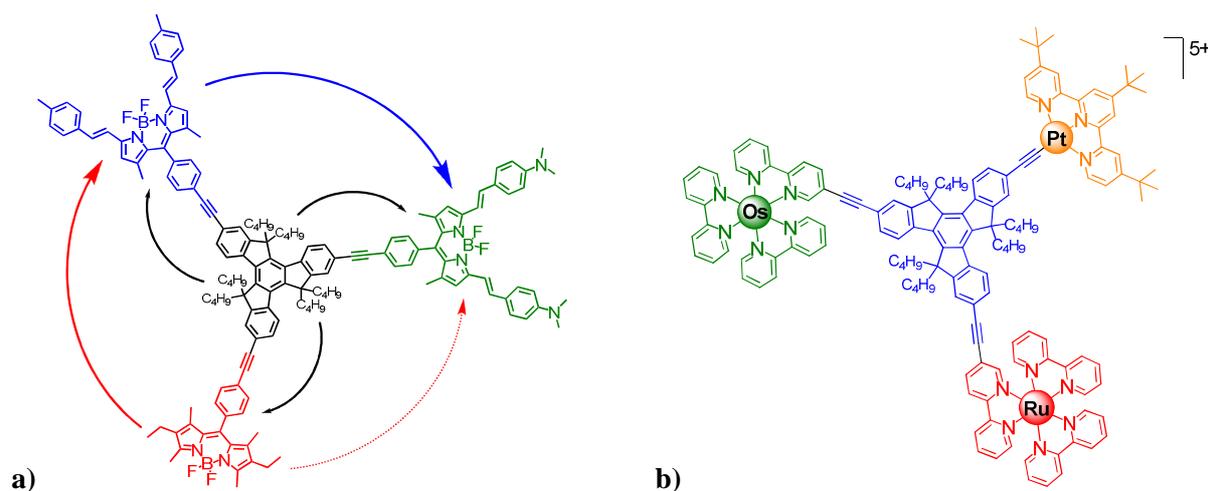


Figure 24. Assemblages multichromophoriques ; a) à base de fluorophores organiques. Les flèches symbolisent les transferts d'énergie intramoléculaires consécutifs à l'irradiation de la plateforme truxène, b) constitué des centres métalliques Os^{II}, Ru^{II} et Pt^{II}

Un système polymétallique constitué de fragments polypyridiniques d'osmium(II), de ruthénium(II) et de platine(II) a également été obtenu. L'élaboration de cet assemblage nécessite une combinaison de couplages statistiques catalysés en présence de palladium(0) et de réactions de complexation statistiques afin d'introduire les différents fragments métalliques de manière contrôlée (Figure 24b).

Une conclusion générale avec des perspectives, ainsi qu'une partie expérimentale détaillée complètent ce travail de thèse.

1. "Supramolecular Photochemistry"; ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987.
2. Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
3. Vögtle, F. "Supramolecular Chemistry"; Wiley, Chichester, 1991.
4. Balzani, V.; Moggi, L.; Scandola, F. "Supramolecular Photochemistry"; ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987.
5. Häder, D.-P.; Tevini, M. "General Photobiology"; Pergamon Press, Oxford, 1987.
6. Steinberg-Yfrach, G.; Liddell, P. A.; Hung, S.-C.; Moore, A. L.; Gust, D.; Moore, T. A. *Nature* **1997**, *385*, 239-241.
7. Steinberg-Yfrach, G.; Rigaud, J.-L.; Durantini, E. N.; Moore, A. L.; Gust, D.; Moore, T. A. *Nature* **1998**, *392*, 479-482.
8. O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
9. Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201-228.
10. Furue, M.; Yoshidzumi, T.; Kinoshita, S.; Kushida, T.; Nozakura, S.; Kamachi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1632.
11. Harriman, A.; Ziessel, R. *Chem. Comm.* **1996**, 1707.
12. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.
13. Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692-7699.
14. Beley, M.; Chodorowski, S.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Barigelletti, F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2543-2547.
15. Schlicke, B.; Belsler, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207-4214.
16. Khatyr, A.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7814-7824.
17. Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759-9760.
18. Harriman, A.; Mallon, L.; Ziessel, R. *Chem.--Eur. J.* **2008**, *14*, 11461-11473.
19. Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
20. Förster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
21. Selvin, P. R.; Hearst, J. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1994**, *91*, 10024-10028.
22. Yeh, A. T.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. *Science* **2000**, *289*, 935-938.
23. Kunkely, H.; Vogler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5625-5627.
24. Miskowski, V. M.; Houlding, V. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446-4452.
25. Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150.
26. Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960.
27. Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2708-2709.
28. Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; Cuttell, D. G.; Summerton, G. C.; Gertenbach, J. A.; Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2193.

29. Liu, Y.; Jiang, S.; Glusac, K.; Powell, D. H.; Anderson, D. F.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12412-12413.
30. Haskins-Glusac, K.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4969-4978.
31. Yam, V. W.-W.; Wong Keith, M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-7.
32. Vivian Wing-Wah Yam, K. M.-C. W. N. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1400-1403.
33. Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2004**, *23*, 3459-3465.
34. Chan, S.-C.; Chan, M. C. W.; Wang, Y.; Che, C.-M.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. *Chem.--Eur. J.* **2001**, *7*, 4180-4190.
35. Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.-m.; He, Z.; Wong, K.-y. *Chem.--Eur. J.* **2003**, *9*, 6155-6166.
36. Pomestchenko, I. E.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492.
37. Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690-9703.
38. Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
39. Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5653-5655.
40. Danilov, E. O.; Pomestchenko, I. E.; Kinayyigit, S.; Gentili, P. L.; Hissler, M.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2465-2471.
41. Shikhova, E.; Danilov, E. O.; Kinayyigit, S.; Pomestchenko, I. E.; Tregubov, A. D.; Camerel, F.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3038-3048.
42. Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
43. Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1498.
44. Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 211-217.
45. Andrews, L. J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3203.
46. Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4591-4599.
47. Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 722.
48. Crites Tears, D. K.; McMillin, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 195-205.
49. Wilson, M. H.; Ledwaba, L. P.; Field, J. S.; McMillin, D. R. *Dalton Trans.* **2005**, 2754-2759.
50. Field, J. S.; Haines, R. J.; Ledwaba, L. P.; McGuire, R. J.; Munro, O. Q.; Low, M. R.; McMillin, D. R. *Dalton Trans.* **2007**, 192-199.

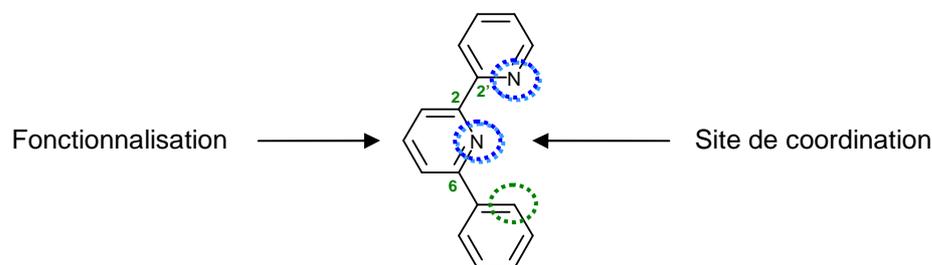
51. Arena, G.; Scolaro, L. M.; Pasternack, R. F.; Romeo, R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2994-3002.
52. Arena, G.; Calogero, G.; Campagna, S.; Monsu Scolaro, L.; Ricevuto, V.; Romeo, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2763-2769.
53. Becker, K.; Herold-Mende, C.; Park, J. J.; Lowe, G.; Schirmer, R. H. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2784-2792.
54. Woodhouse, S. L.; Ziolkowski, E. J.; Rendina, L. M. *Dalton Trans.* **2005**, 2827-2829.
55. Crites, D. K.; Cunningham, C. T.; McMillin, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 346.
56. Yip, H.-K.; Cheng, L.-K.; Cheung, K.-K.; C-M, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2933.
57. Chan, C. W.; Cheng, L. K.; Che, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 87-97.
58. Sun, W.; Wu, Z.-X.; Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 850-852.
59. Guo, F.; Sun, W.; Liu, Y.; Schanze, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4055-4065.
60. Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Zhou, L.; Han, X.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3440-3441.
61. Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498.
62. Yang, Q.-Z.; Tong, Q.-X.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1948-1954.
63. Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
64. Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Yang, Q.-Z.; Li, X.-H.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3221-3224.
65. Yang, Y.; Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Chen, B.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4788-4791.
66. Du, P.; Schneider, J.; Li, F.; Zhao, W.; Patel, U.; Castellano, F. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5056-5058.
67. Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726-7727.
68. Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6887-6894.
69. Du, P.; Schneider, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 69-77.
70. Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4675-4677.
71. Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1856-1866.

72. Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
73. Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem.--Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
74. Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
75. Fan, Y.; Zhu, Y.-M.; Dai, F.-R.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N. *Dalton Trans.* **2007**, 3885-3892.
76. Chakraborty, S.; Wadas, T. J.; Hester, H.; Schmehl, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865-6878.
77. Chakraborty, S.; Wadas, T. J.; Hester, H.; Flaschenreim, C.; Schmehl, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6284-6293.
78. Monnereau, C.; Gomez, J.; Blart, E.; Odobel, F.; Wallin, S.; Fallberg, A.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806-4817.
79. Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 513.
80. Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443.
81. Cheung, T.-C.; Cheung, K.-K.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1645.
82. Lai, S.-W.; Chan, M. C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
83. Neve, F.; Crispini, A.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6150-6156.
84. Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206.
85. Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
86. Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 1.
87. Sauer, J.; Heldmann, D. K.; Pabst, G. R. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 313-321.
88. Sauer, J.; Heldmann, D. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2549-2552.
89. Sauer, J.; Heldmann, D. K. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4297-4312.

II

Synthèse et propriétés optiques de ligands 6-phényl-2,2'-bipyridine

Dans ce deuxième chapitre nous allons explorer une voie de synthèse destinée à l'élaboration de ligands hybrides de type 6-phényl-2,2'-bipyridine, diversement fonctionnalisés et propices à la coordination d'un atome de Platine (II).



L'étape clef pour l'obtention de ce type de ligands est une cycloaddition [4+2] régiosélective ou réaction inverse de Diels-Alder, entre un hétérodiène électrodéficent de type 1,2,4-triazine et un dérivé d'alcyne vrai en tant que diénophile.

1 Introduction

L'élaboration de ligands originaux est une étape cruciale dans le développement de nouveaux complexes de métaux de transition ou de lanthanides, adoptant pour certains des structures peu communes^{1,2}. Dans ce domaine, la vaste famille de ligands de type oligopyridine présente un intérêt majeur, à l'origine de nouveaux matériaux pour lesquels des applications dans divers domaines tels que l'électronique moléculaire, les dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques sont envisagés.^{3,4}

Les membres sans doute les plus étudiés de cette famille sont les dérivés de la 2,2':6',2''-terpyridine et de la 2,2'-bipyridine. Ces ligands tridentates ou bidentates présentent de très bonnes affinités avec les métaux de transitions et permettent de stabiliser ces espèces dans des états d'oxydation inhabituels, notamment grâce à leur capacité à former des radicaux anions ligandés et à la rétro-donation $d\pi-p\pi^*$ du cation métallique.

La 6-phényl-2,2'-bipyridine est ligand hybride de la 2,2':6',2''-terpyridine pour laquelle une des pyridines périphériques est remplacé par un cycle benzénique. La complexation d'un cation métallique, en l'occurrence le platine(II), se fait par orthométallation, après déprotonation de la position 2 du cycle benzénique. La 6-phényl-2,2'-bipyridine peut ainsi être considérée comme un ligand anionique, qui contrairement à la terpyridine engendre des complexes de platine(II) neutres. Cette propriété s'avère particulièrement intéressante pour

des applications nécessitant des techniques de déposition par sublimation sous pression réduite, peu réalisables avec les complexes métalliques chargés.⁵

Il est communément admis que la fonctionnalisation de la périphérie des ligands de type oligopyridiniques permet d'améliorer et de moduler les propriétés photophysiques des complexes de métaux de transition correspondant⁶. Cependant, de nombreux ligands de nature pyridinique sont obtenus par l'adaptation des synthèses hétérocycliques décrites par Skraup⁷, Kröhnke⁸ ou encore Friedländer⁹, qui procurent généralement des ligands substitués de manière symétrique. Dans le cas de ligands dissymétriques, les substituants portés par l'hétérocycle final sont présents sur les réactifs de départ, ce qui nécessite généralement l'élaboration de précurseurs de type cétones α,β -insaturés sophistiqués (Figure 1).

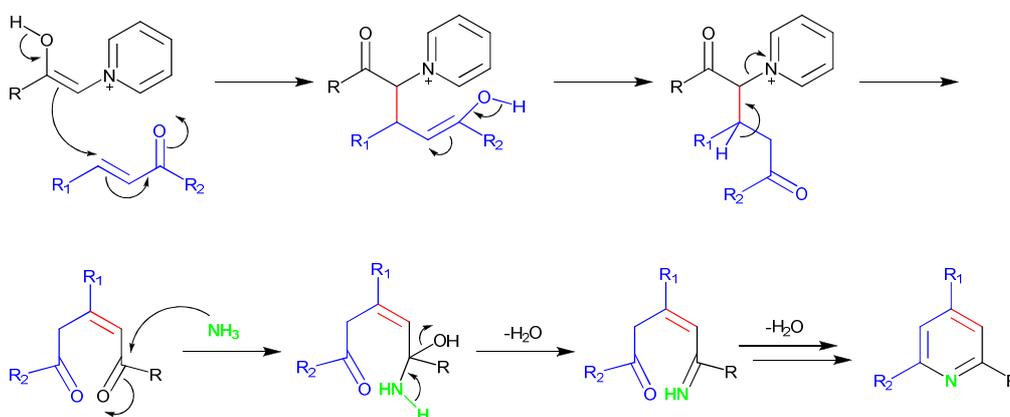


Figure 1. Synthèse de pyridines substituées par la méthode de Krönke.

Une alternative à ces synthèses fait appel à la réaction de Diels-Alder dite à « demande inverse en électrons ». Cette dernière repose sur une cycloaddition [4+2] concertée entre des diènes électro-déficients tels que des 1,2,4,5-tétrazines ou 1,2,4-triazines, et des diénophiles possédant des propriétés électroniques complémentaires¹⁰. Cette méthode permet de préparer des ligands diversement fonctionnalisés à partir de réactifs facilement accessibles.

1.1 Rappels sur la réaction de Diels-Alder.

La réaction originale de Diels-Alder porte sur la réaction du buta-1,3-diène avec l'éthylène dans des conditions relativement dures (chauffage et haute pression), lors de laquelle du cyclohexène est formé grâce à la création concertée de deux nouvelles liaisons carbone-carbone¹¹.

Fukui a démontré qu'il était possible de décrire correctement le déroulement de certaines réactions chimiques en faisant l'approximation que celles-ci sont gouvernées par le recouvrement des orbitales frontières des réactants. Généralement, l'interaction prédominante entre les orbitales frontières fait intervenir la plus faible différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée (HOMO) de l'un des partenaires et la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'autre¹² (Figure 2).

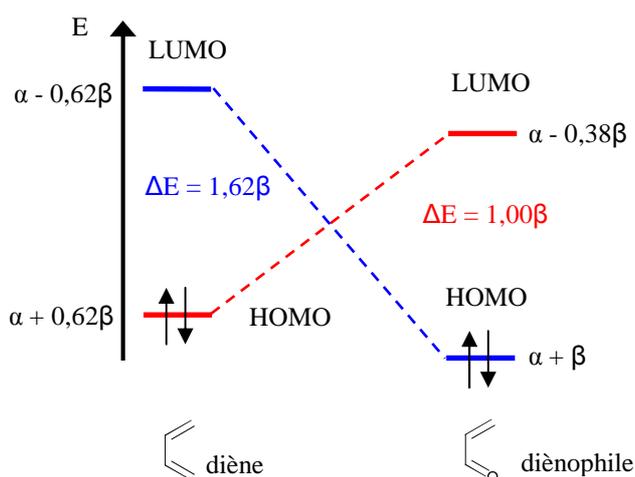


Figure 2. Diagramme d'interaction entre les HOMO et LUMO d'un diène et d'un diénophile.

La règle d'Alder stipule que la vitesse d'une cycloaddition croît si l'un des réactifs est enrichi en électrons et l'autre réactif appauvri en électrons. En termes d'orbitales frontières, l'effet des substituants donneurs en électrons sur les diènes relève le niveau des HOMO du diène, tandis que la substitution par des groupes attracteurs sur les diénophiles abaisse les LUMO de ces derniers. Il en résulte un rapprochement ou recouvrement plus considérable de ces orbitales dont l'effet est d'accélérer la vitesse de réaction.

La demande inverse d'électrons est une variante largement répandue de la cycloaddition de Diels-Alder, qui va permettre dans notre cas la formation du cycle pyridinique après

cycloaddition du diénophile sur un dérivé de la 1,2,4-triazine et extrusion d'azote moléculaire. En fonction de la nature électronique des groupements présents sur les deux partenaires, on a une réaction entre la LUMO du diène et la HOMO du diénophile, contrairement à la réaction dite « normale » qui fait intervenir la HOMO du diène et la LUMO du diénophile (Figure 3).

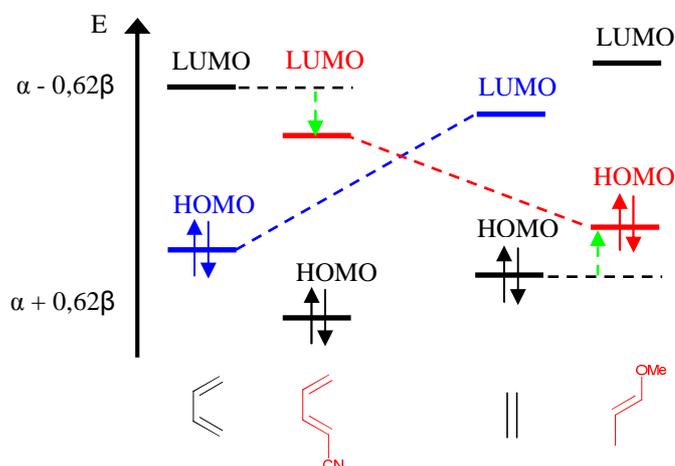


Figure 3. Mécanisme de demande inverse d'électrons. En bleu: demande normale d'électrons, HOMO (diène) / LUMO (diénophile); en rouge: demande inverse d'électrons, HOMO (diénophile) / LUMO (diène).

2 Synthèse des ligands

2.1 Synthèse de la 3-pyridine-5-phényl-1,2,4-triazine

Le précurseur qui va nous permettre d'obtenir des ligands de type 6-phényl-2,2'-bipyridine est la 3-pyridine-5-phényl-1,2,4-triazine **2**, obtenue en deux étapes au départ de la 2-cyanopyridine commerciale.

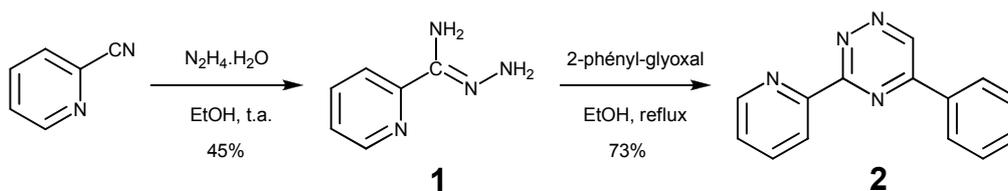


Figure 4. Schéma de synthèse de la 3-pyridine-5-phényl-1,2,4-triazine.

Cette dernière réagit avec de l'hydrazine monohydrate à température ambiante pour former la carboxamidrazone **1**, qui est à son tour condensée régiospécifiquement¹³ en présence de 2-phényl-glyoxal et forme le dérivé de 1,2,4-triazine **2** après libération de deux molécules d'eau. Un seul des deux isomères possibles est formé durant cette condensation. En effet, la première attaque nucléophile de la carboxamidrazone est déterminante et s'effectue par le biais du fragment N-NH₂, le plus nucléophile, sur le carbonyle aldéhyde du glyoxal, plus réactif que celui de la cétone (Figure 5).

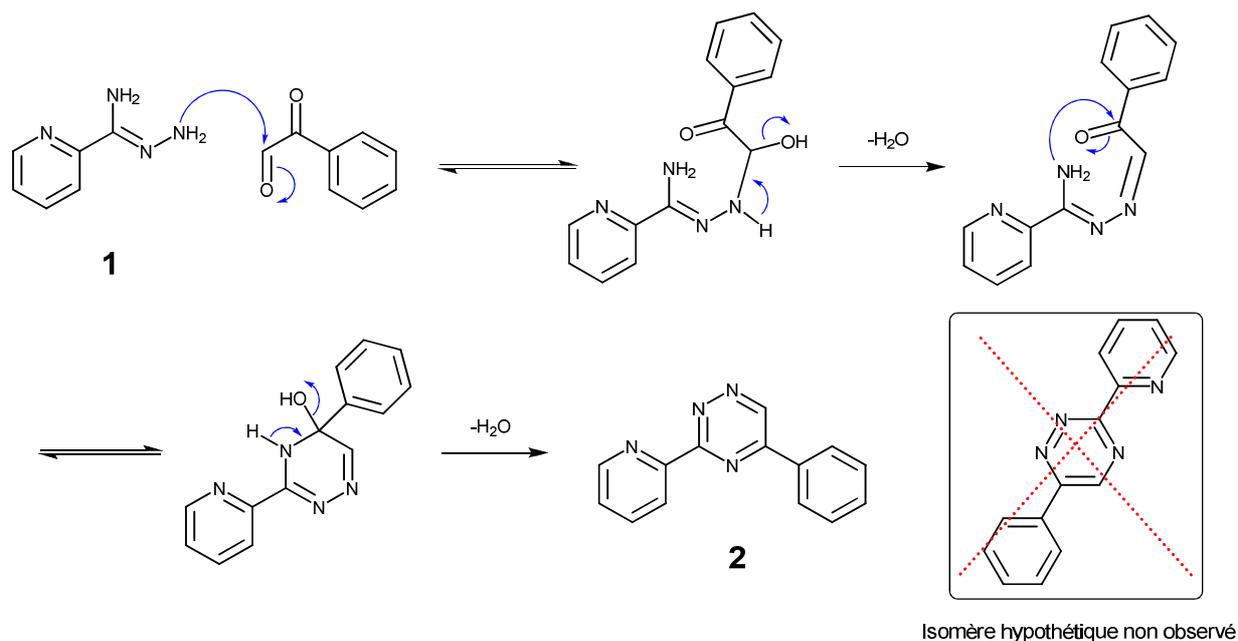


Figure 5. Mécanisme de condensation de la carboxamidrazone **2** sur le phényl glyoxal.

2.2 Synthèse de la 4-(tributylétain)- et 4-iodo-6-phényl-2,2'-bipyridine

Il a été montré que des dérivés simples d'alcynes organostanniques présentent une bonne réactivité en tant que diénophiles riches en électrons dans des réactions de Diels-Alder avec des dérivés d'azadiènes tels que les 1,2,4-triazines ou 1,2,4,5-tétrazines¹³⁻¹⁵. Ainsi, la triazine **2** a été mise en présence d'éthynyltributylétain dans le 1,2-dichlorobenzène à 180 °C pendant trois jours. Cette réaction comporte deux étapes. La première est une cycloaddition [4+2] de Diels-Alder dite à demande inverse d'électrons qui engendre un intermédiaire bicyclique avec la formation de deux nouvelles liaisons carbone-carbone. Le produit final est obtenu après une seconde étape de type rétro-Diels-Alder dans laquelle deux liaisons carbone-azote sont rompues et permettent l'extrusion d'une molécule de diazote.

La dissymétrie de la triazine **2** implique deux approches possibles du dérivé organostannique et donc la formation de deux isomères potentiels. Or, dans ce cas on observe exclusivement la formation du composé substitué en position *para* (ou position 4) du cycle pyridinique central. Des facteurs stériques semblent être à l'origine de cette régiosélectivité. En effet, l'approche qui engendre la substitution en position *mé*ta (ou position 3) implique une gêne stérique entre le cycle pyridinique périphérique et les chaînes alkyles encombrant l'atome d'étain (Figure 6b).¹⁵

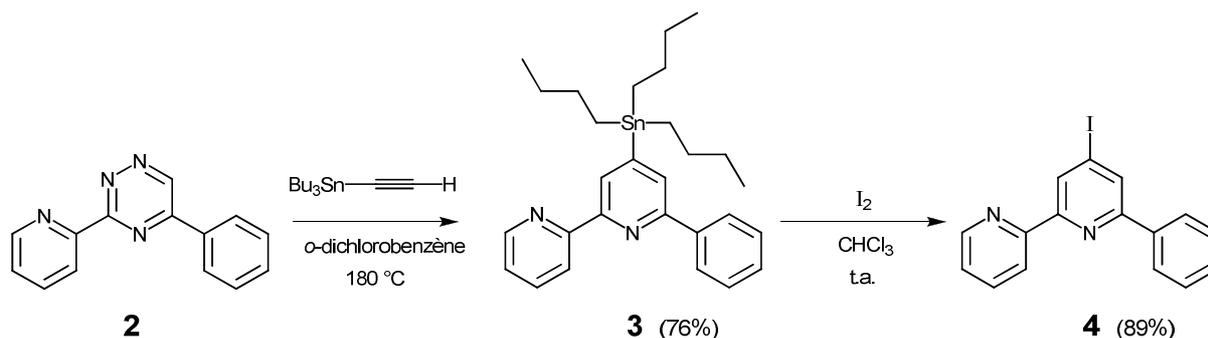


Figure 6a. Synthèse des dérivés stannylés et iodés de la 6-phényl-2,2'-bipyridine.

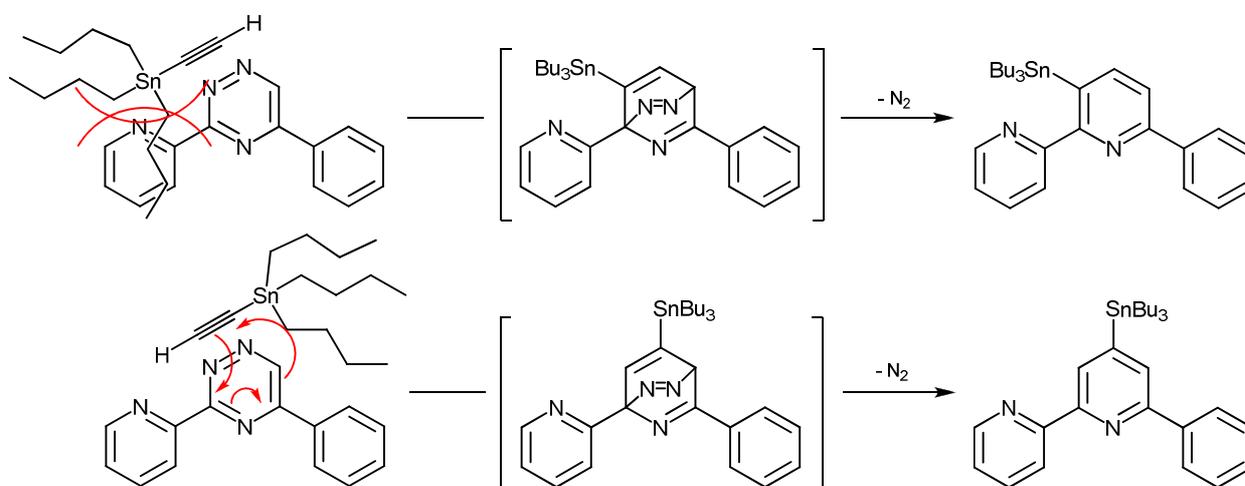


Figure 6b. Approches possibles des réactifs en vue de la cycloaddition [4+2].

Le groupement organostannique du composé **3** peut être aisément échangé par un atome d'iode par traitement d'une solution de diiode dans le chloroforme (Figure 6a). On a pu ainsi obtenir un dérivé stannylé et un dérivé iodé de la 6-phényl-2,2'-bipyridine en seulement trois ou quatre étapes respectivement, au départ de la 2-cyanopyridine. Ces composés présentent un fort intérêt synthétique car ils peuvent intervenir dans des réactions de couplages catalysés au

palladium (couplages de Sonogashira et de Stille) et ainsi permettre l'introduction de groupements aromatiques de propriétés électroniques diverses.

Cependant, la chimie et la manipulation des dérivés organostanniques n'étant pas anodines du point de vue de la toxicité des sous-produits que génèrent ces réactions, il nous a paru légitime d'envisager une stratégie de synthèse alternative pouvant se passer de l'utilisation de dérivés d'étain.

2.3 Synthèse de dérivés aromatiques de la 6-phényl-2,2'-bipyridine

2.3.1 Utilisation de dérivés d'alcynes terminaux

Dans cette optique, nous avons entrepris d'étendre la réaction de Diels-Alder par l'utilisation de dérivés d'alcynes aromatiques en tant que diénophiles. Une première réaction a consisté à condenser thermiquement le 4-éthynyltoluène avec la triazine **2**. Contrairement à la cycloaddition de l'éthynyltributylétain on observe dans ce cas la formation de deux composés qui ont pu être isolés par chromatographie sur colonne de silice.

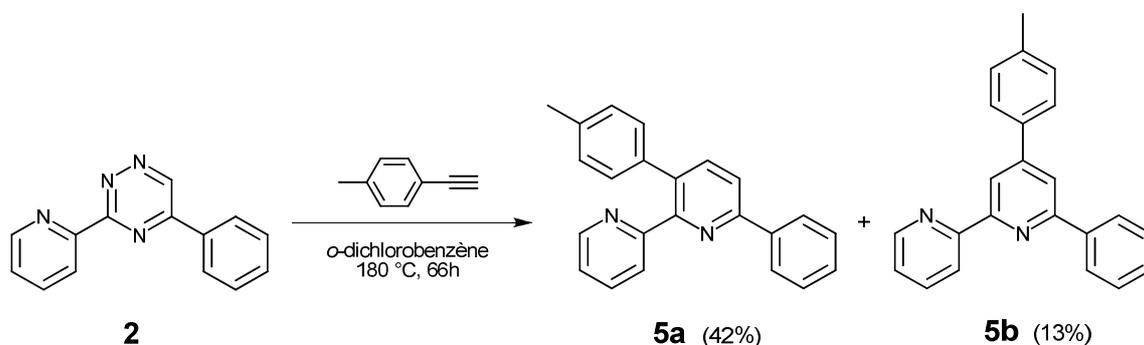


Figure 7. Condensation de la triazine **2** avec le 4-éthynyltoluène.

La RMN du proton a permis d'identifier sans ambiguïté les deux isomères formés dans un ratio 1:6. De manière apparemment surprenante, l'isomère majoritaire est le composé comportant le fragment toluène en position *mé*ta de la pyridine centrale et non en position *para*, comme observé dans la condensation du dérivé stannique.

Les signaux RMN ^1H des deux composés ont pu être intégralement assignés par le biais d'expériences de corrélation 2D (COSY). Les protons de la pyridine centrale des composés **5a** et **5b** présentent des signaux caractéristiques qui permettent de distinguer clairement l'isomère *mé*ta de son homologue *para*. Ainsi, le quartet de type AB à δ 7.98 ppm ($J_{\text{AB}} = 8.1$ Hz, $\nu_0\delta = 12.7$ Hz) correspond aux protons **4** et **5** de l'isomère *mé*ta (**5a**), tandis que pour l'isomère *para* (**5b**) les protons **3** et **5** apparaissent comme deux doublets finement couplés ($^4J = 1.5$ Hz) à 8.50 et 8.09 ppm. Une autre différence notable est relative au déplacement du proton **3'** d'un spectre à l'autre. Pour l'isomère *para*, il apparaît comme un doublet à 8.61 ppm, mais s'avère fortement « blindé » pour l'isomère *mé*ta, à 7.45 ppm. Ce déplacement vers les champs forts peut s'expliquer par la proximité du cône de blindage du cycle aromatique du fragment toluène.

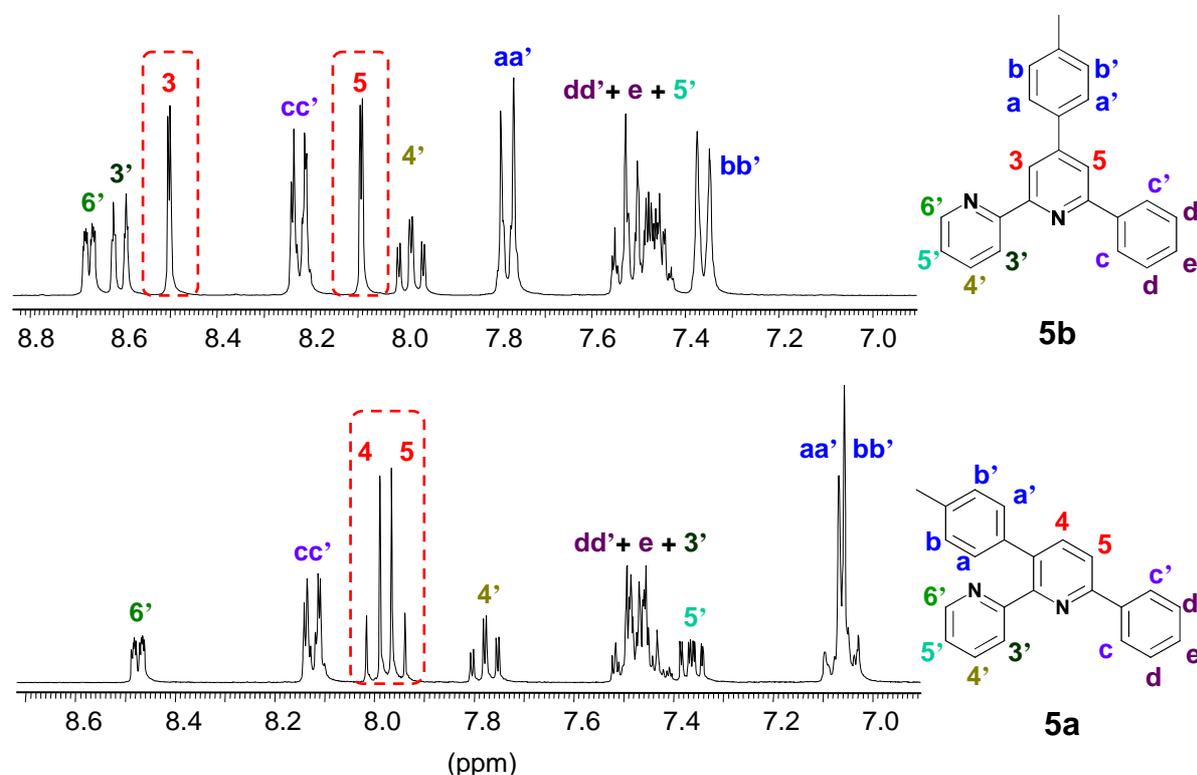


Figure 8. Région aromatique des spectres RMN ^1H des isomères **5a** et **5b** (CD_3OD , 300 MHz).

Des monocristaux des composés **5a** et **5b** obtenus par évaporation lente d'un mélange chloroforme / cyclohexane, ont permis de déterminer leur structure cristallographique par diffraction de rayons X. Comme l'indique la Figure 9, ces structures confirment la position des fragments toluène sur la pyridine centrale. Pour chaque isomère, deux molécules (conformères) sont présentes dans la maille cristallographique, mais pour des raisons de clarté, un seul de ces conformères par isomère est représenté dans la Figure 9. Pour les deux

structures, les atomes d'azote de l'unité bipyridine se trouvent dans une position transoïde qui permet de minimiser les interactions électrostatiques entre leur paire d'électrons non appariés. Cette situation est fréquemment observée pour les dérivés d'oligopyridines¹⁶.

Dans le cas de l'isomère *para* (**5b**) les deux cycles de l'unité bipyridine sont quasiment coplanaires, avec un angle dièdre faible de 5.63° (et 11.85° pour la deuxième molécule non représentée dans la Figure 9), tandis que pour l'isomère *méta* (**5a**), cette distorsion est nettement plus importante, avec un angle dièdre entre les deux pyridines de 67.06° (et 60.86° pour la deuxième molécule). L'encombrement stérique lié à la proximité du cycle toluène en position *méta* est à la source de cette importante distorsion. Ce dernier présente également un angle dièdre important de 53.90° (et 41.70°) avec la pyridine centrale, contre seulement 30.92° (et 26.69) dans l'isomère *para*.

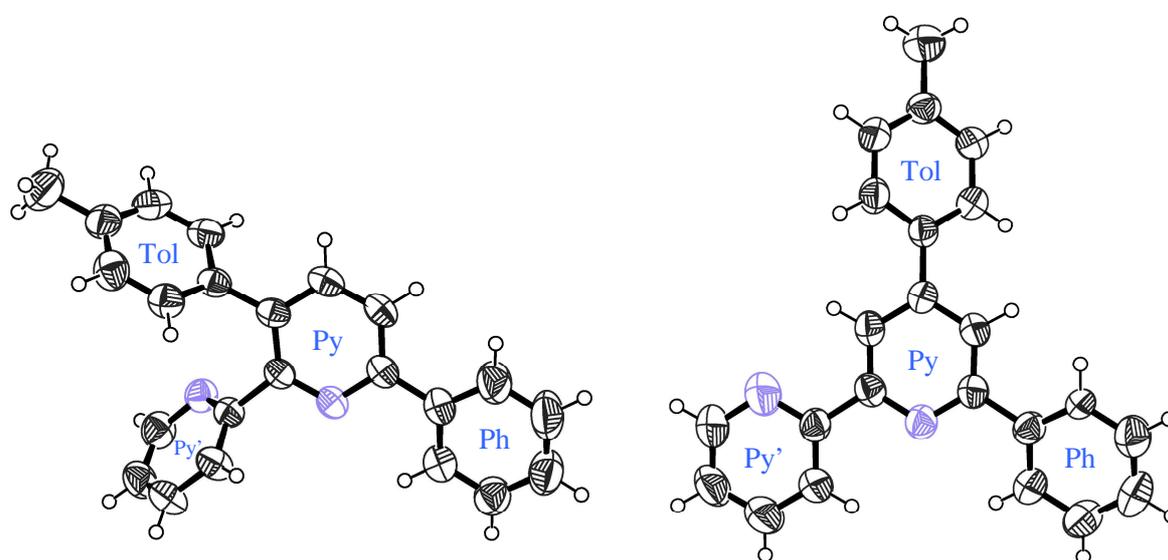


Figure 9. Représentation ORTEP des ligands **5a** (gauche) et **5b** (droite). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Angles	Isomère <i>méta</i> 5a	Isomère <i>para</i> 5b
Py – Py'	67.06°, 60.86°	5.63°, 11.85°
Py - Tol	53.90°, 41.70	30.92°, 26.69°
Py - Ph	12.12°, 29.55°	20.62°, 36.38°

Tableaux 1. Récapitulatifs des angles dièdres entre les différents cycles des composés **5a** et **5b**.

La régiosélectivité de la réaction semble aller à l'encontre des facteurs stériques. En effet, lorsque l'on compare les états de transition amenant aux deux isomères, on constate que la formation du composé *mé*ta nécessite une approche de l'éthynyltoluène impliquant une relative proximité de son cycle aromatique avec la pyridine périphérique de la triazine (Figure 10). Cependant, cette proximité des cycles toluène et pyridine ne semble pas constituer un encombrement stérique défavorable à la formation de l'état de transition. Bien au contraire, elle doit générer des interactions favorables, puisque l'adduit résultant de cet état de transition constitue le produit majoritaire.

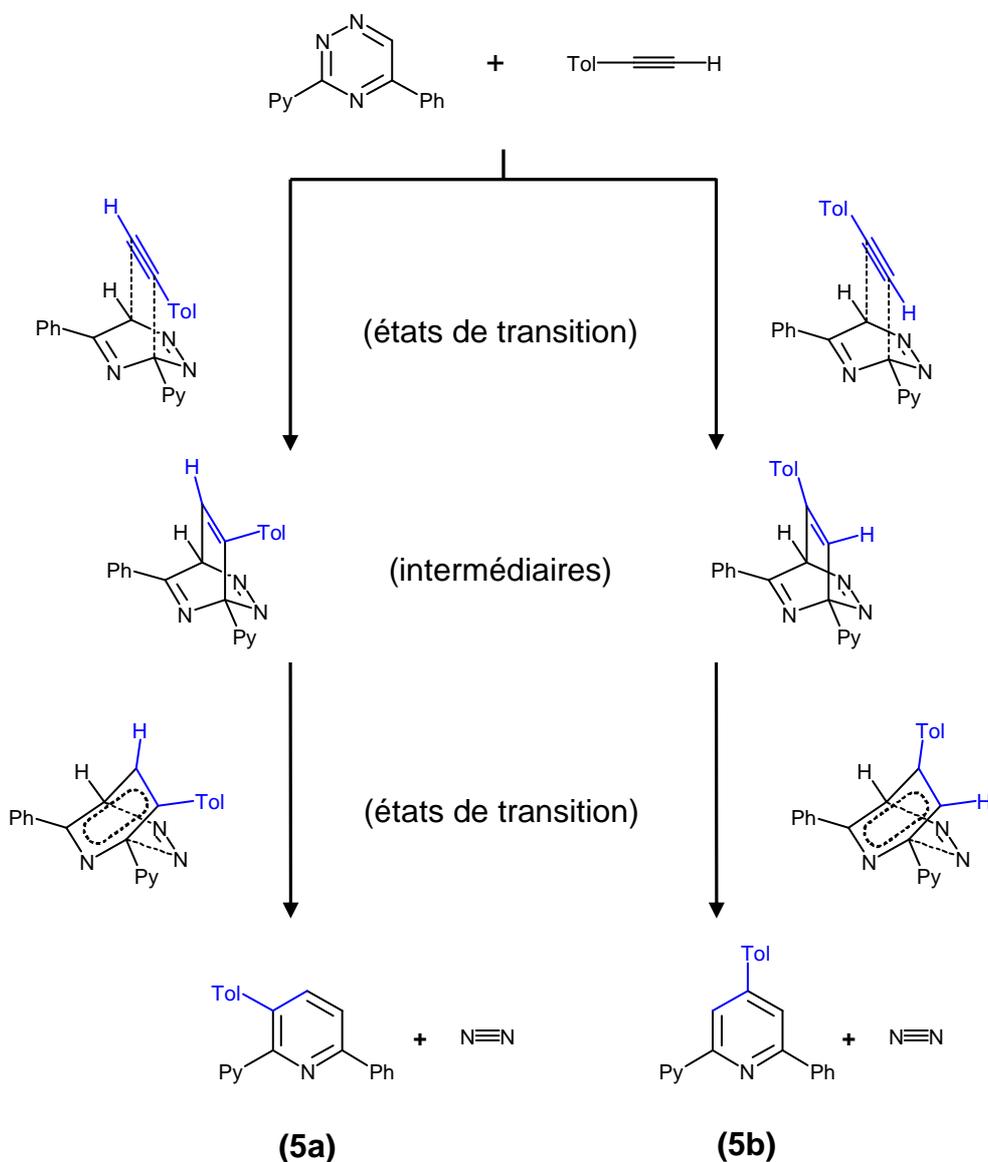


Figure 10. Intermédiaires réactionnels et états de transition lors de la réaction de Diels-Alder amenant aux composés **5a** et **5b**.

L'intermédiaire qui permet d'aboutir au composé **5a** après extrusion de diazote est représenté dans la Figure 11. On constate que les fragments toluène et pyridine ont la possibilité d'adopter une orientation relativement similaire de leur cycle, ce qui laisse supposer l'existence d'interactions de type π - π entre l'éthynylaryle et le cycle pyridine lors de la phase d'approche des molécules, susceptibles de stabiliser l'état de transition.

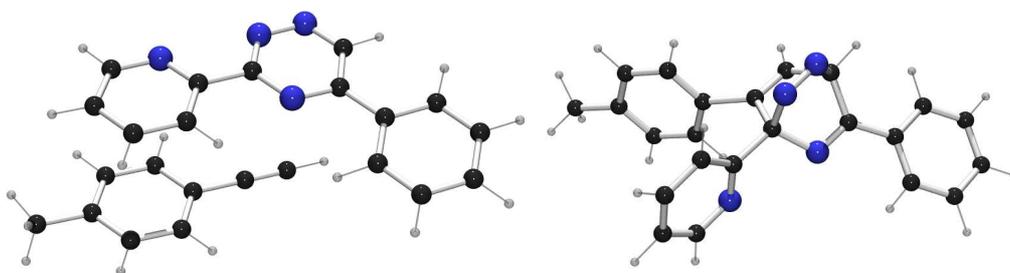


Figure 11. Représentation d'une approche possible de l'éthynyltoluène et de l'intermédiaire réactionnel amenant au composé **5a** (obtenue avec minimisation d'énergie dans Chem3D).

Il convient toutefois de rester prudent dans ces considérations, sachant que la température du milieu réactionnel avoisine les 200 °C, il semble surprenant que l'existence d'interactions de type π - π , à cette température, puisse diriger la régiosélectivité de la réaction.

Dans le but d'explorer les limites de cette réaction inverse de Diels-Alder et d'en confirmer la régiosélectivité, une série de dérivés d'alcynes aromatiques comprenant le 1-éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène¹⁷, la 4-éthynyl-*N,N*-dibutylaniline¹⁸, le 2-éthynyl-9,9-diméthyl-9*H*-fluorène¹⁹ et le 3-éthynyl-9-méthyl-9*H*-carbazole²⁰ a été synthétisée. Ces composés ont été obtenus par fonctionnalisation de produits commerciaux et l'introduction du groupement éthynyle a été réalisée en dernier lieu par une réaction de type Sonogashira catalysée en présence de palladium sous-ligandé. Ces composés présentant une bonne stabilité thermique peuvent être considérés comme des diénophiles électroniquement riches.

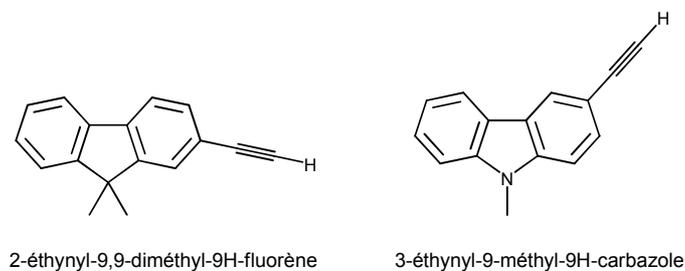


Figure 12. 2-éthynyl-9,9-diméthyl-9*H*-fluorène¹⁹ et 3-éthynyl-9-méthyl-9*H*-carbazole synthétisés au laboratoire par J. B. Sénéclauze.

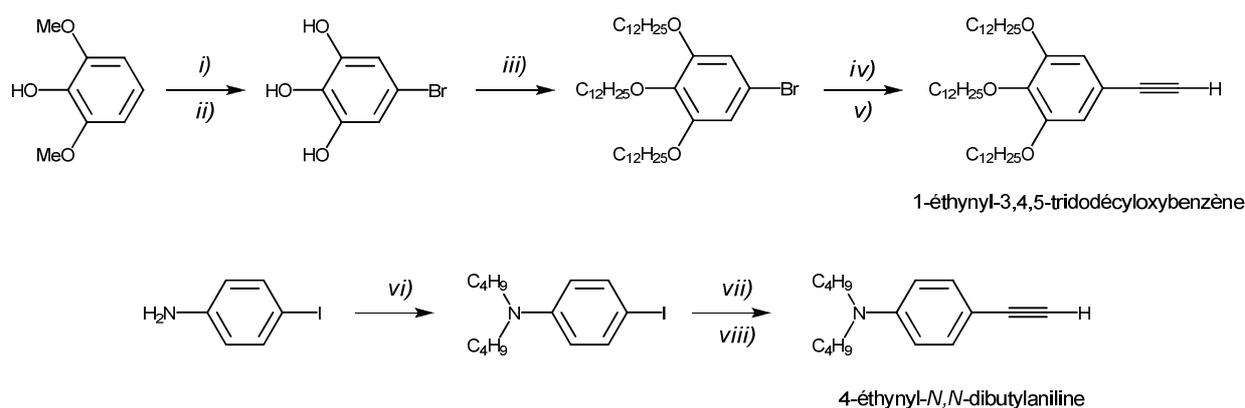


Figure 13. Synthèse du 1-éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène et de la 4-éthynyl-*N,N*-dibutylaniline : *i*) NBS, NaH, CHCl₃, 30 min, 70%, *ii*) BBr₃, CH₂Cl₂, 50 °C, 18h, 90%, *iii*) *n*-bromododécane, K₂CO₃, DMF, 65 °C, 18h, 76%, *iv*) triméthylsilylacétylène, [Pd(PPh₃)₄] (5 mol%), CuI (10 mol%), pipéridine, 100 °C, 18h, 93%, *v*) K₂CO₃, méthanol, CH₂Cl₂, t.a., 3h, 87%, *vi*) *n*-iodobutane, Na₂CO₃, DMF, 100 °C, 22h, 68%, *vii*) triméthylsilylacétylène, [Pd(PPh₃)₄], CuI, diéthylamine, 50 °C, 3h, 90%, *viii*) KF, méthanol, THF, t.a., 7h, 90%.

La réaction de ces dérivés d'alcynes aromatiques en présence de la triazine **2** aboutit à la formation des composés **6a/b**, **7a/b**, **8a/b** et **9a/b** (Figure 14). De même que la réaction impliquant le 4-éthynyltoluène, on observe la formation de deux composés isomères. La spectroscopie RMN du proton confirme que dans tous les cas, l'isomère substitué en position *mé*ta se trouve fortement majoritaire. En effet, comme pour les composés **5a/b** les signaux des protons de la pyridine centrale (4,5- ou 3,5-) sont caractéristiques et permettent d'identifier sans ambiguïtés la position du substituant aromatique (Figure 156).

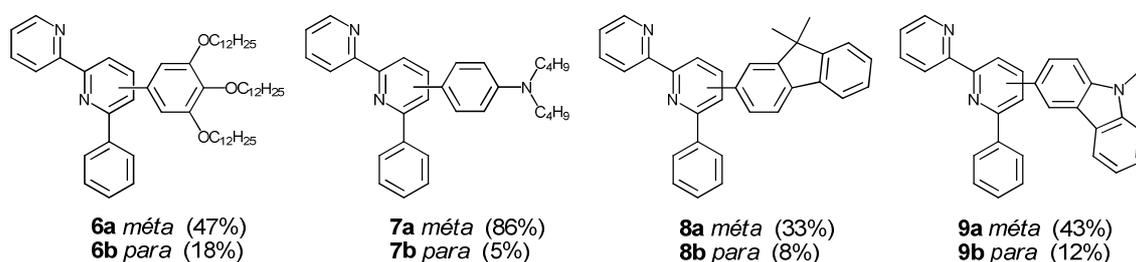


Figure 14. Adduits de la réaction de Diels-Alder. Conditions de réaction ; dérivé d'alcyne aromatique, triazine **2**, *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 18-66 h.

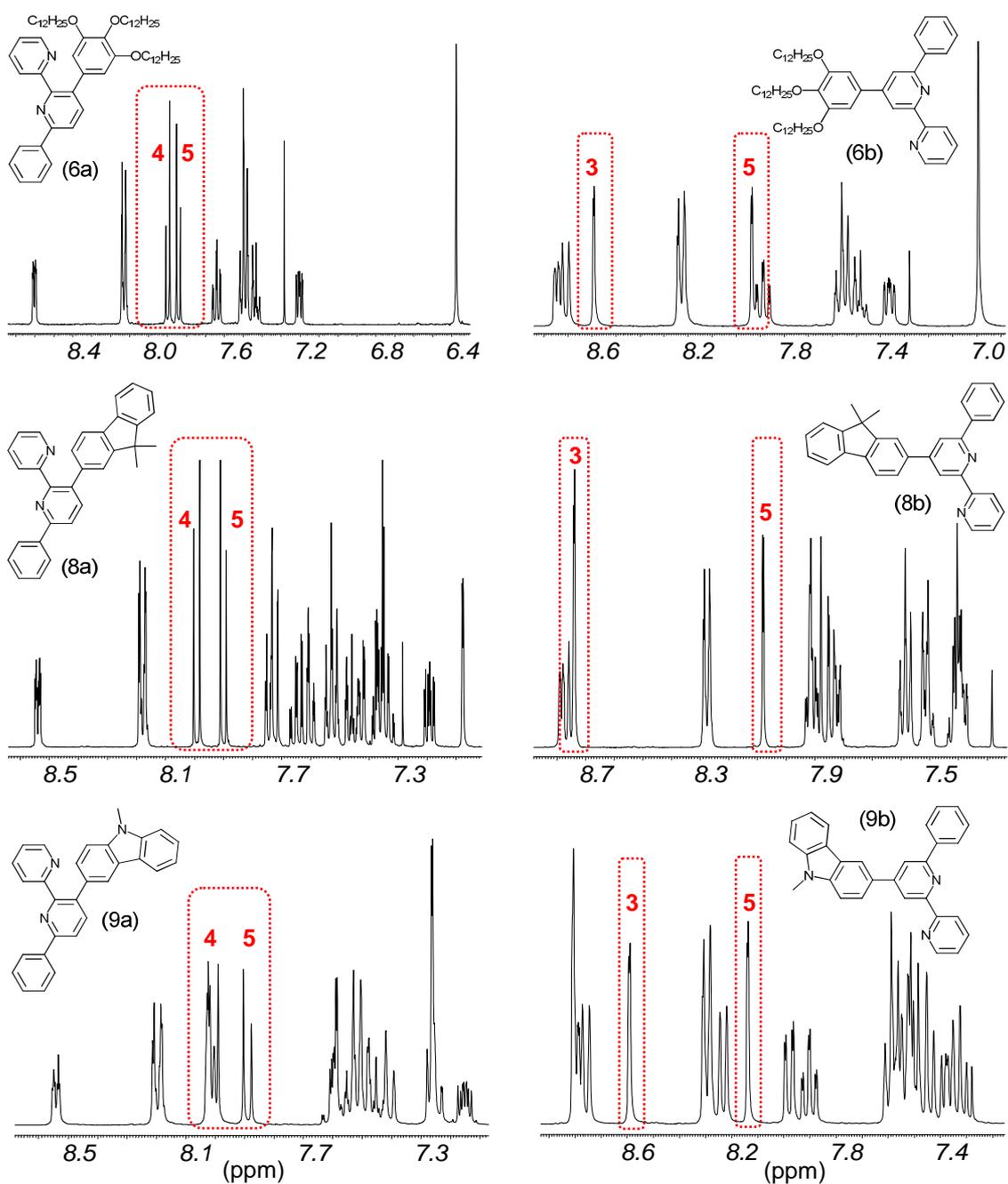


Figure 15. Région aromatique des spectres RMN ^1H des composés **6a/b** (haut), **8a/b** (milieu) et **9a/b** (bas) (CDCl_3 , 300 MHz).

Des dérivés moins stables thermiquement ont ensuite été testés. Ainsi, lorsque l'on fait réagir le 1-éthynylpyrène²¹ ou le 1-éthynylpérylène²² dans les conditions précédentes, seuls les isomères *mé*ta **10** et **11** sont isolés avec de faibles rendements. Des traces des isomères *para* peuvent être observés par chromatographie sur couche mince.

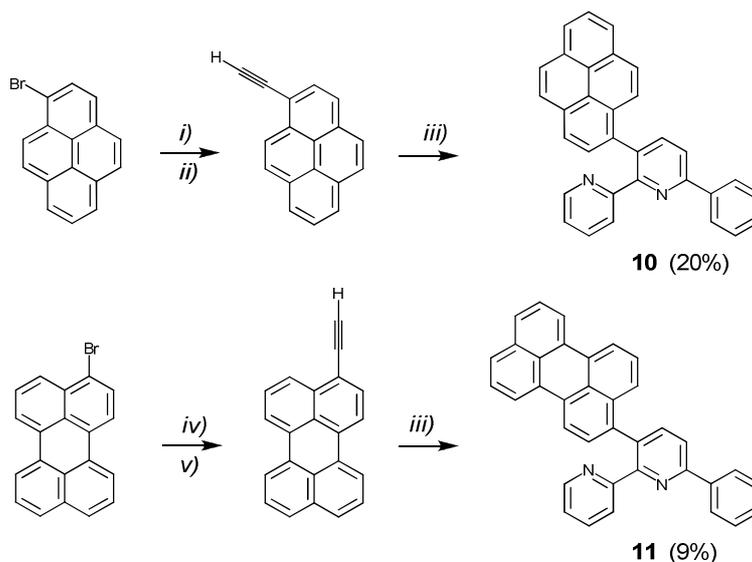


Figure 16. Schéma de synthèse de composés **10** et **11** ; *i*) triméthysilylacétylne, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, *n*-propylamine, 60 °C, 18h, 80%, *ii*) KF, THF, méthanol, t.a., 18h, 95%, *iii*) composé **2**, *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 18h, *iv*) alcool propargylique, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, *n*-propylamine, 60 °C, 18h, 84%, *v*) MnO_2 , KOH, Et_2O , t.a., 1h, 82%.

Jusqu'ici, des composés aromatiques riches en électrons ont été utilisés en tant que diénophiles présentant des caractéristiques électroniques complémentaires de la triazine **2** et favorisant ainsi le recouvrement orbitalaire nécessaire à la cycloaddition. Des dérivés d'alcynes aromatiques électro-déficients ont également été testés afin d'appréhender la limite de la réaction inverse de Diels-Alder. Les synthèses de la 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine²³ ainsi que de la 2-éthynyl-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine²⁴ sont représentées dans les Figures 17 et 18. La première étape de la synthèse de la terpyridine acétylénique consiste à former l'intermédiaire tricétone (A), par une double attaque nucléophile d'une molécule d'acétone déprotonée en présence d'hydruide de sodium, sur le picolinate d'éthyle. La tricétone (A) est condensée en terpyridinone (B) en présence d'acétate d'ammonium. Cette dernière réagit avec l'anhydride triflique pour former la terpyridine sulfonée en position 4' (C). La fonction éthynyle est finalement introduite de manière classique par un couplage de Sonogashira impliquant le triméthysilylacétylène suivi de la déprotection du groupe silylé en présence de bicarbonate de sodium (Figure 17).

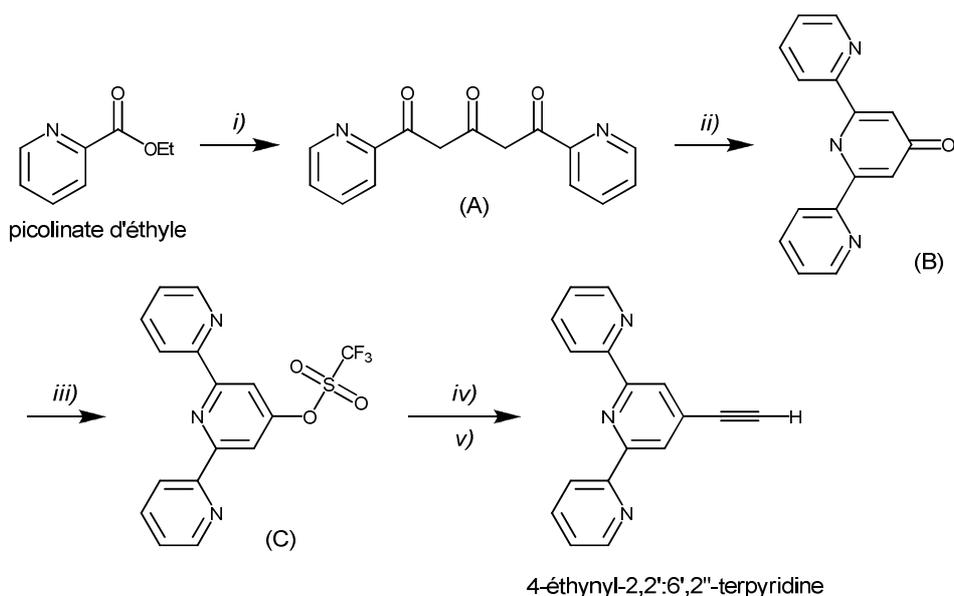


Figure 17. Schéma de synthèse de la 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine ; i) picolinate d'éthyle, NaH, acétone, THF, reflux, 18h, 65%, ii) acétate d'ammonium, éthanol, reflux, 7h, 85%, iii) anhydride trifluorométhanesulfonique, pyridine, t.a., 48h, 73%, iv) triméthylsilylacétylène, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], CuI, diisopropylamine, THF, t.a., 18h, 75%, v) KF, méthanol, THF, t.a., 3h, 90%.

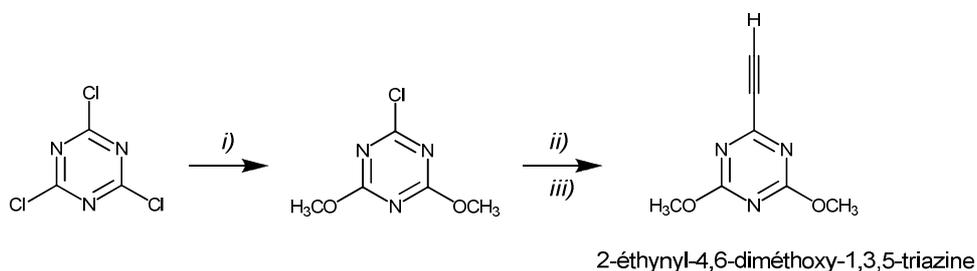


Figure 18. Schéma de synthèse de la 2-éthynyl-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine ; i) NaHCO₃, méthanol, acétate d'éthyle, t.a., 1h, 75%, ii) triméthylsilylacétylène, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], CuI, diisopropylamine, THF, t.a., 18h, 75%, iii) KF, CH₃OH, THF, t.a., 30 min, 80%.

Lorsque la 4'-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine est chauffée en présence de la triazine **2**, la réaction se produit de manière très lente, avec la formation d'un seul adduit. Après six jours à 180 °C, la réaction est stoppée malgré la présence importante de terpyridine acétylénique n'ayant pas réagi. Le composé isolé avec un faible rendement de 8% s'avère être substitué en position *para*. On peut supposer que des interactions répulsives, entre les paires d'électrons non appariés des azotes pyridiniques des réactifs, induisent une approche de la terpyridine acétylénique par le côté le moins encombré de la triazine **2**, aboutissant à l'isomère *para*. La lenteur de la réaction ainsi que la faible conversion des réactifs sont liées au caractère électro-

déficient de l'alcyne terpyridinique qui n'assure pas la complémentarité électronique avec la triazine **2**, favorable au recouvrement orbitalaire des deux partenaires.

Dans le cas de la 2-éthynyl-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine, aucun produit n'a été formé durant la réaction, dû à l'instabilité thermique du diénophile qui s'est vu rapidement décomposé.

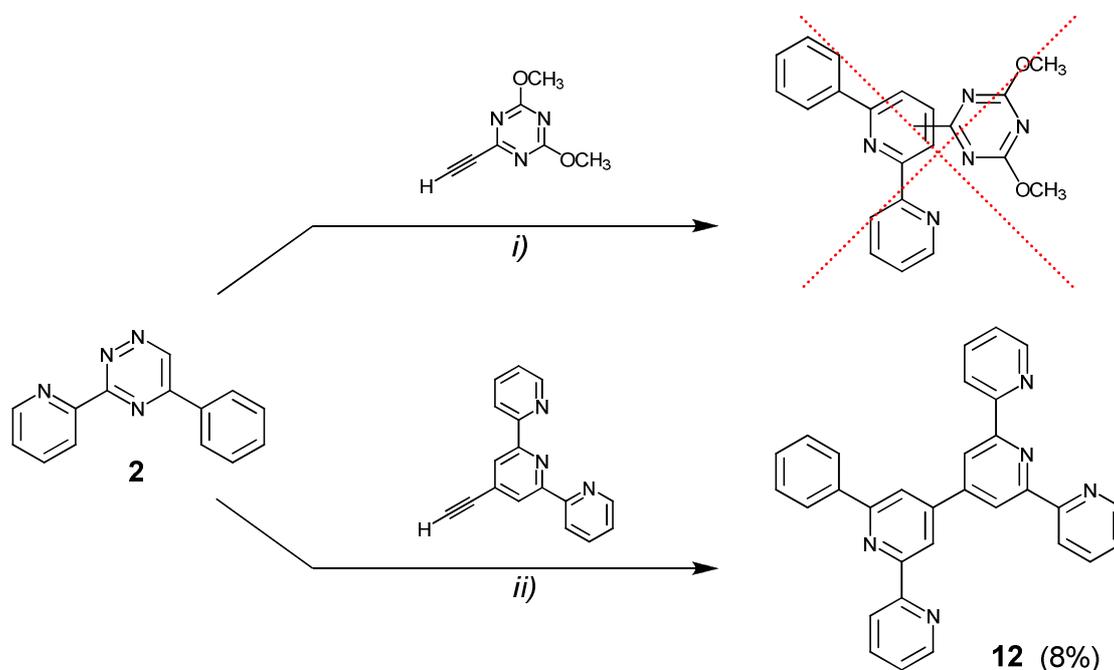


Figure 19. Condensation de diénophiles électro-déficients; *i*) *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 18h, *ii*) *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 6 jours.

Finalement une série d'alcynes commerciaux non aromatiques comprenant le 3,3-diméthylbutyne, le *N,N*-diméthylaminoprop-2-yne et l'alcool propargylique ont été mis en réaction en présence de la triazine **2**.

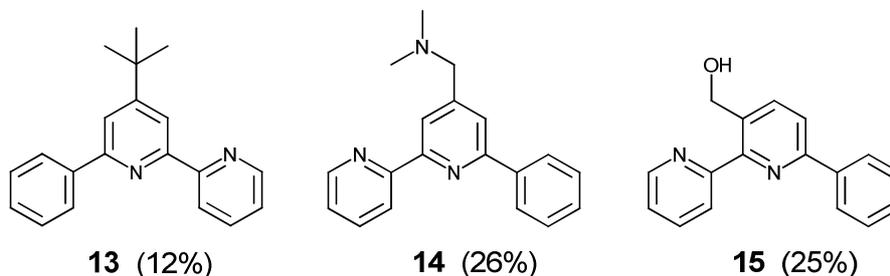


Figure 20. Adduits de la réaction de Diels-Alder. Conditions de réaction; **13** : 180 °C, 6 jours, **14** : 180 °C, 3 jours, **15** : 160 °C, 3 jours.

Le 3,3-diméthylbutyne et le *N,N*-diméthylaminoprop-2-yne engendrent la formation des composés **13** et **14**, exclusivement substitués en position *para* (Figure 20). En l'absence de fragments aromatiques, les facteurs stériques semblent donc diriger la régiosélectivité de la cycloaddition. De plus, la condensation de l'alcool propargylique, qui n'est pas stériquement encombré, conduit à l'adduit *métra* **15**, à l'inverse des deux composés précédents, substitués en position *para*.

2.3.2 Réaction de dérivés de diacétylène ou d'acétylène disubstitués

Dans la dernière partie consacrée à cette réaction inverse de Diels-Alder, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un dérivé de diacétylène ainsi que d'acétylènes disubstitués. Dans le premier cas, la réaction du 1,4-diéthynyl-2,5-dibutoxybenzène²⁵ en présence de triazine **2** aboutit à la formation des trois isomères possibles **16a/b/c** (Figure 21).

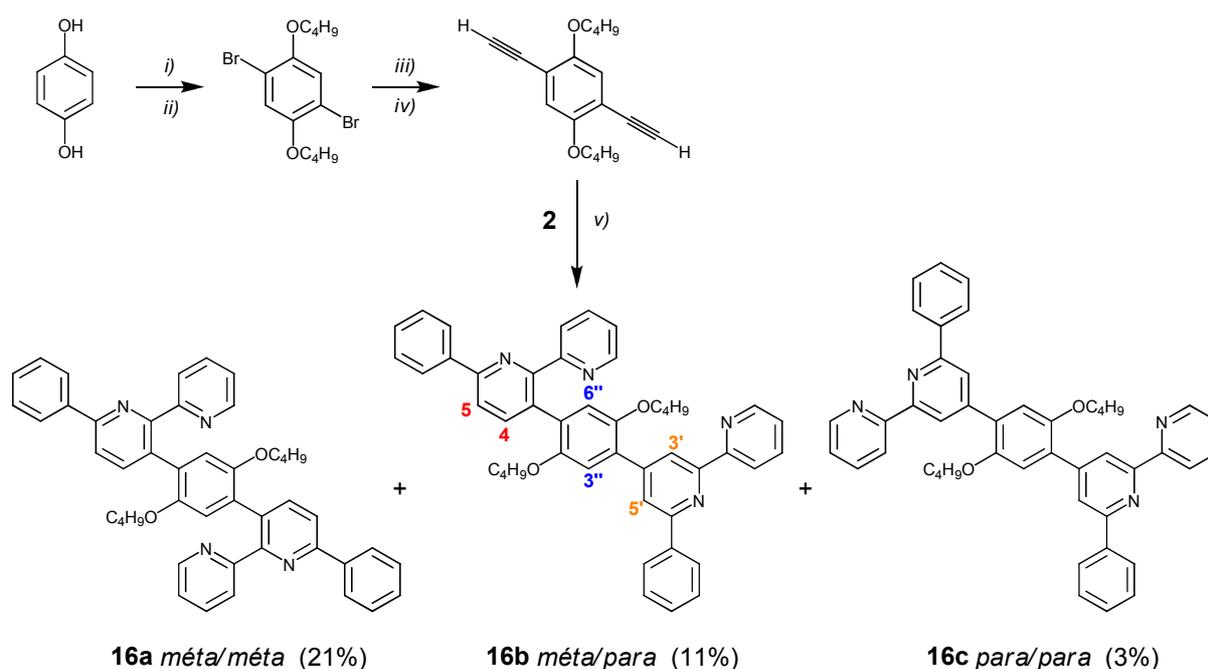


Figure 21. Schéma de synthèse des composés **16a/b/c** ; *i*) *n*-bromobutane, NaOH, DMF, 155 °C, 72h, 79%, *ii*) Br₂, CCl₄, 80 °C, 72h, 80%, *iii*) 2-méthyl-3-butyn-2-ol, [Pd(PPh₃)₄] (6 mol%), 65 °C, 18h, 86%, *iv*) NaOH, benzène, 70 °C, 18h, 66%, *v*) *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 72h.

Comme observé précédemment dans la condensation des différents dérivés d'alcynes aromatiques, les deux fragments 6-phényl-2,2'-bipyridine de l'isomère majoritaire **16a** sont connectés au dibutoxybenzène par la position 3 (*métra*) de leur pyridine centrale.

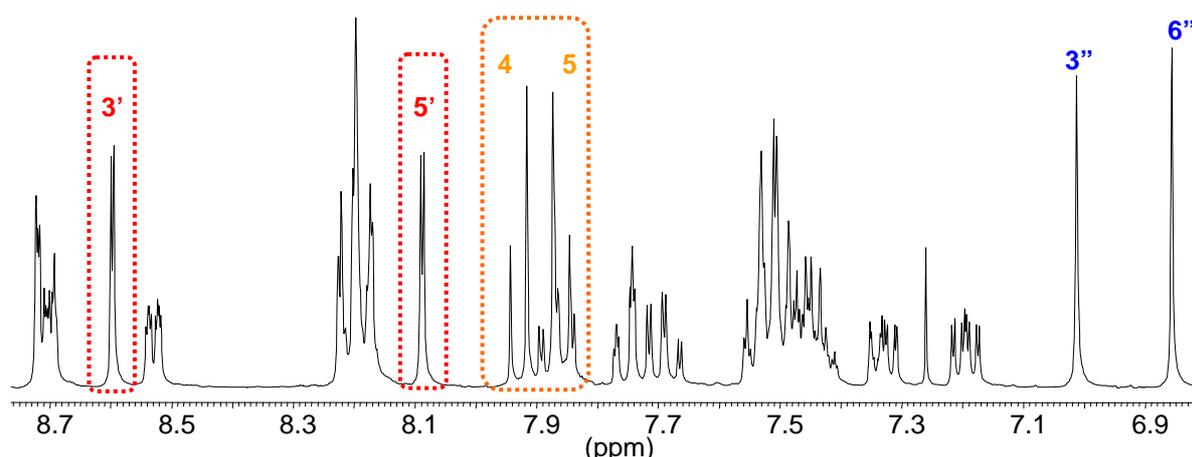


Figure 22. Région aromatique du spectre RMN ^1H de l'isomère **16b** (*méta/para*) (CDCl_3 , 300 MHz).

La RMN du proton permet une nouvelle fois d'identifier sereinement la structure des isomères. Ainsi, pour le composé **16b** (*méta/para*) on retrouve, d'une part les deux doublets finement couplés (8.60 et 8.09 ppm, $^4J = 1.5$ Hz) des protons **3'** et **5'** caractéristiques de la substitution *para*, ainsi que le système AB (7.89 ppm, $J_{AB} = 8.2$ Hz, $\nu_0\delta = 19$ Hz) des protons **4** et **5** qui indique une substitution en position *méta*. On note également que les deux protons aromatiques **3''** et **6''** du fragment dibutoxybenzène sont représentés par deux singulets distincts qui confirment la dissymétrie de la molécule.

L'utilisation d'alcynes symétriquement disubstitués permet de s'affranchir de la formation de régioisomères. La condensation du 1,2-di-(4-*N,N*-dibutylaminophényl)éthyne donne le composé disubstitué **17**, qui comporte deux fragments 4-*N,N*-dibutylaminophényle en positions 3 et 4.

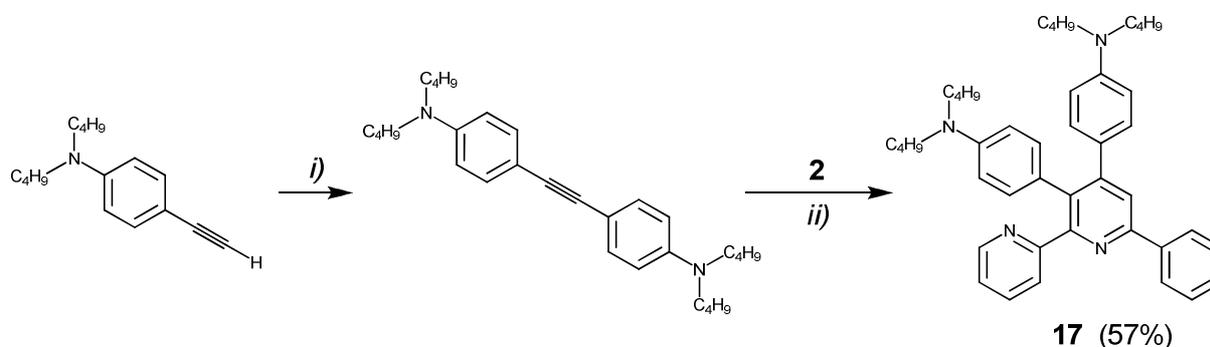


Figure 23. Synthèse du composé **17** ; *i*) 4-iodo-*N,N*-dibutylaniline, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, *n*-propylamine, 50 °C, 18h, 87%, *ii*) *o*-dichlorobenzène, 190 °C, 4 jours.

Dans la même optique, le benzyne peut dans notre cas être considéré comme un alcyne disubstitué symétriquement. Ce dernier, formé *in situ* à partir d'acide anthranilique en présence de nitrite d'isoamyle a pu être condensé sur la triazine **2** pour former le dérivé d'isoquinoline **18**²⁶.

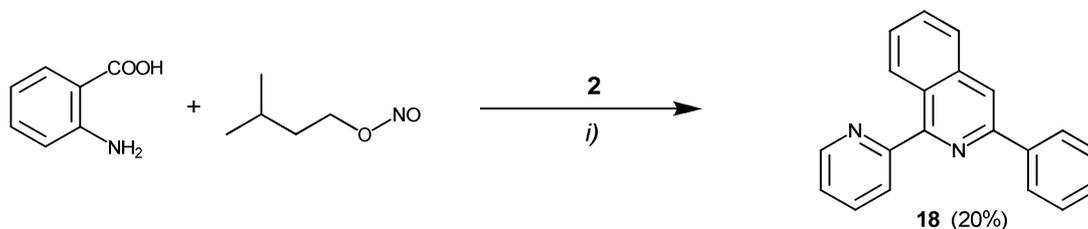


Figure 24. Synthèse du composé **18** ; *i)* *o*-dichlorobenzène, 180 °C, 3 h.

Des monocristaux du composé **17** ont permis de déterminer sa structure cristallographique par diffraction de rayons X.

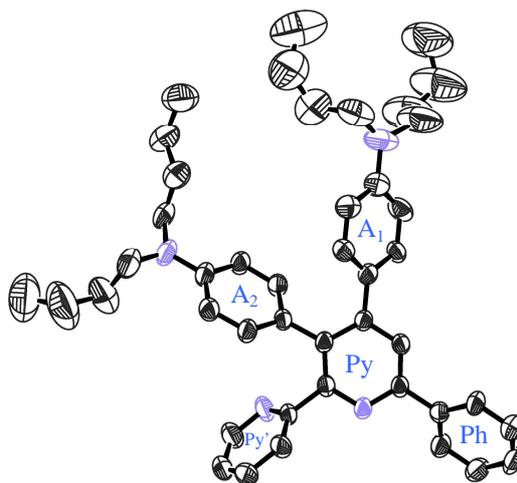


Figure 25. Représentation ORTEP du composé **17**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.

Comme observé précédemment, les atomes d'azote des deux pyridines s'orientent en conformation transoïde, l'unité bipyridine étant toutefois loin d'être plane, avec un angle dièdre de 62.26° comparable à celui du composé **5a** substitué en position *mé*ta par un fragment tolyl (60.86°). Les deux groupements 4-*N,N*-dibutylaminophényle présentent une distorsion avec la pyridine centrale de 46.28° pour le substituant en position *para* et de 47.27° pour celui en position *mé*ta.

Angles	Composé 17
Py – Py'	62.26°
Py – A ₁	46.28°
Py – A ₂	47.27°
Py - Ph	39.37°

Tableaux 2. Récapitulatifs des angles entre les différents cycles du composé **17**.

L'utilisation de différents dérivés d'alcynes nous a permis d'obtenir une série de ligands directement fonctionnalisés sur la pyridine centrale. La position du substituant (*mé*ta ou *para*) dépend de la nature du dérivé d'alcyne et nous avons pu observer que la présence d'un fragment aromatique favorisait fortement la formation du ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine substitué en position *mé*ta.

2.4 Synthèse de ligands substitués par l'intermédiaire d'un couplage de type Sonogashira

Nous avons vu précédemment que le ligand **3** obtenu par condensation de l'éthynyltributylétain pouvait être converti en ligand iodé **4** par simple substitution du groupement stannique par un atome d'iode nucléophile.

Ainsi, en appliquant les conditions standard de la réaction de Sonogashira, la 4-iodo-6-phényl-2,2'-bipyridine **4** nous a permis d'obtenir les dérivés tolyl **19**, tridodécyloxyphényle **20**, *N,N*-dibutylaminophényle **21** et 2,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **22**, pour lesquels les fragments aromatiques sont connectés en position *para* du ligand, par l'intermédiaire d'un espaceur éthyne (Figure 26).

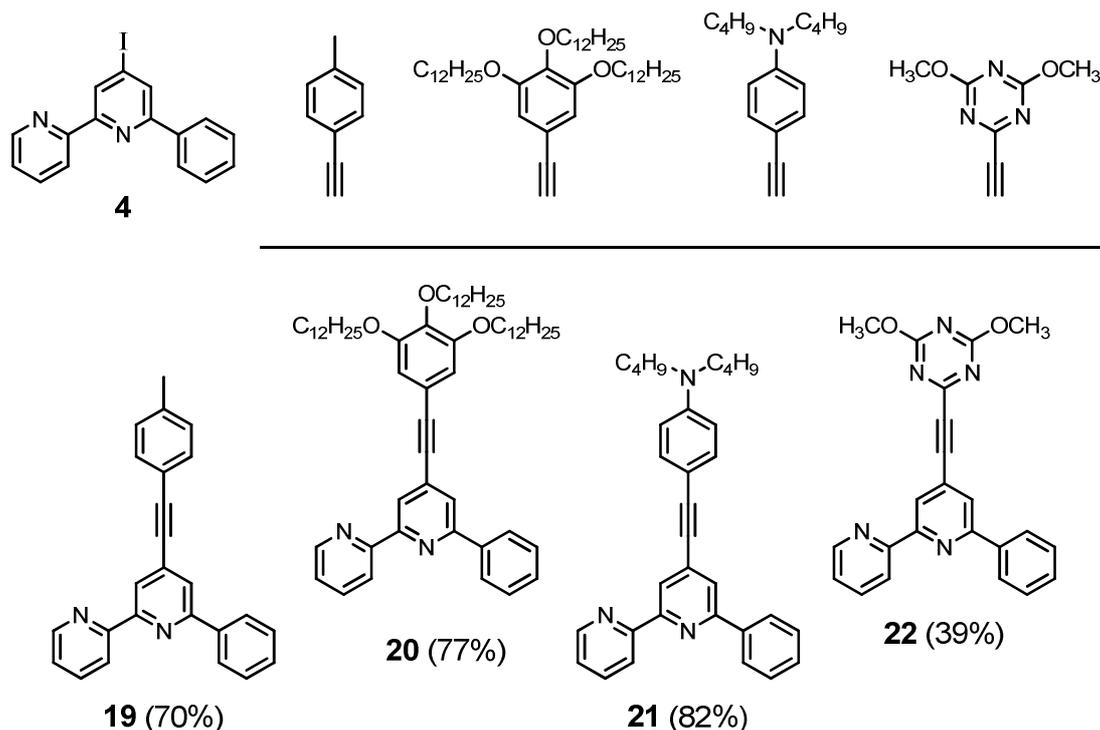


Figure 26. Synthèse des composés **19** à **22**. Conditions de réaction ; $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (6 mol %), CuI (10 mol%), THF, $t\text{-Pr}_2\text{NH}$, t.a.)

2.5 Récapitulatif

La Figure 27 récapitule les opportunités synthétiques offertes par la triazine **2**. Nous avons vu que la réaction inverse de Diels-Alder entre la triazine **2** et un dérivé d'alcyne aromatique engendrait la formation de deux isomères substitués soit en position *para*, soit en position *méta*, cette dernière étant dans la grande majorité des cas toujours nettement majoritaire. D'autre part, la condensation de l'éthynyltributylétain aboutit exclusivement au dérivé stannique **3** substitué en position *para*. Ce dernier peut être converti en dérivé iodé **4** et intervenir dans une réaction de Sonogashira pour aboutir à un ligand connecté à un fragment aromatique en position *para*, par l'intermédiaire d'une liaison triple.

Les composés comportant un fragment aromatique directement connecté en position *para* de la pyridine centrale sont obtenus en tant qu'isomères minoritaires avec des rendements très faibles lors de la condensation de la triazine **2** avec un dérivé d'alcyne aromatique. Ces composés peuvent être obtenus plus efficacement en faisant intervenir le ligand stannylé **3** dans un couplage de type Stille catalysé au palladium avec un dérivé d'halogénure aromatique

(Ar-X). Cette réaction ne sera pas détaillée au sein de ce chapitre, mais son utilisation sera décrite plus tard, dans le **Chapitre IV**.

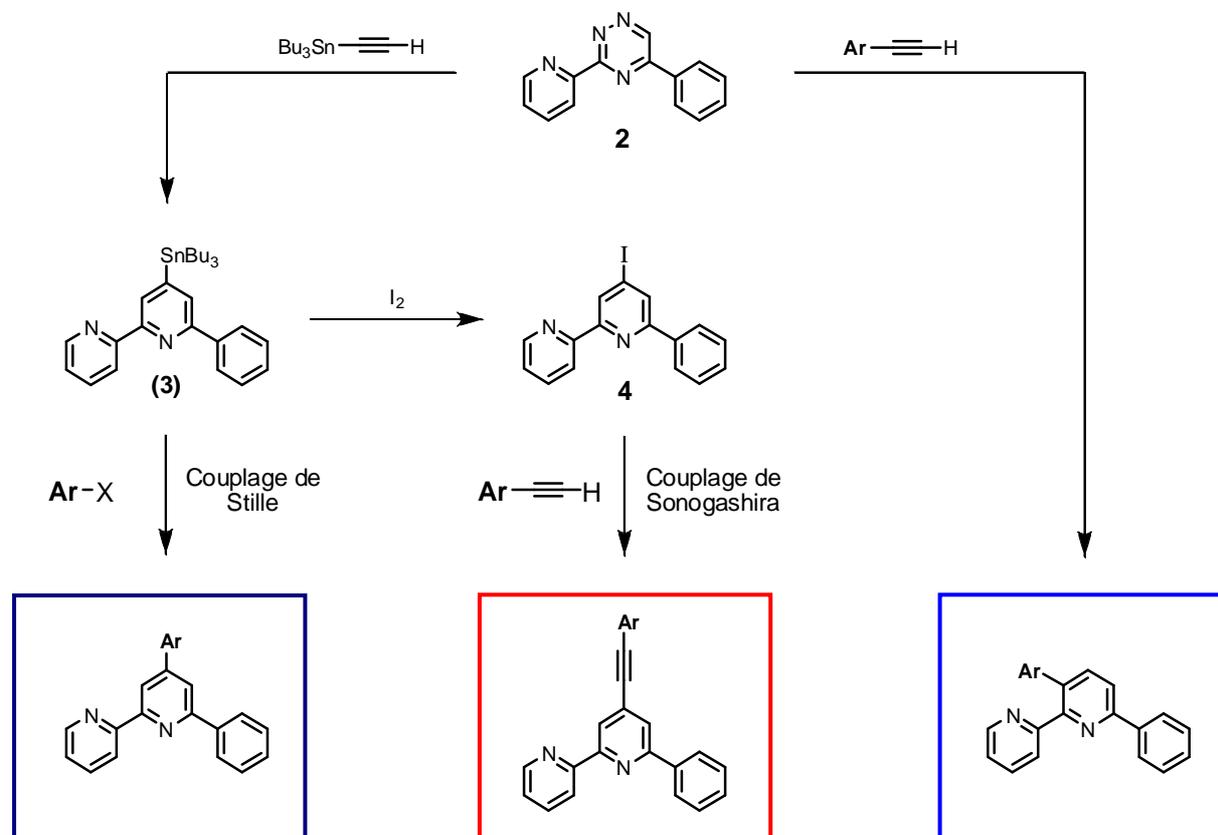


Figure 27. Récapitulatif des opportunités synthétiques offertes par la triazine **2**.

3 Propriétés physico-chimiques des ligands

La méthodologie de synthèse décrite précédemment nous a permis d'obtenir une variété de ligands fonctionnalisés. La comparaison de leurs propriétés physico-chimiques va nous permettre d'éclaircir l'influence de la position, ainsi que de la nature d'un substituant aromatique sur le ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine.

3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les Figures 28, 29 et 30 représentent les spectres d'absorption d'une sélection de ligands, enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante, avec une concentration de l'ordre de 10^{-5} M. Les bandes d'absorption, relativement bien résolues dans une région de longueurs d'ondes comprise entre 230 et 420 nm peuvent être assignées à une superposition de transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur les fragments phényles et pyridines d'une part et de transition $n-\pi^*$ dues à la présence d'hétéroatomes dans les différents fragments aromatiques d'autre part.²⁷

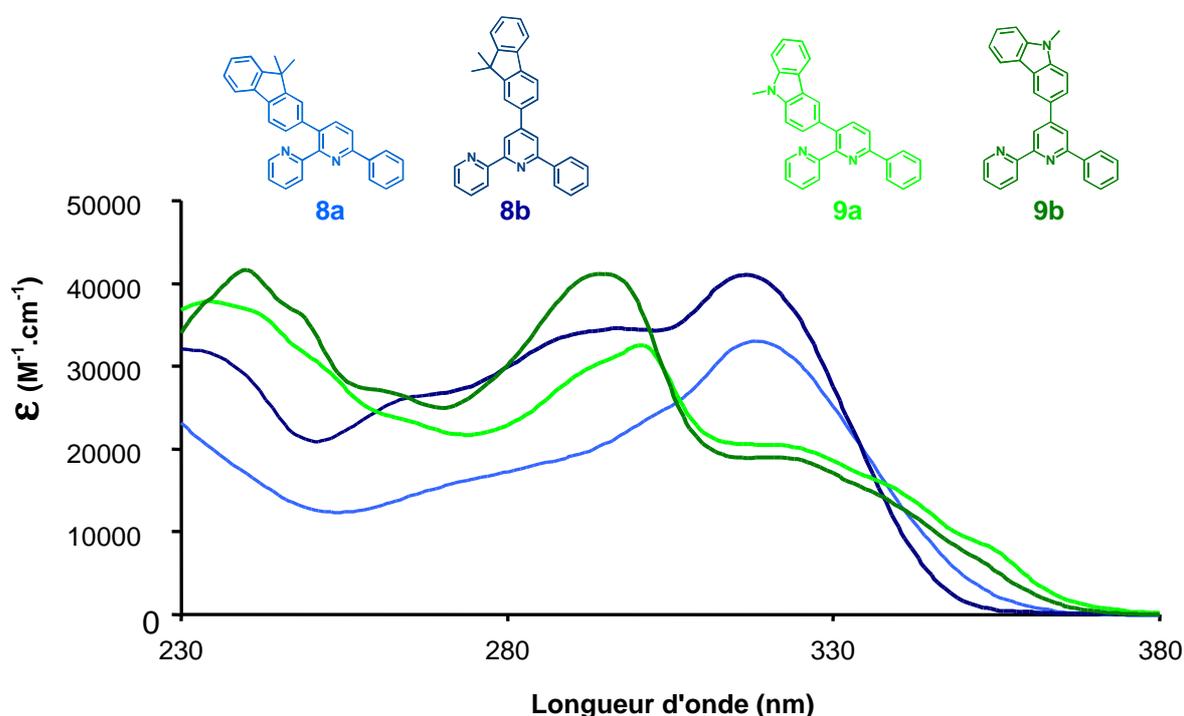


Figure 28. Superposition des spectres d'absorption des composés **8a**, **8b**, **9a** et **9b** (CH_2Cl_2 , t.a.).

La comparaison des dérivés de fluorène **8a/b** et de carbazole **9a/b** (Figure 28) confirme l'influence de la nature du fragment aromatique sur l'aspect global du spectre d'absorption du ligand. Ainsi la bande d'absorption de plus basse énergie des composés **8a/b** se situe aux environs de 320 nm, caractéristique des transitions centrées sur le fluorène, tandis que pour les carbazoles **9a/b** on observe une absorption maximale vers 300 nm, suivie d'une bande large qui s'étend vers les basses énergies jusqu'à 360 nm.

Deux régioisomères de même nature, présentent un profil d'absorption relativement comparable (Figure 28) avec cependant dans tous les cas une absorption plus intense pour

l'isomère *para*. On note également qu'à l'exception de la série **7a/b** (comportant le fragment dibutylaminophényle, Figure 30), l'isomère *mé*ta tend à présenter un déplacement bathochrome plus ou moins important par rapport à son homologue *para* (1 nm pour **8a/b**, 5 nm pour **9a/b** et 21 nm pour **6a/b**).

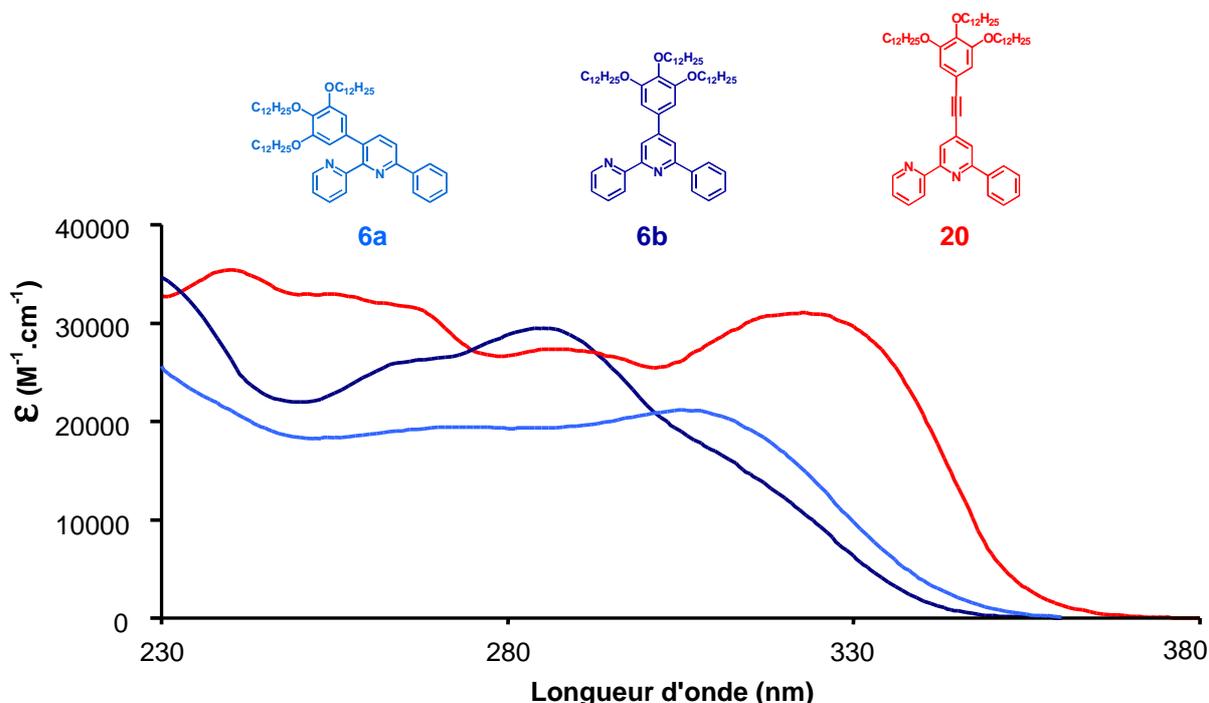


Figure 29. Superposition des spectres d'absorption des composés **6a**, **6b** et **20** (CH_2Cl_2 , t.a.).

Lorsqu'une liaison triple s'insère entre le ligand et le fragment aromatique (Figure 29 et 30) on constate une augmentation de l'intensité d'absorption (effet hyperchrome) ainsi qu'un fort déplacement des bandes d'absorption vers les plus basses énergies (effet bathochrome), par rapport aux composés pour lesquels les mêmes fragments sont directement connectés en position *para* du ligand (38 nm pour **6b/20** et 22 nm pour **7b/21**). Ces effets hyperchromes et bathochromes sont le résultat de l'amélioration de la délocalisation du système à l'état fondamental. En effet, l'espaceur éthyne éloigne le fragment aromatique du ligand, permettant une planarisation plus aisée du système, qui favorise la délocalisation. Lorsque le fragment aromatique se trouve directement connecté à l'unité phényl-bipyridine (en position *mé*ta ou *para*) des facteurs d'ordre stérique induisent un angle dièdre plus ou moins important entre les deux fragments, limitant ainsi la conjugaison du système (voir structures cristallographiques, Figures 11 et 17).

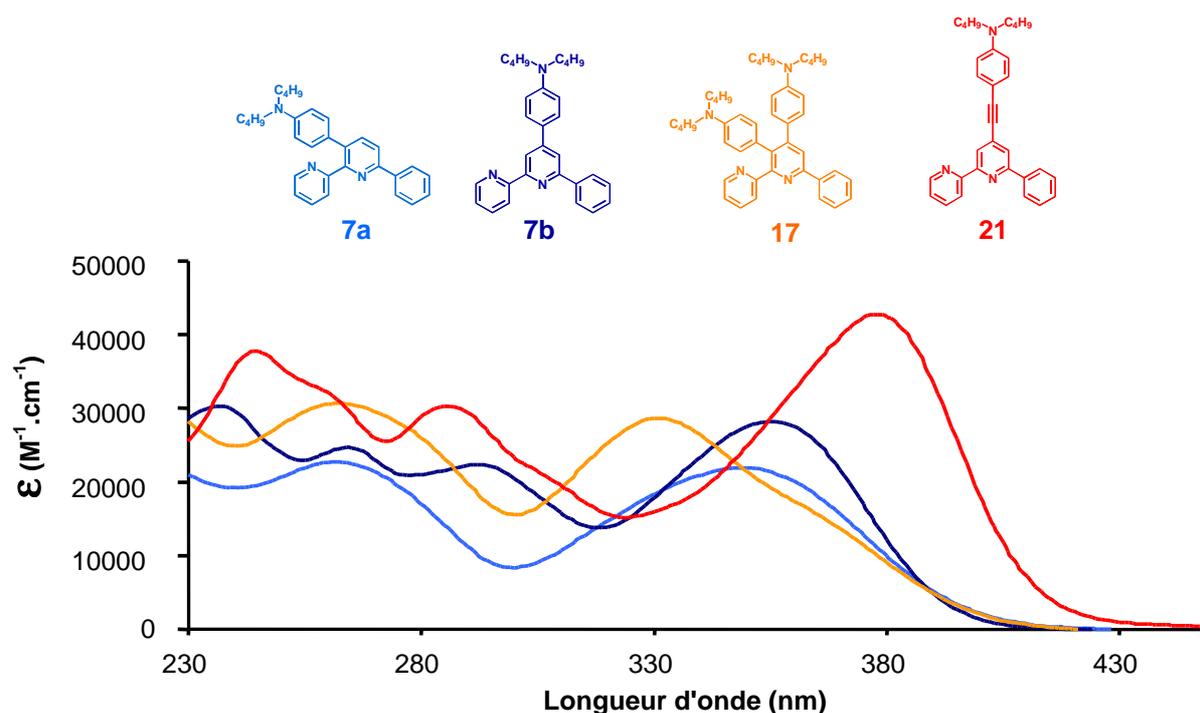


Figure 30. Superposition des spectres d'absorption des composés **7a**, **7b**, **17** et **21** (CH_2Cl_2 , t.a.).

3.2 Propriétés de fluorescence

Les propriétés photophysiques des ligands ont été étudiées en solution aérée dans le dichlorométhane à 298 K. Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant le bisulfate de quinine dihydrate comme référence, qui absorbe à 366 nm et fluoresce à 456 nm pour un rendement quantique de fluorescence $\Phi_F = 0.546$ dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M^{28} . Les rendements quantiques sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction des solvants utilisés. Ils sont donnés par l'Equation (1) où A représente le composé dont le rendement quantique veut être déterminé, «réf» renvoie au composé de référence (ici le bisulfate de quinine dihydrate), Φ correspond au rendement quantique de fluorescence, d_0 symbolise les densités optiques de la référence et du composé étudié à la longueur d'onde d'excitation, \mathcal{A} représente l'intégrale des courbes d'émission de la référence et du composé étudié, enfin n_D renvoie aux indices de réfraction des solvants dans lesquels les mesures sont effectuées (ici, l'acide sulfurique 0.5 M pour la référence et le dichlorométhane pour les ligands étudiés). Les propriétés spectroscopiques des composés **5** à **22** sont résumées dans le Tableau 3.

Composés	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{F} (nm)	Déplacement de Stokes (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1}) ^{a)}	Φ_{F} ^{b)}
5a	289	22900	-	-	-	-
5b	264	43300	362	4427	3333	38
6a	306	21000	451	10507	4156	4.1
6b	285	29500	435	9584	4476	34.6
7a	350	21900	487	8037	3644	7.4
7b	356	28200	461	6397	3443	31.1
8a	318	33000	410	7056	4551	1.7
8b	318	41000	372	4564	3580	66
9a	319	20500	438	8516	4507	4.7
9b	320	19000	402	6374	3308	53
10	349	40100	417	4672	3732	1.5
11	450	34500	470	945	2196	37
12	315	15100	374	5008	3285	17
13	283	15000	346	4101	3869	3.5
14	304 ep	10600	358	4961	3890	<1
15	299 ep	10200	345	4460	3276	<1
16a	338 ep	17600	422	5889	3701	<1
16b	328 ep	18500	424	6902	3339	5.9
16c	317	23000	424	7960	3090	48
17	332	28600	468	8752	3492	<1
18	312	7400	429	8741	4481	5.5
19	310	33000	357	4246	3234	41.5
20	323	31000	440	8232	3905	43
21	378	42700	480	5621	3326	28.4
22	332	7900	391	4545	3427	19

a) Largeur totale de la bande d'émission à la moitié de l'intensité maximale, b) rendements quantiques de fluorescence dans une solution aérée de CH_2Cl_2 ($\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ M) avec comme référence le sulfate de quinine dihydrate dans H_2SO_4 0.5M, $\Phi_{\text{F}} = 0,546$.

Tableau 3. Récapitulatif des propriétés spectroscopiques : en **noir**, les composés substitués en position *mé*ta ; en **bleu**, les composés substitués en position *para* ; en **vert**, les composés comportant l'espaceur *éthynyle*.

$$\Phi_A = \Phi_{\text{réf}} \left(\frac{d_{\text{Oréf}}}{d_{\text{OA}}} \right) \left(\frac{\mathcal{A}_A}{\mathcal{A}_{\text{réf}}} \right) \left(\frac{n_{\text{Dréf}}^2}{n_{\text{DA}}^2} \right)$$

Equation 1. Calcul du rendement quantique de fluorescence.

On constate de manière générale que les ligands substitués en position *mé*ta présentent un maximum d'émission de plus basse énergie que leur homologue substitué en *para* (Figures 31, 32 et 33). Dans tous les cas, les rendements quantiques de fluorescence sont nettement plus élevés pour les isomères *para*. Pour exemple, le composé **8b** substitué en position *para* par un fragment fluorène, offre une fluorescence intense avec un rendement quantique de 66%, tandis que ce dernier chute à 1.7% pour l'isomère *mé*ta **8a**.

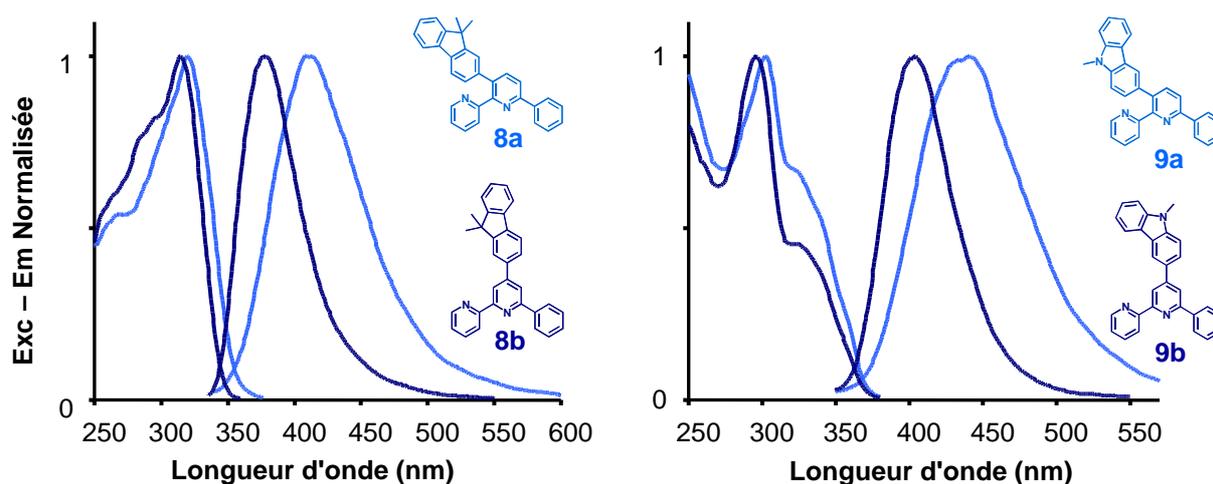


Figure 31. Superposition des spectres d'excitation et d'émission des composés **8a/b**, et **9a/b** (CH_2Cl_2 , t.a.).

L'insertion d'une liaison triple entre la position 4 du ligand et le fragment aromatique a un effet plus modeste sur la fluorescence que sur l'absorption des composés. Alors que la présence de cet espaceur éthyne engendre un important déplacement bathochrome de la bande d'absorption, par rapport au ligand directement substitué en *para* (Figures 29 et 30), ce déplacement est bien moins important pour les bandes d'émission (Figures 32 et 33). De même, les rendements quantiques varient peu suite à l'insertion de la liaison triple (**5b** : 38% et **19** : 41.5%, **7b** : 31% et **21** : 28.4%).

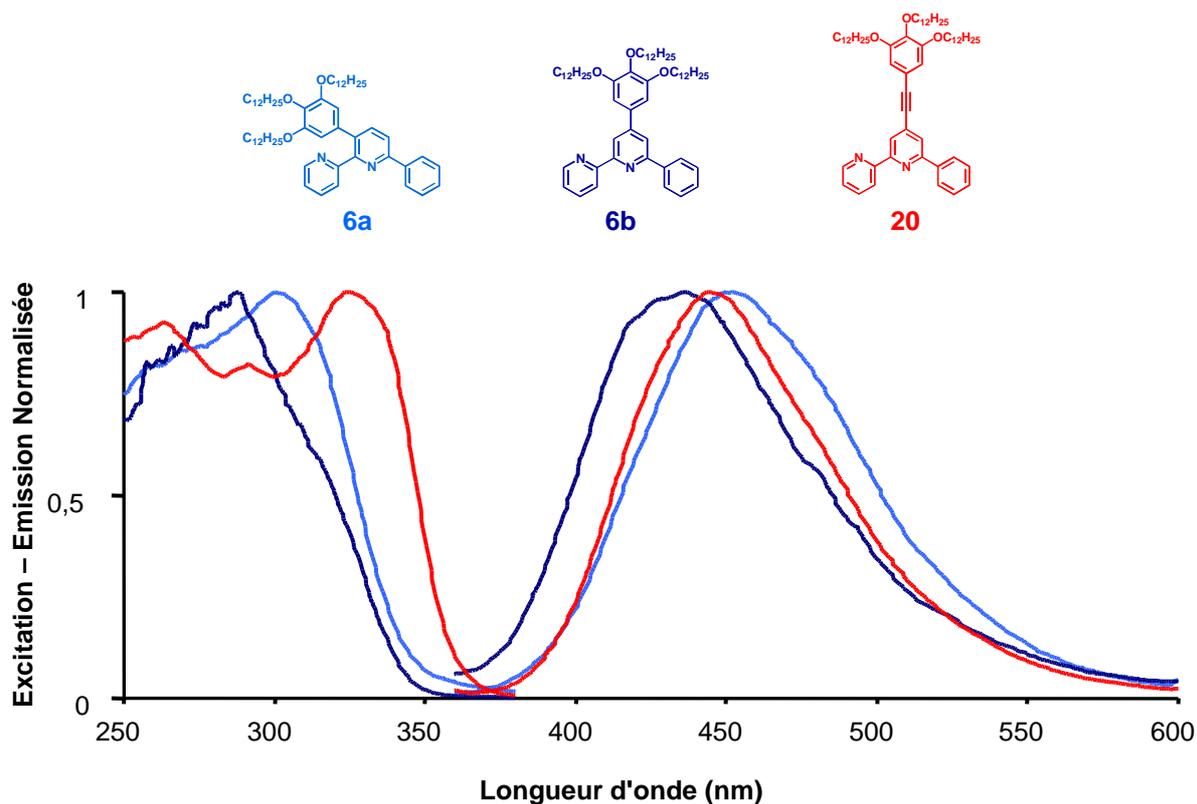


Figure 32. Superposition des spectres d'excitation et d'émission des composés **6a**, **6b**, et **20** (CH_2Cl_2 , t.a.).

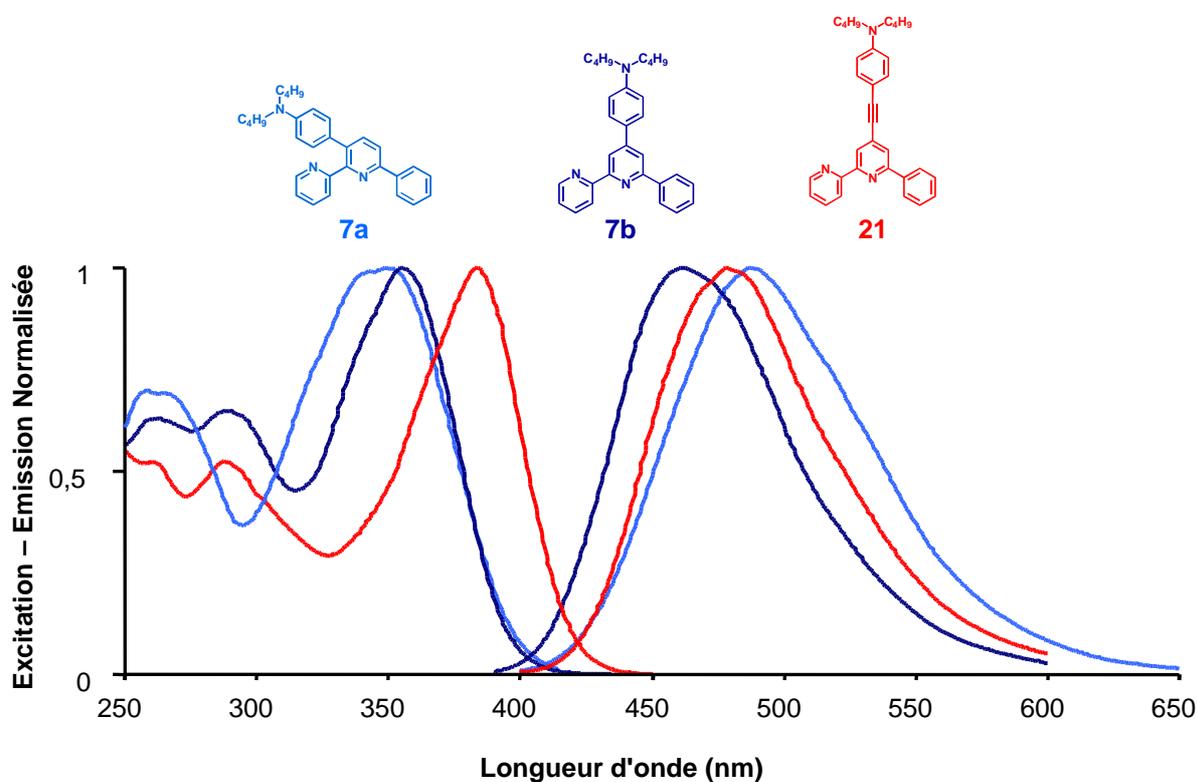
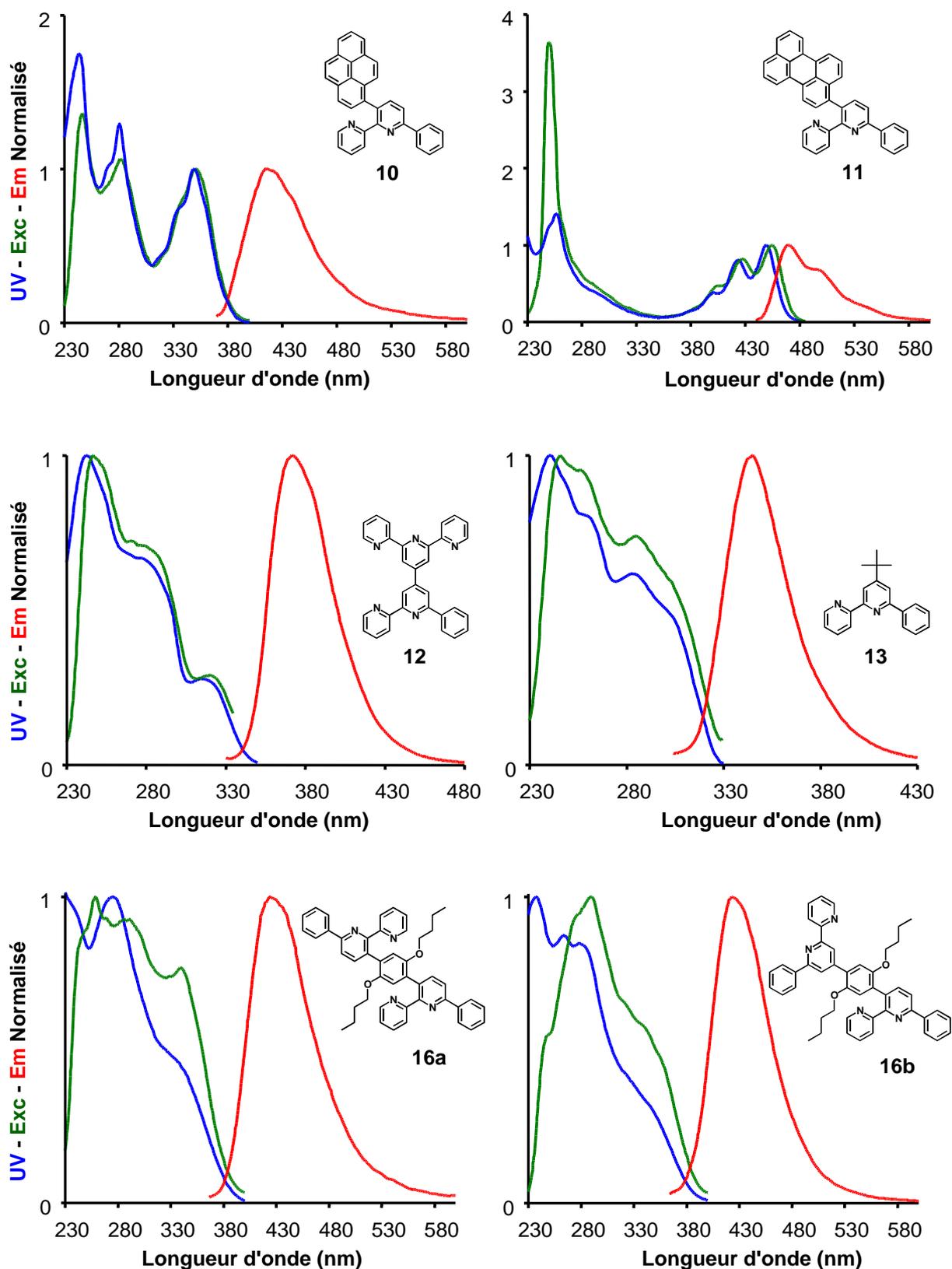


Figure 33. Superposition des spectres d'excitation et d'émission des composés **7a**, **7b**, et **21** (CH_2Cl_2 , t.a.).

Les spectres d'excitation des ligands, qui ont été enregistrés dans les mêmes conditions sont tous superposables avec les spectres d'absorption (Figures 31 à 34), ce qui signifie que l'émission de fluorescence émane de la bande d'absorption de plus basse énergie et que toutes les transitions contribuent à la fluorescence.



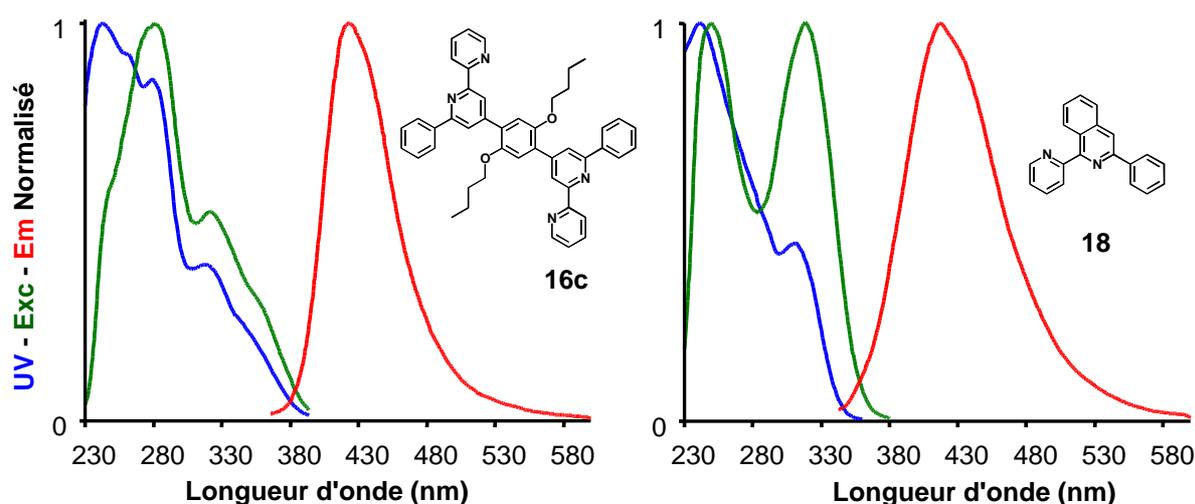


Figure 34. Superposition des spectres d'absorption, d'excitation et d'émission normalisés des composés **10**, **11**, **12**, **13**, **16a/b/c** et **18** (CH_2Cl_2 , t.a.).

A l'exception des composés **10** et **11**, dérivés du pyrène et du pérylène, tous les ligands présentent une bande d'émission large et non structurée, avec une largeur de bande à mi-hauteur (fwhm) comprise entre 3200 et 4600 cm^{-1} . Le déplacement de Stokes reflète la différence d'énergie entre l'absorption de la bande de plus basse énergie et le maximum d'émission. Il est exprimé en cm^{-1} et, dans notre cas, varie entre 4100 et 10500 cm^{-1} . Ces valeurs importantes, ainsi que la dissymétrie observée entre les spectres d'émission et les bandes d'absorption de plus basse énergie suggèrent une réorganisation du système à l'état excité. L'existence d'un état excité triplet peut être exclue par l'absence d'incidence de l'oxygène moléculaire sur les propriétés d'émission des ligands.

Ces observations sont en accord avec la présence d'une bande de transfert de charge CT hautement polarisée et non avec une transition classique $S_0 \rightarrow S_1$ d'un état émissif de type $\pi-\pi^*$. La structure de la majorité de ces ligands, composés de groupements riches en électrons (alkoxyphényle, aminophényle, tertbutyle, polycycle aromatique) et de fragments à caractère électro-attracteur, comme le module bipyridine et la sous-unité acétylénique²⁹, est cohérente avec l'existence d'un état de transfert de charge.

Pour confirmer l'existence de cette bande de transfert de charge, des études visant à mesurer l'influence de la polarité du solvant sur les propriétés d'émission ont été réalisées pour les composés **8a/b** et **9a/b** (Figure 35 et 36).

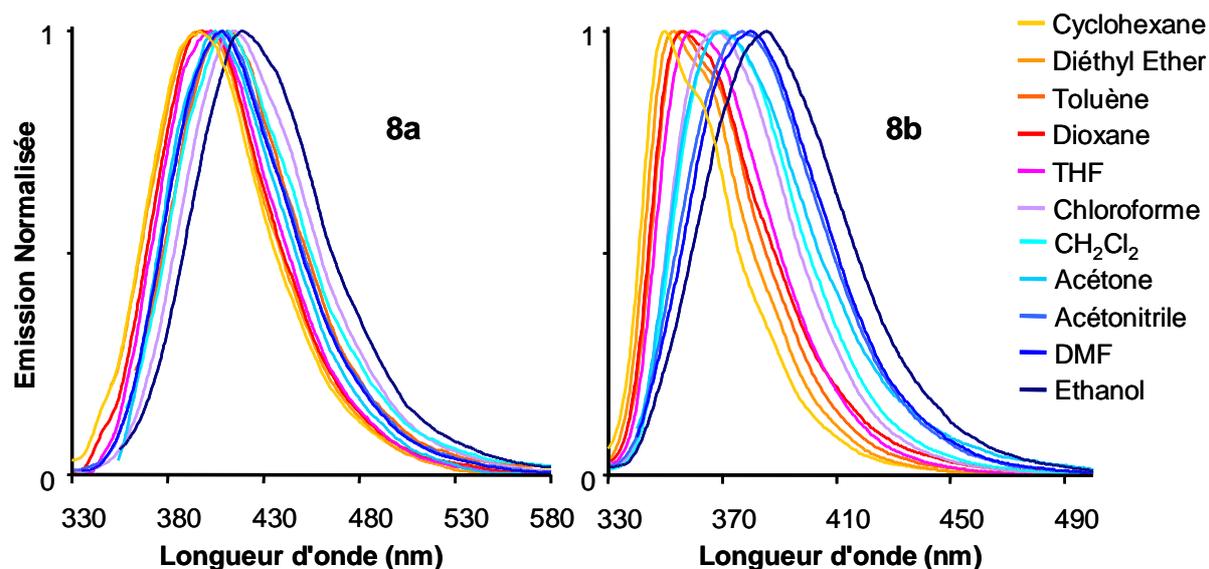


Figure 35. Spectres d'émission normalisés des composés **8a/b** dans différents solvants.

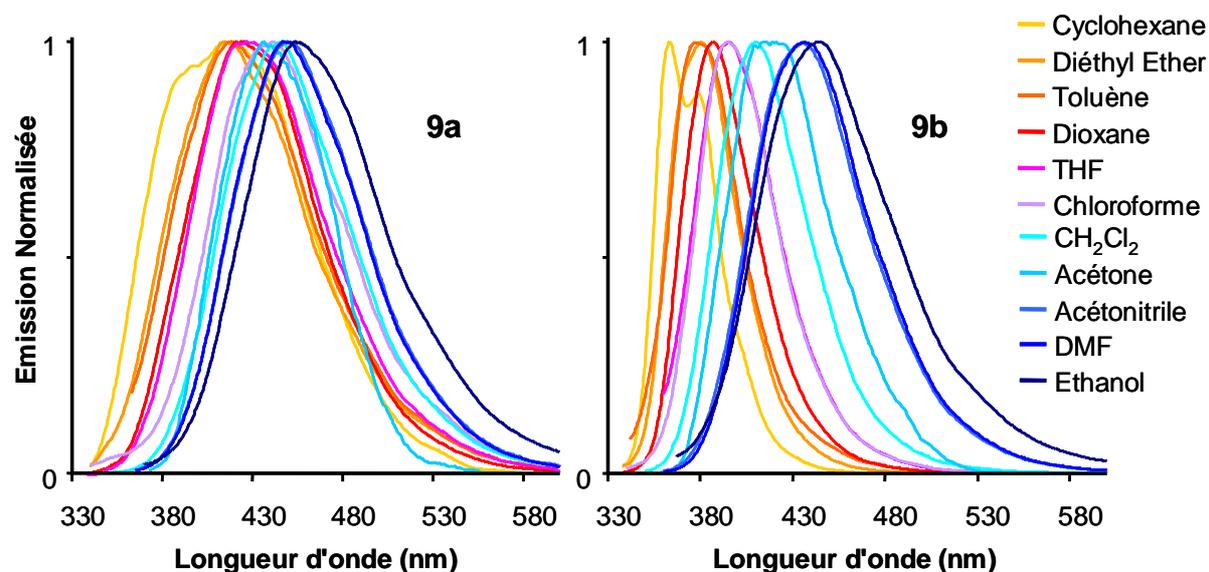


Figure 36. Spectres d'émission normalisés des composés **9a/b** dans différents solvants.

On constate une influence significative de la polarité du solvant sur le maximum d'émission des composés. Ainsi, en augmentant la polarité du milieu on observe un déplacement bathochrome, tandis qu'en utilisant des solvants apolaires, l'émission se déplace vers les hautes énergies. Ces variations sont particulièrement importantes pour les dérivés du carbazole, avec un déplacement de l'émission atteignant 81 nm dans le cas de l'isomère *para* **9b**, lorsqu'on passe du cyclohexane à l'éthanol. De plus, dans le cyclohexane la bande d'émission des isomères *para* **8b** et **9b** présente une structure fine qui permet d'y déceler une

séquence vibronique, dont les transitions dans la courbe de fluorescence sont séparées d'environ 1070 cm^{-1} pour **8b** et 1150 cm^{-1} pour **9b**.

Ces effets solvatochromes suggèrent une interaction entre deux états excités singulet, $\pi\text{-}\pi^*$ et de transfert de charge.

La situation est en revanche différente pour les composés dérivés du pyrène **10** et du pérylène **11**. Les spectres d'émission de ces derniers présentent en effet une excellente symétrie avec les bandes d'absorption de plus basse énergie, ce qui permet d'attribuer les pics d'absorption et d'émission à des transitions de spin autorisées de type $\pi\text{-}\pi^*$. L'état singulet $S_1 \rightarrow S_0$ de plus basse énergie est à l'origine de l'émission de fluorescence sans contribution d'un état de transfert de charge. La fluorescence des composés **10** et **11** est en fait dominée par l'émission des fragments pyrène et pérylène.

Des mesures de temps de vie des états excités ont été réalisées pour les composés **7a/b**, **21**, comprenant les fragments *N,N*-dibutylaminophényle (Tableau 4). Les profils de décroissance de fluorescence, qui permettent de déterminer les temps de vie des états excités de ces ligands, peuvent être décrits comme mono-exponentiels. En fait, il s'agit à partir de ce profil, de paramétrer à l'aide d'un logiciel une exponentielle qui se rapproche au maximum du profil de décroissance expérimental du composé étudié. Une courbe de décroissance mono-exponentielle indique l'existence d'une espèce émissive unique, à l'état excité et possède une équation de la forme $\exp(-t/\tau)$, où τ est le temps de vie de l'état excité.

Les temps de vie des composés **7a/b** et **21**, sont compris entre 2 et 6 ns, valeurs en accord avec un état émissif singulet. Les constantes de vitesse de désexcitation, radiative k_r et non-radiative k_{nr} ont pu être calculées à partir de l'Equation (2), en suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100%.

$$k_r = \Phi_A / \tau_A \quad k_{nr} = (1 - \Phi_A) / \tau_A$$

Equation 2. Calcul des constantes de vitesse k_r et k_{nr} .

Composés	λ_F (nm)	Φ_F (%)	τ_F (ns)	k_r ^{a)} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} ^{a)} (10 ⁸ s ⁻¹)	ΔG_{ES} ^{b)} eV	$E^\bullet L^+/L$ (V) (ΔE_p mV) ^{c)}	$E^\bullet L^+/L^*$ eV ^{d)}
8a	487	7.4	2.6	0.29	3.6	2.92	+ 0.73 (70)	- 2.19
8b	461	31.1	6.3	0.49	1.1	3.00	+ 0.83 (60)	- 2.17
21	480	28.4	4.7	0.60	1.5	2.91	+ 0.79 (75)	- 2.12

a) constantes de vitesse de désexcitation radiative et non-radiative déterminées selon les équations $k_r = \Phi_F / \tau_F$ et $k_{nr} = (1 - \Phi_F) / \tau_F$, en suivant l'hypothèse que l'état excité est formé avec une efficacité de 100% ; b) énergie de passage à l'état excité estimée ($\pm 5\%$) en traçant la tangente à la bande d'émission du côté des hautes énergies ; c) potentiels d'oxydation (± 10 mV) des ligands déterminés par voltampérométrie cyclique dans CH₂Cl₂ dégazé, en présence de ~ 0.1 M de TBAPF₆, à 20 °C, avec pour référence interne le couple ferrocène / ferricinium ($E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.38$ V ($\Delta E_p = 70$ mV) vs ESC) ; d) potentiel d'oxydation de l'état excité des ligands vs ESC.

Tableau 4. Données photophysiques et électrochimiques des composés **8a**, **8b** et **21**.

Les constantes de vitesse de désexcitation radiative sont comprises entre 2 et 6 x 10⁷ s⁻¹, tandis que celles de désactivation non-radiative sont plus élevées, de l'ordre de 1 à 4 x 10⁸ s⁻¹. Le composé **7a** présente la plus forte constante de désexcitation non radiative, qui peut être mis en parallèle avec la plus faible durée de vie de son l'état excité. On peut supposer que l'état excité singulet interagit avec un état excité plus faible en énergie, non émissif.

3.3 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de ces molécules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire, en solution dans CH₂Cl₂ anhydre et dégazé, à une concentration de l'ordre de 1 x 10⁻³ M, en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium *n*Bu₄PF₆, à une concentration de 0.1 M, en tant que sel de fond. Le couple ferrocène / ferricinium (Fc/Fc⁺) est utilisé comme référence interne avec $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.38$ V ($\Delta E_p = 70$ mV) vs ESC (Electrode Saturée au Calomel), ce qui permet de standardiser les potentiels déterminés.

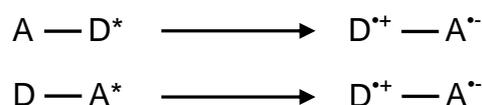
Les valeurs électrochimiques pour les composés **8a**, **8b** et **21** sont données dans le Tableau 4. La différence de potentiel entre la vague « aller » et la vague « retour » est indiquée entre parenthèses, à coté de chaque potentiels. Les composés **5a/b** comportant le fragment tolyle peuvent être considérés comme modèles du motif phényl-bipyridine et sont inactifs dans la

plage électrochimique étudiée (+ 1.8 V à - 2.2 V vs ESC). Contrairement à d'autres dérivés d'oligopyridine³⁰ la réduction du fragment phényl-bipyridine n'est pas décelable dans la plage électrochimique concernée. Les composés **7a**, **7b** et **21** (série dibutylaminophényle) présentent des potentiels d'oxydation réversibles autour de + 0.8 V, valeurs comparables à l'oxydation de la tributylamine à + 0.69 V vs ESC³¹. L'isomère *mé*ta est plus facilement oxydable que son homologue *para* de 100 mV, ce qui indique une meilleure stabilisation du radical cation généré par l'oxydation mono électronique.

3.4 Combinaison des données photophysiques et électrochimiques

La combinaison des données photophysiques et électrochimiques permet de déterminer le potentiel oxydant ou réducteur d'un composé à l'état excité.

Si l'on considère une molécule constituée de deux sous-unités D et A (donneur D noté D* dans son état excité et accepteur A noté A* dans son état excité), les transferts d'électrons au sein de la même molécule peuvent se dérouler selon les équations suivantes :



Les équations de Rehm-Weller³² (Equations 3) permettent de décrire la variation de l'enthalpie libre standard ΔG^0 en solution, pour ces deux réactions. Elle peut s'exprimer en utilisant les potentiels redox E^0 et l'énergie d'excitation ΔG_{ES} , c'est-à-dire la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état excité et de l'état fondamental. Il faut également prendre en compte l'effet de solvation, par l'introduction du terme enthalpique ΔH_{solv} et l'énergie coulombique de l'état à charges séparées (paire d'ions) formé à l'issue du transfert d'électron ($e^2 / 4\pi\epsilon r$, où e est la charge de l'électron, ϵ est la constante diélectrique du solvant et r la distance entre les deux ions).

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= E^0(D^{*+}/D^*) - E^0(A/A^*) = E^0(D^{*+}/D) - E^0(A/A^*) - \Delta G_{ES}(D) - \Delta H_{solv} - e^2/4\pi\epsilon r \\ \Delta G^0 &= E^0(D^{*+}/D) - E^0(A^*/A^*) = E^0(D^{*+}/D) - E^0(A/A^*) - \Delta G_{ES}(A) - \Delta H_{solv} - e^2/4\pi\epsilon r \end{aligned}$$

Equations 3. Equations de Rehm-Weller.³²

Afin de simplifier ces relations entre données électrochimiques et photophysiques, nous avons choisi de faire l'approximation qui consiste à négliger les termes coulombiques et de solvation. Ainsi, dans le cas de nos ligands (notés L), il est possible de calculer de façon approchée le potentiel d'oxydation de l'état excité noté L*, grâce à l'Equation (4) (ces ligands étant inactifs dans la région cathodique, le potentiel de réduction de l'état excité ne peut être déterminé). ΔG_{ES} est l'énergie de passage à l'état excité, estimée à $\pm 5\%$ en traçant la tangente à la bande d'émission du côté des hautes énergies et exprimée en eV suivant la relation λ (nm) $\times E$ (eV) = 1239.8. L'Equation (4) reflète la combinaison des données **électrochimiques** et **photophysiques**.

$$E^0 (L^+/L^*) = E^0 (D^+/D) - \Delta G_{ES}$$

Equation 4. Combinaison des données électrochimiques et photophysiques.

Les potentiels d'oxydation de l'état excité des composés **7a/b** et **21** rapportés dans le tableau 4, sont compris entre -2.91 et -3.00 eV, indiquant que ces ligands sont des réducteurs marqués à l'état excité.

4 Conclusion

La méthodologie de synthèse décrite dans ce chapitre nous a permis d'obtenir une variété de ligands de type 6-phényl-2,2'-bipyridine diversement fonctionnalisés et propices à la coordination d'un métal de transition tel que le platine(II). Basée sur une réaction de Diels-Alder à demande inverse en électrons, cette voie de synthèse fait intervenir de manière avantageuse des réactifs facilement accessibles tels que des dérivés d'alcynes vrais et une 1,2,4-triazine disubstituée, obtenue en seulement deux étapes à partir d'un produit commercial. Des ligands possédant des fragments chromophoriques, des chaînes solubilisantes ou encore des fonctions chimiquement modifiables ont pu être obtenus. La régiosélectivité de la cycloaddition [4+2] varie selon la nature du dérivé d'alcyne employé et peut être selon les cas, gouvernée par des facteurs stériques ou des interactions orbitales secondaires.

Les propriétés optiques des ces ligands ont été étudiées et ont permis de jauger l'influence de la substitution, par des fragments aromatiques, des positions 3 ou 4 du squelette 6-phényl-2,2'-bipyridine. Dans tous les cas, les composés substitués en position *para* présente une fluorescence nettement plus intense que leur régioisomère *méta*. De manière générale l'émission de fluorescence semble être issue de l'interaction de deux états excités singulet, impliquant des transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$ avec une forte contribution d'un état transfert de charge.

Le chapitre suivant décrira la synthèse, la fonctionnalisation et les propriétés photophysiques de complexes orthométallés de platine (II), obtenus à partir d'une sélection de ligands de type 6-phényl-2,2'-bipyridine, synthétisés dans ce chapitre.

1. Munakata, M.; Wu, L. P.; Kuroda-Sowa, T., *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, 46, 173; Piguet, C., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, 34, 361; Ziessel, R.; Matt, D.; Toupet, L., *Chem. Commun.* **1995**, 2033; Romero, F. M.; Ziessel, R.; Dupont-Gervais, A.; Van Dorsselaer, A., *Chem. Commun.* **1996**, 551; El-ghayoury, A.; Douce, L.; Skoulios, A.; Ziessel, R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2205.
2. Hill, C. L.; Zhang, X., *Nature* **1995**, 373, 324; Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradsky, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R., *Science* **1999**, 285, 391.
3. Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, Germany: 1995; Constable, E. C., *Metal and Ligand Reactivity*. VCH: Weinheim, Germany: 1996.
4. Bignozzi, C. A.; Schoonover, J. R.; Scandola, F., *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 44, 1; Ziessel, R. F., *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 673.
5. Kido, J.; Okamoto, Y., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2357.
6. Crites, D. K.; Cunningham, C. T.; McMillin, D. R., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 346; Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; Cuttell, D. G.; Summerton, G. C.; Gertenbach, J. A.; Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2193.
7. Manske, R., *Organic Reactions; The Skraup Synthesis of Quinolines*. 1953; Vol. 7, p 59; Skraup, Z. H., *Ber. Dtsch. Chem.* **1880**, 13, 2086.
8. Kröhnke, F., *Synthesis* **1976**, 1.
9. Cheng, C. C.; Yan, S. J., *Organic Reactions; The Friedlander synthesis of quinolines*. 1982; Vol. 28, p 37; Thummel, R. P., *Synlett* **1992**, 1.
10. Boger, D. L., *Chem. Rev.* **1986**, 86, 781.
11. Diels, O.; Alder, K., *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 98, 468.
12. Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* 1976; Fukui, K., *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 57.
13. Pabst, G. R.; Pfuller, O. C.; Sauer, J., *Tetrahedron* **1999**, 55, 5047.
14. Sauer, J.; Heldmann, D. K.; Pabst, G. R., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 313; Sauer, J.; Heldmann, D. K., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2549; Heldmann, D. K.; Sauer, J., *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5791; Cioslowski, J.; Sauer, J.; Hetzenegger, J.; Karcher, T.; Hierstetter, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1353.
15. Sauer, J.; Heldmann, D. K., *Tetrahedron* **1998**, 54, 4297.

16. Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Russell, M. L.; Liljenzin, J.-O.; Sklberg, M.; Spjuth, L.; Madic, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2973.
17. Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 177.
18. Umezawa, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H., *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 468.
19. Yu, X.-F.; Lu, S.; Ye, C.; Li, T.; Liu, T.; Liu, S.; Fan, Q.; Chen, E.-Q.; Huang, W., *Macromolecules* **2006**, 39, 1364.
20. Sakamki, K.; Oshita, J.; Kunai, A.; Nakao, H.; Adachi, H.; Okita, K., *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 604.
21. Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R., *Chem.--Eur. J.* **1999**, 5, 3366.
22. Inouye, M.; Hyodo, Y.; Nakazumi, H., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2704.
23. Constable, E. C.; Ward, M. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405.
24. Menicagli, R.; Samaritani, S.; Gori, S., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8419.
25. Ziessel, R.; Diring, S.; Retailleau, P., *Dalton Trans.* **2006**, 3285.
26. Gonsalves, A. M. D. R.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Gilchrist, T. L., *Tetrahedron* **1992**, 48, 6821.
27. Melhuish, W. H., *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 229; Meech, S. R.; Phillips, D., *J. Photochem.* **1983**, 23, 193.
28. Olmsted, J., *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.
29. Harriman, A.; Rostron, S. A.; Khatyr, A.; Ziessel, R., *Faraday Discuss.* **2006**, 131, 377; Khatyr, A.; Ziessel, R., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7814.
30. Goeb, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1518.
31. Mann, C. K., *Anal. Chem.* **1961**, 36, 2424.
32. Rehm, D.; Weller, A., *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.

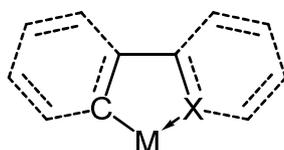
III

**Synthèse, caractérisation
et propriétés photophysiques
de complexes de platine(II)**

A. Complexes de platine orthométallés à base de 6-phényl-2,2'-bipyridine

1 Introduction

L'effet chélate, bien connu en chimie de coordination, permet d'obtenir une plus grande stabilité des complexes issus d'un ligand polydentate, comparée à celle des complexes comprenant un nombre équivalent de ligands monodentates, avec les mêmes atomes donneurs. Il est possible d'envisager un effet similaire avec des ligands multidentates ayant un (ou des) carbone(s) pour atomes donneurs. La complexation de ces ligands hybrides engendre la formation de systèmes cycliques de type X-M-C où X n'est pas un atome de carbone (dans le cadre de cette étude, X représente un cycle pyridinique).



Ces composés représentent l'interface entre chimie de coordination et chimie organométallique et sont décrits comme des complexes orthométallés, ou cyclométallés.

La cycloméallation de ligands par des métaux de transition est l'un des domaines les plus anciens de la chimie organométallique, connu depuis le début des années 60, et l'un des mieux développés.¹ Il a été rapidement admis qu'il s'agissait de la voie de synthèse la plus simple pour accéder aux complexes des métaux de transition possédant une liaison carbone-métal.

Bien qu'il existe des exceptions, dans le cas des complexes mononucléaires, le système cyclique C-M-X est favorisé s'il implique la formation d'un cycle à cinq membres. La méthode la plus commune pour la synthèse de ces complexes orthométallés consiste en l'activation thermique de la liaison C-H.

2 Synthèse des dérivés de chlorure de 6-phényl-2,2'-bipyridine platine(II)

La complexation de métaux de transitions (Pd, Pt, Hg, Rd, Ru) par le motif 6-phényl-2,2'-bipyridine est décrite dans la littérature et engendre des complexes métalliques pouvant adopter différents modes de coordination et géométries.² Dans le cas du platine (II), on obtient des complexes neutres adoptant une géométrie plan carré.

2.1 Aspect mécanistique

Formellement, la réaction d'orthométtallation consiste en une attaque électrophile sur le carbone, qui conduit à la formation de la liaison métal-carbone.

D'un point de vue mécanistique, la première étape consiste probablement en la formation d'un complexe pour lequel seuls les deux atomes d'azote du motif bipyridine sont coordonnés au platine(II). S'en suit la formation d'un complexe η^2 -arène (π -arène) qui subit une interconversion η^2 - η^1 (π - σ) pour former un système cyclohexadiénylium (Figure 1). Ce dernier élimine un proton pour former le complexe orthométtallé.³

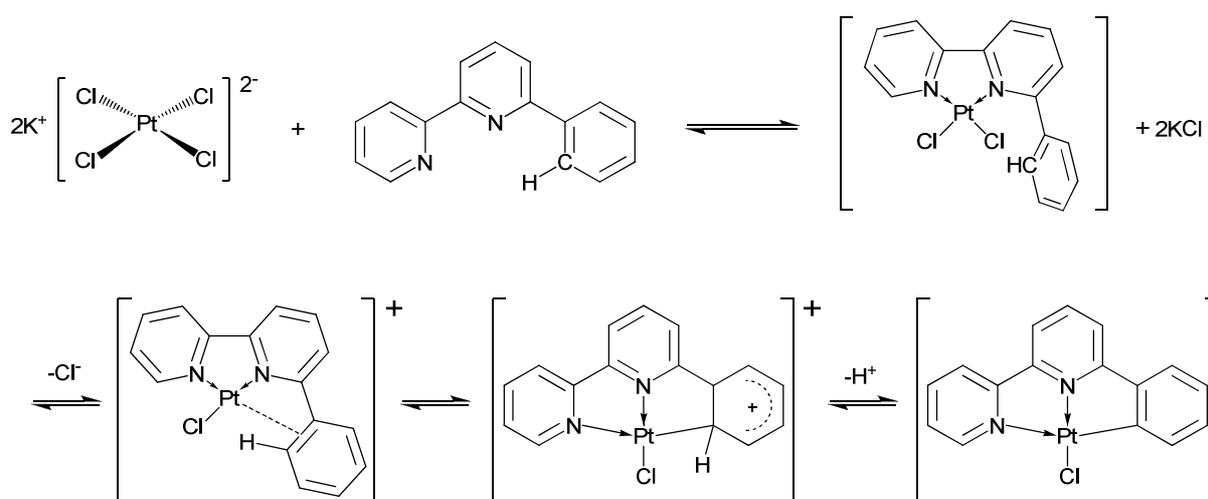


Figure 1. Mécanisme probable de la formation du complexe orthométtallé de 6-phényl-2,2'-bipyridine.

2.2 Complexation des ligands

Comme le montre la Figure 1, le ligand 3-(4-*N,N*-dibutylaminophényl)-6-phényl-2,2'-bipyridine **1**, peut être complexé en présence de tétrachloroplatinate de potassium dans un mélange acétonitrile / eau pour former le complexe **2**. Au fur et à mesure de la réaction de complexation, on note un virage vers le rouge du milieu réactionnel, caractéristique des complexes de platine(II).

Les deux charges positives portées par le cation métallique sont compensées par la charge négative du co-ligand chlore, mais également par celle portée par l'atome de carbone déprotoné du cycle benzénique. On obtient ainsi des complexes orthométallés neutres.

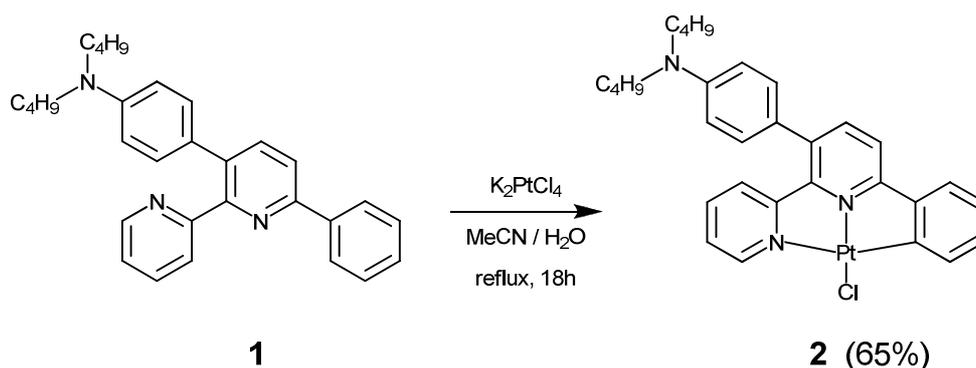


Figure 1. Complexation du ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine.

Les signaux RMN ^1H du ligand **1** ont pu être intégralement attribués par le biais d'expériences de corrélation 2D (COSY). La complexation du motif phényle-bipyridine **1** par un atome de platine engendre des variations importantes dans le spectre RMN ^1H du complexe **2**.

Le mode de coordination du centre métallique est confirmé par l'intégration des protons aromatiques du complexe **2**, qui compte un proton de moins par rapport au ligand **1**.

Un effet caractéristique de la coordination du platine(II), au niveau du spectre RMN ^1H , est l'apparition de satellites pour les signaux des protons adjacents aux sites de coordination. Ils sont issus d'un couplage fin avec l'isotope paramagnétique ^{195}Pt . Ces signaux satellites sont particulièrement bien définis pour le proton **d** en alpha du carbone orthométallé, mais

également présent sous le signal du proton **6'** adjacent à l'azote de la pyridine périphérique.

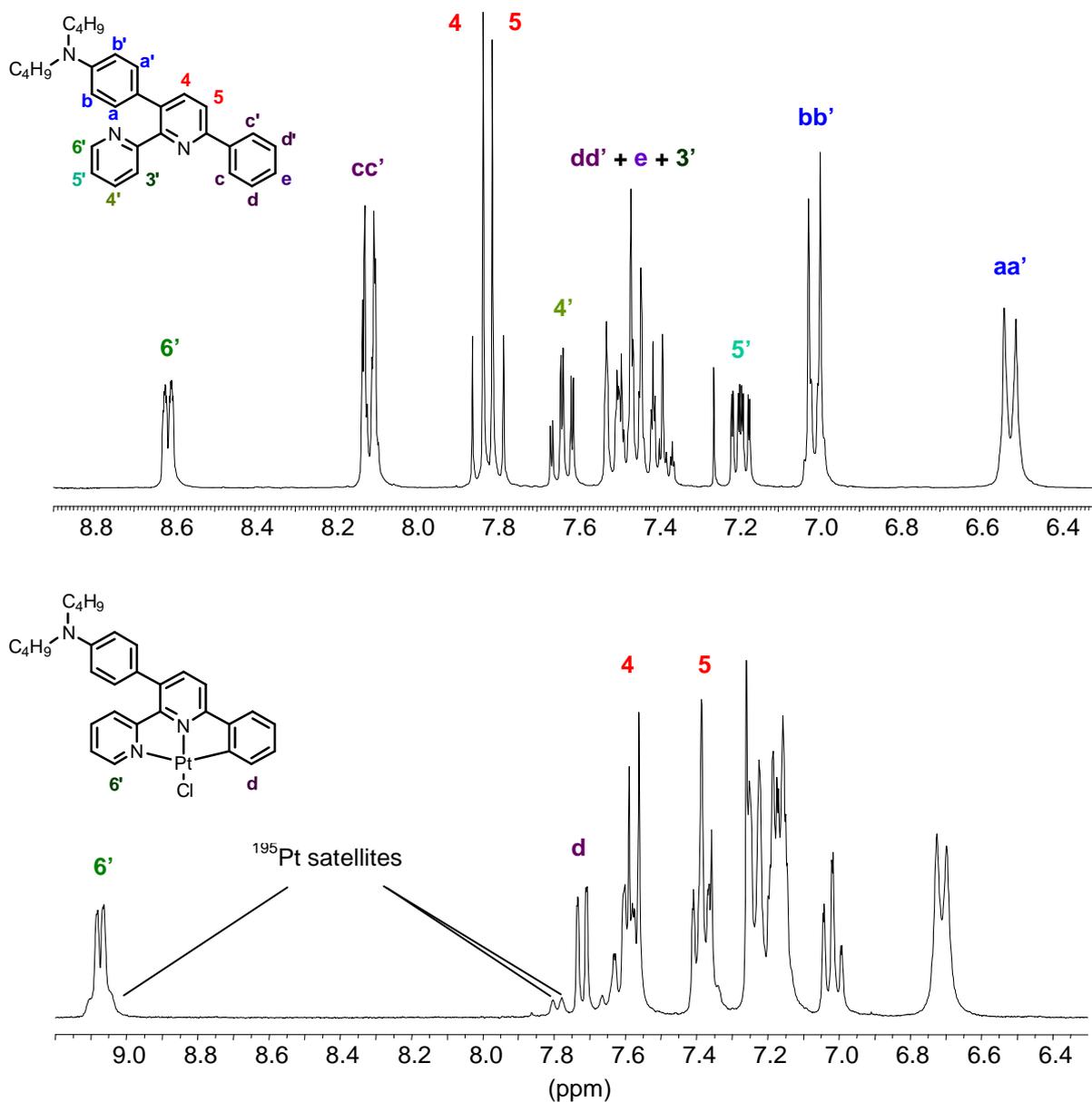


Figure 2. Région aromatique des spectres RMN ¹H du ligand **1** et de son complexe **2** (CDCl₃, 300 MHz).

La coordination du ligand par le platine engendre également un déplacement important du doublet attribué au proton **6'** vers les champs faibles (8.61 à 9.07 ppm), tandis que le système AB correspondant aux protons **4** et **5** se trouve déplacé vers les champs forts d'environ 0.3 ppm.

Des monocristaux du complexe **2**, obtenus par diffusion lente de vapeur de diéther dans une solution de dichlorométhane, ont permis de déterminer sa structure cristallographique par

diffraction de rayons X.

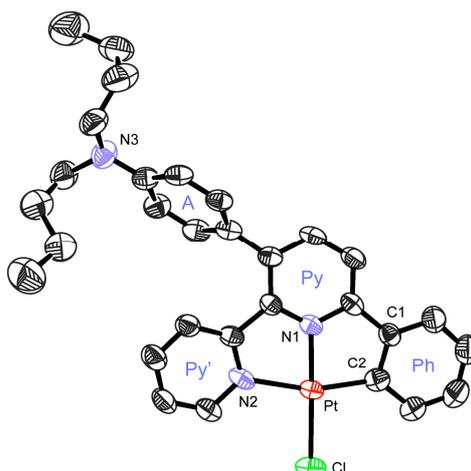


Figure 3. Représentation ORTEP du complexe **2**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Le ligand tridentate et l'atome de chlore se coordonnent autour de l'atome de platine(II) en adoptant une géométrie plan carré légèrement distordue. Le motif phényle-bipyridine est quasi-plan ; la pyridine centrale présente un angle dièdre de 12.55° avec la pyridine périphérique et de 4.73° avec le cycle benzénique. Une distorsion importante de 58.14° entre la pyridine centrale et le fragment dibutylaminophényle reflète la congestion stérique au niveau du substituant en position *mé*ta. Les distances autour du centre métallique sont en accord avec les valeurs décrites dans la littérature.^{4,5} On note que la distance de la liaison platine–azote en *trans* du groupe phényle [Pt-N(2) = 2.099 Å] est significativement plus importante que celle de la liaison platine–azote en *trans* du co-ligand chlore [Pt-N(1) = 1.966 Å], qui peut être impartie à la plus forte influence exercée par le carbanion du groupe phényle [Pt-C(2) = 1.969 Å].

	Angles ($^\circ$)		Distances (Å)	
Py – Py'	12.55	Pt – N(1)	1.966(4)	
Py - A	58.14	Pt – N(2)	2.099(5)	
Py - Ph	4.73	Pt – C(2)	1.969(6)	
N(1)-Pt-N(2)	78.92(17)	Pt – Cl	2.3122(17)	
N(2)-Pt-C(2)	162.0(2)			
N(1)-Pt-Cl	177.68(12)			

Tableaux 1. Récapitulatifs des distances et des angles dans le complexe **2**.

En utilisant les conditions de la figure 1, nous avons pu obtenir différents complexes de platine(II) à partir des ligands synthétisés dans le **Chapitre II**. Pour la synthèse des complexes **5** et **6**, il a été nécessaire de remplacer l'acétonitrile par du THF, également miscible à l'eau mais permettant en plus la solubilisation des chaînes paraffiniques portées par les ligands.

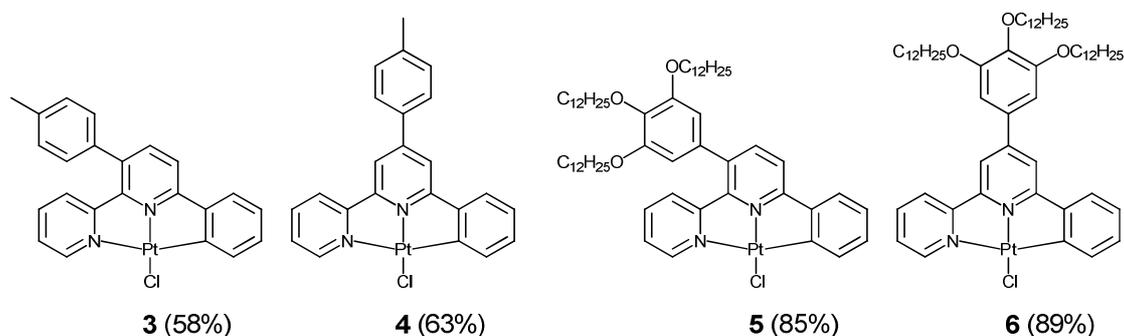


Figure 4. Complexes orthométallés. Conditions ; **3** et **4** : K_2PtCl_4 , CH_3CN , H_2O , $90\text{ }^\circ C$, 18h, **5** et **6** : K_2PtCl_4 , THF, H_2O , $65\text{ }^\circ C$, 18h.

Tout comme pour le complexe **2**, des monocristaux des composés **3** et **4** ont permis de déterminer leur structure radiocristallographique par diffraction de rayons X. Comme on peut s'y attendre, les distances et angles déterminés dans le complexe **3** sont très similaires aux valeurs trouvées pour le complexe **2**. Ainsi, on retrouve par exemple un angle dièdre important, 63.14° , entre le cycle pyridinique central et le fragment tolyle (58.14° avec le fragment dibutylaminophényle pour **2**). Comme observé précédemment pour les ligands libres (voir **Chapitre II**), lorsque le substituant tolyle se trouve en position *para*, l'angle dièdre de ce dernier avec la pyridine centrale est nettement plus modeste (23.14°). De plus, le fragment chélate adopte une géométrie plan carré moins distordue et présente des angles dièdres entre le cycle central et les cycles périphériques plus faibles (voire tableau 2).

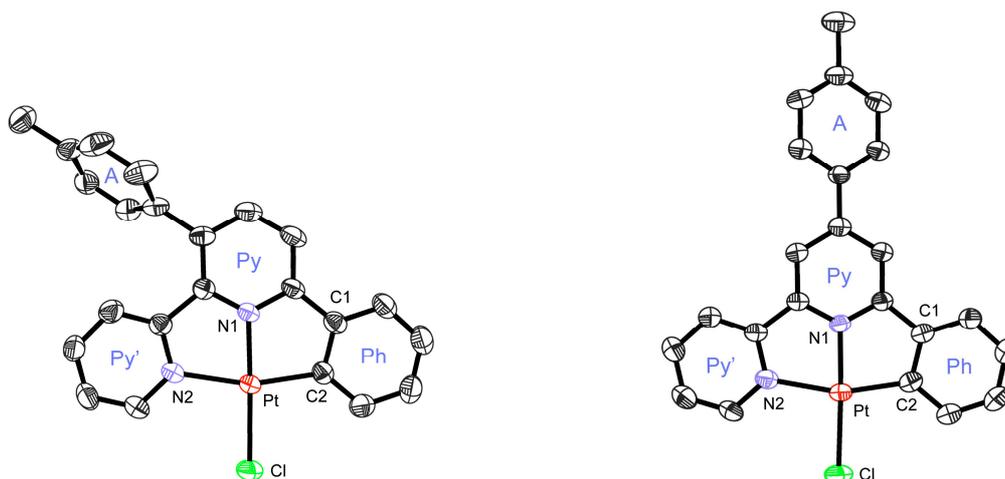


Figure 5. Représentation ORTEP des complexes **3** (gauche) et **4** (droite). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Les complexes **2**, **3** et **4** présentent des distances autour du centre métallique qui varient très peu d'un complexe à l'autre. La position du substituant ne semble donc pas influencer sur ces distances.

Angles	3	4	Distances	3	4
Py - Py'	10.32°	2.51°	Pt - N(1)	1.954(3) Å	1.953(3) Å
Py - A	63.14°	23.14°	Pt - N(2)	2.096(3) Å	2.109(3) Å
Py - Ph	3.01°	1.83°	Pt - C(2)	1.983(4) Å	1.988(4) Å
N(1)-Pt-N(2)	79.64(12)°	79.39(13)°	Pt - Cl	2.3087(12) Å	2.3053(11) Å
N(2)-Pt-C(2)	162.42(13)°	161.29(14)°			
N(1)-Pt-Cl	176.27(9)°	177.82(9)°			

Tableaux 2. Récapitulatifs des distances et des angles dans les complexes **3** et **4**.

Finalement, nous avons tenté de complexer des ligands pour lesquels un fragment aromatique est connecté en position *para* par l'intermédiaire d'une liaison triple. Cette étape a posé problème, dans la mesure où il a été impossible d'obtenir le complexe comportant le fragment tridodécyloxyphényle. Le mélange acétonitrile / eau n'est pas compatible avec la solubilisation du ligand. Lorsque l'acétonitrile est remplacé par du THF, le ligand réagit intégralement pour former un résidu brun foncé polaire, qui n'est pas le composé désiré. D'autres conditions ont été testées, sans succès.

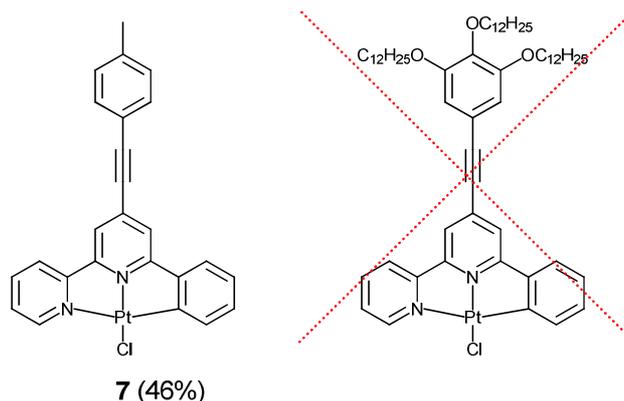


Figure 6. Conditions de synthèse: K_2PtCl_4 , CH_3CN , $CHCl_3$, H_2O , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 5 jours.

Le ligand précurseur du complexe **7** est également très insoluble dans l'acétonitrile. En remplaçant ce dernier par du THF on observe comme précédemment la disparition du ligand au profit d'un résidu polaire non désiré. Finalement le complexe **7** a pu être obtenu en utilisant un mélange acétonitrile / chloroforme / eau à reflux durant plusieurs jours.

3 Fonctionnalisation du centre métallique Pt^{II}

Les propriétés physicochimiques des complexes de platine(II) peuvent être modulées en fonctionnalisant le centre métallique⁵. Il est ainsi possible de connecter des fragments aromatiques au centre platine(II), par l'intermédiaire d'une liaison triple et d'une catalyse au cuivre(I).

3.1 Aspect mécanistique

La métathèse du co-ligand chlore en faveur du dérivé acétylénique se fait en présence d'une quantité catalytique d'iodure de cuivre(I), de base et en l'absence d'oxygène, afin d'éviter la réaction d'homocouplage oxydant de l'alcyne en butadiyne (Figure 7).

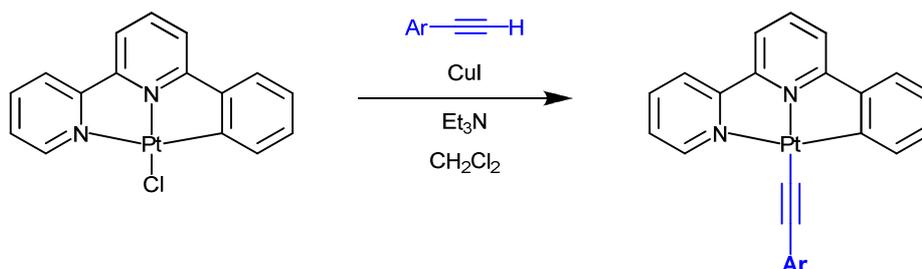


Figure 7. Couplage platine (II)-acétylénique catalysé au cuivre (I).

A ce jour, le mécanisme de cette réaction n'est pas clairement établi. Mais lors de la synthèse, le cuivre(I) et le dérivé acétylénique forment, en présence de base, un organo-cuivreux. La nature exacte de cet intermédiaire réactionnel $[(Et_3N)_nCu\equiv R]$ n'est pas déterminée, mais il semble que la liaison triple soit activée par la présence du Cu^I et peut ainsi former une liaison σ -acétylénique avec le complexe de platine(II) par métathèse du co-ligand chlore.^{6,7}

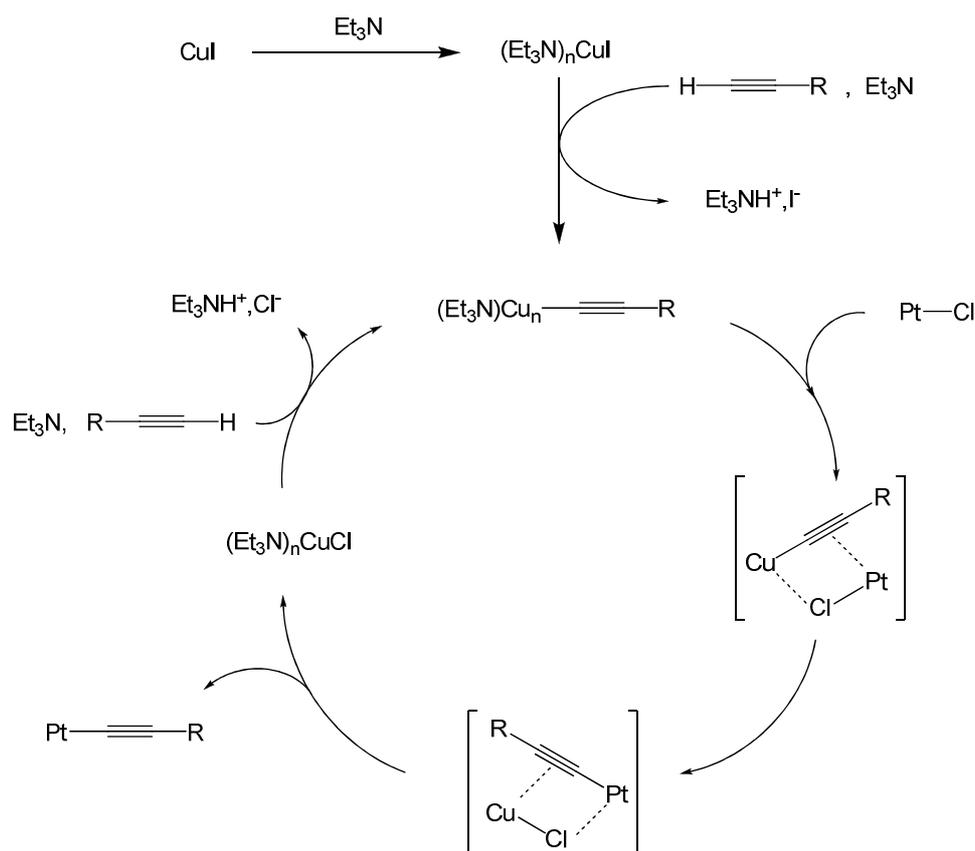


Figure 8. Cycle catalytique présumé de la réaction de couplage platine-acétylénique : $Cu = (Et_3N)_nCu$, $Pt = [(C^{\wedge}N^{\wedge}N)PtCl]$ ou $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt(-\equiv R)]$.

3.2 Synthèse et caractérisation des complexes

Dans un premier temps, différents fragments aromatiques, possédant des propriétés électroniques à caractère donneur ou accepteur, ont pu être connectés au complexe **5** par le biais de ce couplage catalysé au cuivre(I) (Figure 9).

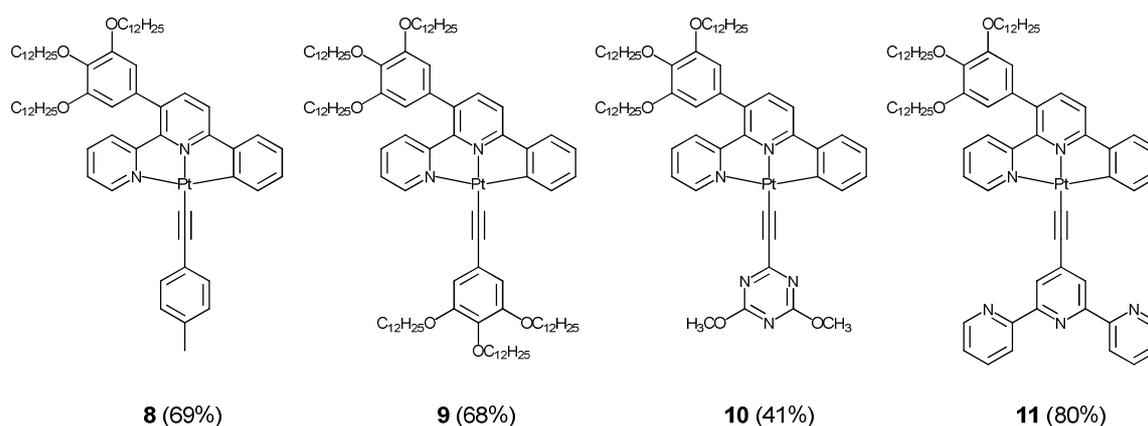


Figure 9. Conditions de synthèse : précurseur [Pt(3-gal-phbpy)Cl] **5**, dérivé d'alcyne aromatique, CuI, Et₃N, CH₂Cl₂, t.a., 18h à 3 jours.

Les spectres RMN ¹H des complexes **5** et **8** sont représentés dans la Figure 10. Comme observé précédemment, les deux signaux les plus déblindés sont attribués aux protons **6'** et **d** adjacents aux sites de coordination périphériques. La substitution du co-ligand chlore en faveur de la liaison triple à pour effet de déplacer encore un peu plus ces deux signaux vers les champs faibles (9.00 à 9.30 ppm pour **6'** et 7.68 à 8.02 ppm pour **d**). La présence du fragment toluène est confirmée par l'apparition d'un signal de type AB à 7.60 ppm ($J_{AB} = 8.3$ Hz, $\nu_0\delta = 34.9$ Hz).

Les spectres RMN ¹³C des complexes **8** à **11** présentent tous, deux signaux compris entre 103 et 107 ppm, caractéristiques des carbones hybridés sp de la liaison triple. La vibration de cette dernière est clairement décelable en spectroscopie infrarouge par un signal d'intensité faible à moyenne, compris entre 2200 et 2050 cm⁻¹.

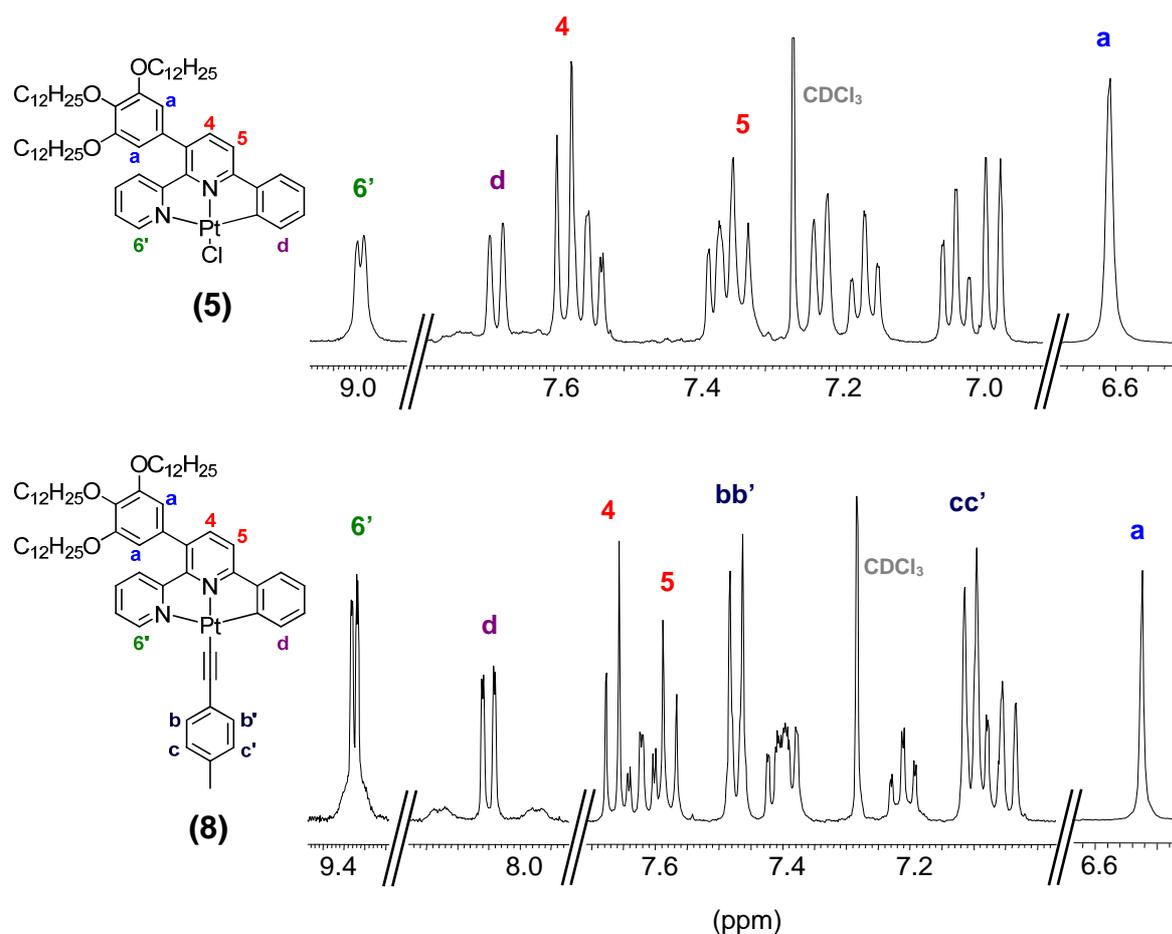


Figure 10. Région aromatique des spectres RMN ^1H des complexes **5** et **8** (CDCl_3 , 300 MHz).

Nous avons ensuite choisi d'élargir cette série de complexes, afin d'obtenir une famille cohérente de composés, pour laquelle il serait possible d'étudier l'influence de la position et la nature d'un substituant aromatique sur les propriétés physicochimiques d'un complexe orthométallé de platine(II). Pour ce faire, les complexes **12** à **15** ont été obtenus, à partir de leur précurseur de chlorure de platine(II) respectifs, dans les mêmes conditions que décrites précédemment.

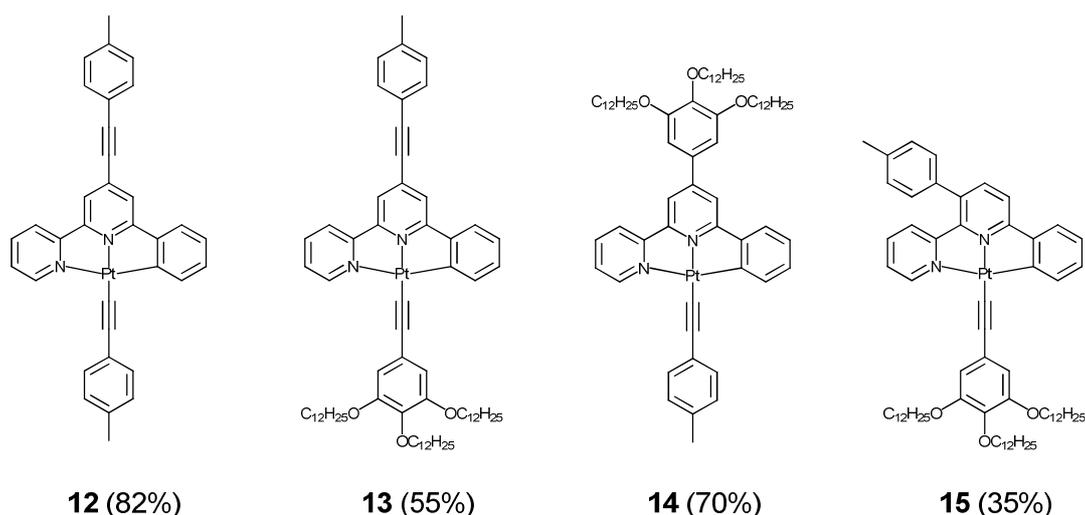


Figure 11. Conditions de synthèse : précurseur Pt-Cl, dérivé d'alcyne aromatique, CuI, Et₃N, CH₂Cl₂, t.a., 18h à 3 jours.

Il manque cependant à cette série un complexe pour lequel un fragment éthynyltridodécyloxyphényle est connecté à l'unité chélatante par la position *para*. Le précurseur chloré de ce dernier n'a pu être obtenu par complexation directe du ligand correspondant.

Pour contourner ce problème, nous avons obtenu le complexe **16**, issue du ligand 4-iodo-6-phényl-2,2'-bipyridine.

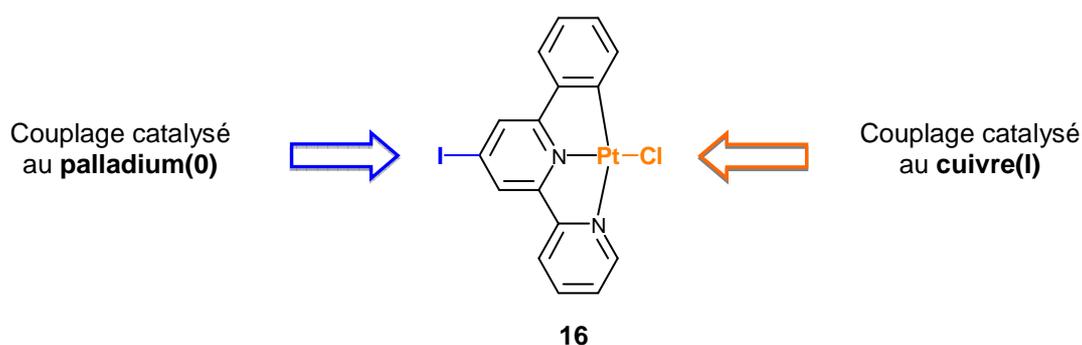


Figure 12. Conditions de synthèse : 4-iodo-6-phényl-2,2'-bipyridine, K₂PtCl₄, CH₃CN, H₂O, 90 °C, 18h, 70%.

Le complexe **16** est intéressant d'un point de vue synthétique dans la mesure où il possède deux sites fonctionnels susceptibles de réagir de manière sélective. Ainsi, il est envisageable de fonctionnaliser exclusivement la partie ligand en substituant l'atome d'iode par le biais d'un couplage de Sonogashira, en présence de [Pd⁰(PPh₃)₄] qui ne nécessite pas l'utilisation

de cuivre(I). Inversement, la partie 4-iodo-6-phényl-2,2'-bipyridine est censée rester inchangée en présence de cuivre(I), catalysant la substitution du chlore par une liaison triple au niveau du centre métallique.

La réaction du complexe **16** en présence de cuivre(I) et d'un dérivé d'alcyne aromatique conduit aux composés **17** et **18** avec de bons rendements, sans interférer avec le groupement iodo.

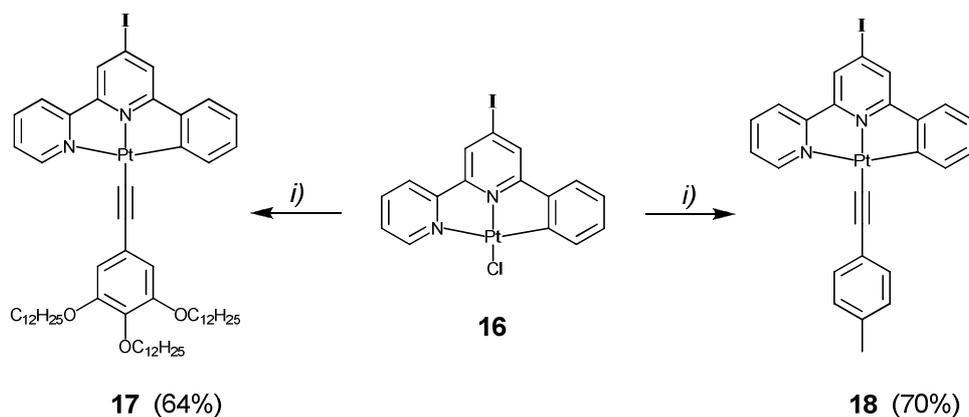


Figure 13. Conditions de synthèse pour les complexes **17** et **18**; *i)* 1-éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène ou *p*-tolylacétylène, CuI, Et₃N, DMF, CH₂Cl₂, t.a., 3 jours.

La situation diffère lorsque le complexe **16** réagit avec le *p*-tolylacétylène en présence de [Pd(PPh₃)₄]. Dans ce cas, le complexe attendu, fonctionnalisé en position *para* et portant le chlore en co-ligand, n'est pas formé. En revanche, le composé isolé avec un faible rendement est le complexe disubstitué **12**, possédant deux fragments toluène de part et d'autre du cœur ligand-platine (Figure 14). Ainsi, malgré l'absence de cuivre(I), le palladium(0) semble également catalyser la substitution du chlore par la liaison triple.

Par analogie, lorsque l'on fait réagir l'éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène à la place du *p*-tolylacétylène, on isole le complexe disubstitué **19**. A cause de la faible quantité de produit isolé, la caractérisation s'est limitée au spectre RMN ¹H, dont l'intégration indique sans ambiguïté la présence de deux fragments gallates (tridodécyloxybenzène) par rapport au motif phényl-bipyridine coordonné.

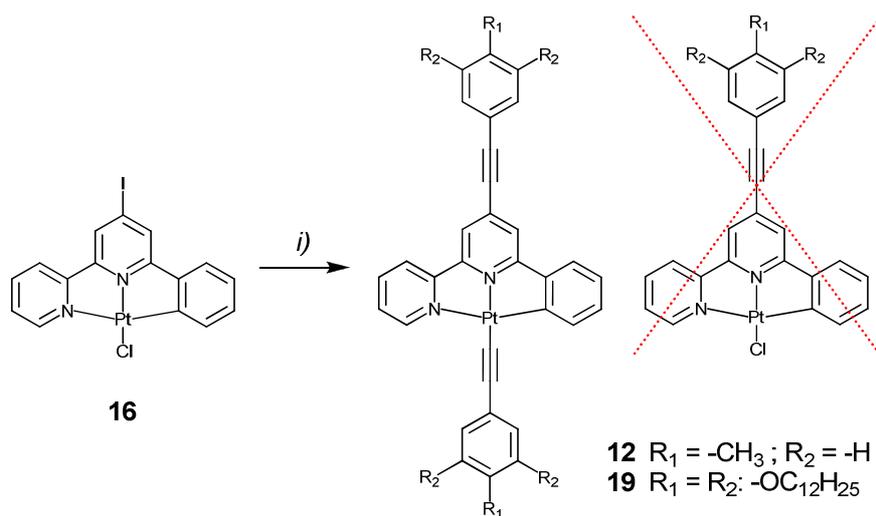


Figure 14. Fonctionnalisation de **16** en présence de palladium ; *i*) 1-éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène ou *p*-tolylacétylène, Et_3N , DMF, CH_2Cl_2 , t.a., 3 jours. **12** : 30% et **19** : 15%.

Finalement, le composé **18** nous a permis d'obtenir le complexe ciblé **20** et substitué par un fragment éthynylgallate en position *para* du ligand, par le biais d'un couplage de Sonogashira, en présence de palladium(0) (Figure 15).

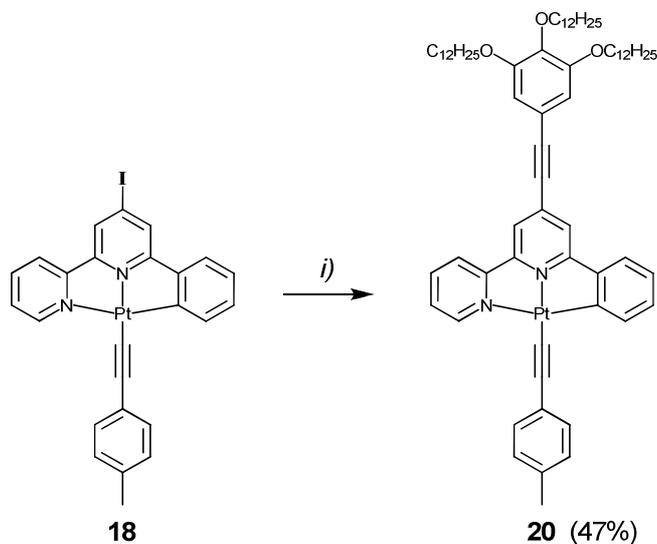


Figure 15. Couplage de Sonogashira impliquant le complexe **18** ; *i*) 1-éthynyl-3,4,5-tridodécyloxybenzène, $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 mol%), pipéridine, t.a., 18h.

Des monocristaux des complexes **16** et **18**, obtenus par diffusion lente de vapeur de diéther dans une solution de dichlorométhane, ont permis de déterminer sa structure radiocristallographique par diffraction de rayons X. Les valeurs des angles et distances pour ces complexes sont résumées dans le Tableau 3. Les deux composés présentent des fragments

chélates peu distordus, avec des angles dièdres faibles entre les cycles de part et d'autre de la pyridine centrale. On constate au niveau des distances, que la liaison platine-carbone orthométallé est sensiblement plus longue pour le complexe **16** (2.088 Å) que pour les autres complexes orthométallés rencontrés jusqu'à présent. Dans tous les cas, la distance Pt–N(1) (azote de la pyridine centrale) est la plus courte. Pour le complexe **18**, on constate une distorsion notable dans la liaison triple du fragment toluène, avec un angle Pt–C(3)–C(4) de 167.9°. Le cycle du fragment toluène présente un angle de 76.3° avec le plan formé par le ligand coordonné et se trouve ainsi *quasi*-parallèle au plan *bc* de la maille élémentaire. L'axe N(1)–Pt–C(3) est quant à lui parallèle au plan (1,0,-1), avec une séparation intermoléculaire des plans formés par les cycles aromatiques d'environ 3.4 Å, indiquant des interactions π .

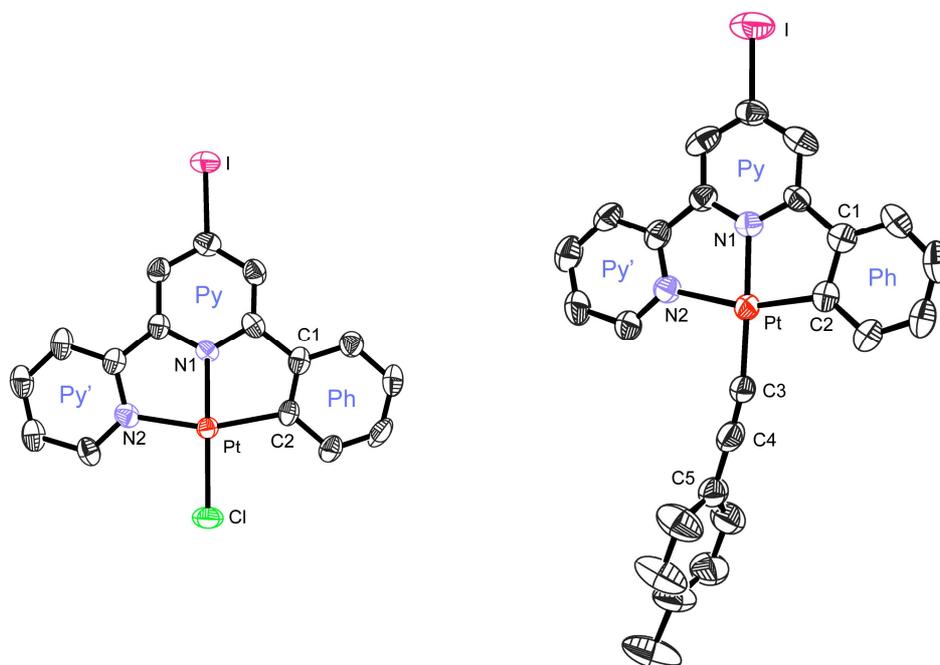


Figure 16. Représentation ORTEP des complexes **16** (gauche) et **18** (droite). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Les deux conformères **A** et **A'** sont orientés tête-bêche et s'empilent avec un décalage qui implique des interactions π entre une moitié de chaque ligand tridentate. Ainsi, l'approche intermoléculaire la plus courte, de 3.54 Å, s'effectue entre les centroïdes *Cg4* (N2, C12-C16) et *Cg2'* (Pt', N1', C11', C12', N2'). La principale distinction entre les formes **A** et **A'** est constituée par la différence de distorsion des fragments toluène par rapport aux plans des centres métalliques. Cette différence est plus importante pour les fragments toluène connectés au platine (89.1° pour **A** vs. 32.1° pour **A'**) que pour ceux connectés en *para* du ligand (53.3° vs. 33.9°). La conformation des deux molécules reflète des interactions C–H... π intermoléculaires (de géométrie de type I et III)⁸ qui coïncident le cycle *Cg7* (C28-33) entre les carbones, C20' du cycle *Cg6'* (C19'-22') et C15 du centroïde *Cg4* en position (1 + x, y, z). La distance et de l'angle sont de 2.888 Å et 172.8° pour C'20–H'20...*Cg4* et de 2.982 Å et 136.5° pour C'15–H'15...*Cg7*.

Angles	A	A'	Distances	A	A'
Py – Py'	0.76°	4.60°	Pt – N(1)	1.976(13) Å	1.963(2) Å
Py - Ph	2.55°	3.00°	Pt – N(2)	2.131(13) Å	2.105(2) Å
N(1)-Pt-N(2)	79.3(6)°	79.3°	Pt – C(1)	1.988(17) Å	1.970(2) Å
N(2)-Pt-C(1)	160.1(6)°	158.8°	Pt – C(26)	2.039(11) Å	1.997(12) Å
N(1)-Pt-C(26)	174.8(6)°	177.4(6)°	C(26) – C(27)	1.151(8) Å	1.183(9) Å
Pt-C(26)-C(27)	166.0(15)°	169(2)°	C(17) – C(18)	1.24(2) Å	1.18(3) Å

Tableaux 4. Récapitulatifs des distances et des angles dans les conformères **A** et **A'** du complexe **12**.

Les conformères s'étendent dans le cristal le long de la direction [101], en s'empilant tête-bêche sur l'axe *b*, par la propagation d'interactions intermoléculaires π et C–H... π dans des directions normales à l'axe *b*. Les conformères adjacents de type **A** s'orientent tête-bêche avec une rotation de 180° autour de l'axe Pt-Pt parallèle à *b*, avec une distance intermétallique de 3.34 Å. Les conformères adjacents de type **A'** (également en orientation tête-bêche) présentent quant à eux un décalage des centres métalliques (équivalent à la moitié du ligand tridentate) par rapport à *b*, ce qui conduit à des interactions π , entre les centroïdes *Cg1'* (Pt', N1', C1', C6'-7') et *Cg5'* (C1'-6') avec une distance de 3.51 Å (Figure 18).

En conclusion, toutes les plateformes métalliques (platine-ligand coordonné) se trouvent dans le plan (151), avec une distance inter-planaire moyenne d'environ 3.3 Å. On constate une alternance de centres métalliques et de fragments toluène dans la direction normale à l'axe b .

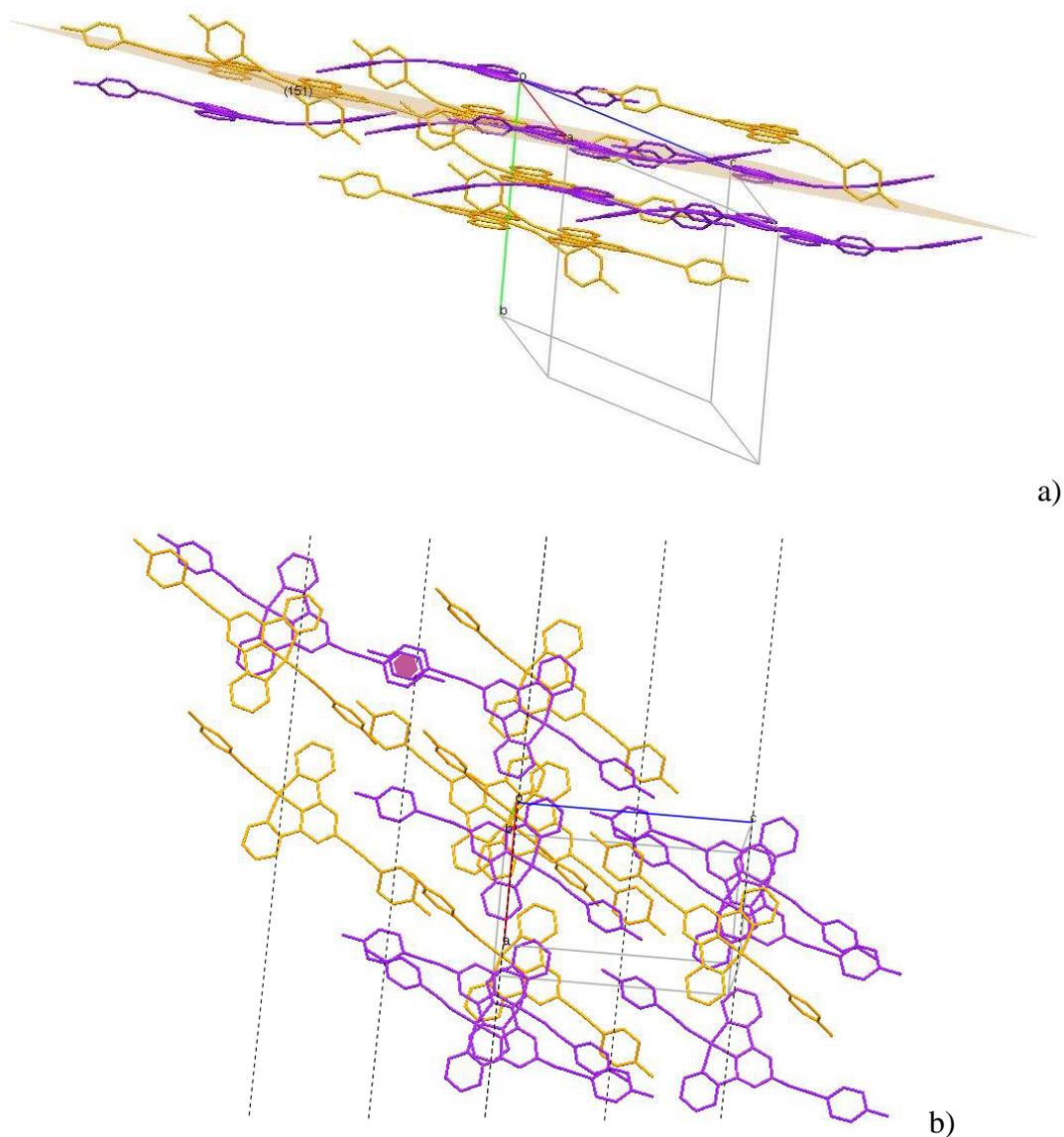


Figure 18. Vues du packing cristallin du complexe **12**, le long des axes a (a) et b (b). En jaune, le conformère **A** et en violet, le conformère **A'**. Les pointillés mettent en valeur l'alternance des centres métalliques avec les fragments toluène.

4 Propriétés physicochimiques des complexes orthométallés

Nous avons pu obtenir et caractériser une série de complexes orthométallés de platine, diversement fonctionnalisés, au niveau de la position du substituant et de sa nature. Afin de simplifier l'interprétation et la comparaison de leurs propriétés physicochimiques, nous nous proposons d'utiliser le système de nomenclature décrit dans la Figure 19.

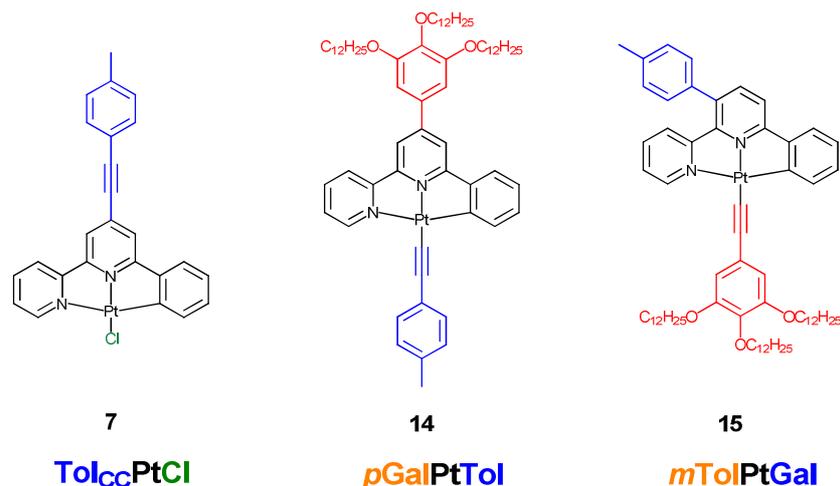


Figure 19. Nomenclature des complexes, Tol : toluène, Gal : 3,4,5-tridodécyloxybenzène, CC : liaison triple, *p* : para, *m* : méta.

4.1 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques d'une série de complexes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire, en solution dans CH_2Cl_2 anhydre et dégazé, à une concentration de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ M, en présence de tetrabutylammonium-hexafluorophosphate $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ (0.1 M), en tant qu'électrolyte support. Tous les complexes présentent un signal réversible dans la région cathodique et une ou deux vagues irréversibles dans la région anodique. Les valeurs de ces potentiels sont reportées dans le Tableau 5.

Les trois complexes de la série **Tol_{cc}PtX** (**X = Cl, Tol** ou **Gal**) présentent tous une vague de réduction réversible à -1.29 V, indépendante de la nature du co-ligand **X** et qui est attribuée à la réduction du fragment phényl-bipyridine ($\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$) complexé sur le platine. Des résultats analogues sont décrits pour des complexes de terpyridine^{9,10}, qui présentent cependant deux processus réversibles de réduction.¹¹ Lorsqu'un substituant gallate, électroniquement riche,

est directement connecté à la périphérie du ligand (en position *mé*ta ou *para*), le potentiel de réduction est plus cathodique d'environ 70 mV (-1.36 *vs.* -1.29 V (*vs.* ESC)). Dans ce cas aussi, les potentiels sont insensibles à la variation du co-ligand (série *m* ou *pGalPtX*). En revanche, lorsqu'une liaison triple s'insère entre le fragment gallate et le ligand (*Gal_{CC}PtX*), le potentiel de réduction retrouve une valeur moins cathodique, similaire aux complexes *Tol_{CC}PtX*.

	$E^0_{\text{oxy}}, \text{V}$	$E^0_{\text{réd}}, \text{V} (\Delta E_p, \text{mV})$
<i>Tol_{CC}PtCl</i>	- ^{a)}	-1.29 (60)
<i>mGalPtCl</i>	- ^{a)}	-1.36 (70)
<i>pGalPtCl</i>	- ^{a)}	-1.36 (70)
<i>Tol_{CC}PtTol</i>	+1.02 (irr.)	-1.29 (70)
<i>mGalPtTol</i>	+1.05 (irr.)	-1.37 (70)
<i>pGalPtTol</i>	+1.09 (irr.), + 1.45 (irr.)	-1.37 (70)
<i>Gal_{CC}PtTol</i>	+1.02 (irr.), + 1.30 (irr.)	-1.28 (70)
<i>Tol_{CC}PtGal</i>	+0.88 (irr.), + 1.49 (irr.)	-1.29 (70)
<i>mTolPtGal</i>	+0.90 (irr.), + 1.49 (irr.)	-1.40 (70)

Les potentiels sont standardisés par rapport au couple ferrocène / ferricinium (Fc/Fc⁺), qui est utilisé comme référence interne avec $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.38 \text{ V} (\Delta E_p = 70 \text{ mV})$ *vs* ESC (Electrode Saturée au Calomel). L'erreur dans les potentiels de demi-vague est estimée à $\pm 15 \text{ mV}$. Pour les processus non réversibles (irr.), les valeurs indiquées correspondent au potentiel du pic (E_p).^{a)} processus non définis.

Tableau 5. Données électrochimiques pour les complexes othométallés.

A l'exception des systèmes comportant un co-ligand chlore, pour lesquels la nature des signaux anodiques ne sont pas clairement définis, tous les complexes présentent au moins une vague d'oxydation irréversible. La première vague d'oxydation correspond généralement à l'abstraction d'un électron de la HOMO et implique l'oxydation du centre métallique Pt^{II} en Pt^{III}.^{12,13} Pour la série *XPtTol* (*X* = *Tol_{CC}*, *mGal*, *pGal*), on constate que le substituant *X* en périphérie du ligand n'a que peu d'influence sur le potentiel d'oxydation qui reste globalement constant avec une valeur de $1.05 \pm 0.4 \text{ V vs. ESC}$. En revanche, ce potentiel diminue d'environ 15 mV lorsque l'éthynyltoluène est remplacé par un co-ligand gallate

(**XPtGal**), ce qui souligne l'influence du co-ligand dans le niveau énergétique de la HOMO.

La plupart des complexes comportant un fragment gallate présentent une deuxième vague d'oxydation irréversible, qui est attribuée à l'oxydation du fragment gallate, comme les démontre clairement les cyclovoltampéromogrammes de la Figure 20.

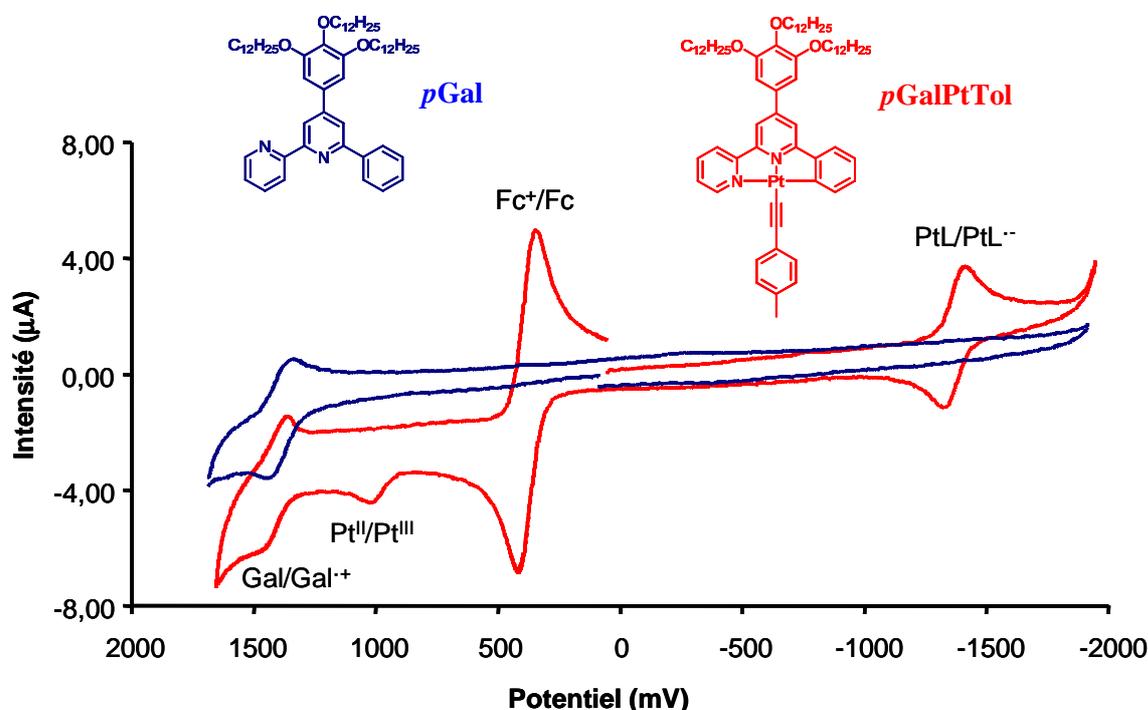


Figure 20. Courbes voltampérométriques du complexe **pGalPtTol** (rouge) et de son ligand non complexé (bleu).

4.2 Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les spectres d'absorption des complexes ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante. Dans la région ultraviolette (<400 nm) on retrouve une série de bandes relativement intenses, caractéristiques des complexes polypyridiniques et attribuées à des transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$.^{14,15} De plus, la théorie suggère que l'excitation d'un système carbométallé comprenne un certain degré de transfert de charge intraligand (ILCT), prenant place au sein du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$, entre le phényle orthométallé (donneur) et l'unité bipyridine (accepteur).

A plus basse énergie, des bandes de plus faible intensité ($\epsilon \lesssim 10000 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) comprises entre 400 et 490 nm sont issues d'un état de transfert de charge CT, impliquant le centre

métallique platine et le ligand coordonné. On retrouve des bandes similaires avec une structure large et peu résolue dans les complexes analogues de terpyridine $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$.^{15, 16} Comme le montre la Figure 21, ces bandes de transfert de charge MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert) varient en fonction de la nature et la position du substituant périphérique au ligand.

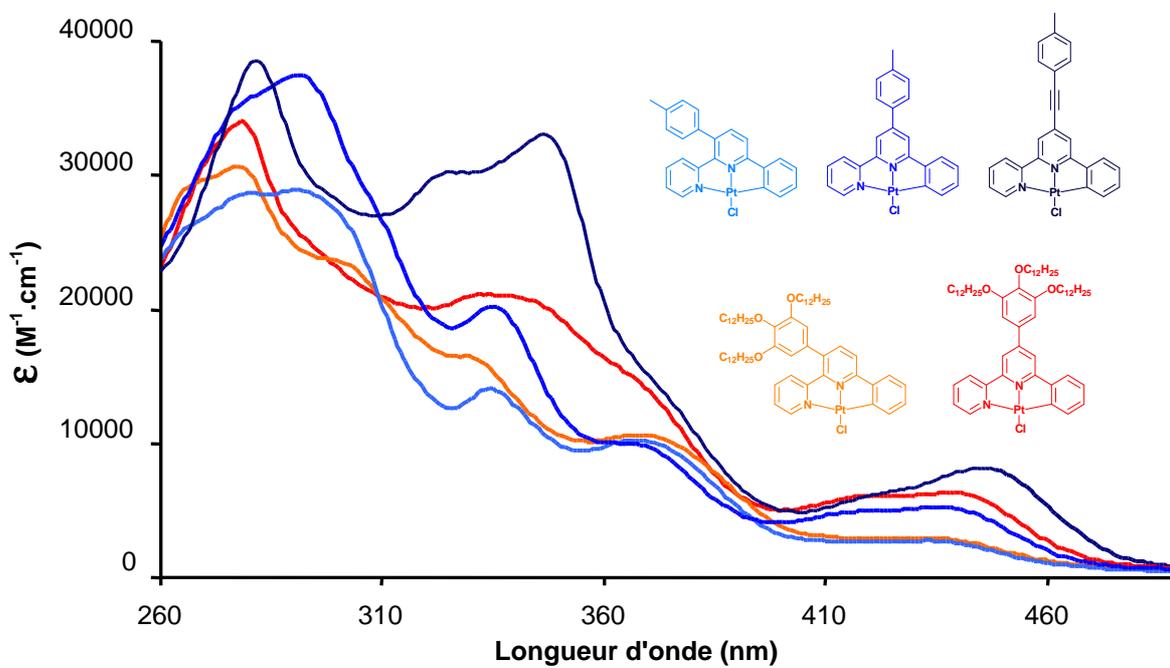


Figure 21. Spectres d'absorption des complexes XPtCl ; $\text{X} = m\text{Tol}, p\text{Tol}, \text{Tol}_{\text{CC}}, m\text{Gal}$ ou $p\text{Gal}$.

Lorsqu'on passe d'un substituant en position *mé*ta à une position *para* (ex : $m\text{GalPtCl}$ vs. $p\text{GalPtCl}$), on observe un léger déplacement bathochrome (vers les plus basses énergies) de cette bande de transfert de charge (433 vs. 437 nm), de plus l'intensité d'absorption se trouve fortement exaltée et on double quasiment la valeur du coefficient d'extinction molaire. Ces deux effets sont plus prononcés lorsqu'une liaison triple est insérée entre le fragment aromatique et le ligand ($\text{Tol}_{\text{CCPtCl}}$). En règle générale, la conjugaison du système π d'un substituant avec le ligand oligopyridinique tend à stabiliser la LUMO, localisée au niveau de ce dernier et abaisse ainsi le niveau d'énergie de la transition CT (transfert de charge).^{17,18} Les effets bathochromes et hyperchromes, observés dans la série de complexes de la Figure 21, interviennent lorsque l'on favorise la conjugaison du système (*para* vs. *mé*ta). L'insertion de la liaison triple limite les interactions stériques en éloignant le fragment aromatique du ligand, ce qui permet d'aplanir le système et favorise la délocalisation des électrons π .

La Figure 22 présente les bandes d'absorption de basse énergie d'une série de complexes pour

lesquels on a fait varier le co-ligand, au niveau du centre métallique. On constate dans tous les cas une exaltation de la bande de transfert de charge lorsque le chlore est substitué par un dérivé d'alcyne aromatique.

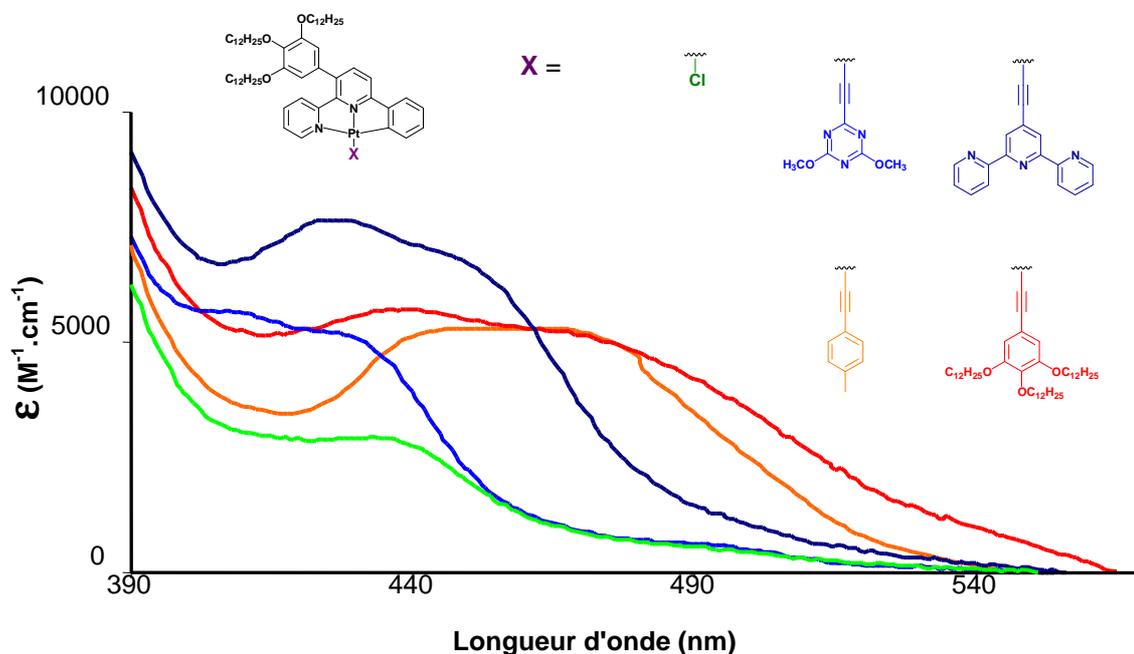


Figure 22. Spectres d'absorption des complexes $mGalPtX$; $X = Cl, Tol, Gal, Triazine$ ou $Terpy$.

Mais l'effet le plus marquant concerne l'élargissement important de la bande d'absorption dans le cas de dérivés d'alcyne riches en électrons (**Tol, Gal**). Cette bande large est en fait constituée d'une superposition de deux transitions. La première, de même nature que celle du précurseur chloré, est issue d'un transfert de charge du métal vers le ligand chélateur (MLCT) et semble peu influencée par la modulation au niveau du co-ligand. La seconde bande, localisée dans la partie de plus basse énergie peu être attribuée à un transfert de charge du ligand acétylénique vers le ligand phényle-bipyridine, notée LLCT (Ligand to Ligand Charge Transfert), ou due à une contribution mixte MLCT/LLCT.^{19,20,21} La liaison σ -alcyne permet en effet aux orbitales π -acétylénique du co-ligand d'être intégralement conjuguées aux orbitales d_{xy} du métal (HOMO) et autorise ainsi un transfert de charge interligand (LLCT). Dans le cas de co-ligands électro-déficients (**1,3,5-triazine** ou **terpyridine**), la contribution du transfert de charge interligand dans l'absorption de basse énergie est moindre car le ligand acétylénique injecte moins de densité électronique dans la HOMO. Ceci se traduit par des bandes de transfert de charge à caractère dominant MLCT et absorbant à plus hautes énergies. Le Tableau 6 récapitule l'absorption de plus basse énergie de ces complexes.

Complexes	Absorption ^{a)}		Emission ^{a)}
	λ_{\max} (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)
<i>m</i> (4-Bu ₂ NPh)PtCl (2)	484	2000	642
<i>m</i> TolPtCl (3)	433	2700	575
<i>p</i> TolPtCl (4)	436	5200	567
<i>m</i> GalPtCl (5)	433	2900	583
<i>p</i> GalPtCl (6)	437	6300	569
Tol _{cc} PtCl (7)	446	8200	584
IPtCl (16)	439	3500	^{b)}
Tol _{cc} PtTol (12)	476	9700	639
<i>m</i> GalPtTol (8)	450	5300	609
<i>m</i> GalPtGal (9)	440	1500	^{b)}
<i>m</i> GalPtTriazine (10)	428	5100	579
<i>m</i> GalPtTerpy (11)	426	5700	583
<i>p</i> GalPtTol (14)	446	8600	617
Gal _{cc} PtTol (20)	479	10900	639
Tol _{cc} PtGal (13)	479	9000	^{b)}
<i>m</i> TolPtGal (15)	466	4300	^{b)}
IPtGal (17)	442	4000	^{b)}
IPtTol (18)	452	6300	^{b)}

^{a)} Solution de CH₂Cl₂ à température ambiante ^{b)} aucun signal décelable. Par soucis de clareté, Pt symbolise le fragment phényl-bipyridine complexé, le préfixe correspond au substituant sur le ligand phényl-bipyridine et le suffixe réfère au co-ligand du centre métallique.

Tableau 6. Récapitulatif des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission des complexes **2** à **20**, dans le dichlorométhane à température ambiante.

4.3 Propriétés d'émission

Les spectres d'émission des complexes ont été enregistrés dans le dichlorométhane dégazé. A température ambiante, les bandes d'émissions sont larges et non résolues, issues de la désactivation radiative d'un état triplet de transfert de charge. Comme observé précédemment en absorption, les propriétés de phosphorescence des complexes sont fortement influencées par l'environnement du centre métallique (Figure 23). Les propriétés photophysiques des complexes sont résumées dans le Tableau 6.

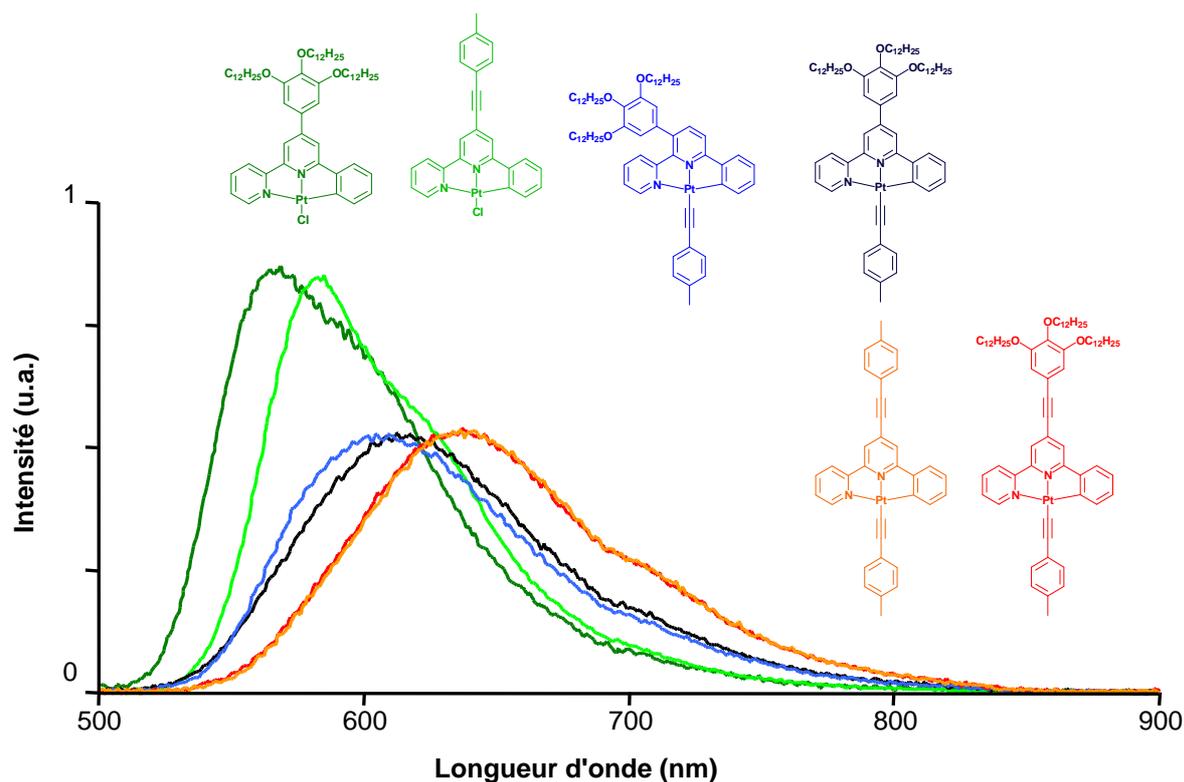


Figure 23. Spectres d'émission normalisés d'une série de complexes, dans le dichlorométhane dégazé, à température ambiante.

Les complexes portant un **chlore** en tant que co-ligand émettent à la plus haute énergie et présentent des bandes d'émission plus fines que leurs analogues comportant un fragment éthynylaryle en co-ligand. Lorsque le chlore se trouve substitué par l'éthynyltoluène, on observe un net effet bathochrome, qui reflète la participation du ligand acétylénique dans l'état émissif. Les complexes qui comportent une liaison triple en *para* du ligand N^NC (phényle-bipyridine) émettent à la plus basse énergie. Il est également important de souligner que les composés qui possèdent le fragment éthynyltridodécyloxybenzène (**Gal**) en co-ligand ne présentent pas de luminescence décelable en solution.

Les rendements quantiques de phosphorescence ont été calculés en utilisant le [Ru(2,2'-bipyridine)₃]²⁺ (acétonitrile, $\Phi = 0.062$) en tant que référence. Ces derniers sont de l'ordre de 2 à 4%, avec les valeurs les plus élevées pour les complexes avec le chlore en co-ligand (6.0% pour **Tol_{CC}PtCl**). Les durées de vie des états excités sont également plus importantes pour les composés chlorés. Au sein de la série des complexes avec l'éthynyltoluène en co-ligand (**XPtTol**), les valeurs des rendements quantiques (Φ) et durées de vie (τ) ont tendance à augmenter avec l'amélioration de la conjugaison du fragment aromatique avec le ligand N^NC (**mGalPtTol** < **pGalPtTol** < **Gal_{CC}PtTol**).

Complexes	Emission à 298 K ^{a)}			Emission à 77 K ^{b)}
	λ_{max} , (nm)	τ ^{c)} , (ns)	Φ_{em} ^{d)}	λ_{max} , (nm)
Tol_{CC}PtCl	584	1150	0.060	545, 589, 635 ep
mGalPtCl	583	310	0.020	528, 565, 615 ep
pGalPtCl	569	530	0.049	525, 563, 610 ep
Tol_{CC}PtTol	639	379	0.018	533, 600 ep
mGalPtTol	609	167	0.018	534, 574, 630 ep
pGalPtTol	617	297	0.025	538, 560 ep
Gal_{CC}PtTol	639	426	0.023	563, 600 ep
Tol_{CC}PtGal	^{e)}	-	-	543, 583, 630 ep
mTolPtGal	^{e)}	-	-	535, 573, 620 ep

^{a)} Solution de CH₂Cl₂ désoufflée, ^{b)} Mélange CH₂Cl₂ / CH₃Cl (v/v 50/50), ^{c)} erreur estimée à ±10%, ^{d)} rendements quantiques de phosphorescence avec comme référence le [Ru(bpy)₃]²⁺ dans l'acétonitrile, $\Phi_{\text{em}} = 0,062$, erreur estimée à ±10%, ^{e)} aucun signal décelable.

Tableau 7. Récapitulatif des propriétés d'émission des complexes.

Les spectres d'émission ont également été enregistrés à 77 K dans un mélange dichlorométhane – chloroforme (v/v : 1/1). Ces derniers présentent une structure vibronique bien définie, à l'exception des complexes qui comporte l'éthynyltoluène en co-ligand (Figure 24). Comme observé fréquemment pour les complexes polypyridiniques²², l'émission se produit à des longueurs d'onde plus courtes dans une matrice gelée. De plus, la différence d'énergie entre les maxima d'émission des complexes est plus faible ($\Delta_{\lambda_{\text{em}}} = 48$ nm à 298 K et 13 nm à 77 K, entre **pGalPtCl** et **pGalPtTol**).

Un effet marquant de l'émission à 77 K concerne les complexes comportant le fragment gallate (**Gal**) en co-ligand. Ces derniers, non émissifs en solution, présentent une phosphorescence intense et structurée dans la matrice gelée (Figure 24a). On constate également que certains complexes ont tendance à former des agrégats dans ces conditions. Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration du composé **pGalPtTol**, l'émission de la forme agrégée se trouve à plus basse énergie et présente une structure vibronique mieux définie (Figure 24b).

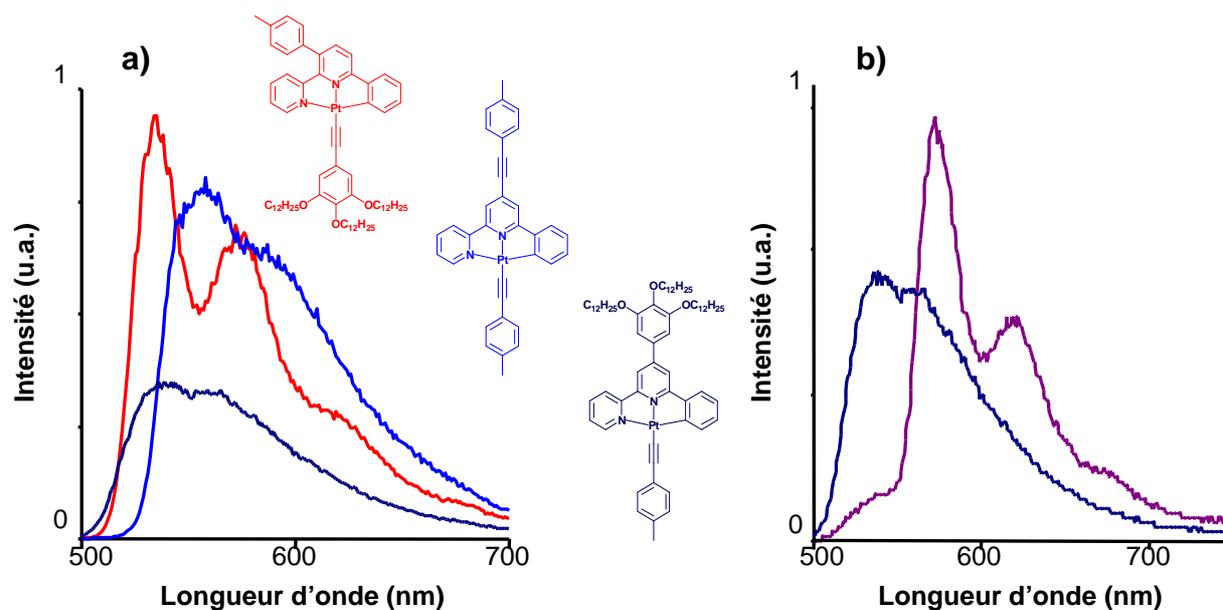


Figure 24. a) Spectres d'émission à 77K dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CHCl}_3$ (v/v 50/50), b) spectres d'émission à 77K du complexe *pGalPtTol*, en bleu **solution diluée**, en violet **solution concentrée**.

4.4 Comparaison des propriétés photophysiques d'analogues terpyridiniques.

Comme nous l'avons souligné précédemment, les rendements quantiques de phosphorescence et les durées de vies des états excités ont tendance à être plus élevés pour les complexes orthométallés comportant un co-ligand **chlore**, par rapport à un co-ligand **éthynyltoluène**. Ces observations sont à l'opposé des résultats obtenus avec des complexes analogues à base de terpyridine. En effet, le complexe $[\text{Pt}(\text{terpyridine})\text{Cl}]^+$ est non émissif en solution à température ambiante,¹⁵ tandis que le dérivé d'éthynylbenzène $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]^+$ produit une phosphorescence d'une durée de vie de l'ordre de la μs , dans le dichlorométhane dégazé à température ambiante.

La Figure 25 résume les différents facteurs intervenant dans la désactivation des états excités. Dans le cas du complexe $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ photoexcité, la désactivation non radiative se produit par l'intermédiaire d'un niveau excité *d-d*,^{14, 15} accessible thermiquement, ou par un éventuel état vibronique, caractéristique des complexes de terpyridine.²³ D'une manière ou d'une autre, la voie de la désactivation non radiative devient moins accessible lorsqu'un ligand donneur à champ fort de type acétylénique remplace le co-ligand chlore.²⁴ En effet, comme décrit précédemment le ligand donneur acétylénique injecte de la densité électronique au niveau des

orbitales d_{xy} du métal, élevant la HOMO et abaissant ainsi l'énergie de l'absorption des transitions qui lui sont associées. On augmente ainsi la différence d'énergie entre l'espèce émissive $^3\text{MLCT}$ et les niveaux excités $d-d$.

Le fait de remplacer la terpyridine par un ligand orthométallé de type 6-phényl-2,2'-bipyridine ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$) entraîne un effet similaire, le carbanion du cycle phényle jouant le rôle de ligand donneur à champs fort. Les niveaux $d-d$ sont thermiquement moins accessibles et on observe la phosphorescence des complexes chlorés en solution, à température ambiante.

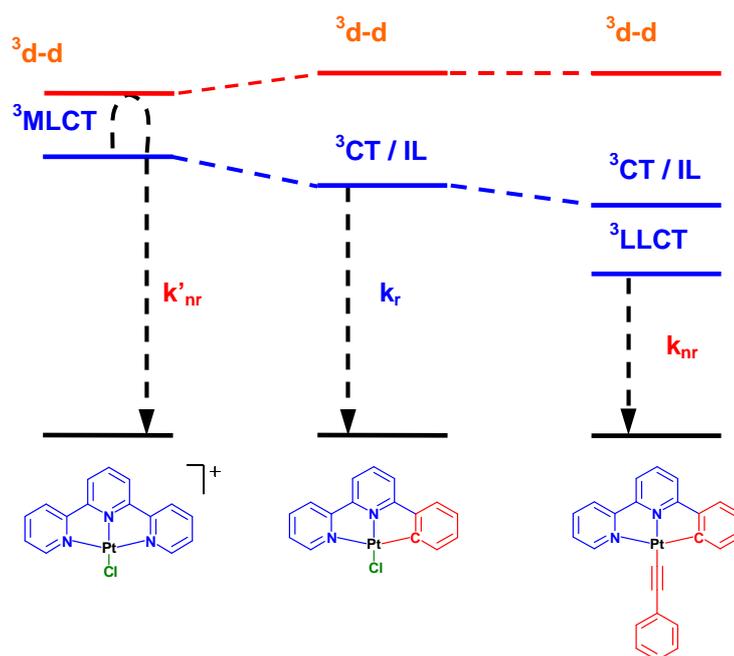


Figure 25. Diagramme d'énergie des états excités pour les complexes de platine(II) ; MLCT : transfert de charge du métal vers le ligand pyridinique, IL : transfert de charge intraligand, LLCT : transfert de charge du co-ligand acétylénique vers le ligand polypyridine.

Dans le cas de complexes orthométallés comportant un co-ligand acétylénique donneur, l'état excité présente une importante contribution d'un transfert de charge interligand (LLCT), de basse énergie, qui semble favoriser une désactivation non radiative directe, vers l'état fondamental.

Cet effet est encore plus notable pour les complexes avec le fragment gallate en co-ligand ($\text{Tol}_{\text{CC}}\text{PtGal}$ et $m\text{TolPtGal}$), qui ne présentent aucune émission décelable en solution. Comme le suggère la Figure 26, le groupement gallate, électroniquement riche et donc facilement oxydable, est capable d'exalter une séparation de charge LLCT. La réorganisation électronique décrite dans la Figure 26 implique un changement d'hybridation sur plusieurs atomes de carbone et suggère que la relaxation structurale intervienne dans l'état excité. De

tels changements structurels dans un état excité favorisent une désactivation non radiative vers l'état fondamental. Ce modèle peut ainsi justifier l'apparition de phosphorescence à 77K. En effet, le fait de figer les complexes dans une matrice rigide permet d'inhiber ces changements structurels photoinduits qui mènent à la désactivation non radiative.

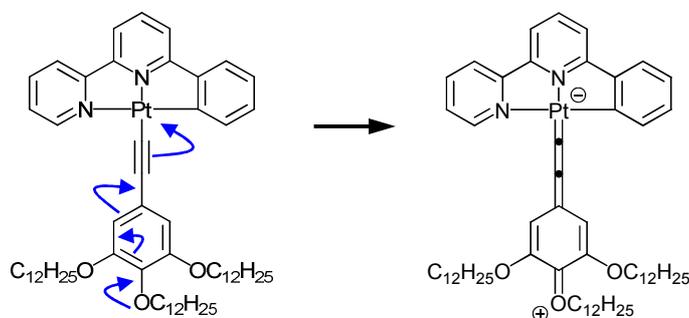


Figure 26. Réorganisation possible amenant à une désactivation non radiative en solution, pour les complexes portant le co-ligand gallate.

Ces cas de figure ont également été décrits pour des complexes de terpyridine possédant des dérivés d'alcynes fortement donneurs en co-ligand.^{25,26} En particulier, le système étudié par Fan et col. qui comprend un co-ligand de type 4-éthynyl-*N,N*-diméthylaniline. Le complexe est initialement non émissif en solution, mais la présence d'un acide fort engendre l'apparition de phosphorescence, liée à la protonation du groupement diméthylamino, qui restreint drastiquement le caractère « donneur d'électron » du co-ligand.²⁶

5 Conclusion

Les ligands dérivés de la 6-phényl-2,2'-bipyridine, obtenus en utilisant la méthodologie de synthèse décrite dans le **Chapitre II**, nous ont permis d'obtenir une famille originale de complexes de platine(II) orthométallés. La variété des substituants au niveau du ligand, ainsi que la possibilité de moduler le co-ligand au niveau du métal, a permis de mesurer l'influence de la position et la nature desdits substituants, sur les propriétés photophysiques des complexes. Ainsi, à l'inverse de leurs homologues terpyridiniques, les complexes comportant un chlore en co-ligand sont phosphorescents en solution. Par ailleurs, la présence d'un co-ligand fortement donneur tel que l'éthynyltridodécyloxybenzène rend le complexe non émissif en solution, or si ce dernier se trouve connecté au niveau du ligand, la phosphorescence du complexe ne s'en trouve pas perturbée.

Dans la seconde partie de ce chapitre, l'accent sera porté sur un complexe terpyridinique de platine (II) doté d'une seconde unité terpyridine non coordonnée en guise de co-ligand. Nous verrons dans quelle mesure la coordination de métaux de transition influence les propriétés photophysiques des complexes résultants.

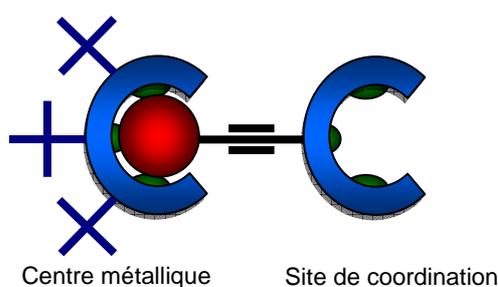
B. Propriétés photophysiques d'une plateforme terpyridine-platine-éthynylterpyridine : influence de la coordination du fer(II) et du zinc(II).

1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu que les propriétés photophysiques des complexes de platine(II) pouvaient être largement modulées selon de la nature électronique des ligands connectés au centre métallique.

Les complexes étudiés précédemment, ainsi que bon nombre de systèmes décrits dans la littérature, se composent essentiellement d'un fragment platine(II)-ligand chélateur, pouvant porter une variété de substituants et d'une partie co-ligand, constituée de fragments aromatiques ou chromophores de diverse nature, formant une liaison σ avec le métal.

La connexion de fragments polypyridiniques non coordonnés au niveau du centre métallique est une stratégie intéressante permettant d'étendre le système platine(II)-ligand vers l'obtention de systèmes hétéronucléaires plus complexes.



Dans la suite de ce travail, nous nous sommes proposés de connecter un fragment 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine au niveau du centre métallique et d'étudier l'influence de la coordination de l'unité terpyridine par des métaux de transition tels que le fer(II) ou le zinc(II) sur les propriétés photophysiques des complexes résultants.

Le zinc(II) a été sélectionné en présumant qu'il ne soit pas impliqué électroniquement dans les états excités du complexe hétéronucléaire. Cependant, l'acidité de Lewis du Zn^{II} engendre une géométrie octaédrique, pour laquelle les propriétés photophysiques du ligand terpyridine peuvent être étudiées, simulant ainsi l'environnement électronique et chimique du complexe résultant de la coordination du Fe^{II} . Deux travaux indépendants de Schmehl et Brewer, qui ont démontré que la présence de fer(II) ne désavantageait pas les propriétés photophysiques de leurs systèmes sont à l'origine du choix du Fe^{II} . Dans le premier, un complexe trinuécléaire de topologie Ru-Fe-Ru connecté par des ligands phénylène-vinylène terpyridine produit un état excité triplet (3IL) de longue durée de vie.²⁷ Brewer et coll. ont présenté un système dans lequel un chromophore de type anthracène, non conjugué électroniquement au centre métallique, conserve ses propriétés d'émission, malgré la présence d'un centre Fe^{II} désactivant.²⁸

2 Synthèse des complexes

Un dérivé de terpyridine, la 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine (tBu_3tpy) a été retenu pour former le synthon métallique. En effet, ses trois groupements tert-butyle vont assurer la solubilité des complexes polymétalliques.

Le complexe $[(tBu_3tpy)PtCl]BF_4$ est obtenu après complexation de la 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine en présence de $[Pt(dmsO)_2Cl_2]$, suivi de la métathèse du contre-ion chlore en faveur d'un anion tétrafluoroborate BF_4^- . Le $[Pt(dmsO)_2Cl_2]$ ²⁹, obtenu à partir de K_2PtCl_4 , en présence de deux équivalents de diméthylsulphoxyde dans l'eau, permet de complexer la terpyridine (tBu_3tpy) dans le THF et de s'affranchir du mélange acétonitrile / eau, dans lequel la (tBu_3tpy) n'est pas soluble. Le complexe **PtL** $[(tBu_3tpy)PtC\equiv Ctpy]^+$ est obtenu par un couplage classique catalysé au cuivre (I) en présence de la 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine (Figure 27).

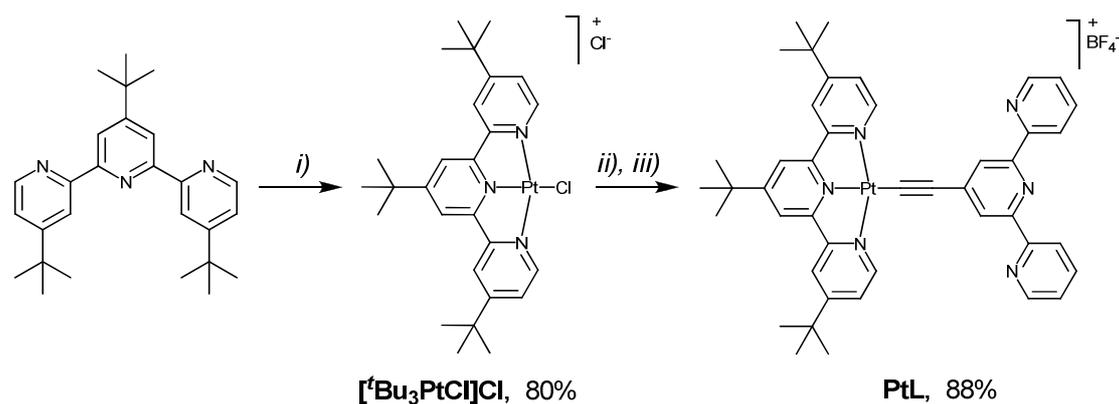


Figure 27. Synthèse du complexe **I** ; *i*) [Pt(dmsO)Cl₂], THF, 65 °C, 18h, 80%, *ii*) 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine, CuI, Et₃N, DMF, t.a., 18h, *iii*) NaBF₄, DMF, H₂O, t.a., 88%.

En présence de perchlorate de fer (II) ou zinc (II), le complexe **PtL** génère un système polymétallique, qui comporte deux fragments platine plan-carré périphériques et un centre octaédrique formé par la coordination de deux terpyridines autour du métal de transition (Figure 28).

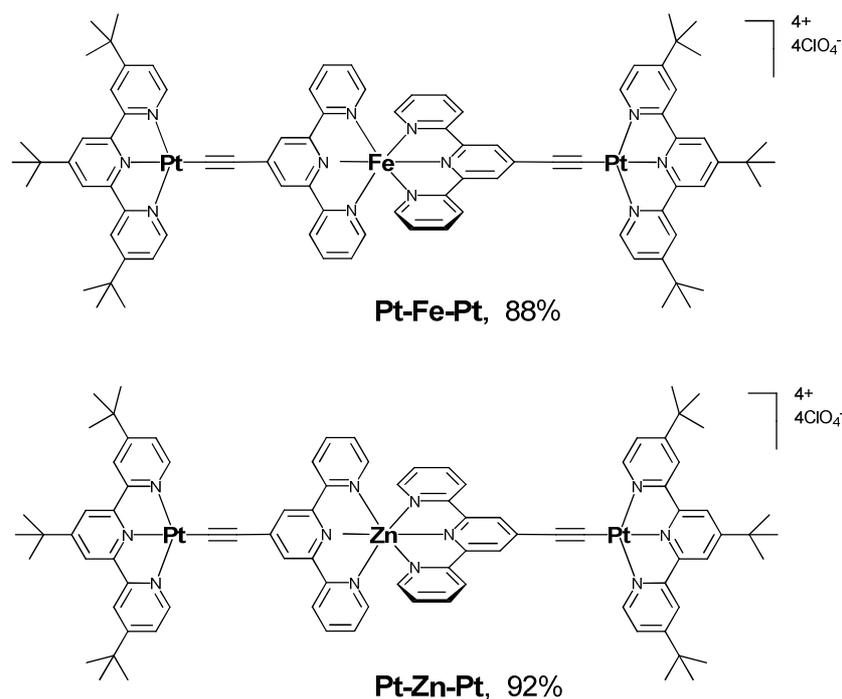


Figure 28. Complexes polymétalliques **Pt-Fe-Pt** et **Pt-Zn-Pt**. Conditions: *i*) Fe(ClO₄)₂·6H₂O ou Zn(ClO₄)₂·6H₂O, méthanol, t.a., 4h, *ii*) LiClO₄, DMF, H₂O, t.a.

Tous les complexes ont été caractérisés par RMN ¹H et l'attribution des signaux au niveau de la terpyridine s'est faite sur la base d'expériences RMN 2D (COSY et NOESY). La région des protons aromatiques pour les différents complexes est représentée dans la Figure 29.

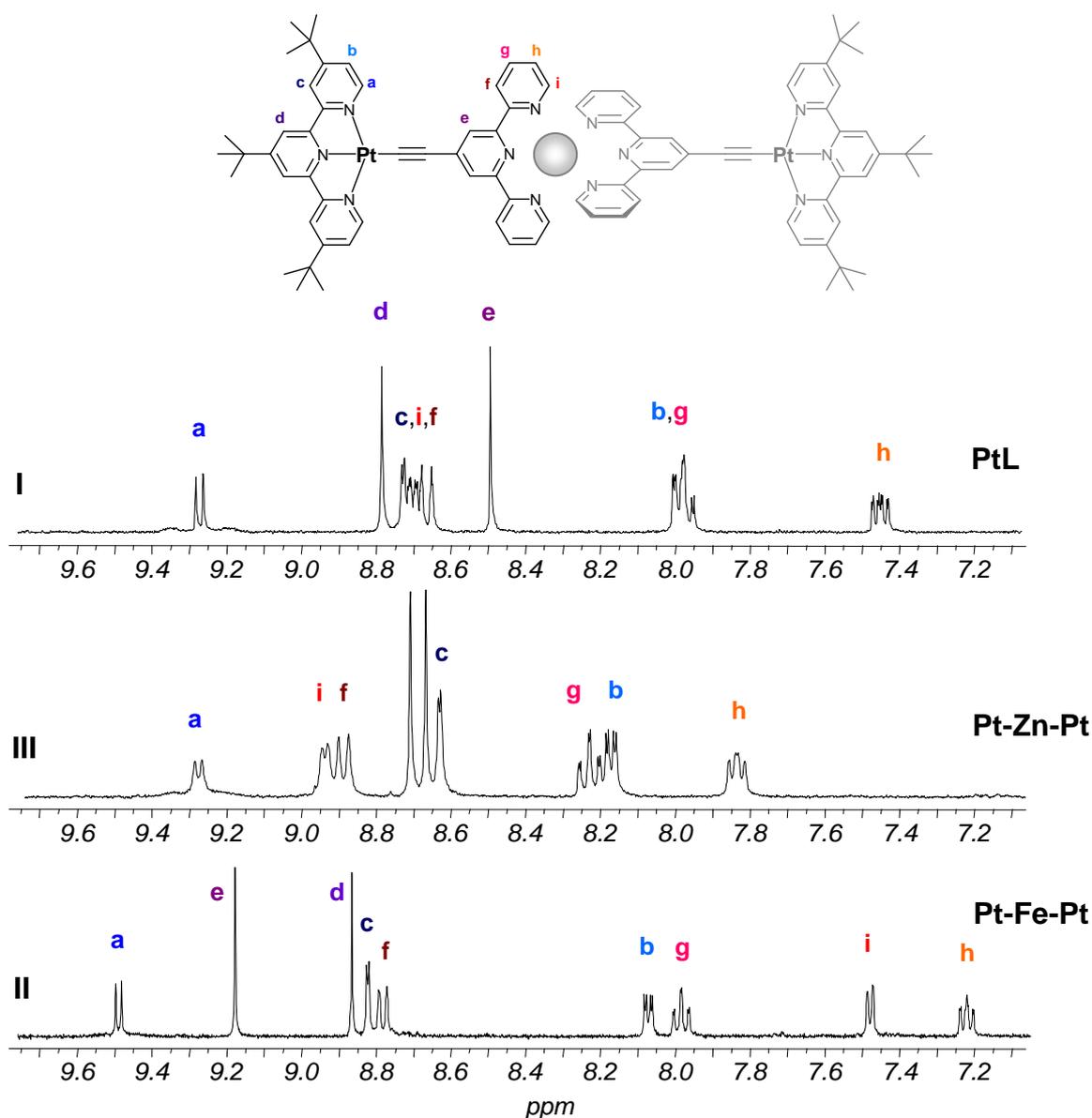


Figure 29. RMN ^1H des complexes **PtL**, **Pt-Zn-Pt** et **Pt-Fe-Pt** (acétone- d_6 , 300 MHz).

L'environnement octaédrique généré par la complexation du fer(II) ou du zinc(II) engendre une équivalence magnétique des deux ligands résultant d'une symétrie axiale le long de l'axe principal Pt–M–Pt.

Pour chaque complexe, le signal le plus déblindé peut être attribué aux protons **a**, situés en *alpha* des atomes d'azote du fragment terpyridine–platine. Les satellites du ^{195}Pt y sont clairement identifiables pour les complexes **PtL** et **Pt-Zn-Pt**, mais moins évidents pour **Pt-Fe-Pt**. A l'autre extrémité de la région aromatique, le triplet finement dédoublé, correspond aux protons **h** situés en position *mé*ta des pyridines périphériques de la terpyridine libre (**PtL**), ou complexée par le fer (**Pt-Fe-Pt**) ou le zinc (**Pt-Zn-Pt**). Les protons **c**, sur le fragment terpyridine–platine, se caractérisent par un doublet au couplage fin ($^4J \approx 2$ Hz) autour de 8.8

ppm et sont peu affectés par la coordination de la terpyridine libre. Il en va de même pour les protons **f**, **b** et **g**.

Un effet notable de la coordination du motif terpyridine concerne les protons **e**, qui sont déplacés vers les basses fréquences, dû à l'effet électro-attracteur du métal chélateur. Ce déplacement est bien plus important dans le cas du complexe **Pt-Fe-Pt** (de 8.52 à 8.90 ppm) pour lequel le singulet **e** se trouve plus déblindé que son homologue **d** correspondant aux protons sur le fragment terpyridine–platine. Les deux singulets liés aux protons **d** et **e** ont pu être distingués grâce à l'effet Overhauser (noesy) des protons **d** avec les groupes tert-butyles du fragment terpyridine–platine. Du fait de leur proximité, ces signaux n'ont pu être distingués dans le complexe **Pt-Zn-Pt**.

Le changement le plus remarquable implique le doublet **i** en *alpha* des azotes de la terpyridine libre, qui se trouve fortement déplacé vers les champs forts lors de la complexation du Fe^{II} et passe de 8.75 ppm pour **PtL** à 7.51 ppm pour **Pt-Fe-Pt**. La complexation du métal engendre un fragment terpyridine plus rigide, avec une conformation cis de ses atomes d'azote, ce qui à pour effet de forcer les protons **i** dans le cône de blindage de la pyridine centrale de la terpyridine opposée. Cet effet n'est pas observé pour **Pt-Zn-Pt**. Au contraire, les protons **i** se trouvent légèrement déblindés (de 8.75 à 8.97 ppm). Cet effet a déjà été rapporté pour d'autres complexes terpyridiniques de zinc(II) et semble découler de l'acidité de Lewis du centre métallique Zn^{II}.³⁰

3 Propriétés physicochimiques des complexes

3.1 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des complexes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire, en solution dans le CH₂Cl₂ anhydre et dégazé, à une concentration de l'ordre de 1·10⁻³ M, en présence de tetrabutylammonium-hexafluorophosphate *n*Bu₄PF₆ (≈ 0.1 M), en tant qu'électrolyte support. Le couple ferrocène / ferricinium (Fc/Fc⁺) est utilisé comme référence interne avec E_{1/2} (Fc/Fc⁺) = +0.38 V (ΔE_p = 70 mV) vs ESC (Electrode Saturée au Calomel), ce qui permet de standardiser les potentiels déterminés.

Le complexe **PtL** présente deux couples quasi-réversibles dans la région cathodique, à -0.97 et -1.48 V (*vs.* ESC). Le premier peut être attribué à la réduction du fragment tert-butyl-terpyridine complexé. Il est probable que la deuxième vague de réduction découle d'une seconde réduction, également centrée sur le ligand coordonné tert-butyl-terpyridine. La différence de potentiel entre ces deux réductions, d'environ 500 mV, semble être acceptable pour l'appariement d'électrons dans la même orbitale, comme cela a déjà été présumé pour des architectures plus complexes.^{31,32} Notons qu'une contribution potentielle de la réduction du platine(II) ne peut pas être complètement exclue.^{9,24}

Dans le cas du complexe trinucéaire **Pt-Fe-Pt**, on retrouve des vagues de réduction similaires, associées à des processus à deux électrons et liées aux fragments [^tBu₃tpyPt], à -0.96 et -1.54 V. La complexation du Fe^{II} engendre l'apparition de deux nouvelles vagues de réduction réversibles, à -1.27 et -1.40 V, associées à des processus mono électroniques qui semblent découler des réductions successives des deux unités terpyridine, coordonnées par le Fe^{II}. De plus, dans la région anodique on observe une oxydation réversible (processus à un électron) à +1.09 V correspondant au couple Fe(II)/(III).

Le complexe **PtL** ne comporte pas de signal d'oxydation. Cependant l'introduction de sel de fer(II) anhydre entraîne la formation instantanée d'un complexe violet foncé et l'apparition de signaux redox identiques à ceux du complexe isolé **Pt-Fe-Pt**.

Enfin, le zinc étant électrochimiquement inaccessible, sa complexation par la terpyridine du complexe **PtL** n'engendre pas de signaux supplémentaires dans la zone cathodique.

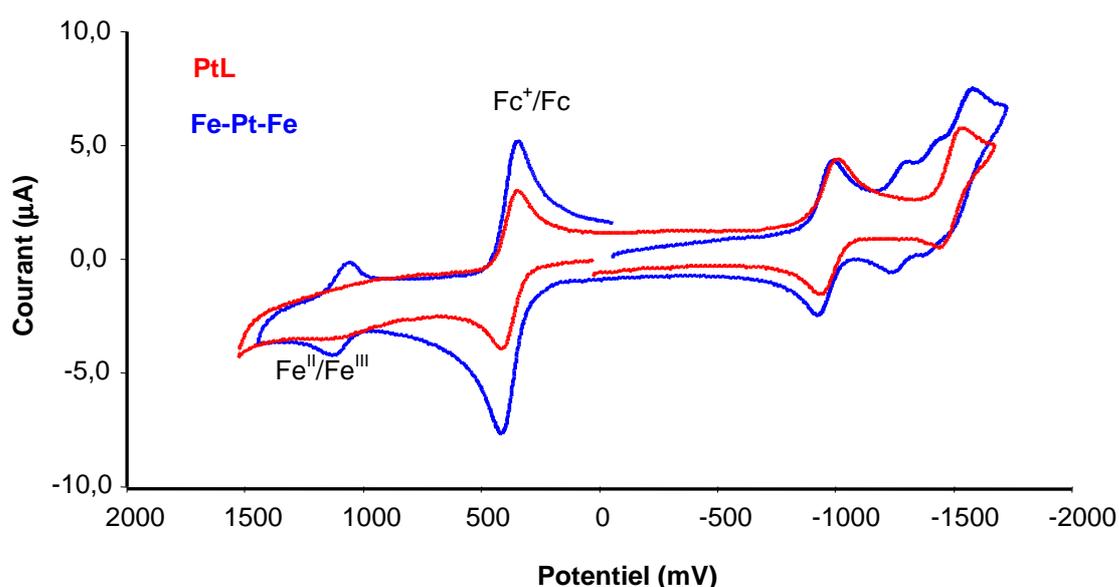


Figure 30. Courbes voltampérométriques des complexes **PtL** et **Pt-Fe-Pt**.

3.2 Propriétés photophysiques

3.2.1 Propriétés du complexe PtL

Les spectres d'absorption et d'émission du complexe **PtL**, dans le CH_2Cl_2 désoxygéné à température ambiante, sont représentés dans la Figure 31.

Comme décrit précédemment, le spectre d'absorption présente des bandes comprises entre 250 et 350 nm, qui sont attribuées à des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ localisées au niveau des fragments polypyridiniques des ligands. La bande d'absorption de plus basse énergie, quant à elle, découle d'un transfert de charge du métal vers le ligand coordonné (MLCT), avec cependant une contribution importante des orbitales π acétyléniques dans la plus haute orbitale moléculaire occupée (LLCT).

Le complexe **PtL** présente une émission intense et large à $\lambda_{\text{max}} = 529$ nm, avec un rendement quantique de luminescence de 20%. A température ambiante, la durée de vie de son état excité est de 2.17 μs .

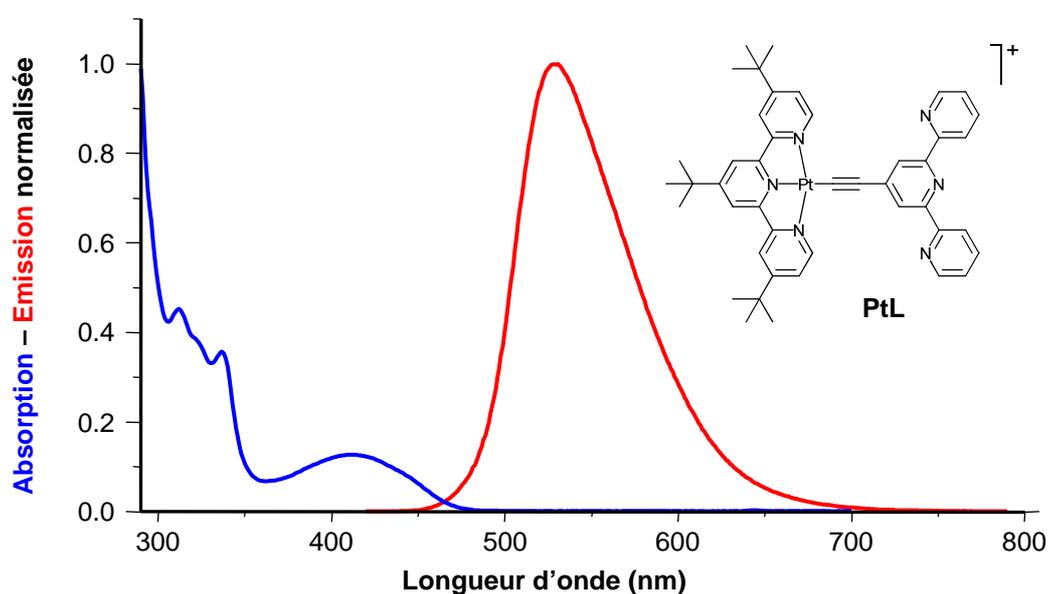


Figure 31. Spectres normalisés d'absorption et d'émission du complexe **PtL** (CH_2Cl_2 désoxygéné, t.a.).

La présence de dioxygène dissout dans le dichlorométhane piège de manière efficace la luminescence du complexe **PtL** et fait ainsi chuter le rendement quantique de luminescence. Cette observation est en accord avec un état excité émissif triplet, confirmé par l'aptitude du complexe **PtL** à sensibiliser l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$, dont la photoluminescence dans le proche infrarouge, à 1270 nm, est reportée dans la Figure 32.^{33,34}

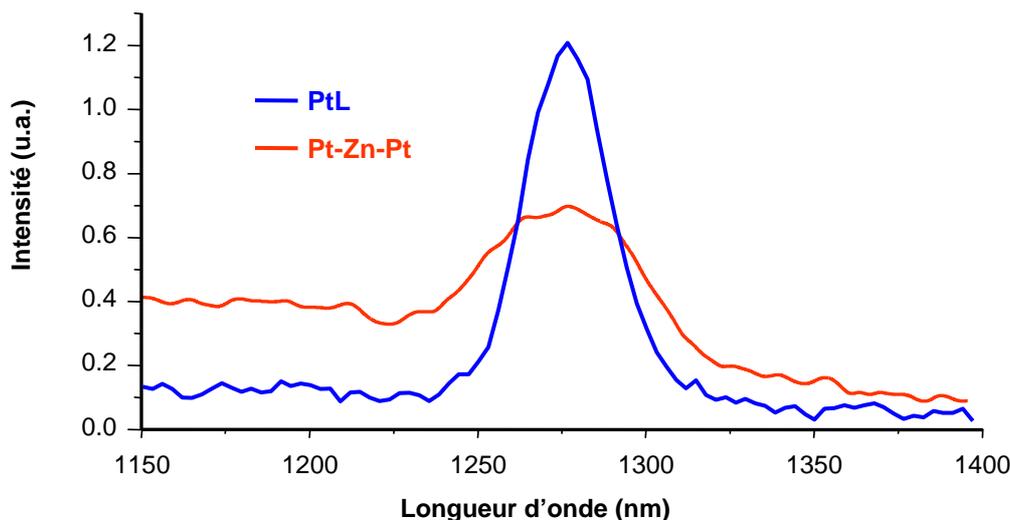


Figure 32. Spectres de luminescence de l'oxygène singulet, mesurés pour l'excitation des complexes **PtL** et **Pt-Zn-Pt** à $\lambda_{\text{ex}} = 442$ nm, dans une solution saturée en dioxygène.

3.2.2 Titration au fer(II) du complexe **PtL**

Les changements dans les spectres d'absorption et d'émission, consécutifs à la coordination de l'unité terpyridine du complexe **PtL** par un atome de Fe^{II} , ont été étudiés par titration et sont représentés dans les Figures 33a et b.

Pour la titration, une solution de perchlorate de fer(II), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (221.9 μM) a été mis en présence, d'une solution de **PtL** (17.0 μM) par ajouts successifs, dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés après chaque ajout de Fe^{II} . La titration a pris fin après stabilisation des propriétés d'absorption et d'émission. Les spectres d'émission ont été mesurés en excitant le point d'absorption isobestique de plus basse énergie.

L'ajout de perchlorate de fer(II) dans une solution du complexe **PtL** dans le dichlorométhane

entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 583 nm, attribuée à une transition issue du transfert de charge entre le fer(II) et la terpyridine.^{27,35} On observe deux points isosbestiques clairement définis à 411 et 448 nm. Ces points isosbestiques, pour lesquels le coefficient d'extinction molaire reste invariable au fur et à mesure de la titration, confirment que deux espèces sont présentes en solution et donc que le complexe **PtL** est exclusivement transformé en **Fe-Pt-Fe** suite à l'ajout de Fe^{II} .

Un autre effet découlant de la complexation du fer (II) concerne la bande de transfert de charge liée au fragment terpyridine-platine(II), qui subit un déplacement hypsochrome, de 415 à 383 nm, avec une augmentation de son absorbance. La chélation du Fe^{II} , qui joue le rôle d'acide de Lewis, stabilise l'orbitale HOMO (de par son effet électro-attracteur) par rapport à la terpyridine libre du complexe **PtL**. Ceci a pour effet d'augmenter l'énergie des transitions qui lui sont associées (MLCT/LLCT) et explique le déplacement de l'absorption à plus haute énergie. On note également que l'intensité des transitions $\pi-\pi^*$ augmente avec la chélation du Fe^{II} .^{25,36,37}

L'encart de la Figure 33a représente la variation d'absorbance à 583 nm en fonction du rapport $n\text{Fe}^{2+} / n\text{Pt}^{2+}$ (où n représente le nombre de moles de cations métalliques en solution). On constate une stabilisation de l'absorbance au-delà de 0.5 équivalents de Fe^{II} ajoutés, ce qui confirme la stoechiométrie du complexe **Fe-Pt-Fe**.

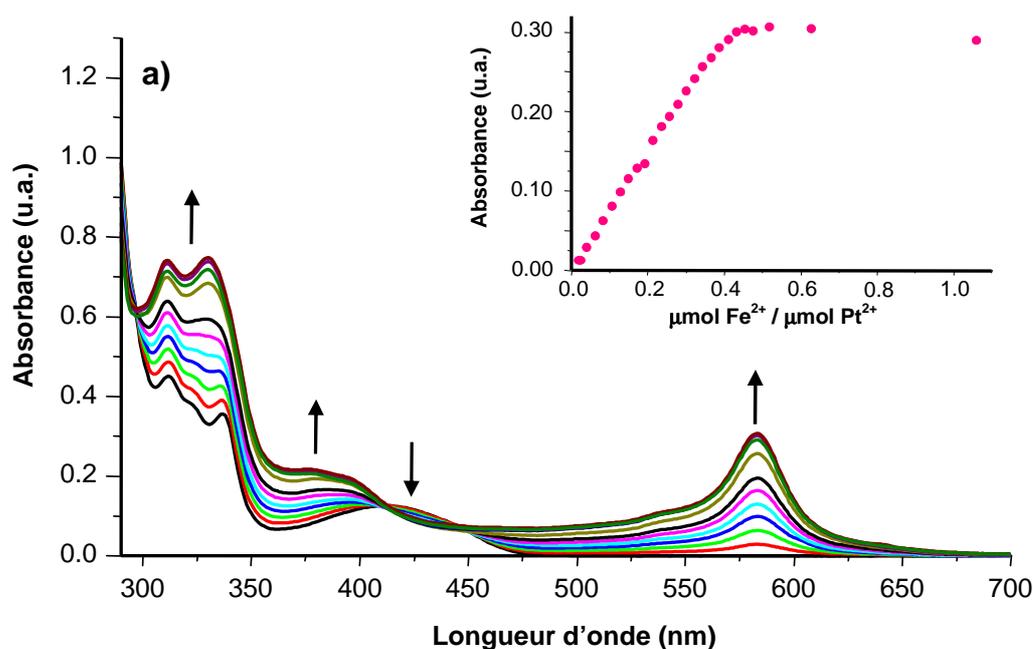


Figure 33a. Titration du complexe **PtL** avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par spectroscopie d'absorption UV-vis.

L'encart représente la variation d'absorbance à 583 nm en fonction du rapport $n\text{Fe}^{2+} / n\text{Pt}^{2+}$.

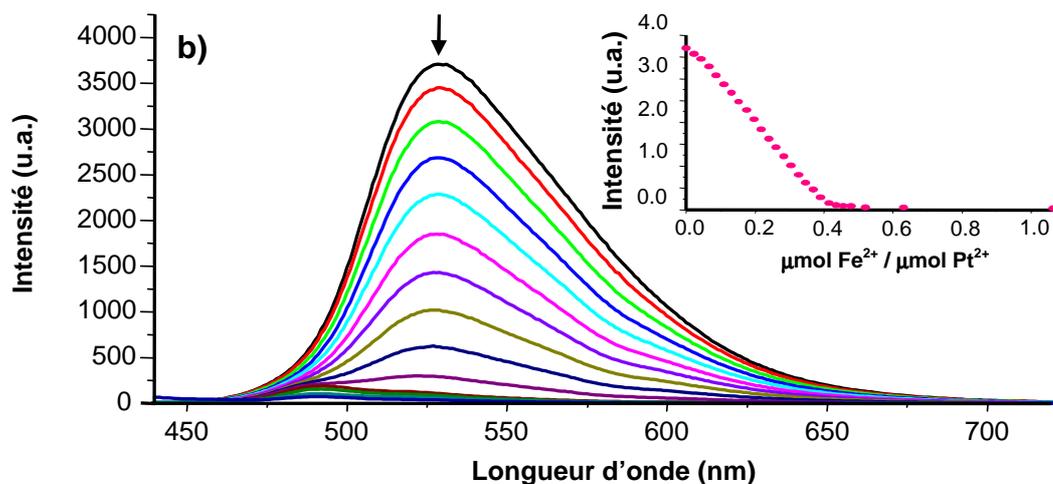


Figure 33b. Titration du complexe **PtL** avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par spectroscopie d'émission. L'encart représente la variation d'intensité de la luminescence à 529 nm en fonction du rapport $n\text{Fe}^{2+} / n\text{Pt}^{2+}$.

L'ajout de Fe^{II} dans la solution du complexe **PtL** engendre une diminution de l'intensité de la phosphorescence, jusqu'à disparition totale de cette dernière au-delà de 0.5 équivalents de fer(II) (Figure 33b). Ce qui suggère qu'après coordination du fer(II), la désactivation de l'état $^3\text{MLCT}$ du Pt^{II} se fait sur les niveaux non émissifs du complexe de fer, des états de basse énergie qui se désactivent par des voies non radiatives.^{38,39}

Les propriétés d'absorption et d'émission ont également été mesurées pour le complexe isolé **Fe-Pt-Fe** et correspondent quantitativement aux résultats observés pour les titrations, lorsque plus de 0.5 équivalents de perchlorate de fer(II) sont ajoutés.

3.2.3 Titration au zinc(II) du complexe PtL

Afin de déterminer l'influence de la coordination de l'unité terpyridine libre sur les niveaux énergétiques du ligand, une titration du complexe **PtL** au perchlorate de zinc(II) a été effectuée. La coordination du zinc(II) conduit à la planarisation du ligand terpyridine et procure ainsi l'environnement octaédrique rencontré dans le complexe de fer(II) **Fe-Pt-Fe**, sans toutefois générer de désactivation non radiative issue de niveaux de basse énergie.

Comme nous l'avons observé dans le cas du Fe^{II} , l'ajout de Zn^{II} entraîne un déplacement hypsochrome de la bande de transfert de charge du complexe **PtL**, combiné à un effet hyperchrome à 407 nm. Une nouvelle fois, il s'agit de l'acidité de Lewis du cation métallique

qui stabilise la HOMO par son effet attracteur et augmente ainsi l'énergie des transitions MLCT/LLCT (Figure 34a). L'effet hyperchrome est également observé pour les transitions π - π^* dans la région ultraviolette. Comme le laissait présager l'inaccessibilité électrochimique du centre métallique Zn^{II} , aucune bande supplémentaire n'apparaît dans le spectre d'absorption, lors de l'ajout de zinc(II). Un point isosbestique à 428 nm confirme la formation exclusive du complexe **Pt-Zn-Pt**.

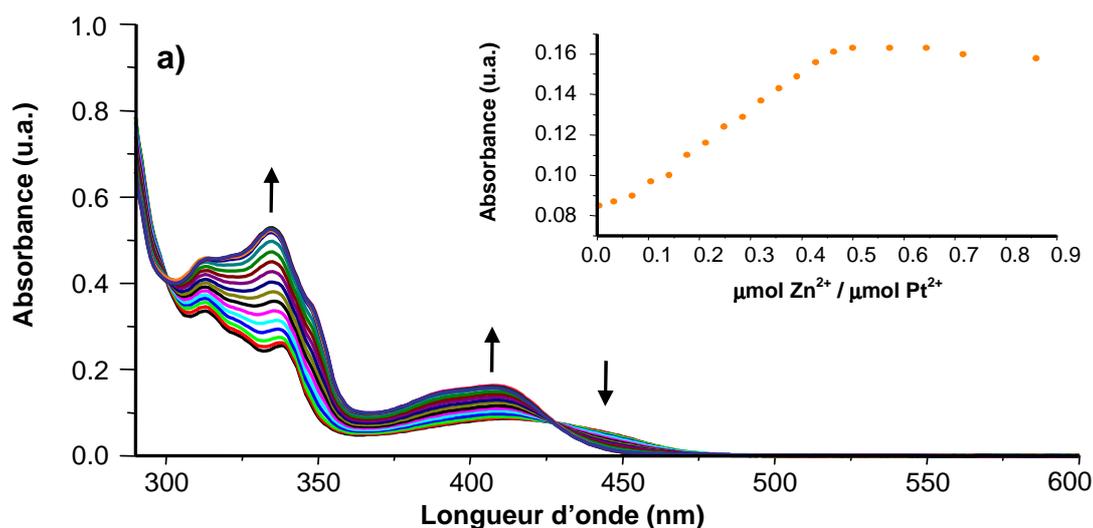


Figure 34a. Titration du complexe **PtL** avec $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par spectroscopie d'absorption UV-vis. L'encart représente la variation d'absorbance à 407 nm en fonction du rapport $n\text{Zn}^{2+} / n\text{Pt}^{2+}$.

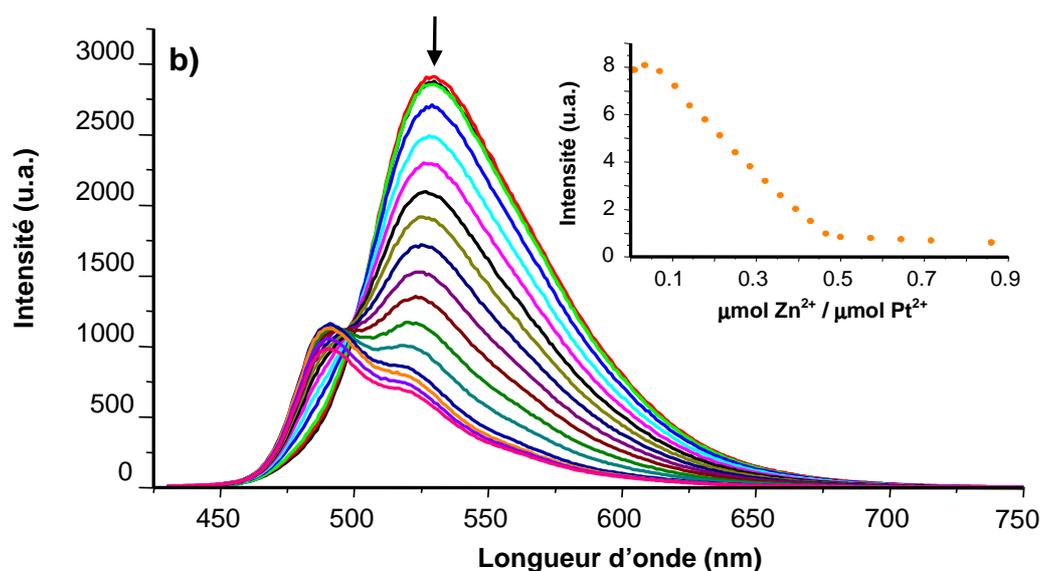


Figure 34b. Titration du complexe **PtL** avec $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par spectroscopie d'émission. L'encart représente la variation d'intensité de la luminescence à 600 nm en fonction du rapport $n\text{Zn}^{2+} / n\text{Pt}^{2+}$.

L'ajout de Zn^{II} engendre une diminution importante de la phosphorescence à 529 nm. Cependant, une nouvelle bande d'émission à $\lambda_{\text{max}} = 491$ nm résulte de la formation de l'espèce **Pt-Zn-Pt**. Cette bande d'émission présente un épaulement à 519 nm, de plus la titration révèle un point isoémissif à 497 nm (Figure 34b).

Le complexe **PtL** a ensuite été mis en présence d'un excès d'acide perchlorique HClO_4 dans le dichlorométhane, simulant ainsi l'effet d'acide sur les paires d'électrons non appariées des azotes terpyridiniques, sans l'influence de la chélation du Zn^{II} .

En absorption on observe le même déplacement hypsochrome de la bande de transfert de charge que dans le complexe **Pt-Zn-Pt** (Figure 35a). De plus, en présence d'excès d'acide perchlorique, le complexe **PtL** présente un spectre d'émission parfaitement superposable au spectre du complexe **Pt-Zn-Pt** (Figure 35b).

Ces résultats confirment que l'effet significatif de la chélation du zinc(II) tient à son acidité de Lewis, qui stabilise la HOMO et produit une émission de lumière à plus haute énergie, qui reste cependant issue d'un état de transfert de charge.

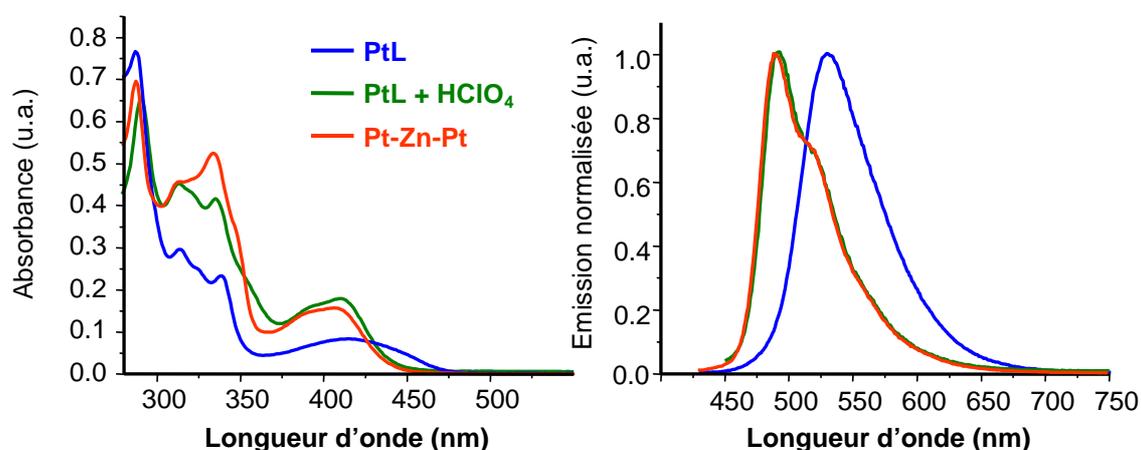


Figure 35. Comparaison des spectres d'absorption **a)** et d'émission **b)** des complexes **PtL**, **Pt-Zn-Pt** et **PtL** après ajout d'un excès de HClO_4 , dans le dichlorométhane dégazé.

Le complexe **Pt-Zn-Pt** présente un rendement quantique de luminescence de 3% et une durée de vie de l'état excité de 215 ns, valeurs nettement plus faibles que celles observées pour le complexe **PtL** (Tableau 8).

Les propriétés photophysiques observées pour ce chromophore sont en accord avec un état excité issu d'un transfert de charge. A l'inverse du complexe **PtL**, la contribution du co-

ligand éthynylterpyridine (contribution ligand_{C≡C} → ligand_{tpy}, LLCT) dans la HOMO est moins importante que pour le complexe **PtL**.

Mis à part son acidité de Lewis, le Zn^{II} ne semble donc pas causer de perturbations électroniques, étant donné que la présence d'un excès de HClO₄ avec le complexe **PtL** engendre des propriétés photophysiques très similaires à celles mesurées pour le complexe **Pt-Zn-Pt**.

En fait, ces similitudes spectroscopiques suggèrent que l'unité éthynylterpyridine, coordonnée ou non (**Pt-Zn-Pt** ou **PtL**), procure un environnement σ -donneur, au centre métallique Pt^{II}, comparable dans les deux cas (mais moins électro-donneur pour **Pt-Zn-Pt**). On peut ainsi en conclure que les états excités des complexes **Pt-Zn-Pt** et **PtL** + HClO₄, présentent une contribution de nature MLCT bien plus importante que dans le complexe **PtL**, qui comporte le fragment terpyridine non-coordonné.

Complexe	λ_{abs} (nm)	λ_{em} 298 K (nm)	λ_{em} 77K (nm)	$\Phi_{\text{em}}^{\text{c}}$	$\tau_{\text{em}}^{\text{d}}$ (μs)	k_{nr}^{e} ($10^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{r}^{e} ($10^4 \cdot \text{s}^{-1}$)
PtL	415 ^{a)}	529 ^{a)}	474, 506, 546 ^{b)}	0.20	2.17 ^{a)} 8.3 ^{b)}	3.69	9.22
Pt-Fe-Pt	383, 583 ^{a)}	-	-	-	-	-	-
Pt-Zn-Pt	407 ^{a)}	491, 519 ^{a)} ,	474, 506, 546 ^{b)}	0.03	0.215 ^{a)} 8.6 ^{b)}	44.9	15.8
PtL + HClO ₄	408 ^{d)}	491, 519 ^{d)} ,	474, 506, 546 ^{b)}	0.07	0.722, 0.249 ^{d)} 8.3 ^{b)}	15.0	11.3

^{a)} Enregistré dans une solution de dichlorométhane à température ambiante, ^{b)} enregistré dans une matrice EtOH/MeOH (v/v : 4/1) à 77 K, ^{c)} rendements quantiques de luminescence avec comme référence le [Ru(bpy)₃]²⁺ dans l'acétonitrile, $\Phi_{\text{em}} = 0,062$, erreur estimée à $\pm 10\%$, ^{d)} durées de vie des états excités, erreur estimée à $\pm 5\%$, ^{e)} constantes de vitesse de désactivation non radiative $k_{\text{nr}} = (1-\Phi)/\tau$, constantes de vitesse de désactivation radiative $k_{\text{r}} = \Phi/\tau$, ^{f)} enregistré après l'ajout d'un excès de HClO₄ (8.82×10^{-2} μmol , 74 μL) dans une solution dégazé de **I** (6.2 μM) dans le dichlorométhane à température ambiante.

Tableau 8. Récapitulatif des propriétés photophysiques des complexes **PtL**, **Pt-Fe-Pt**, **Pt-Zn-Pt** et **PtL** + HClO₄.

Lorsqu'on détermine la durée de vie (τ) de l'état excité du complexe **PtL** + HClO₄, on constate que la courbe de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction du temps reste complexe, même en présence d'un excès d'acide perchlorique. Cette courbe peut être modélisée comme étant la somme de deux fonctions mono exponentielles (Figure 36), ce qui explique la présence de deux valeurs de τ dans le Tableau 8. Pour le calcul des constantes de vitesses de désactivation radiative (k_{r}) et non radiative (k_{nr}), une valeur moyenne ($\tau = 619$ ns)

donnée par l'équation $[\tau = (\alpha_1\tau_1^2 + \alpha_2\tau_2^2)/(\alpha_1\tau_1 + \alpha_2\tau_2)]$, à été utilisée.

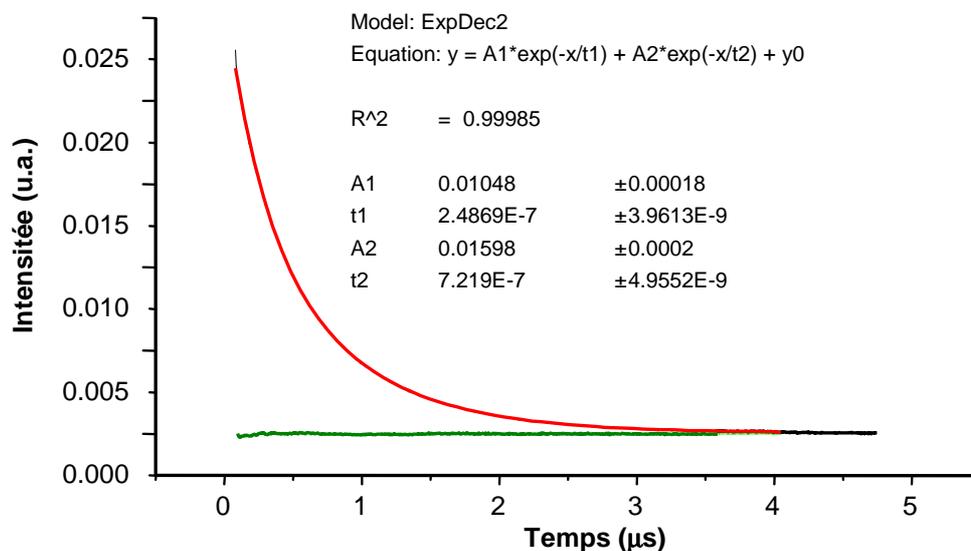


Figure 36. Courbe de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction du temps (rouge), superposée à la fonction bi-exponentielle correspondante (noir) et aux résidus du produit de la titration (vert) du complexe **PtL** en présence d'excès de HClO_4 dans le dichlorométhane dégazé.

L'émission des complexes **PtL**, **Pt-Zn-Pt** et **PtL + HClO₄** a également été enregistrée à 77 K dans un mélange éthanol – méthanol (v/v : 4/1) et les spectres sont représentés dans la Figure 37. Dans la matrice gelée, les spectres d'émission possèdent une structure vibronique bien résolue et présentent un déplacement vers les plus hautes énergies du maximum d'émission, par rapport aux valeurs obtenues à température ambiante. L'espacement vibronique, d'environ 1300 cm^{-1} , est cohérent avec les modes vibrationnels du système aromatique terpyridine (principalement de nature C=C et C=N), ce qui coïncide avec la notion d'une émission localisée sur le ligand à 77 K.

Contrairement à l'émission en solution (298 K), à 77 K les trois complexes émettent de la phosphorescence aux mêmes longueurs d'onde. Le fait de passer de 298 à 77 K induit un accroissement important de la durée de vie des états excités des complexes. De plus, les durées de vie mono-exponentielles de ces complexes sont quasiment identiques ($8.3 \mu\text{s}$ pour **PtL**, $8.6 \mu\text{s}$ pour **Pt-Zn-Pt** et $8.3 \mu\text{s}$ pour **PtL + HClO₄**).

Ce résultat suggère que la nature des états excités émissifs est identique pour les complexes **PtL** et **Pt-Zn-Pt** et il est fort probable qu'à 77 K, l'émission des complexes soit issue d'un état excité triplet, localisé sur le ligand terpyridine.

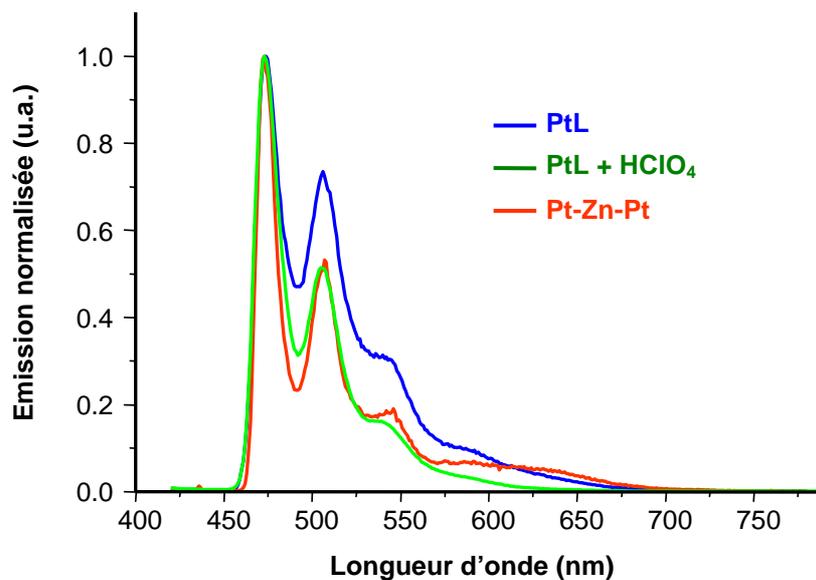


Figure 37. Comparaison des profils d'émission normalisée des complexes **PtL**, **Pt-Zn-Pt** et **PtL + HClO₄**, dans une matrice éthanol – méthanol (v/v 4/1) à 77 K.

4 Conclusion

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un système constitué d'un centre métallique terpyridine-platine(II) et d'un co-ligand éthynylterpyridine (**PtL**) a été développé. La complexation de cations métalliques tels que le fer(II) et le zinc(II) a permis d'obtenir les complexes hétéronucléaires correspondants. Des études photophysiques ont mis en évidence la nature des états excités pour ces différents complexes.

Les niveaux de basse énergie présents dans le complexe **Pt-Fe-Pt** engendrent une désactivation non radiative des états excités. Le complexe **Pt-Zn-Pt** quant à lui, présente une émission à plus haute énergie par rapport au complexe précurseur **PtL**, avec cependant un rendement quantique de luminescence et une durée de vie de l'état excité nettement plus faibles. Le complexe **PtL protoné**, qui présente des propriétés identiques aux complexes **Pt-Zn-Pt**, met en évidence l'influence du zinc(II), qui stabilise la HOMO par l'effet électro attracteur de son acidité de Lewis.

Il a pu être conclu que l'état excité dans les complexes **Pt-Zn-Pt** et **PtL protoné** est essentiellement issu d'un transfert de charge de nature MLCT, alors que pour le complexe **PtL** nous avons affaire à un état composite MLCT/LLCT.

A 77 K la situation diffère, les trois complexes présentent un profil d'émission similaire, structuré et de plus haute énergie, qui suggère un état excité triplet de même nature, localisé sur le ligand éthynylterpyridine.

1. Ryabov, A. D., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.
2. Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443; Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 513.
3. Constable, E. C., *Polyhedron* **1984**, 3, 1037.
4. Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M., *Chem. Comm.* **2002**, 206.
5. Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958.
6. Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, T.; Takahashi, S.; Hagihara, N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291; Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N., *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 101.
7. Osakada, K.; Takizawa, T.; Yamamoto, T., *Organometallics* **1995**, 14, 3531; Osakada, K.; Sakata, R.; Yamamoto, T., *Organometallics* **1997**, 16, 5354.
8. Malone, J. F.; Murray, C. M.; Charlton, M. H.; Docherty, R.; Lavery, A. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 3429.
9. Hill, M. G.; Bailey, J. A.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4585.
10. Crites, D. K.; Cunningham, C. T.; McMillin, D. R., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 346.
11. Shikhova, E.; Danilov, E. O.; Kinayyigit, S.; Pomestchenko, I. E.; Tregubov, A. D.; Camerel, F.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3038.
12. Blanton, C. B.; Murtaza, Z.; R.J., S.; Rillema, D. P., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3230.
13. Zelewsky, A.; Gremaud, G., *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1108.
14. McMillin, D. R.; Moore, J. J., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 229, 113.
15. Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 722.
16. Williams, J. A. G., *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 205.
17. Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; Cuttell, D. G.; Summerton, G. C.; Gertenbach, J. A.; Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2193.
18. Phifer, C. C.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1329; Damrauer, N. H.; Boussie, T. R.; Devenney, M.; McCusker, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8253.
19. Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1856.
20. Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 471.
21. Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8809; Zhou, X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Li, M.-X.; Zhang, H.-X.; Tung, A.-C., *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 5465.
22. Kalyanasundaram, K., *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes.*

- Academic Press: New York: 1992; p 128.
23. Hu, Y.-Z.; Wilson, M. H.; Zong, R.; Bonnefous, C.; McMillin, D. R.; Thummel, R. P., *Dalton Trans.* **2005**, 354.
 24. Yam, V. W. W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K., *Organometallics* **2001**, 20, 4476.
 25. Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H., *Chem.--Eur. J.* **2007**, 13, 1231.
 26. Fan, Y.; Zhu, Y.-M.; Dai, F.-R.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N., *Dalton Trans.* **2007**, 3885.
 27. Baitalik, S.; Wang, X.-Y.; Schmehl, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16304.
 28. Zigler, D. F.; Elvington, M. C.; Heinecke, J.; Brewer, K. J., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6565.
 29. Price, J. H.; Birk, J. P.; Wayland, B. B., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2245.
 30. Tessore, F.; Roberto, D.; Ugo, R.; Pizzotti, M.; Quici, S.; Cavazzini, M.; Bruni, S.; De Angelis, F., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8967.
 31. Mamo, A.; Stefio, I.; Parisi, M. F.; Credi, A.; Venturi, M.; Di Pietro, C.; Campagna, S., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5947.
 32. Bassani, D. M.; Lehn, J.-M.; Serroni, S.; Puntoriero, F.; Campagna, S., *Chem.--Eur. J.* **2003**, 9, 5936.
 33. Bromberg, A.; Foote, C. S., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3968; Mulazzani, Q. G.; D'Angelantonio, M.; Venturi, M.; Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9605.
 34. Muro, M. L.; Castellano, F. N., *Dalton Trans.* **2007**, 4659.
 35. Narayana-Prabhu, R.; Schmehl, R. H., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4319.
 36. Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1492.
 37. Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.-m.; He, Z.; Wong, K.-y., *Chem.--Eur. J.* **2003**, 9, 6155.
 38. Creutz, C.; Chou, M.; Netzel, T. L.; Okumura, M.; Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1309.
 39. McCusker, J. K.; Walda, K. N.; Dunn, R. C.; Simon, J. D.; Magde, D.; Hendrickson, D. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6919.

IV

**La plateforme truxène :
application à la synthèse
de systèmes multichromophoriques**

La deuxième partie de ce mémoire traite de la synthèse et des propriétés de systèmes pour lesquels plusieurs chromophores, identiques ou de natures diverses, sont connectés à une plateforme centrale par le biais de liaisons triples.

Dans ce chapitre, la chimie de la plateforme truxène a été explorée et dans un premier temps nous nous sommes attelés à l'élaboration de systèmes homonucléaires, comportant différents chromophores tels que des complexes polyimines de platine(II) ou encore des fluorophores organiques de la famille des difluoroboradiazaindacènes (bodipy).

1 Le truxène

La plateforme que nous avons retenue pour l'édification des systèmes multichromophoriques est le 10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluorène, plus communément dénommé truxène. Il s'agit d'un système aromatique heptacyclique qui peut être décrit comme un trimère fusionné du fluorène possédant une symétrie C_3 (figure 1). La planarité et la symétrie de sa structure ont permis son utilisation dans l'élaboration de cristaux liquides discotiques au cours des années 80, par la substitution des positions *C* 2,3,7,8,12,13 par des fonctions esters ou éthers possédant des chaînes paraffiniques.¹⁻¹¹

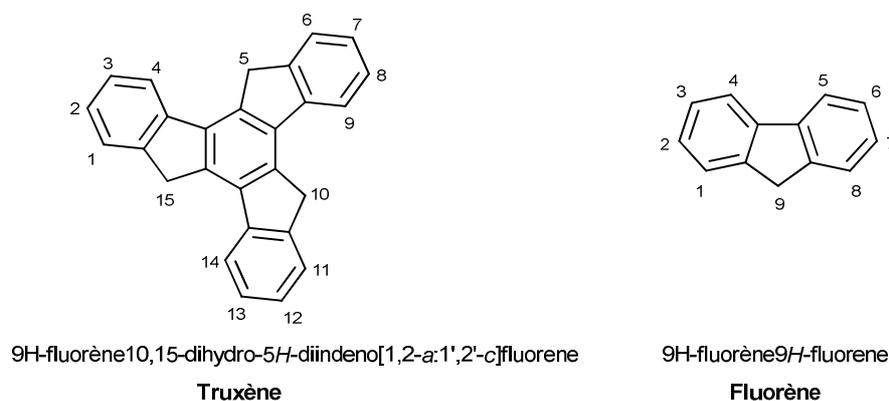


Figure 1. Représentation du truxène et du fluorène.

Plus tard, à la fin des années 90, le truxène a été employé dans l'élaboration de polyarènes étendus¹²⁻¹⁴ formant des fragments concaves et possédant une topologie identique à celles des fullerènes^{3,15-18} (Figure 2). Il a ainsi été considéré comme un précurseur potentiel dans le développement de synthèses de fullerènes, alternatives à celle basées sur des techniques de

vaporisation du graphite. De même, sa structure s'est avérée prometteuse dans l'élaboration de tripodes C_3 pour la catalyse asymétrique et la reconnaissance chirale.¹⁹

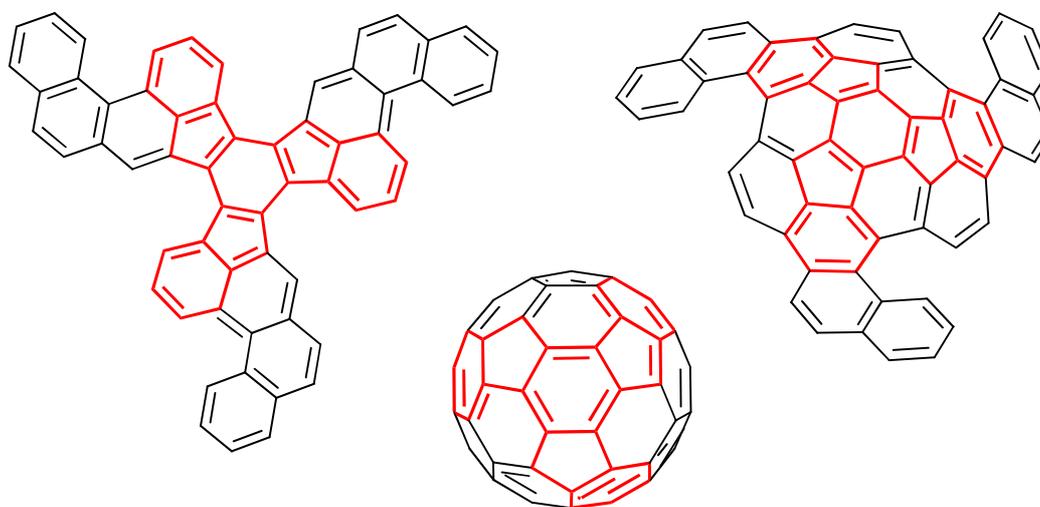


Figure 2. Représentation du fullerène C_{60} et de dérivés de truxène.

Au cours de ces dix dernières années, un intérêt croissant a été porté sur ce système polyaromatique dans le domaine de l'électronique moléculaire. Ainsi de nombreuses études ont mis en valeur l'utilisation du truxène dans des dispositifs organiques électroluminescents (OLED)²⁰, l'absorption bi-photonique²¹ et l'optique non linéaire.^{22,23}

Récemment la symétrie C_3 du truxène a permis son exploitation en tant que brique élémentaire dans l'élaboration de molécules dites en forme d'étoile (star-shaped), ou de dendrimères aromatiques pour des applications dans l'électronique plastique. Ces composés de structures rigides présentent une conjugaison- π du noyau truxène central étendue par la connexion d'oligomères aromatiques de type fluorène²⁴⁻²⁹, thiophène³⁰⁻³⁴, phényle³⁵, ou truxène³⁶⁻³⁹. Ces molécules se prêtent très bien à la formation de films fins et présentent des propriétés électriques, optiques et morphologiques qui en font d'excellents candidats dans l'élaboration de matériaux électroniques et photoélectroniques.

Dans un premier temps, nous allons explorer les différentes possibilités de fonctionnalisation du cœur truxène, qui vont nous permettre d'obtenir une série de synthons, propices à l'élaboration de systèmes multichromophoriques segmentés.

2 Synthèse de dérivés acétyléniques vrais du truxène

2.1 Synthèse du cœur truxène

Le premier rapport concernant la synthèse du truxène remonte à 1894, ce dernier est obtenu en chauffant l'acide 3-phénylpropionique en milieu acide polyphosphorique.⁴⁰ Comme le montre le schéma rétrosynthétique (Figure 3), la réaction implique la formation *in situ* d'un cycle benzénique suite à une série de réactions d'aldolisations et de déshydratations catalysées en milieu acide. L'acide 3-phénylpropionique en tant que produit de départ peut être remplacé par la 1-indanone (qui n'est autre que le produit de cyclisation de l'acide 3-phénylpropionique en milieu acide), ce qui permet de s'affranchir de l'acide polyphosphorique en tant que solvant acide (visqueux et peu pratique à manipuler), au profit d'un mélange (v/v, 1/2) d'acide chlorhydrique concentré et d'acide acétique⁴¹. Un reflux à 100 °C durant 18 heures fournit la molécule de truxène avec un rendement de 85%.

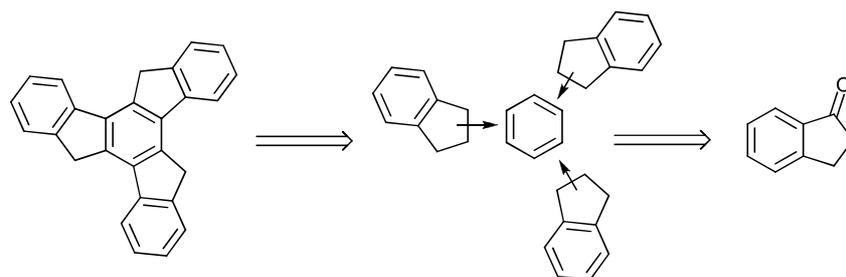


Figure 3. Schéma rétrosynthétique du truxène.

Les différentes étapes intervenant dans la synthèse du truxène sont décrites dans la Figure 4.

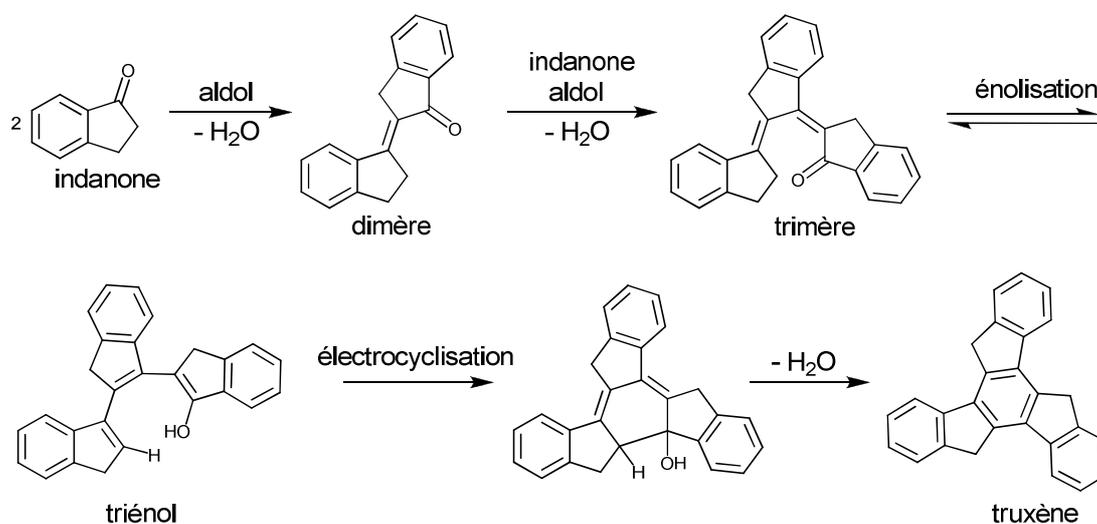


Figure 4. Chemins réactionnels probables intervenant dans la synthèse du truxène.

Dans un premier temps, l'énolisation d'une molécule d'indanone permet une attaque nucléophile sur une seconde molécule d'indanone. L'évacuation d'une molécule d'eau produit l'intermédiaire dimère en temps que cétone α,β -insaturée. Une seconde réaction d'aldolisation permet l'obtention du composé trimère qui, après énolisation, subit une électrocyclisation engendrant la formation d'un cycle à six carbones. La dernière étape de déshydratation engendre l'aromatisation du cycle central et la formation de la molécule de truxène.⁴²

2.2 Alkylation des positions 5,5', 10,10', 15,15'

Un intérêt majeur qu'offre la molécule de truxène outre la symétrie C_3 , est la possibilité de fonctionnaliser son squelette aromatique de plusieurs manières. Comme la majorité des systèmes polyaromatiques (pyrène, pérylène, anthracène, coronène, etc.) le truxène offre une solubilité très réduite dans les solvants organiques communs, du fait de sa structure qui le prédestine à former des liaisons intermoléculaires fortes de type π - π . Alors que la majorité des squelettes de systèmes polyaromatiques sont exclusivement constitués de carbones hybridés sp^2 , le truxène possède en ses positions 5, 10 et 15 trois carbones hybridés sp^3 constituant les ponts méthylènes et pouvant être aisément fonctionnalisés.

Ainsi l'insolubilité du truxène peut être contrecarrée par l'introduction de chaînes alkyles en positions 5,5', 10,10', 15,15'. Le traitement d'une suspension de truxène dans le THF à 0 °C par un excès de n-butyle lithium engendre un virage vers une solution rouge foncée due à la formation du trianion du truxène.²⁴ Ce dernier réagit en présence de 1-bromobutane pour former l'espèce trialkylée. Un second traitement au n-butyle lithium suivi de l'ajout de 1-bromobutane donne le 5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxène avec un rendement global d'alkylation de 74% (Figure 5).

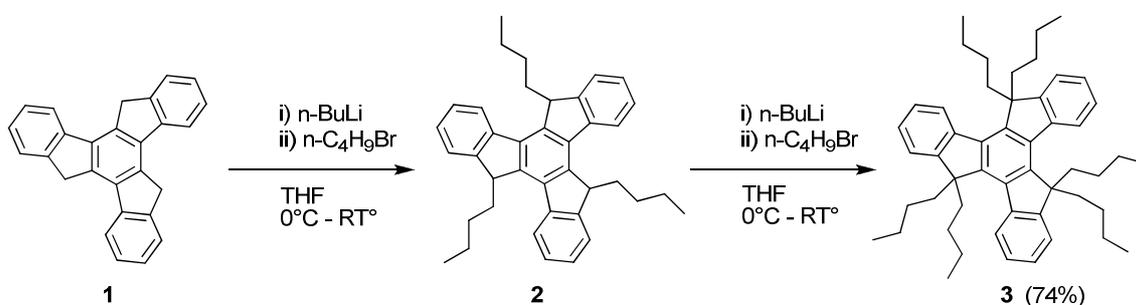


Figure 5. Alkylation du truxène.

Lors de la synthèse du composé hexabutylé **3**, après le premier ajout de 1-bromobutane, un aliquote de solution a été prélevé et traité à l'eau, afin de caractériser le composé intermédiaire tributylé **2**.

Le spectre ^1H -RMN révèle une conformation *syn* des chaînes butyles (Figure 7), ce qui semble aller à l'encontre des résultats trouvés dans la littérature. En effet le traitement du sel de lithium du truxène par un dérivé de bromoalcane aboutit en règle générale à un mélange *syn* / *anti* de dérivés trialkylés dont les ratios varient de 1:1 à 1:3 respectivement.^{4,17,19} L'isomère *anti* peut ensuite être intégralement converti en isomère *syn*, en refluxant ce dernier dans l'alcool tertiobutylique en présence de *t*BuOK (Figure 6).

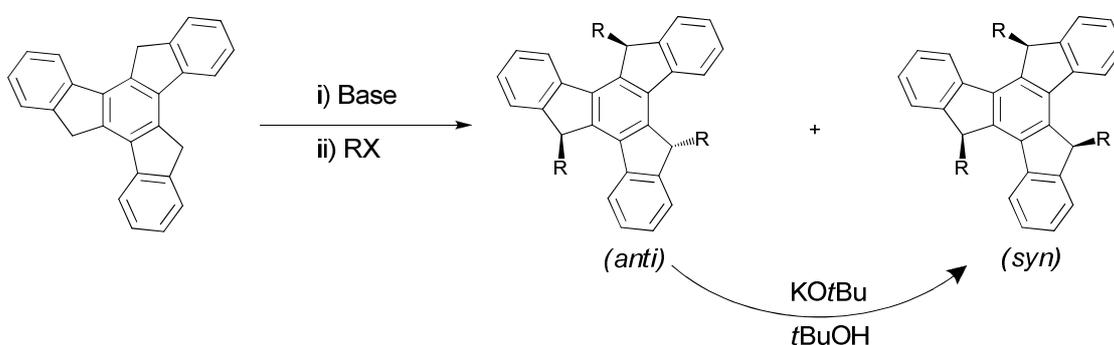


Figure 6. Triubstitution de la molécule de truxène et isomérisation du dérivé *anti* en *syn*.

Ainsi contre toute attente, et notamment celle des répulsions stériques, la conformation la plus stable comprend les trois chaînes alkyles d'un même côté du plan formé par le truxène, sans doute favorisé par des interactions de type Van der Waals. Cependant cette conformation n'est pas obtenue de manière exclusive directement après traitement du trianion du truxène par un excès d'halogénoalcane (mélange *syn* / *anti*), mais après une isomérisation catalysée en milieu basique (KOtBu / *t*BuOH).

Or, dans le cas du 1-bromobutane, le composé tributylé que nous avons isolé présente une conformation exclusivement *syn*. La Figure 7 présente le spectre RMN du proton du composé **2**, qui concorde avec une symétrie C_3 . Quatre signaux dans la région aromatique (7.80 à 7.30 ppm), respectivement deux doublets et deux triplets dédoublés ont pu être assignés aux 12 protons de la périphérie aromatique grâce à une expérience de corrélation RMN ^1H 2D COSY.

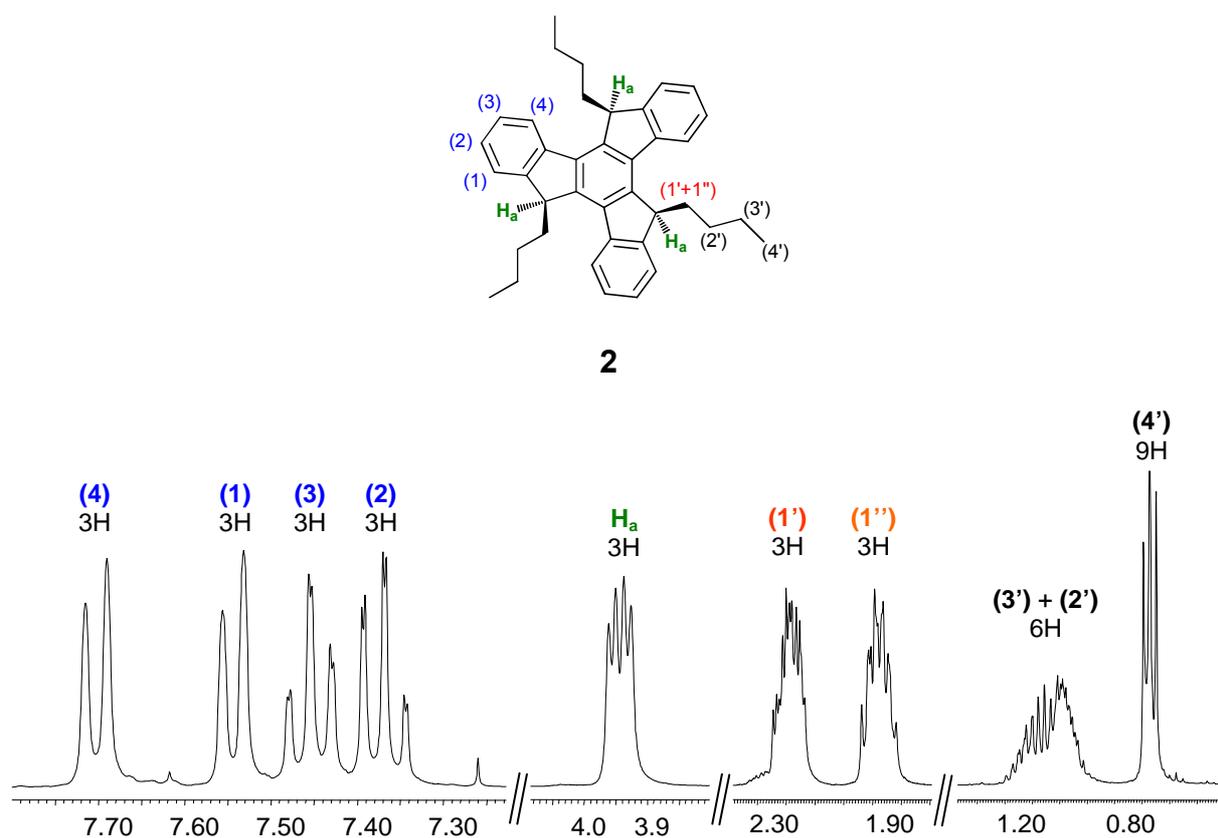


Figure 7. Spectre RMN ^1H du composé **2** (CDCl_3 , 300 MHz).

L'unique doublet de doublet à 3.94 ppm est attribué aux 3 protons H_a des positions 5, 10 et 15 et indique que ces derniers se trouvent dans le même environnement, c'est-à-dire dans une conformation *syn*. Le signal des six protons $1'$ et $1''$ est splitté en deux multiplets intégrant pour trois protons chacun, tandis que les signaux des protons $2'$ et $3'$ sont confondus en un multiplet (1.20 – 0.90 ppm, 12H). Enfin, le triplet (0.67 ppm, 9H) est attribué aux protons méthyles $4'$.

A première vue il paraît intrigant que les signaux des protons sur les premiers carbones de la chaîne butyle (en α du pont méthylène) apparaissent divisés en deux multiplets $1'$ et $1''$ distants de 0.3 ppm, alors qu'ils semblent tous se situer dans le même environnement (il en va de même dans le spectre du composé hexabutylé **3**). Une expérience de RMN ^1H 2D mettant en évidence la corrélation à travers l'espace par effet Overhauser (NOESY) a permis d'éclaircir ce point (Figure 8). En effet, on s'aperçoit que seuls les protons $1'$ présentent un couplage à travers l'espace avec les protons H_a , cette corrélation étant inexistante pour les protons $1''$. De plus, le proton $1''$ ne couple qu'avec le proton aromatique **4**, alors que son homologue $1'$ présente une corrélation avec le proton **1** du cycle benzénique voisin. Ce

résultat confirme que les deux protons 1' et 1'' n'ont pas strictement le même environnement chimique, ce qui laisse fortement supposer que les chaînes butyles adoptent une conformation quasi rigide, même en solution.⁴³

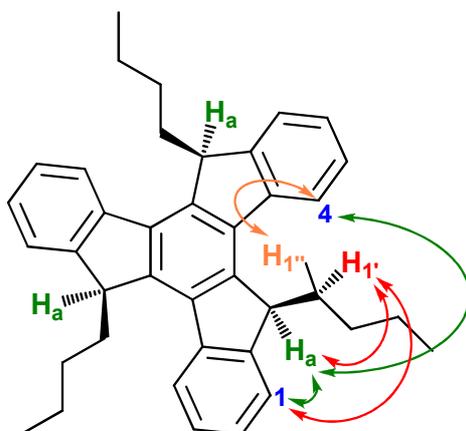


Figure 8. Sélection de corrélations NOE pour le composé **2**.

Afin de vérifier la stéréochimie de la réaction, une seconde réaction d'alkylation du trianion du truxène a été réalisée dans les mêmes conditions (nBuLi, THF), en utilisant un large excès de 1,4-dibromobutane en tant qu'agent alkylant. Le spectre ^1H -RMN du composé **4** est représenté dans la Figure 9.

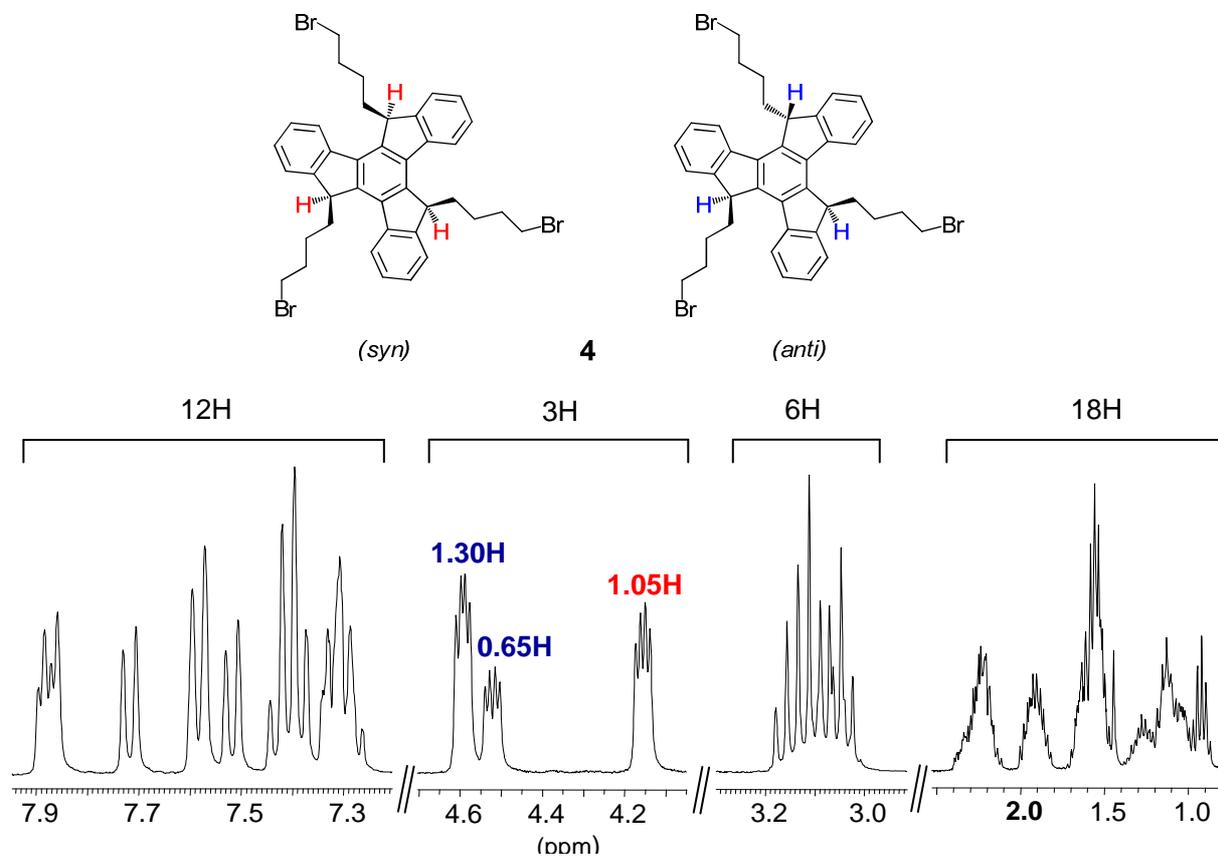


Figure 9. Spectre RMN ^1H du composé **4** (CDCl_3 , 300 MHz).

La région entre 4.7 et 4.1 ppm présente cette fois trois doublets de doublets distincts, contrairement au spectre du composé **2** (un seul doublet de doublet), ce qui nous indique la présence d'un mélange d'isomère *syn* et *anti*. En effet la somme des intégrales de ces trois signaux équivaut bien à 3 protons. De plus, les deux signaux à 4.59 et 4.52 ppm peuvent être attribués à l'isomère *anti* car ils se trouvent précisément dans un ratio 2:1. On peut ainsi en déduire la composition *syn* : *anti* du mélange comme étant de 1 : 1.85.

Des monocristaux du composé **2** obtenus par évaporation lente d'un mélange chloroforme / méthanol, ont permis de déterminer sa structure cristallographique par diffraction de rayons X (Figure 10).

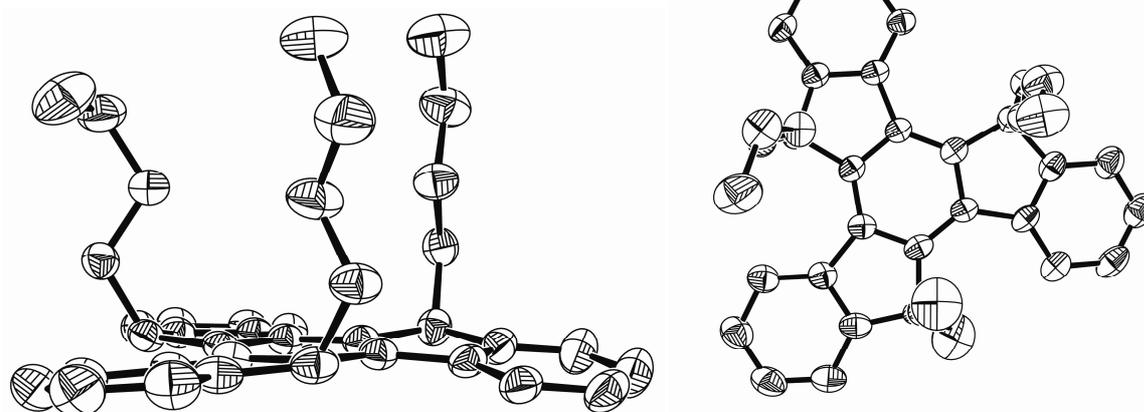


Figure 10. Structure cristallographique du composé **2**.

La structure du composé **2** confirme la conformation *syn* des chaînes butyles. Ces dernières s'orientent de manière quasiment perpendiculaire au plan formé par le squelette aromatique. Il est également intéressant de noter une distorsion du système heptacyclique qui n'est pas totalement plan, mais adopte une géométrie légèrement concave.

L'introduction de chaînes alkyles assure une solubilité optimale dans des solvants organiques, en prévenant la formation d'agrégats par des interactions intermoléculaire de type π .

2.3 Substitution des positions aromatiques périphériques

Afin de pouvoir connecter différents chromophores sur la plateforme truxène, cette dernière doit être fonctionnalisée. Le choix du connecteur s'étant porté sur le groupe éthyne, il semble raisonnable d'halogéner le truxène par l'atome d'iode, propice aux réactions de type Sonogashira qui permettent la connexion de dérivés d'alcynes.

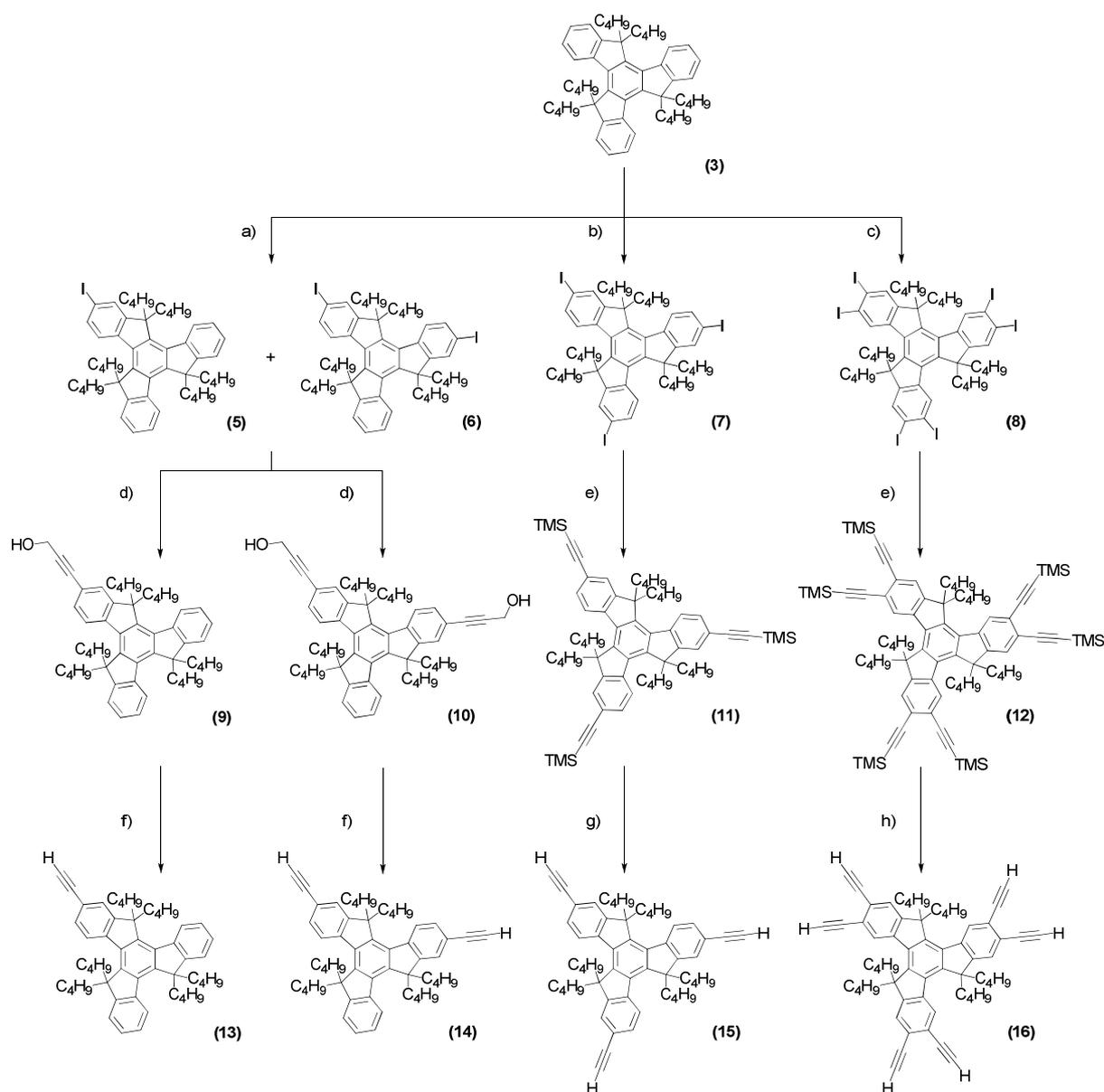


Figure 11. Schéma de synthèse des dérivés mono, di, tri et hexaalcynés **13**, **14**, **15** et **16**; a) I_2 / HIO_3 , AcOH, H_2SO_4 , H_2O , CCl_4 , 80 °C, 2 jours; b) I_2 / HIO_3 , AcOH, H_2SO_4 , H_2O , CCl_4 , 90 °C, 3 jours; c) I_2 / HIO_3 , AcOH, H_2SO_4 , H_2O , CCl_4 , 115 °C, 18h; d) alcool propargylique, $Pd(PPh_3)_4$, n-propylamine, 65 °C, 18h; e) triméthylsilyl acétylène, $Cl_2Pd(PPh_3)_2$, CuI, THF, diisopropylamine, T.A., 18h ; f) MnO_2 , KOH, Et_2O , T.A., 18h; g) K_2CO_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , T.A., 2h; h) KF, THF, CH_3OH , T.A., 18h.

Le 2,7,12-triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxène **7** est obtenu par traitement de **3** avec de l'iode moléculaire et un agent oxydant⁴⁴ tel l'acide iodique (HIO₃) ou l'acide orthopériodique (H₅IO₆) en présence d'un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique concentré, d'eau et de tétrachlorure de carbone chauffé à 90 °C durant 18 heures (figure 12). L'iodation électrophile s'effectue sur les positions 2, 7 et 12 qui sont en position para de la liaison directe avec le cycle benzénique central, avec un rendement de 90%. Des exemples dans la littérature indiquent qu'en ajustant les quantités de diiode et d'acide orthopériodique il est possible d'obtenir la monoiodation ou la diiodation sélective du truxène.⁴⁵⁻⁴⁷ Cependant plusieurs tentatives de mono- ou diiodation sont restées infructueuses, le brut réactionnel contenant dans tous les cas un mélange de produit de départ **3**, de produit monoiodé **5** et de produit diiodé **6** en proportions variables. Les composés **5** et **6**, du fait d'une polarité très voisine, sont difficilement séparables par chromatographie sur colonne.

Une purification par recristallisation est envisageable mais nécessite plusieurs cristallisations successives avant d'obtenir l'un des dérivés iodés à l'état pur et fait donc considérablement baisser le rendement global. Dans notre cas, l'isolation des composés **5** et **6** n'étant pas une nécessité, nous avons fait le choix d'utiliser le mélange dans l'étape suivante.

Lors de la mise au point des réactions d'halogénéation, un excès de I₂ et de HIO₃ (6 et 4 équivalents respectivement) ont été mis en présence du truxène **3** et chauffés dans le mélange réactionnel acide classique à 115 °C pendant 18 heures. Le spectre RMN ¹H du brut réactionnel révèle une conversion intégrale en un produit unique ne possédant plus que deux singulets (8.78 ppm, 3H et 7.93 ppm, 3H) dans la région des protons aromatiques correspondant au dérivé du truxène hexaiodé **8** en position C 2, 3, 7, 8, 12,13 (figure 13). Il est intéressant de noter l'existence d'une barrière énergétique située entre 90 et 115 °C pour la formation du dérivé hexaiodé. En effet, le truxène **3** chauffé en présence d'un large excès de I₂ / HIO₃ à 90 °C pendant plusieurs jours ne produit qu'exclusivement le composé triiodé **7**, alors qu'il suffit d'augmenter la température à 115 °C durant quelques heures pour observer la conversion totale en dérivé hexaiodé **8**, avec un rendement global supérieur à 80%.

Afin d'obtenir leurs dérivés d'alcyne vrai, les différents composés iodés ont été mis en présence d'alcynes protégés dans des conditions de couplage de Sonogashira.

Ainsi les composés **11** et **12** ont été respectivement obtenus par réaction des dérivés triiodés **7** et hexaiodés **8** avec le triméthylsilylacétylène, catalysé par le couple [Pd(PPh₃)₂Cl₂] / CuI, dans un mélange dégazé de THF et diisopropylamine, à température ambiante. Les composés

silylés **11** et **12** ont pu être déprotégés en leurs dérivés alcynes vrais **15** et **16**, par traitement au carbonate de potassium (K_2CO_3) pour le premier, et au fluorure de potassium (KF) pour l'autre.

Pour le mélange de truxène monoiodé et diiodé **5** et **6**, le choix du groupement alcyne protégé s'est naturellement dirigé vers l'alcool propargylique ($HO-CH_2-C\equiv CH$). La polarité de la fonction alcool a permis de séparer aisément par chromatographie sur colonne de silice les composés monopropargylé **9** et bispropargylés **10**. La réaction est catalysée par le palladium(0) $Pd(PPh_3)_4$ en présence d'un excès d'alcool propargylique dans la *n*-propylamine dégazée et chauffée à 65 °C.

Après séparation de **9** et **10**, l'élimination des groupements protecteurs s'est effectuée par oxydation puis décarboxylation de la fonction propargylique en présence de dioxyde de manganèse (MnO_2) et d'hydroxyde de potassium (KOH) à température ambiante. On a ainsi obtenu les composés alcynés **13** et **14**.

La Figure 12 présente les spectres RMN 1H des quatre composés mono, di, tri et hexaalcynés. Les spectres des composés **13** et **14** présentent des signaux complexes dans la région des aromatiques, conséquence de la rupture de la symétrie C_3 du truxène par l'introduction de un ou deux substituants en positions *C* 2 ou 2 et 7. En revanche pour les composés **15** et **16**, la symétrie de la molécule n'est pas affectée, ce qui se traduit par une simplification des signaux dans la région des aromatiques.

Le spectre du composé trisubstitué **15** permet d'attribuer sans ambiguïté les trois signaux aromatiques. Le singulet finement dédoublé (7.59 ppm, $^4J = 1.3$ Hz) correspond aux protons des positions (*1*) en ortho des ponts sp^3 de type fluorène. Le doublet à 7.54 ppm ($J = 8.2$ Hz) couple finement ($J = 1.4$ Hz) avec le singulet précédent et peut donc être attribué aux protons (*3*). Le doublet le plus déblindé (8.31 ppm, $^3J = 8.3$ Hz) correspond aux protons (*4*), situés sur les carbones en ortho de la liaison avec le cycle benzénique central. Le composé **16** ne présente que deux singulets dans la région aromatique, mais également deux singulets distincts à 3.46 et 3.40 ppm, intégrant pour 3 protons chacun et correspondant aux six protons acétyléniques.

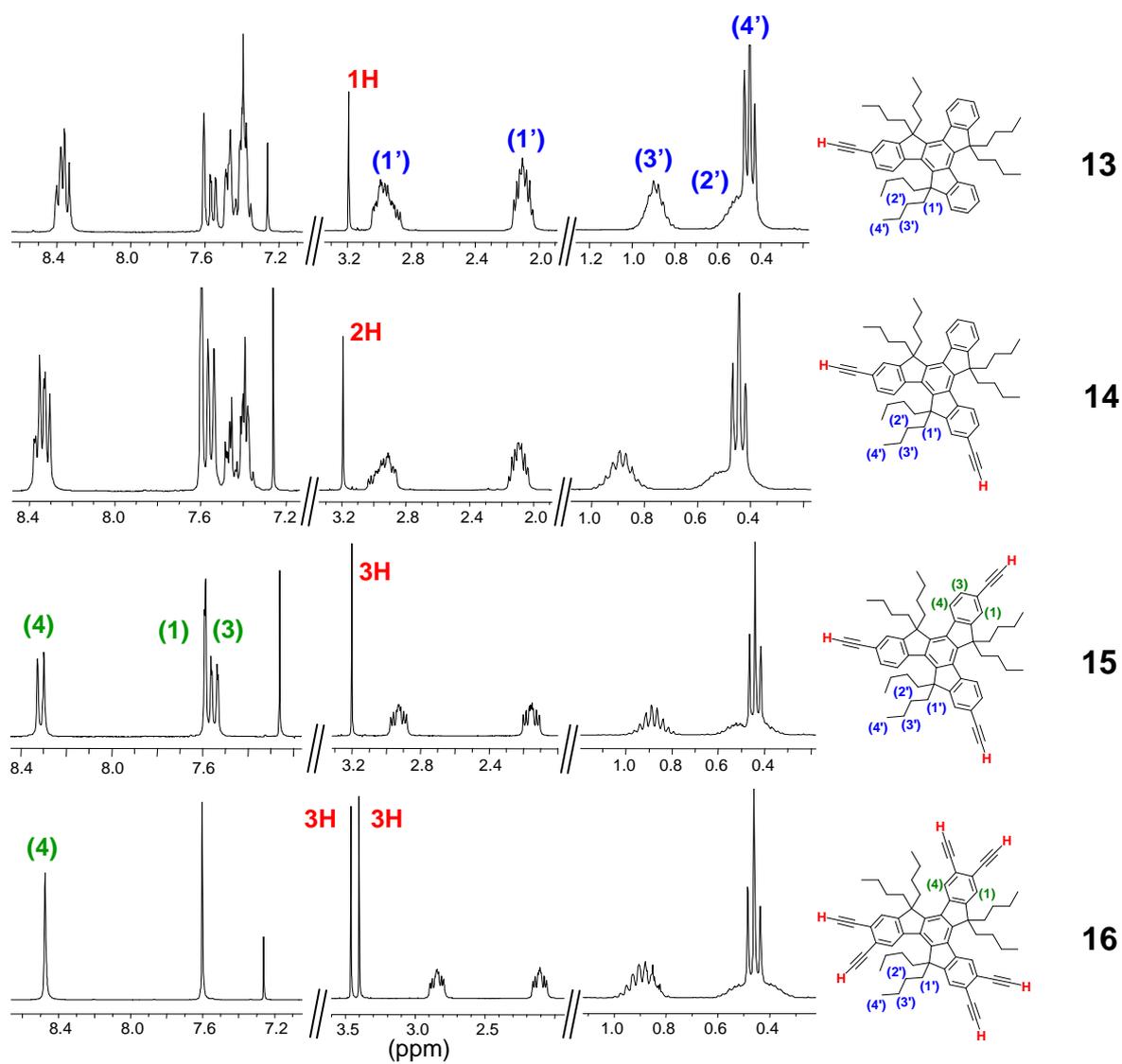


Figure 12. Spectres RMN ^1H des composés 13, 14, 15 et 16 (CDCl_3 , 300 MHz).

Des monocristaux du composé **15** obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / méthanol, ont permis d'obtenir sa structure cristallographique par diffraction de rayons X (Figure 13).

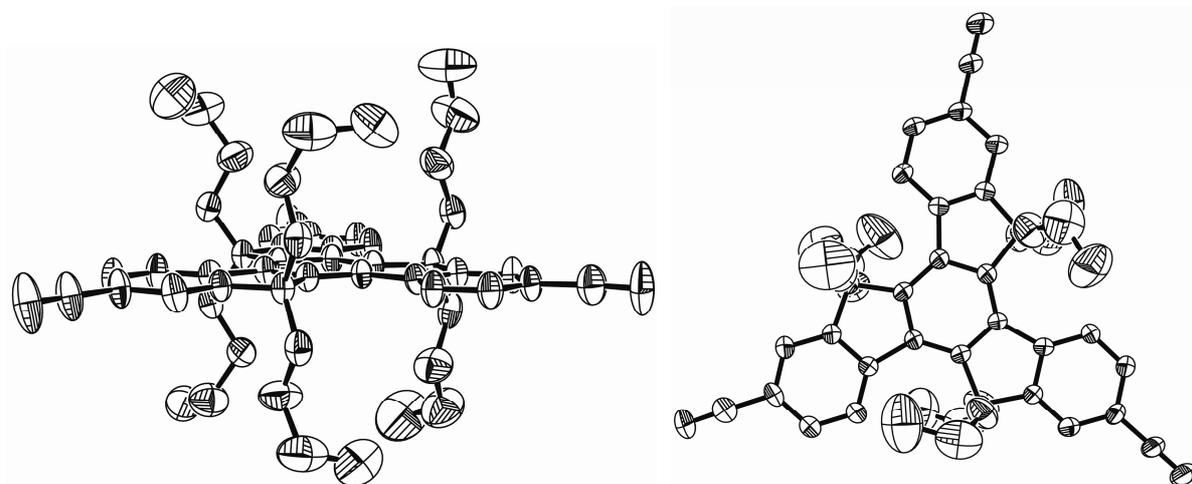


Figure 13. Structure cristallographique du composé **15**.

Le composé **15** présente un cœur polyaromatique avec trois extensions acétyléniques vraies qui forment une structure parfaitement plane. Tout comme dans le composé trialkylé **2**, les chaînes butyles s'orientent de façon orthogonale de part et d'autre du plan formé par truxène.

2.4 Propriétés optiques

2.4.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les absorptions UV-Visible des composés **2**, **3**, **13**, **14** et **15**, enregistrés dans le dichlorométhane, sont représentées dans la Figure 14. Le spectre du composé trialkylé **2** illustre les transitions π - π^* au sein du système polyaromatique du truxène comprises entre 260 et 310 nm, avec une bande d'absorption maximale à 303 nm.³⁷ L'introduction de 3 chaînes butyles supplémentaires entraîne un déplacement bathochrome de ces transitions dans le composé hexaalkylé **3** ($\lambda_{\text{max}} = 306$ nm). Lorsqu'un substituant acétylénique vrai (composé **13**) est connecté, ce même déplacement est constaté ($\lambda_{\text{max}} = 308$ nm), mais surtout on note l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 325 nm assignée aux transition π - π^* du système acétylénique. Lorsqu'on incrémente l'unité acétylénique (composés **14** et **15**) on observe un effet hyperchrome avec une augmentation du coefficient d'extinction molaire à peu près proportionnelle au nombre de liaisons triples dans la molécule. Il est intéressant de

souligner que la longueur d'onde de cette bande reste inchangée (325 nm). Au contraire la bande d'absorption assignée aux transitions du cœur polyaromatique subit un déplacement bathochrome avec l'augmentation du nombre d'unité acétylénique (306 nm pour **3**, 308 nm pour **13**, 311 nm pour **14** et 312 nm pour **15**), cependant son absorbance ne varie pas de manière drastique.

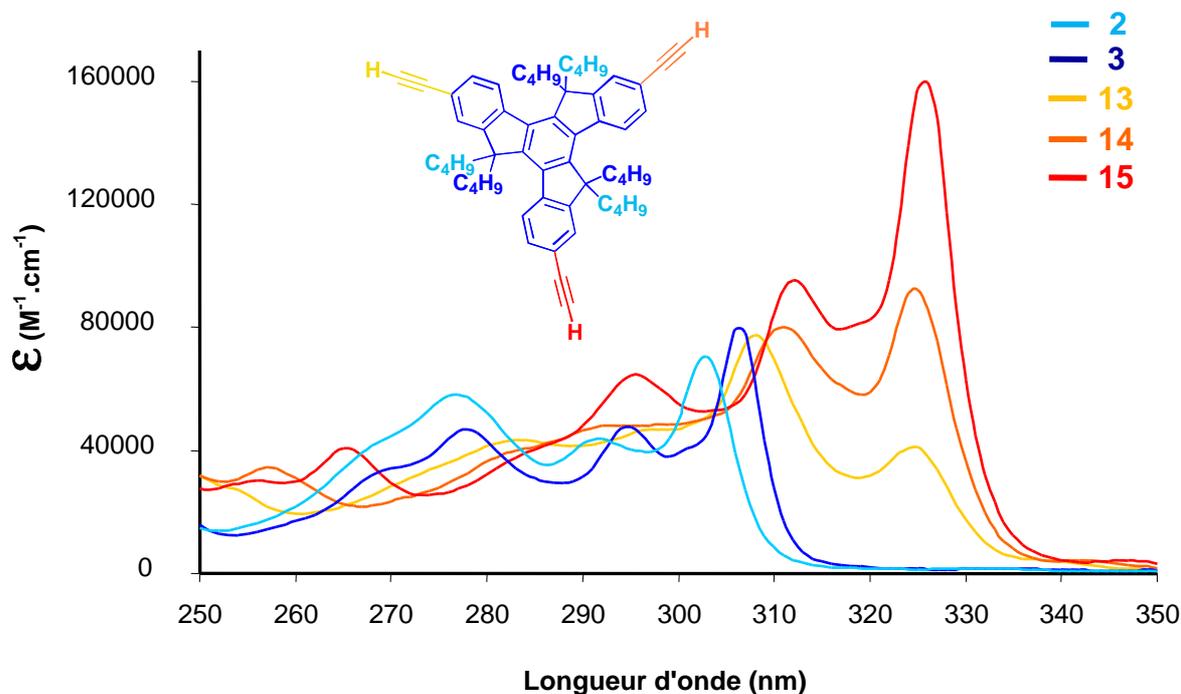


Figure 14. Spectres d'absorption des composés **2**, **3**, **13**, **14** et **15**.

La Figure 15 présente les spectres d'absorption du composé trisubstitué **15** et du composé hexasubstitué **16**. On remarque ainsi que le fait d'introduire trois unités acétyléniques supplémentaires (pour un total de six) perturbe de façon notable l'absorption du composé (**16**). La bande d'absorption maximale est déplacée de 10 nm de manière bathochrome (335 nm contre 325 pour **15**). Cependant le coefficient d'extinction molaire est nettement plus faible. De plus, une bande large et intense (230 à 280 nm) fait son apparition avec un maximum d'absorption à 264 nm.

Il faut souligner que pour le composé **16**, trois des six substituants acétyléniques sont en positions *C* 3, 8 et 13 du truxène et offrent donc une conjugaison différente des positions *C* 2, 7, 12 qui sont sollicitées dans les composés **13**, **14** et **15**.

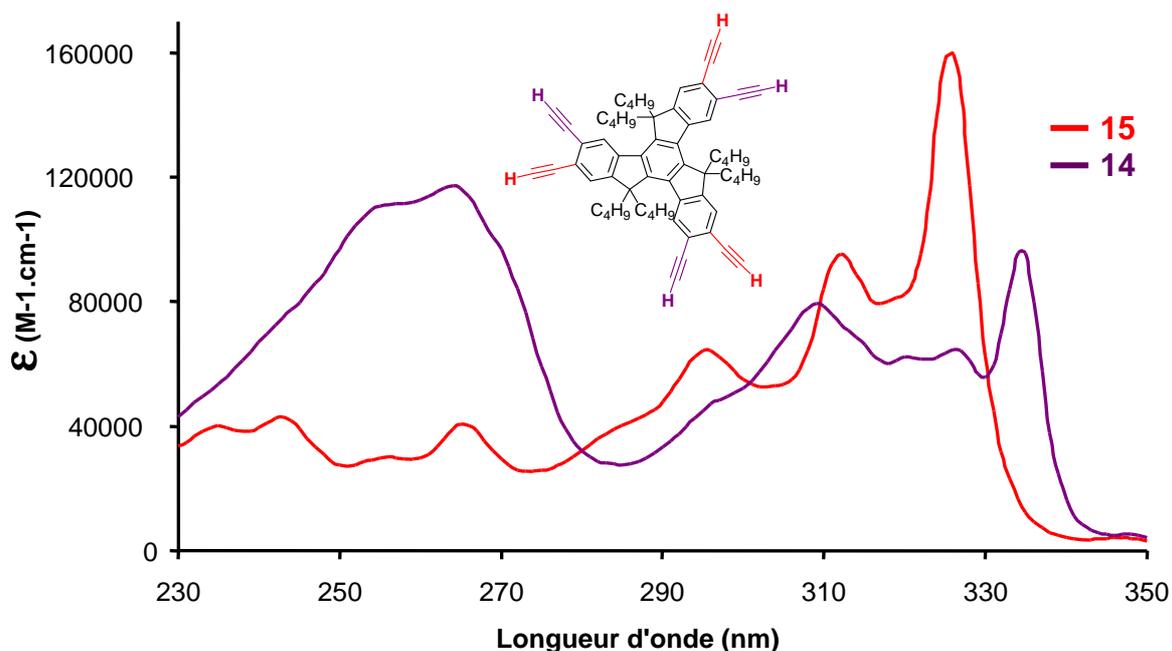


Figure 15. Spectres d'absorption des composés **15** et **16**.

2.4.2 Propriétés de fluorescence

Tous les spectres d'émission ont été enregistrés dans le dichlorométhane et sont représentés dans la Figure 16. Les composés présentent tous une intense fluorescence avec une structure vibronique bien définie (1200 cm^{-1}), représentée par deux bandes caractéristiques (369 et 387 nm pour **15**) suivie de deux épaulements d'intensités décroissantes vers les plus basses énergies. On observe un net déplacement vers les basses énergies des bandes d'émission avec l'augmentation du nombre d'unités acétyléniques. Ce déplacement est régulier ($\Delta\lambda = 5\text{ nm}$) pour les composés **13**, **14** et **15**, puis moins significatif ($\Delta\lambda, 1\text{ nm}$) pour le composé hexasubstitué **16**.

Les propriétés spectroscopiques des composés **13** à **16** sont résumées dans le Tableau 1. On constate que les valeurs des rendements quantiques de fluorescence restent cohérents pour toute la série ($\Phi_{\text{em}} \sim 0.2$) et il en va de même pour la durée de vie des états excités ($\tau \sim 20\text{ ns}$).

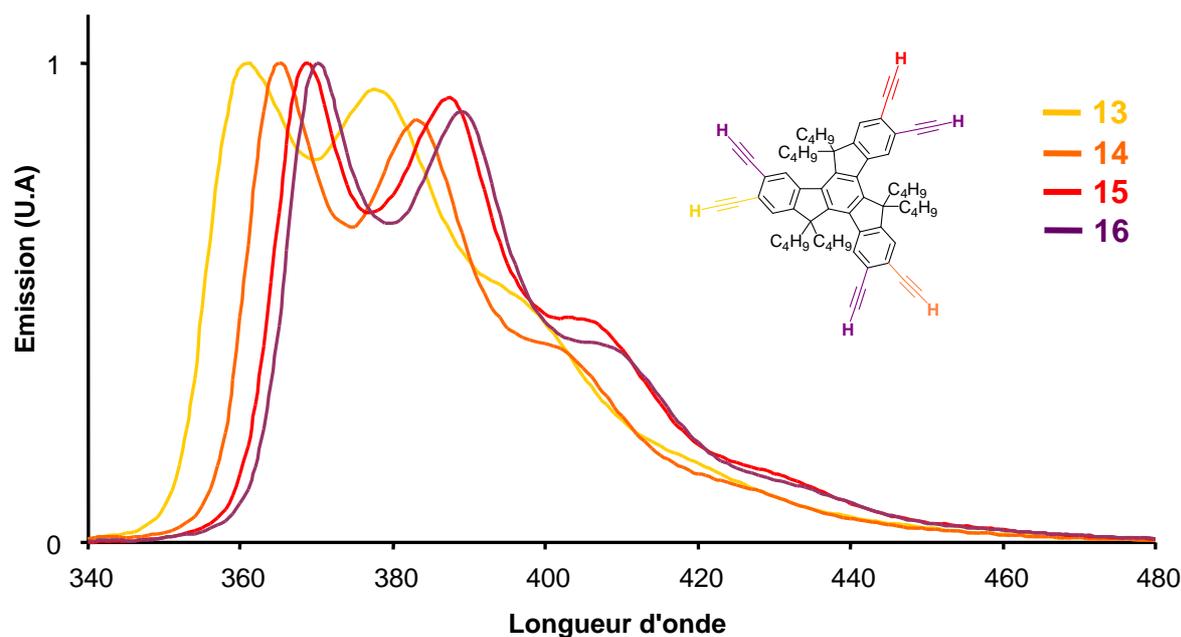


Figure 16. Spectres d'émission des composés **13**, **14**, **15** et **16**.

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	$\Phi_{\text{em}}^{\text{a)}$	τ (ns)
13 Trux(C \equiv CH) ₁	325	40900	361, 378	0.20	17.5 \pm 0.2
14 Trux(C \equiv CH) ₂	325	92300	365, 383	0.21	18.2 \pm 0.4
15 Trux(C \equiv CH) ₃	326	159700	369, 387	0.23	20.3 \pm 0.2
16 Trux(C \equiv CH) ₆	334	95800	370, 389	0.22	18.3 \pm 0.3

Tableau 1. Propriétés photophysiques des composés **13** à **16** dans une solution de dichlorométhane aérée à température ambiante. ^{a)} Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant référence le sulfate de quinine dihydrate dans H₂SO₄ 0.5M, $\Phi_{\text{F}} = 0,546$.⁴⁸ ; erreur estimée de $\pm 10\%$.

2.4.3 Conclusion

Différents dérivés fonctionnels du truxène possédant 1, 2, 3 ou 6 groupes acétyléniques vrais ont été synthétisés et caractérisés sans ambiguïté. La connexion d'une ou plusieurs liaisons triples sur le cœur truxène a pour effet d'étendre la délocalisation des électrons π du système, qui se traduit par un déplacement bathochrome des maxima d'émission.

La partie suivante décrit l'utilisation de ces synthons dans la construction de plateformes comportant des chromophores métalliques (complexes de Pt^{II}) ou des fluorophores organiques (Bodipy-BF_2), par leur connexion à des modules pré-construits.

3 Synthèse et propriétés de complexes homonucléaires de platine

3.1 Aspect synthétique

3.1.1 Synthèse de complexes de 6-phényl-2,2'-bipyridine orthométallés

Le précurseur de platine retenu pour être connecté sur la plateforme truxène est le chlorure de 4-(3,4,5-tris(dodécyloxy)phényl)-6-phényl-2,2'-bipyridine platine $[\text{Pt}(4\text{-Gal-phbpy})\text{Cl}]$ **19** décrit précédemment dans le **Chapitre III**. Ce dernier est obtenu par complexation du ligand 4-(3,4,5-tris(dodécyloxy)phényl)-6-phényl-2,2'-bipyridine en présence de tetrachloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4). Ce ligand est l'isomère minoritaire de la réaction de rétro-Diels-Alder décrite dans le **Chapitre II**. Afin de l'obtenir en quantité raisonnable, une nouvelle synthèse a été mise au point (Figure 17), faisant intervenir le dérivé stannylé de la 6-phényl-2,2'-bipyridine **17**.

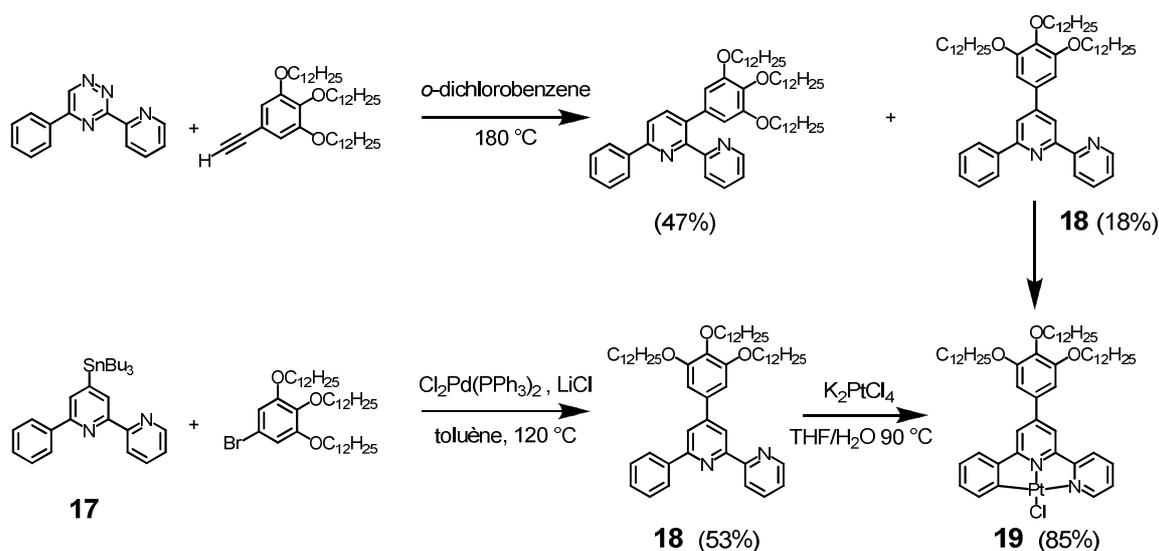


Figure 17. Schéma de synthèse du ligand **18** et de son complexe **19**.

Le 3,4,5-tridodécyloxy-1-bromobenzène a réagi avec le composé **17** dans un couplage croisé de type Stille catalysé au palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 0.1 eq) en présence de chlorure de lithium (1 eq), à 120 °C.⁴⁹ Cette réaction a permis d'obtenir le ligand **18** avec un rendement de 53%, nettement supérieur aux 18% obtenus par la réaction de cycloaddition (**Chapitre II**).

Un couplage croisé classique catalysé au cuivre (I) a permis de connecter le complexe de platine **19** aux différents synthons acétyléniques (Figure 18). Le composé mononucléaire **20** a été obtenu avec un très bon rendement de 82%. On observe ensuite une baisse du rendement pour le composé dinucléaire **21** (71%) et une baisse plus importante encore pour le dérivé trinucléaire **22** (60%).

Notons que la tentative de couplage sur le truxène hexaacétylénique **16** est malheureusement restée infructueuse. Un virage notable de la solution vers le rouge foncé, caractéristique de la formation de la liaison $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-$, a pourtant été observé après ajout de l'iodure de cuivre. Cependant, la chromatographie sur couche mince n'a révélé que la formation de composés très polaires ne migrant pas, même dans des conditions d'éluion polaire. Aucun produit n'a donc pu être isolé.

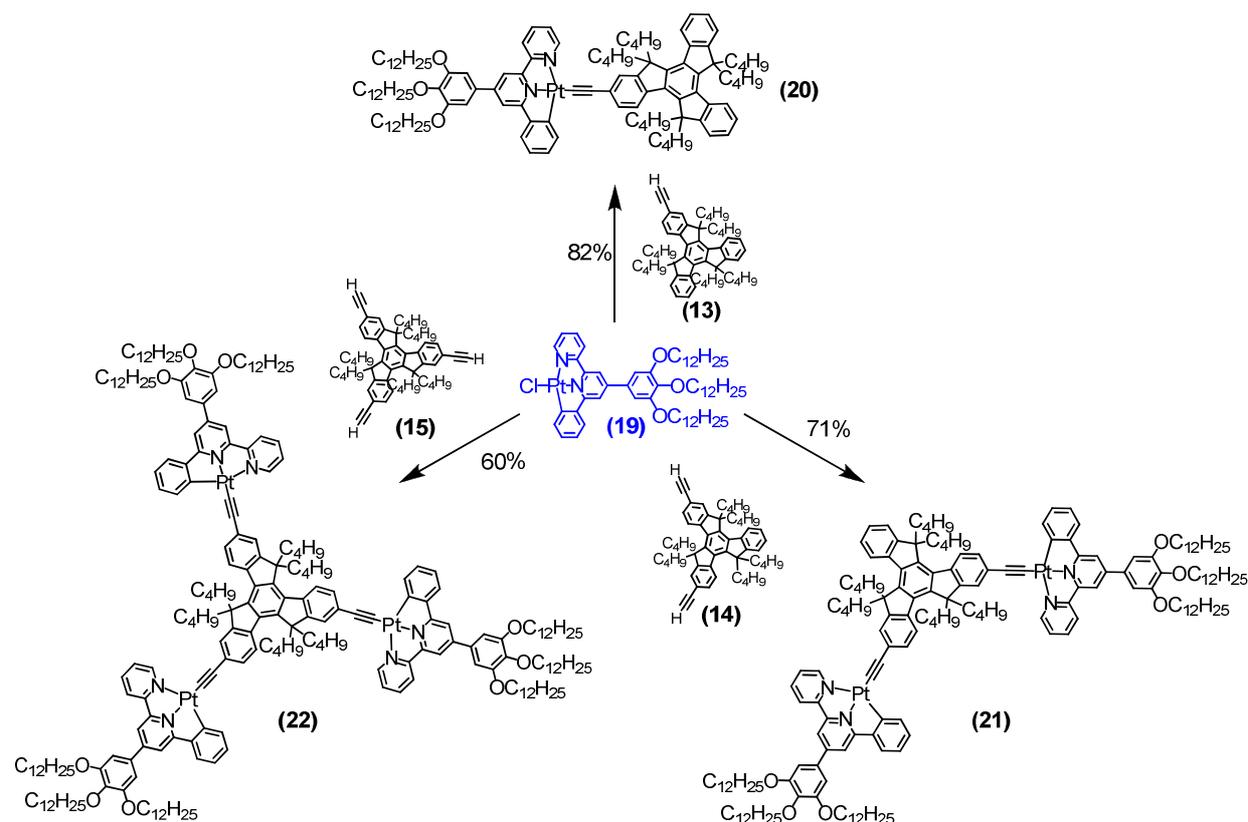


Figure 18. Synthèse des complexes **20**, **21** et **22**. Conditions : CuI (0.1 eq), Et_3N , CH_2Cl_2 , t.a.

3.1.2 Synthèse de complexes de 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine

Une série analogue de complexes à base de terpyridine a pu être synthétisée à partir du chlorure de 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine platine, obtenu par la complexation du ligand 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine (*t*Bu₃tpy) précédemment décrite dans le **chapitre III**. Le schéma de synthèse des composés **24**, **25** et **26** est représenté dans la Figure 19. Comme pour les complexes orthométallés (**20**, **21**, **22**) on peut observer une baisse linéaire du rendement de la réaction de couplage avec l'augmentation du nombre de modules « ligand-platine » mis en jeu.

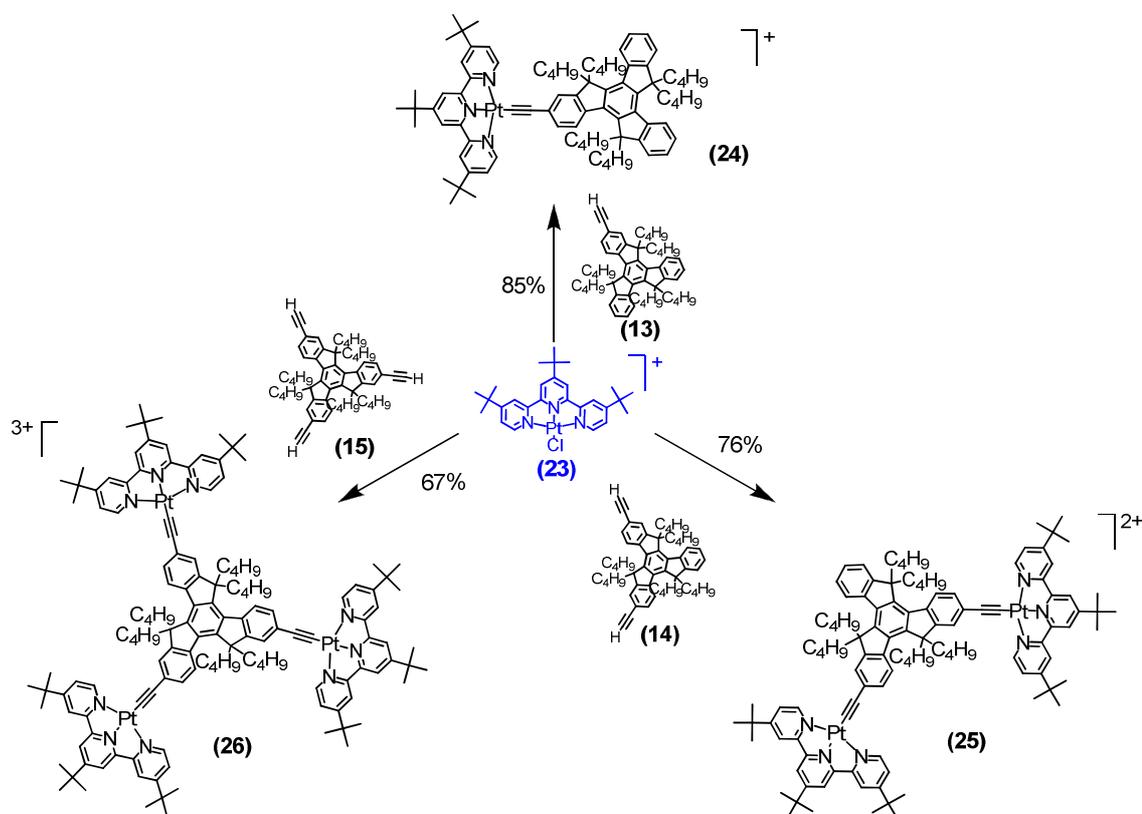


Figure 19. Schéma de synthèse des complexes **24**, **25** et **26**. Conditions : CuI (0.1 eq), Et₃N, CH₂Cl₂, t.a.

3.2 Propriétés optiques

3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption des complexes **20**, **21**, **22**, **24**, **25** et **26** sont représentés dans les Figures 20a et 20b. Tous les spectres ont été enregistrés dans le dichlorométhane. Les bandes intenses situées dans la partie ultraviolette (260 – 400 nm pour les dérivés orthométallés et 260 – 350 nm pour les dérivés terpyridiniques) peuvent être assignées à une superposition des transitions π - π^* localisées sur les systèmes polyimines des ligands ainsi que les transitions π - π^* centrés sur le cœur polyaromatique du truxène.

On constate de manière générale que les spectres des dérivés terpyridiniques (**24**, **25**, **26**) sont plus structurés que leurs homologues orthométallés (**20**, **21**, **22**), ce qui peut être mis en relation avec la plus grande symétrie offerte par le ligand terpyridine comparé à celle de la 6-phényl-2,2'-bipyridine.

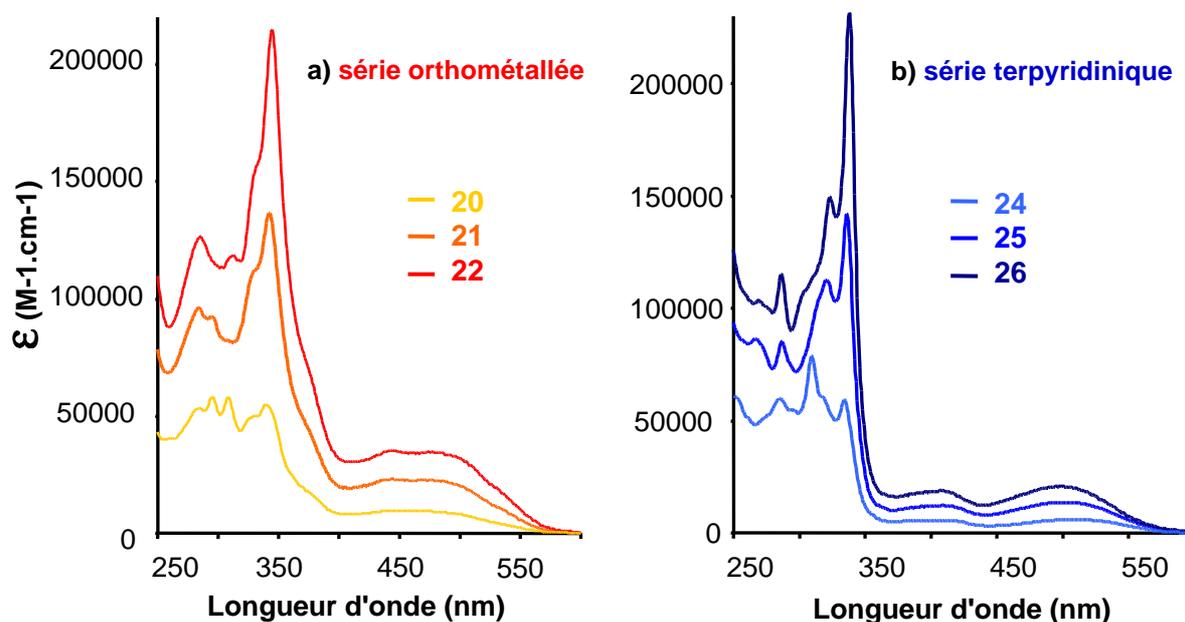


Figure 20. Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des complexes a) **20**, **21**, **22** et b) **24**, **25**, **26**.

Dans tous les cas, le coefficient d'extinction molaire des transitions augmente proportionnellement au nombre de fragments ligand - platine connectés au truxène, avec un maximum d'absorption supérieur à $2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les composés trinocléaires (**22** et **26**). Les bandes de plus basses énergies (400 – 600 nm pour les dérivés orthométallés et 350 - 600 nm pour les dérivés terpyridiniques) sont attribuées à une superposition de transitions de type **MLCT**, transfert de charge du métal vers le ligand polyimine et **LLCT**, transfert de charge du ligand acétylénique vers le ligand polyimine. Ces deux bandes sont clairement distinctes pour les dérivés terpyridiniques, contrairement à leurs homologues orthométallés pour lesquels elles tendent à se superposer.

A la vue de la littérature⁵⁰⁻⁵² et de la nature donneur d'électrons du truxène, il semble raisonnable d'assigner la bande de plus basse énergie (450 – 570 nm) à la transition de type **LLCT**. En effet, la bande de transfert de charge du précurseur $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{tpy})\text{Cl}]^+$ **23** est essentiellement constituée d'un caractère **MLCT** (l'atome de chlore n'apportant que très peu de contribution ligand-ligand) (Figure 20). De plus, lorsque l'on compare le composé **24** et son précurseur de platine chloré **23**, on constate que la substitution de l'atome de chlore par le truxène acétylénique entraîne un déplacement bathochrome avec une exaltation de cette bande de transfert de charge **MLCT**, mais surtout l'apparition d'une nouvelle bande de transfert de charge à plus basse énergie, due à la contribution du système éthynyltruxène (donneur d'électron) vers le ligand terpyridine (**LLCT**).

On constate que pour les deux séries de complexes, les bandes de plus basses énergies **LLCT** sont similairement centrées autour de 500 nm (environnements $\text{Pt} \equiv \text{-Truxène}$ identiques pour les deux séries), alors que les premières bandes de transfert de charges (attribuées aux transitions **MLCT**) diffèrent : ~ 440 nm pour la série orthométallée (**20** à **22**) et ~ 400 nm pour les complexes terpyridiniques (**24** à **26**). Cette différence est justement liée à la nature du centre métallique, qui diffère dans le cas du ligand 6-phényl-2,2'-bipyridine, pour lequel la densité électronique apportée par la charge du carbone orthométallé semble déplacer la transition **MLCT** vers les plus basses énergies.

Il est également intéressant de souligner que l'ensemble des bandes de transfert de charges de la série orthométallée présentent des absorptions nettement supérieures aux complexes équivalents de terpyridine.

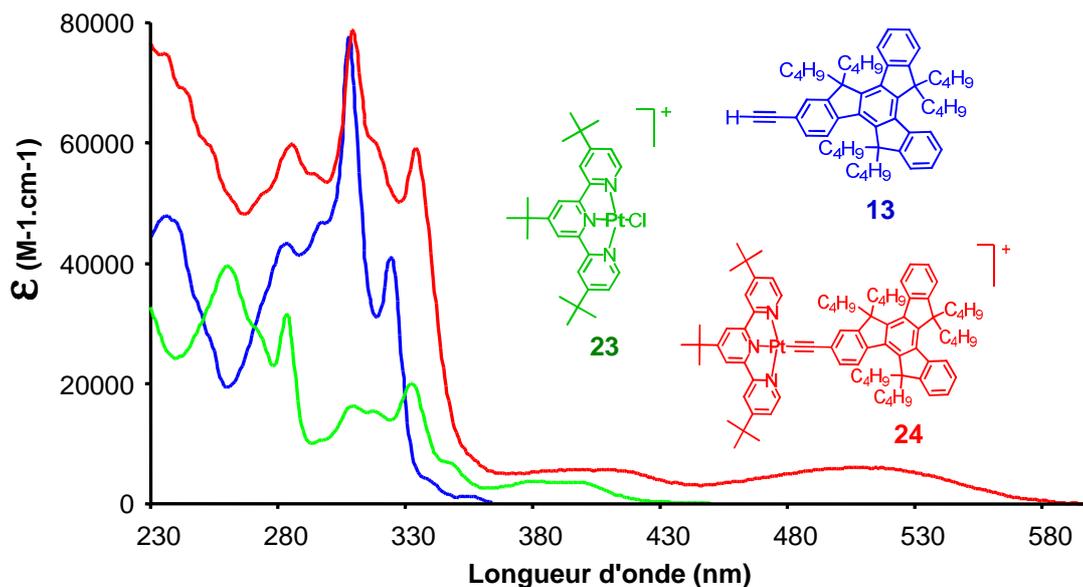


Figure 21. Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des composés **13**, **23** et **24**.

3.2.2 Photoluminescence

Les spectres d'émission enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane (aéré) sont représentés dans la Figure 22. Au sein d'une même série, les complexes présentent une phosphorescence identique, large et non structurée, découlant d'un état excité triplet de type $^3\text{MLCT}$ avec cependant une importante contribution $^3\text{LLCT}$. Il est important de souligner l'absence de toute fluorescence en dessous de 500 nm liée à l'émission du truxène, qui indique que l'énergie absorbée par ce dernier est efficacement transférée vers le ou les fragment(s) platine(II).

On constate que les complexes orthométallés (**20** à **22**) présentent un maximum d'émission à 622 nm tandis que leurs homologues de terpyridine émettent à plus basse énergie (649 nm).

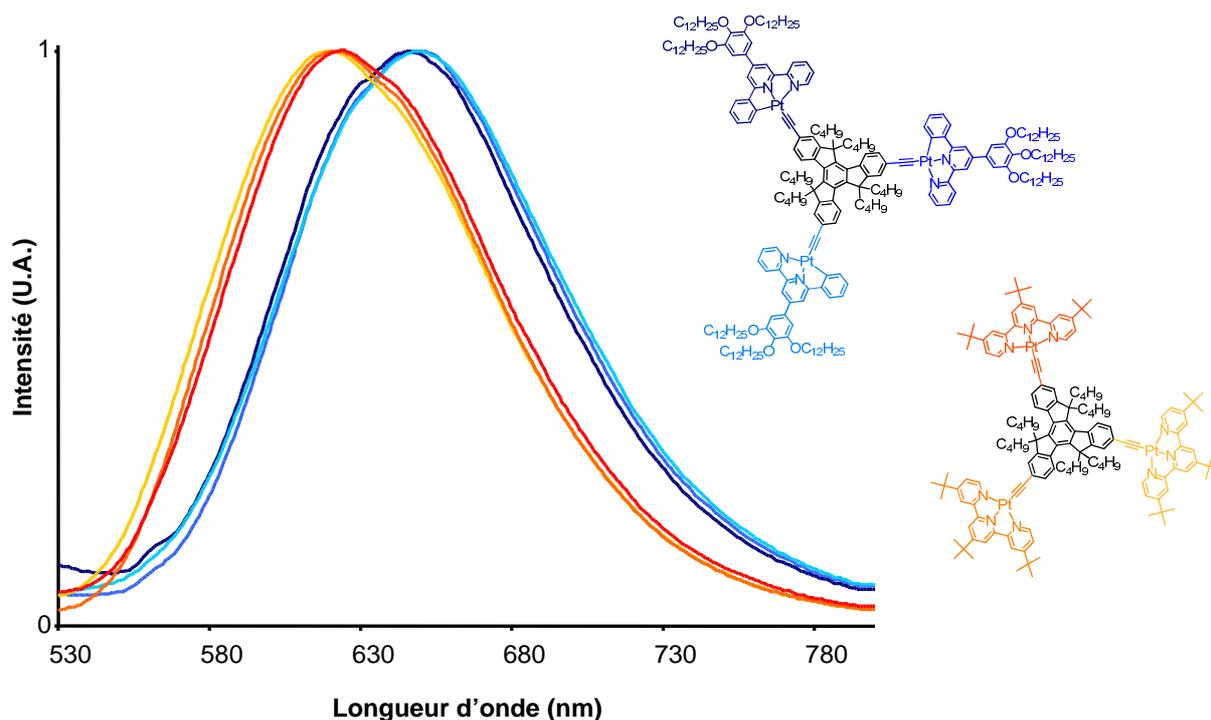


Figure 22. Spectres d'émissions dans le dichlorométhane des complexes **20**, **21**, **22** et **24**, **25**, **26**.

Les propriétés photophysiques de la série de complexes orthométallés sont résumées dans le Tableau 2.

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	$\Phi_{\text{em}}^{\text{a)}$	τ (ns)
20 Trux(Pt) ₁	340	5700	622	0.015	100 ± 2
	444	9900			
	477	9600			
21 Trux(Pt) ₂	342	137000	622	0.011	75 ± 1.5
	444	23200			
	477	22600			
22 Trux(Pt) ₃	345	214900	622	0.009	70 ± 1.5
	444	35400			
	477	34600			

Tableau 2. Propriétés photophysiques des composés **20** à **22** dans une solution de dichlorométhane dégazée à température ambiante. ^{a)} Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant référence le $[\text{Ru}(2,2' \text{-bpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile, $\Phi_{\text{em}} = 0,062$, erreur estimée à ±10%.

3.3 Synthèse d'un dérivé hexasubstitué comportant six unités chélatantes

La tentative de connexion de six fragments métalliques sur le truxène hexacétylénique **16** par l'intermédiaire du couplage catalysé au cuivre(I) ayant échoué, nous avons choisi de synthétiser un dérivé du truxène hexasubstitué possédant six fragments chélates. Le choix du ligand s'est porté sur la 6-phényl-2,2'-bipyridine car elle engendre un complexe de platine neutre, contrairement à la 2,2':6',2''-terpyridine qui procure un complexe possédant une charge positive compensée par un contre-ion négatif (Cl^- , BF_4^- , $\text{PF}_6^- \dots$). Ainsi lorsque l'on envisage d'introduire six de ces fragments ligand-platine, on comprend aisément, pour des raisons de solubilité et de polarité qu'il est préférable d'aboutir à un complexe globalement neutre plutôt qu'un complexe possédant six charges positives.

Un couplage de Sonogashira a permis la connexion de six molécules de 6-phényl-2,2'-bipyridine sur la plateforme hexaacétylénique **16** (Figure 23). Le ligand **27** a pu être isolé avec un rendement de 72 %, ce qui est une très bonne valeur, si l'on considère le nombre de sites réactionnels. La chromatographie sur couche mince a révélé la formation exclusive du composé hexacouplé et aucun sous-produit significatif n'a pu être décelé.

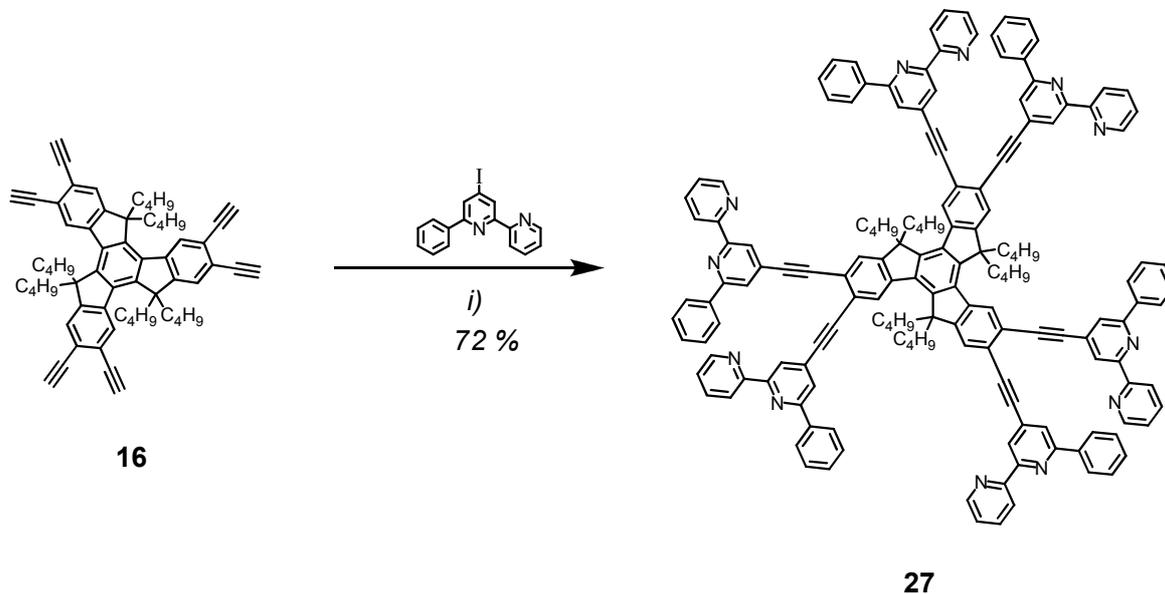


Figure 23. Schéma de synthèse du composé **27**. i) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.36 eq), benzène, Et_3N , 65°C , 18 h.

Le composé **27** a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C , IR, analyse élémentaire et spectroscopie de masse. Son spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré est représenté dans la Figure 24 et l'ensemble des protons attendus a été observé.

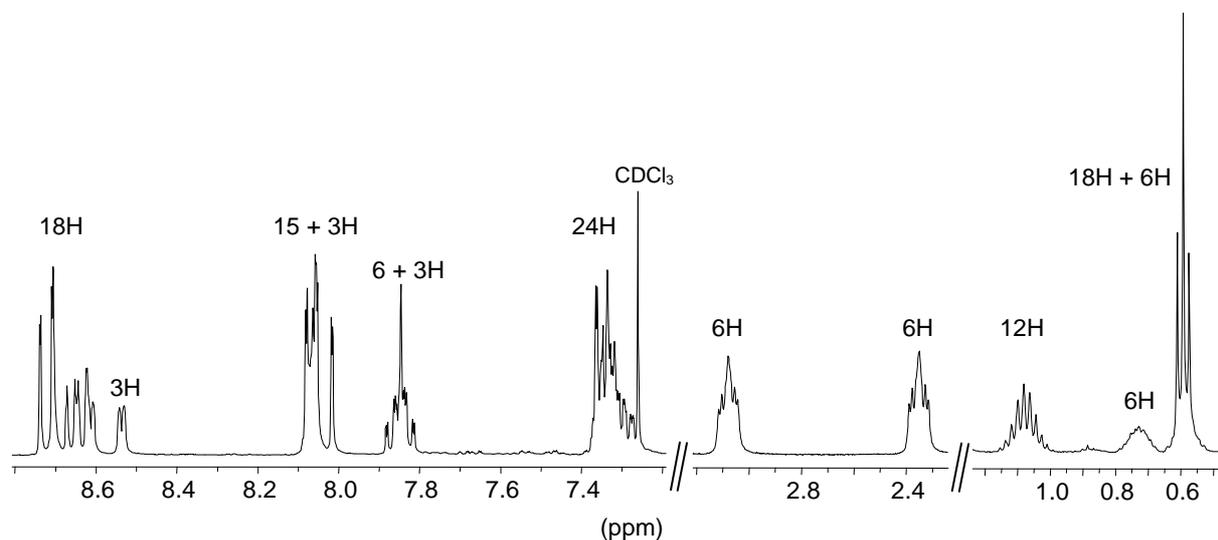


Figure 24. Spectre RMN ^1H du ligand **27** (CDCl_3 , 400 MHz).

L'intégration des signaux du spectre RMN ^1H de la Figure 24 est en accord avec la structure du composé **27**. Cependant les signaux dans la région des protons aromatiques sont relativement complexes et difficiles à assigner. En effet, les seuls signaux intégrant pour 3 protons devraient en théorie correspondre aux six protons du cœur truxène (deux singulets intégrant chacun pour 3H) et du fait de la symétrie du composé **27**, chaque signal du fragment 6-phényl-2,2'-bipyridine devrait intégrer au minimum pour six protons. Or on note la présence de différents doublets intégrant pour 3H (8.54 ppm, 4.0 Hz ; 8.01 ppm, 1.4 Hz), ce qui indique que les différents groupements chélates ne se trouvent pas tous dans le même environnement chimique et il semble raisonnable de penser que les fragments 6-phényl-2,2'-bipyridine connectés aux positions C 2,7,12 du truxène diffèrent (au regard de leur environnement chimique) de ceux connectés aux positions C 3,8,13.

Malheureusement la complexation du composé **27** n'a pas permis d'isoler un complexe de platine(II) malgré la consommation du ligand.

4 Synthèse d'une série de dérivés du difluoroborodi-azaindacène (BODIPY)

Après avoir synthétisé une série de dérivés du truxène comportant différents fragments métalliques de platine(II), nous nous sommes proposés de connecter un fluorophore purement organique aux différents dérivés acétyléniques du truxène. Le Bodipy, nom commercial représentant la famille de molécules dérivées du borodiazaindacène, a été choisi en raison de ses propriétés de fluorescence exceptionnelles. Ces composés présentent une grande stabilité chimique et photochimique, de hauts rendements quantiques de fluorescence, des coefficients d'extinction molaire élevés et des bandes d'émission fines.

4.1 Synthèse du « Kryptobodipy »

Le Bodipy de départ, le 4,4-difluoro-8-(4-iodophényl)-1,3,5,7-tetraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène **28** a été synthétisé en une étape à partir du Kryptopyrrole (2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole) et chlorure de 4-iodobenzoyl commercial. Le sel de dipyrrométhène obtenu intermédiairement est alors successivement déprotoné en présence de triéthylamine et complexé par l'ajout d'un excès de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Le composé **28** est isolé par chromatographie sur colonne de silice avec un rendement global de 54% après recristallisation dans un mélange dichlorométhane – cyclohexane.

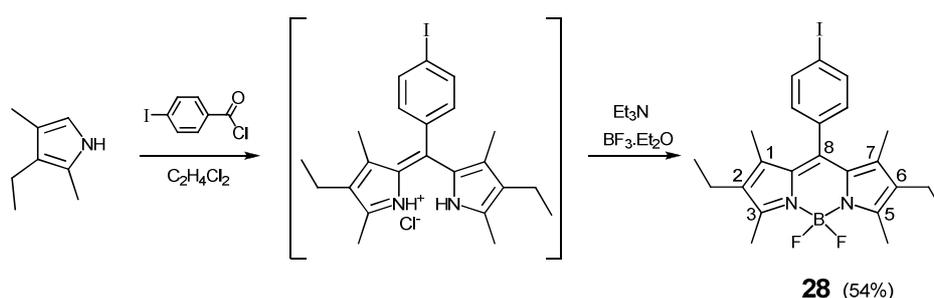


Figure 25. Synthèse du « Kryptobodipy » **28**.

L'intérêt du Bodipy **28** réside dans l'atome d'iode du groupe iodophényl en position 8 (*méso*) du bodipy. Ce dernier va servir de site réactionnel pour le couplage du bodipy sur la plateforme truxène.

4.2 Synthèse des dérivés « Bodipy-Truxène »

Une réaction de couplage classique de type Sonogashira permet de connecter le kryptobodipy **28** sur les dérivés acétyléniques du truxène (Figure 26).

Les composés **29**, **30**, **31** et **32** sont obtenus avec de bons rendements (74, 79, 78 et 84 % respectivement) et contrairement aux couplages catalysés au cuivre(I), qui permettaient de connecter les complexes de platine(II) aux dérivés acétylénique du truxène, les rendements de cette réaction de Sonogashira ne semblent pas dépendre du nombre de sites réactionnels mis en jeu. Les quatre dérivés ont été caractérisés et deux spectres RMN ^1H représentatifs sont détaillés dans la Figure 27.

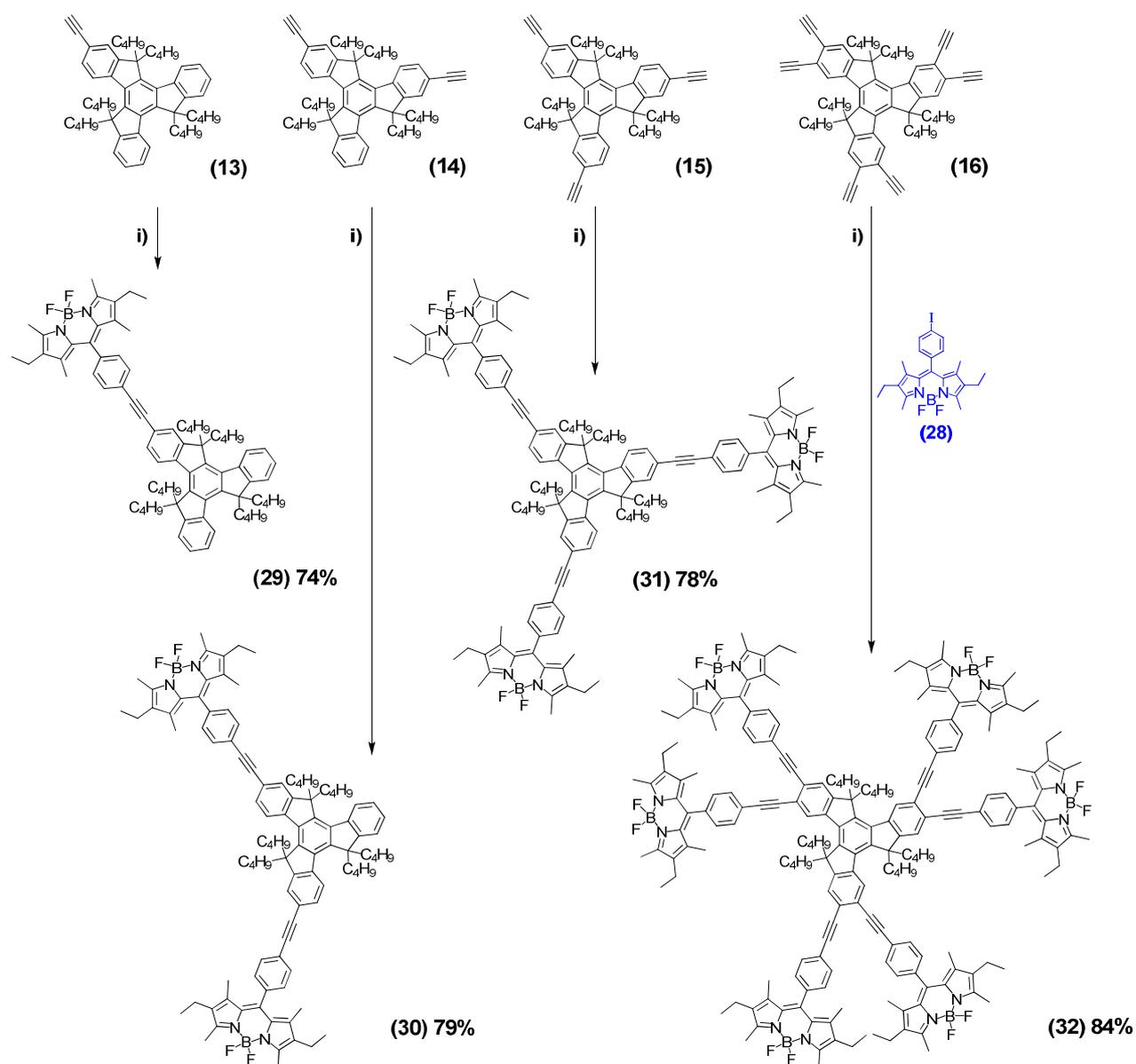


Figure 26. Synthèse des composés **29**, **30**, **31** et **32**. i) : $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, benzène, Et_3N , 65°C , 18h.

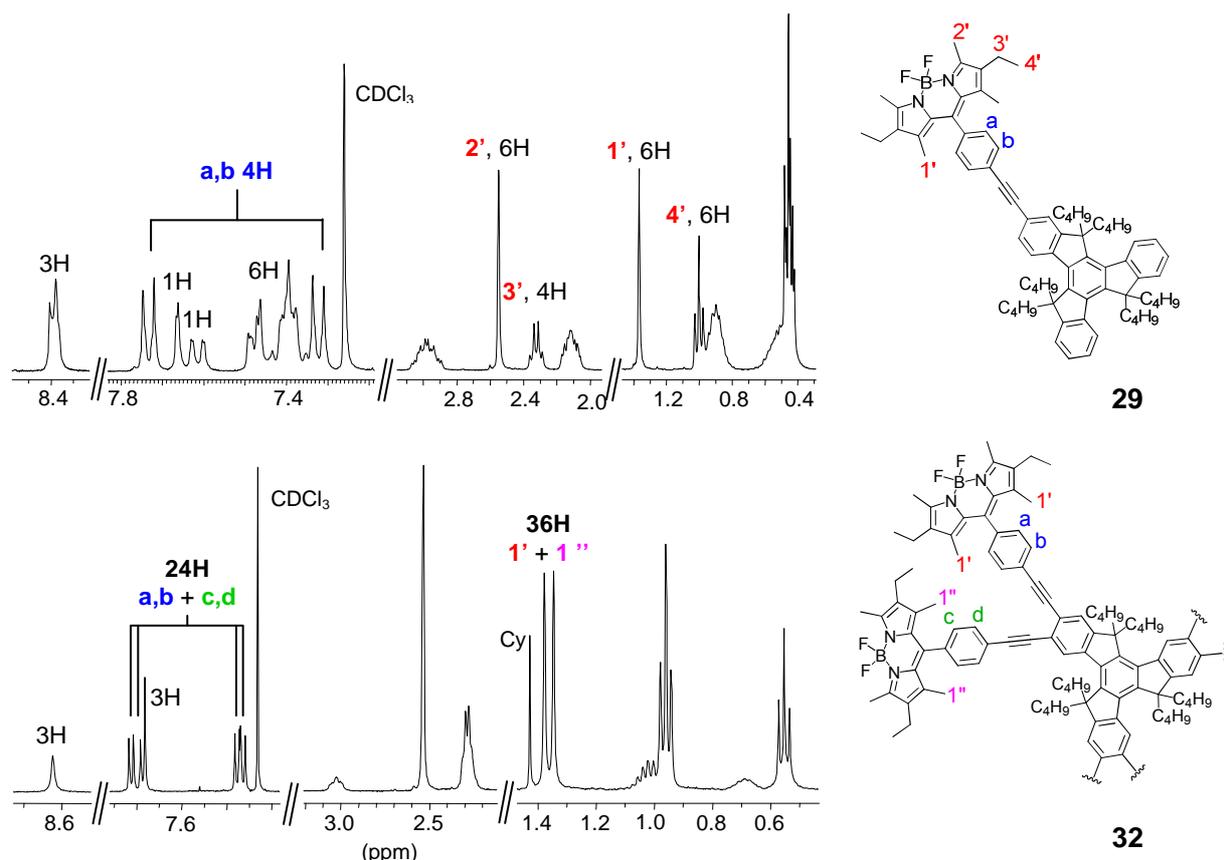


Figure 27. Spectre RMN ^1H des composés **29** et **32** (CDCl_3 , 300 et 400 MHz respectivement).

Tout comme son précurseur acétylénique, le composé **29** présente des signaux complexes dans la région des protons aromatiques, dus à la rupture de la symétrie C_3 du truxène. Il est toutefois possible d'identifier un système de type AB, pouvant être attribué aux quatre protons du cycle benzénique connecté en position *méso* du Bodipy. La partie aliphatique est caractérisée par deux singulets (2.55 et 1.37 ppm) attribués aux protons des groupes méthyles **1'** et **2'** du cœur boradiazaindacène. Les protons **1'** (1.37 ppm) sont fortement déplacés vers les champs forts car ils se trouvent à proximité du cône de blindage du phényle de la position *méso*. Le quadruplet à 2.32 ppm ainsi que le triplet à 1.00 ppm sont assignés aux protons **3'** et **4'** des groupes éthyles du Bodipy. Enfin les signaux restants correspondent aux protons des chaînes butyles du truxène et sont comparables à ceux du précurseur **13**. Lorsqu'on s'intéresse au spectre de **32** ($\text{Trux}(\text{Bod})_6$), on repère aisément les deux singulets (8.62 et 7.76 ppm) correspondant aux six protons restants sur la périphérie aromatique du truxène. Un ensemble de signaux (7.83 à 7.32 ppm) peut être identifié comme une superposition de deux systèmes de type AB correspondant aux protons *a*, *b*, *c* et *d* des phényles en position *méso* des Bodipy.

Ceci indique clairement que de part leur environnement chimique les fragments Bodipy reliés aux positions *C* 2,7,12 du truxène diffèrent de ceux reliés aux positions *C* 3,8,13. Cette idée est confirmée par la présence de deux singulets (1.38 ppm, 18H et 1.35 ppm, 18 H) qui correspondent aux protons méthyles *I'* et *I''* au lieu d'un singulet unique intégrant 36 protons.

4.3 Propriétés optiques

4.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La Figure 28 présente les absorptions des composés **13**, **28** et **29**, enregistrées dans le dichlorométhane à température ambiante.

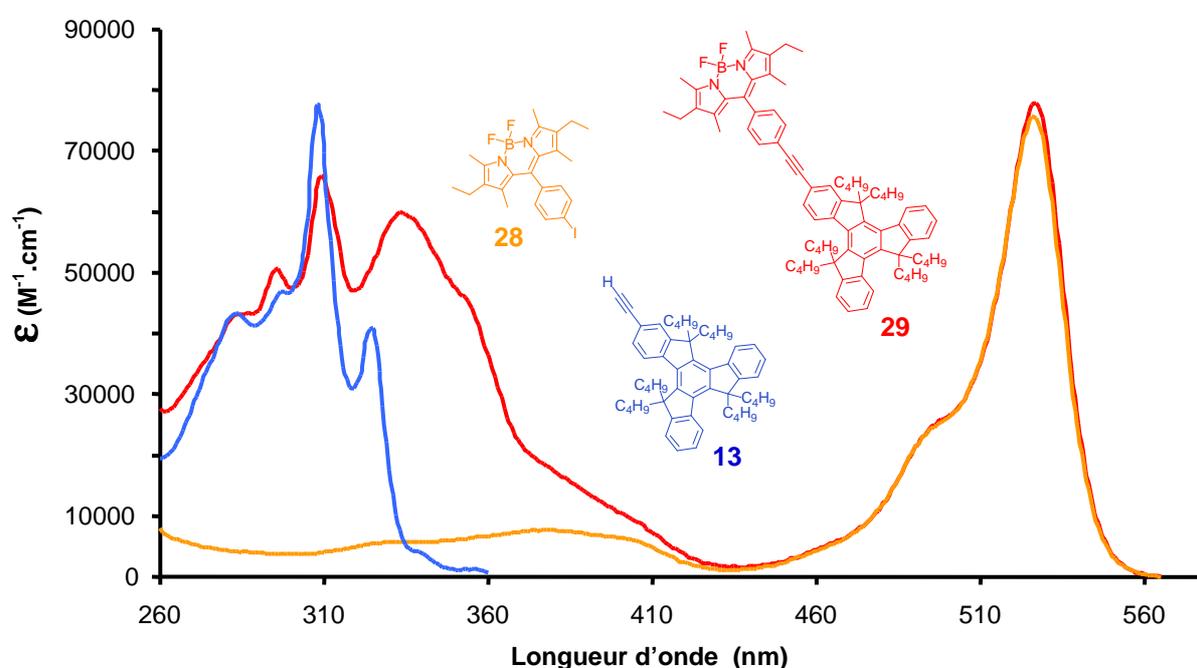


Figure 28. Spectres d'absorption des composés **13**, **28** et **29**.

Le Bodipy **13** présente une bande d'absorption intense ($\epsilon = 78000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à 526 nm et caractéristique de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi-\pi^*$). Cette bande présente un épaulement vibronique du côté des plus hautes énergies (vers 500 nm), qui reflète la nature polyméthine du bodipy et provient des vibrations C-C, typiques des colorants de type cyanines.⁵³ Vers 370-380 nm on observe une bande d'absorption large et de faible intensité qui correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi-\pi^*$).⁵⁴ Enfin les bandes d'absorption de plus hautes énergies (autour de 230-280

nm) correspondent aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$ centrées sur le phényle et sur le fragment dipyrrométhène du Bodipy.

Lorsque le Bodipy est connecté sur le truxène (composé **29**), on constate comme prévu que la bande d'absorption de plus basse énergie demeure inchangée (526 nm, $78000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), ce qui confirme que la transition $S_0\rightarrow S_1$ du Bodipy est indépendante de la nature du substituant sur le phényle en position *méso* du Bodipy.

Il est intéressant de noter que la bande d'absorption à 325 nm du composé **13**, assignée aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du système acétylénique, se trouve déplacée vers les plus basses énergies (335 nm) pour le composé **29** et très fortement élargie avec un épaulement autour de 350 nm. Ceci est dû à l'extension de la conjugaison aromatique du cœur truxène par la connexion du cycle benzénique du Bodipy sur la triple liaison du truxène.

Les spectres d'absorption des six dérivés « Bodipy-truxène » (**29**, **30**, **31** et **32**) sont représentés dans la Figure 29. A l'exception du composé hexasubstitué **32**, qui présente une bande supplémentaire large et intense à 307 nm, déjà présente sur le truxène hexasubstitué, tous les composés présentent un profil d'absorption relativement similaire, dont les coefficients d'extinction molaire varient en fonction du nombre de sous unités Bodipy présentes. Ainsi l'intensité de l'absorption de la transition $S_0\rightarrow S_1$ (526 nm) croît proportionnellement au nombre de Bodipy présents sur la molécule de truxène.

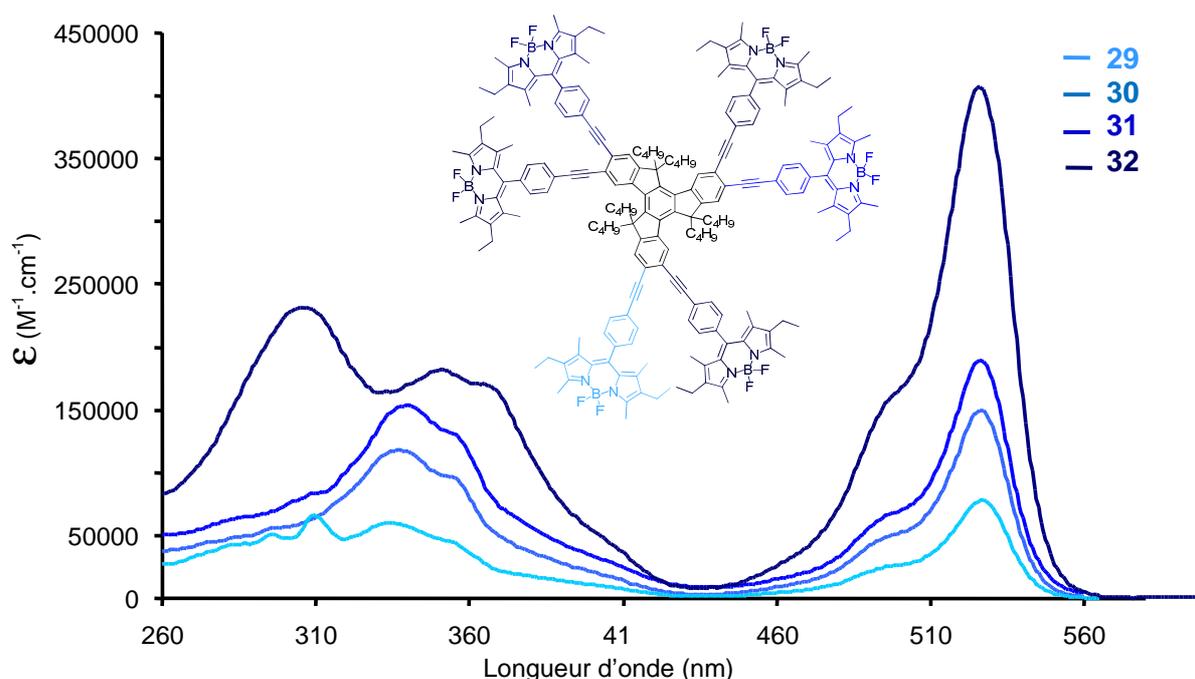


Figure 29. Spectres d'absorption des composés **29**, **30**, **31** et **32**.

4.3.2 Propriétés d'émission

Tous les spectres d'émission des composés **29** à **32**, enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K, présentent une bande d'émission similaire centrée à 540 nm qui correspond à la désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ du Bodipy. Comme l'illustre l'exemple représentatif de la Figure 30, cette bande est la parfaite image dans un miroir de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, ce qui montre que les niveaux vibrationnels sont les mêmes dans l'état fondamental que dans l'état excité. Par ailleurs, le faible déplacement de Stokes (492 cm^{-1}) confirme que l'état fondamental et l'état excité sont proches structurellement, en accord avec un état émissif singulet.

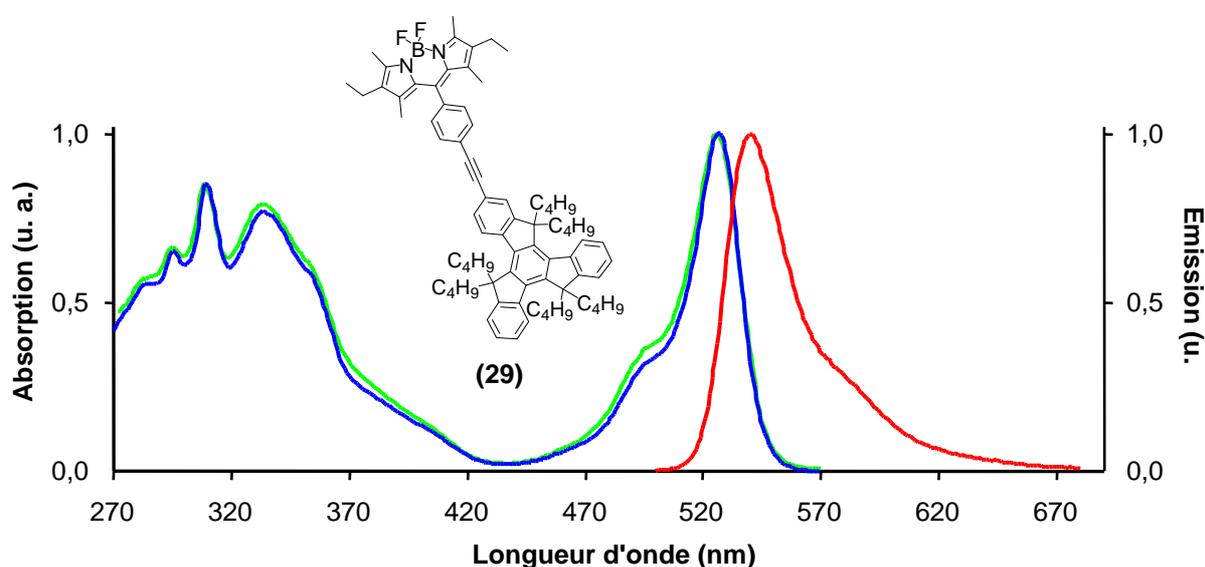


Figure 30. Superposition des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du composé **29**.

Les spectres d'excitation, enregistrés dans les mêmes conditions, sont parfaitement superposables aux spectres d'absorption, ce qui signifie que l'émission de fluorescence est issue d'un seul et même état excité, sans contribution d'un état de transfert de charge CT.

Les données photophysiques des composés **29** à **32** sont résumées dans le Tableau 2. On y trouve des rendements quantiques de fluorescence élevés (70 à 80%) caractéristiques du fragment « Kryptobodipy », à l'exception du composé trisubstitué **31** pour lequel ce rendement avoisine seulement 60%. Ce résultat peut être mis en parallèle avec la faible valeur de son coefficient d'extinction molaire par rapport au nombre de sous unités Bodipy.

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	Φ_{em} ^{a)}	Φ_{t} ^{b)}
29 Trux(Bod) ₁	526	78000	540	5.0 ± 0.4	0,80	0,88
30 Trux(Bod) ₂	526	149000	540	5.4 ± 0.2	0,75	0,89
31 Trux(Bod) ₃	526	189000	540	5.3 ± 0.3	0,63	0,86
32 Trux(Bod) ₆	526	407000	542	5.2 ± 0.2	0,72	0,89

Tableau 3. Propriétés photophysiques des composés **29** à **32**. ^{a)} Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G comme référence ($\Phi = 0.78$ dans l'eau avec $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm)⁴⁸ ; erreur estimée de $\pm 10\%$. ^{b)} Efficacité du transfert d'énergie de la partie truxène vers le Bodipy.

Comme nous l'avons observé dans la série des complexes de platine, aucune fluorescence liée au truxène n'a été détecté, ce qui indique l'existence d'un transfert d'énergie du truxène vers le fragment Bodipy. Le rapport entre le rendement quantique obtenu en excitant dans la région d'absorption du truxène ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm) et le rendement quantique lié à l'excitation de la partie bodipy ($\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm) permet de déterminer l'efficacité de ce transfert d'énergie. On constate que ce dernier varie très peu pour les composés **29** à **32**, avec une valeur moyenne de 88%.

Le truxène transfère donc de manière très efficace l'énergie qu'il absorbe vers la partie Bodipy, et ce indépendamment du nombre de fluorophores connectés à sa périphérie.

4.4 Substitution du bore par un second chromophore

Une nouvelle chimie a récemment été développée au laboratoire⁵⁵⁻⁵⁷ permettant de fonctionnaliser le Bodipy par l'intermédiaire de son atome de bore. Ainsi les atomes de fluor peuvent être remplacés au profit de liaisons bore – carbone (hybrides sp) en faisant réagir deux équivalents d'un organomagnésien acétylénique sur le Bodipy. La liaison B-C ainsi formée semble beaucoup plus résistante chimiquement que la liaison B-F. Cette chimie a été appliquée à l'élaboration de cassettes pour le transfert d'énergie, par le choix de groupements

aryles adéquats, qui sont des chromophores auxiliaires polyaromatiques (par exemple le pyrène).

L'obtention de ces cassettes pour le transfert d'énergie nécessite une rupture de conjugaison entre le Bodipy et les chromophores auxiliaires. Dans le cas des composés **29** à **32**, celle-ci est assurée par l'orthogonalité du substituant phényle en position *méso* du Bodipy, alors que dans ce cas, la rupture de conjugaison est due à l'absence d'orbitales vacantes sur l'atome de bore tétraédrique, qui empêche tout recouvrement orbitalaire entre les deux sous unités.

Le candidat qui nous à paru le plus intéressant en vue de la fonctionnalisation du bore est le composé **32**. En effet, ce dernier comprend six fragments bodipy connectés à la périphérie du truxène et offre donc l'opportunité d'y introduire douze groupements éthynylaryles supplémentaires. Nous avons choisit d'utiliser l'éthynylpyrène, qui a déjà largement fait ses preuves en tant que chromophore auxiliaire en présentant un transfert d'énergie quasi quantitatif vers le Bodipy.

Le Grignard de l'éthynylpyrène est formé en faisant réagir l'acétylénique vrai avec un léger défaut de bromure d'éthylmagnésium (en solution 1M dans le THF) dans du THF anhydre, en chauffant à 60 °C durant deux heures. Le magnésien ainsi formé est ajouté à température ambiante à une solution de bodipy dans du THF anhydre et le mélange est chauffé (60 °C) le temps nécessaire à la substitution (Figure 31).

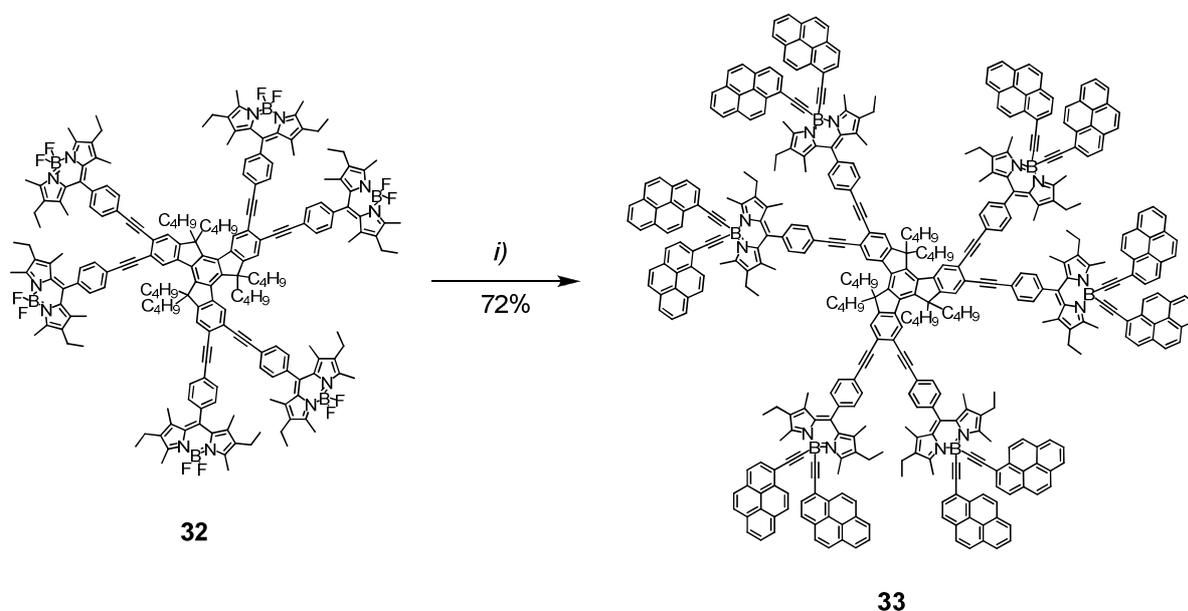


Figure 31. Synthèse du composé **33**. i) 1-éthynylpyrène, EtMgBr, THF, 60 °C.

Le composé **33** a été isolé avec un très bon rendement de 72% (équivalent à un rendement proche de 98% par site réactionnel). De plus, il est tout à fait remarquable que malgré la présence de douze molécules de pyrène à sa périphérie, le composé **33** demeure parfaitement soluble dans les solvants organiques. Cette propriété peut être attribuée au pouvoir solubilisant des six chaînes alkyles de la plateforme truxène.

Le spectre RMN ^1H du composé **33** est représenté dans la Figure 32. Les douze fragments pyrènes sont caractérisés par un doublet finement dédoublé à 8.78 ppm ($^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz) et un ensemble de signaux complexes, situés entre 8.2 et 7.9 ppm. La stoechiométrie de ces fragments pyrènes est confirmée par l'intégration du doublet caractéristique à 8.78 ppm. En effet, il intègre pour douze protons tout comme le signal situé à 7.53 ppm, qui lui-même fait partie d'un ensemble de deux systèmes de type AB, attribués aux 24 protons des groupes phényles en position *méso* du bodipy. La région des protons aliphatiques est comparable à celle du « précurseur BF_2 » **32**, avec toutefois un déplacement notable des protons **2'** (méthyles en alpha de l'azote) vers les champs faibles (3.10 ppm contre 2.53 ppm pour **32**), qui peut être imputé à la substitution des fluors par les pyrènes acétyléniques. On note également une moins bonne définition des signaux, qui entraîne la superposition des protons des chaînes alkyles du truxène avec les protons **2'**, **3'** et **4'** des Bodipy. Ainsi l'intégration de tous les signaux du spectre permet de confirmer le rapport 1 : 6 : 12 entre les parties truxène, Bodipy et pyrène respectivement.

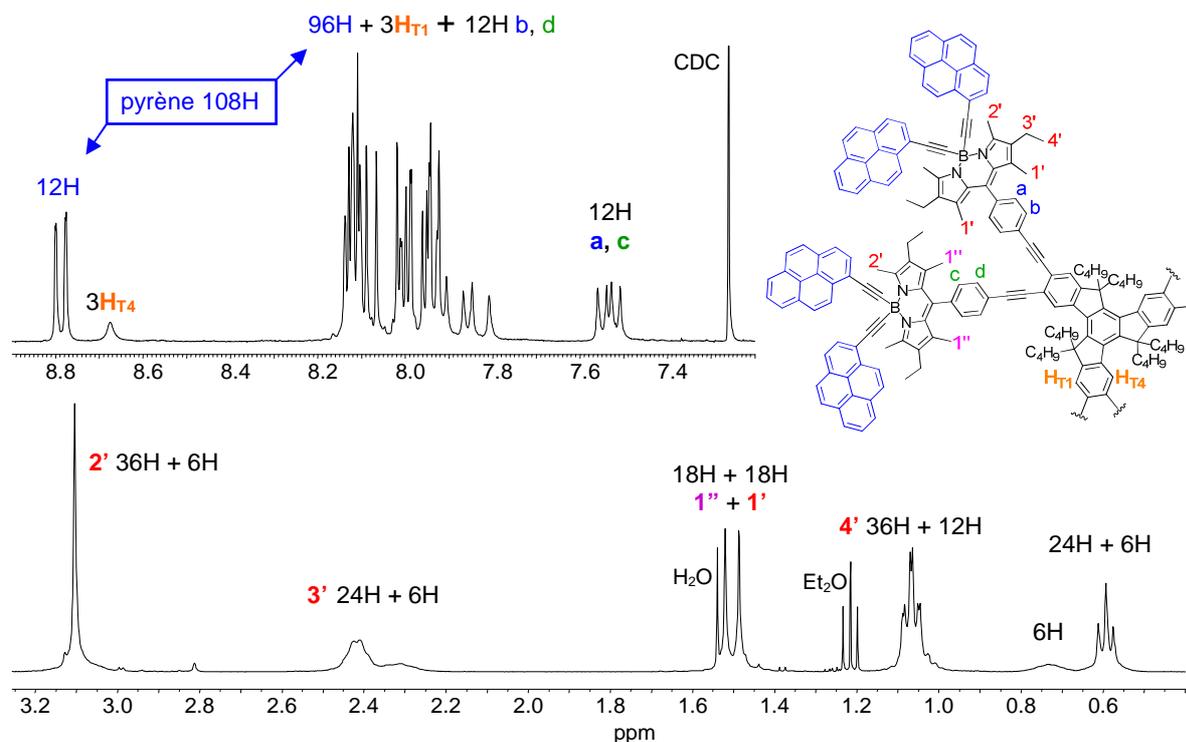


Figure 32. Spectre RMN ^1H du composé **33** (CDCl_3 , 400 Hz).

Les propriétés optiques du composé **33** sont représentées dans la Figure 38 et résumées dans le Tableau 4. Dans le spectre d'absorption, on constate l'apparition de nouvelles bandes très intenses (275, 286, 350 et 371 nm) attribués aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des douze fragments pyrènes et atteignant $800,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les plus intenses. Comme observé précédemment, le spectre d'excitation se superpose parfaitement au spectre d'absorption. Lorsqu'on les compare avec les spectres du précurseur **32** ($-\text{BF}_2$) on remarque un léger déplacement hypsochrome de la bande d'absorption S_1 du bodipy (523 nm) ainsi que de son émission (538 nm).

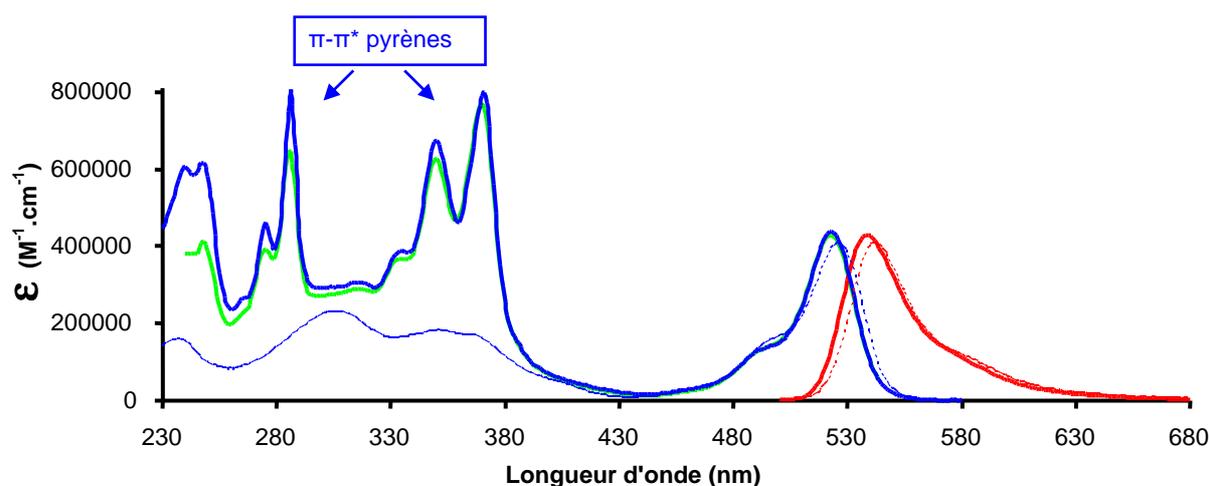


Figure 33. Superposition des spectres d'absorption, d'émission (normalisé) et d'excitation (normalisé) de **33** et spectres d'absorption et d'émission de **32** (pointillés).

Il est important de signaler l'absence totale de fluorescence résiduelle du pyrène lorsque l'on irradie les bandes d'absorption de ce dernier, ce qui suggère comme attendu un transfert d'énergie très efficace vers le Bodipy. En effet, le rendement quantique de fluorescence reste le même que l'on irradie dans la bande S_1 du Bodipy ou dans les bandes d'absorption du pyrène, ce qui confirme l'aspect quasi quantitatif du transfert d'énergie.

La substitution du bore sur le composé **33** a permis d'obtenir un composé constitué d'un cœur polyaromatique truxène, autour duquel s'agencent six chromophores principaux de type Bodipy, puis douze chromophores secondaires constitués de molécules de pyrène. La solubilité offerte par le truxène a permis d'isoler un produit pur et de le caractériser sans difficulté, malgré la présence de fragments de nature insoluble. Les très fortes absorptions des pyrènes, de l'ordre de $800,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, font du composé **33** une antenne collectrice de

lumière ultraviolette performante. Cette énergie collectée est transmise de manière quasi quantitative vers les fragments Bodipy qui la relarguent de façon radiative avec un très bon rendement ($\Phi_{em} = 0.8$).

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	Φ_{em}^a	Φ_t^b
32 Trux(Bod) ₆	526	407000	542	5.2 ± 0.2	0,72	0,89
33 Trux(Bod) ₆ (Py) ₁₂	286	805000	538	5.5 ± 0.2	0.80	~ 1
	371	799000				
	523	438000				

Tableau 4. Propriétés photophysiques des composés **32** et **33**. ^{a)} Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G comme référence ($\Phi = 0.78$ dans l'eau avec $\lambda_{exc} = 488$ nm)⁴⁸; erreur estimée de $\pm 10\%$. ^{b)} Efficacité du transfert d'énergie de la partie truxène (**32**) ou pyrène (**33**) vers le Bodipy.

5 Conclusion

Dans ce chapitre consacrée à la construction d'entités multichromophoriques, nous avons pris connaissance de la molécules de truxène et mis en avant les propriétés structurelles qui font d'elle une plateforme de choix pour l'assemblage de tels édifices. L'accessibilité de la fonctionnalisation des ponts méthylènes (C 5,10,15) ainsi que de la périphérie aromatique fait partie de ces propriétés.

Grâce aux synthons de truxène acétylénique vrai, il a été possible d'obtenir diverses séries de dérivés homonucléaires de platine (II) ou de fluorophores organiques (bodipy) parfaitement isolés et caractérisés, et dont les propriétés spectroscopiques ont pu être étudiées. Il a été montré que la plateforme truxène, active optiquement au même titre que d'autres chromophores polyaromatiques (fluorène, pyrène, etc.) était en mesure de transférer efficacement l'énergie absorbée à d'autres chromophores auxiliaires.

Un aspect intéressant du truxène hexasubstitué en positions C 2, 3, 7, 8, 12, 13 a été mis en avant par l'obtention d'une molécule possédant des absorptions très intenses dans la région ultraviolette. Les bons rendements de cette synthèse divergente et la solubilité du composé **33**

suggèrent la possibilité d'étendre encore d'avantage le nombre de chromophores en périphérie de la plateforme truxène.

Dans la suite de ce mémoire vont être explorées la synthèse et les propriétés photophysiques de systèmes multichromophoriques hétéronucléaires, pour lesquelles la plateforme truxène accueillera des fragments constitués de différents fluorophores organiques de type Bodipy ou encore de métaux de transition luminescents.

1. Destrade, C.; Malthete, J.; Nguyen Huu, T.; Gasparoux, H. *Phys. Lett. A* **1980**, *78A*, 82-4.
2. Destrade, C.; Gasparoux, H.; Babeau, A.; Nguyen Huu, T.; Malthete, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *67*, 37-47.
3. Tinh, N. H.; Foucher, P.; Destrade, C.; Levelut, A. M.; Malthete, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *111*, 277-92.
4. Buisine, J. M.; Cayuela, R.; Destrade, C.; Nguyen Huu, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *144*, 137-60.
5. Raghunathan, V. A.; Madhusudana, N. V.; Chandrasekhar, S.; Destrade, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *148*, 77-83.
6. Fontes, E.; Heiney, P. A.; Ohba, M.; Haseltine, J. N.; Smith, A. B., III *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *37*, 1329-34.
7. Lee, W. K.; Wintner, B. A.; Fontes, E.; Heiney, P. A.; Ohba, M.; Haseltine, J. N.; Smith, A. B., III *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 87-102.
8. Lee, W. K.; Heiney, P. A.; Ohba, M.; Haseltine, J. N.; Smith, A. B., III *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 839-50.
9. Maliszewskyj, N. C.; Heiney, P. A.; Blasie, J. K.; McCauley, J. P., Jr.; Smith, A. B., III *Journal de Physique II* **1992**, *2*, 75-85.
10. Perova, T. S.; Vij, J. K. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1995**, *7*, 919-22.
11. Sandstroem, D.; Nygren, M.; Zimmermann, H.; Maliniak, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6661-9.
12. Abdourazak, A. H.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410-6411.
13. Platter, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 2903-2909.
14. Mehta, G.; Sarma, P. V. V. S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9343-9346.
15. Gomez-Lor, B.; de Frutos, O.; Echavarren, A. M.; Gomez-Lor, B. *Chem. Commun.* **1999**, 2431-2432.
16. Gomez-Lor, B.; De Frutos, O.; Ceballos, P. A.; Granier, T.; Echavarren, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2107-2114.
17. Gomez-Lor, B.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2993-2996.
18. Gomez-Lor, B.; Gonzalez-Cantalapiedra, E.; Ruiz, M.; De Frutos, O.; Cardenas, D. J.; Santos, A.; Echavarren, A. M. *Chem.--Eur. J.* **2004**, *10*, 2601-2608.
19. Moberg, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 248-268.
20. Kimura, M.; Kuwano, S.; Sawaki, Y.; Fujikawa, H.; Noda, K.; Taga, Y.; Takagi, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2393-2398.
21. Zheng, Q.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6004-6011.

22. Lambert, C.; Nöll, G.; Schmäzlin, E.; Meerholz, K.; Bräuchle, C. *Chem.--Eur. J.* **1998**, *4*, 2129-2135.
23. Sanguinet, L.; Williams, J. C.; Yang, Z.; Twieg, R. J.; Mao, G.; Singer, K. D.; Wiggers, G.; Petschek, R. G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4259-4269.
24. Kanibolotsky, A. L.; Berridge, R.; Skabara, P. J.; Perepichka, I. F.; Bradley, D. D. C.; Koeberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695-13702.
25. Chen, Q.-Q.; Liu, F.; Ma, Z.; Peng, B.; Wei, W.; Huang, W. *Synlett* **2007**, 3145-3148.
26. Luo, J.; Zhou, Y.; Niu, Z. Q.; Zhou, Q. F.; Ma, Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11314-11315.
27. Moreno Oliva, M.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T.; Berridge, R.; Skabara, P. J.; Kanibolotsky, A. L.; Perepichka, I. F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4026-4035.
28. Omer, K. M.; Kanibolotsky, A. L.; Skabara, P. J.; Perepichka, I. F.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6612-6619.
29. Yang, J.-S.; Huang, H.-H.; Ho, J.-H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8871-8878.
30. Pei, J.; Wang, J.-L.; Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zhang, W.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9944-9945.
31. Sun, Y.; Xiao, K.; Liu, Y.; Wang, J.; Pei, J.; Yu, G.; Zhu, D. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 818-822.
32. Zhou, X.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 615-617.
33. Wang, J.-L.; Duan, X.-F.; Jiang, B.; Gan, L.-B.; Pei, J.; He, C.; Li, Y.-F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4400-4410.
34. Wang, J.-L.; Tang, Z.-M.; Xiao, Q.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 17-20.
35. Zhang, W.-B.; Jin, W.-H.; Zhou, X.-H.; Pei, J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2907-2914.
36. Cao, X.-Y.; Zhang, W.-B.; Wang, J.-L.; Zhou, X.-H.; Lu, H.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430-12431.
37. Cao, X.-Y.; Liu, X.-H.; Zhou, X.-H.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Cao, Y.; Cui, Y.-X.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6050-6058.
38. Jiang, Y.; Wang, J.-Y.; Ma, Y.; Cui, Y.-X.; Zhou, Q.-F.; Pei, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4287-4290.
39. Jiang, Y.; Lu, Y.-X.; Cui, Y.-X.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4539-4542.
40. Kipping, F. S. *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, *65*, 269-290.
41. Dehmlow, E. V.; Kelle, T. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021-2031.
42. Amick, A. W.; Scott, L. T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412-3418.
43. De Frutos, O.; Granier, T.; Gomez-Lor, B.; Jimenez-Barbero, J.; Monge, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Echavarren, A. M. *Chem.--Eur. J.* **2002**, *8*, 2879-2890.
44. Suzuki, H.; Kiyomi, N.; Goto, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 128-131.

45. Lee, S. H.; Nakamura, T.; Tsutsui, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2005-2007.
46. Cao, X.-Y.; Zhang, W.; Hong, Z.; Pei, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4845-4848.
47. Cao, X.-Y.; Hong, Z.; Zhang, W.; Lu, H.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3645-3653.
48. Olmsted, J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581-2584.
49. Fujita, M.; Oka, H.; Ogura, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5247-5250.
50. Wong, K. M. C.; Tang, W. S.; Lu, X. X.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498.
51. Yang, Q.-Z.; Tong, Q.-X.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1948-1954.
52. Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem.--Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
53. Yu, Y.-H.; Descalzo, Ana B.; Shen, Z.; Röhr, H.; Liu, Q.; Wang, Y.-W.; Spieles, M.; Li, Y.-Z.; Rurack, K.; You, X.-Z. *Chem.--Asian J.* **2006**, *1*, 176-187.
54. Karolin, J.; Johansson, L. B. A.; Strandberg, L.; Ny, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801-7806.
55. Ulrich, G.; Goze, C.; Goeb, S.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 982-986.
56. Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496-501.
57. Ulrich, G.; Goze, C.; Guardigli, M.; Roda, A.; Raymond Ziessel *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694-3698.



**Systemes
multichromophoriques
hétéronucléaires**

A. Systèmes multichromophoriques à base de dérivés du difluoroboradiazaindacène (BODIPY)

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes proposés de mettre au point et d'étudier un système pour lequel trois fluorophores bodipy de différents niveaux énergétiques sont connectés à la plateforme truxène par le biais d'une liaison triple. Les structures des unités retenues sont représentées dans la Figure 1.

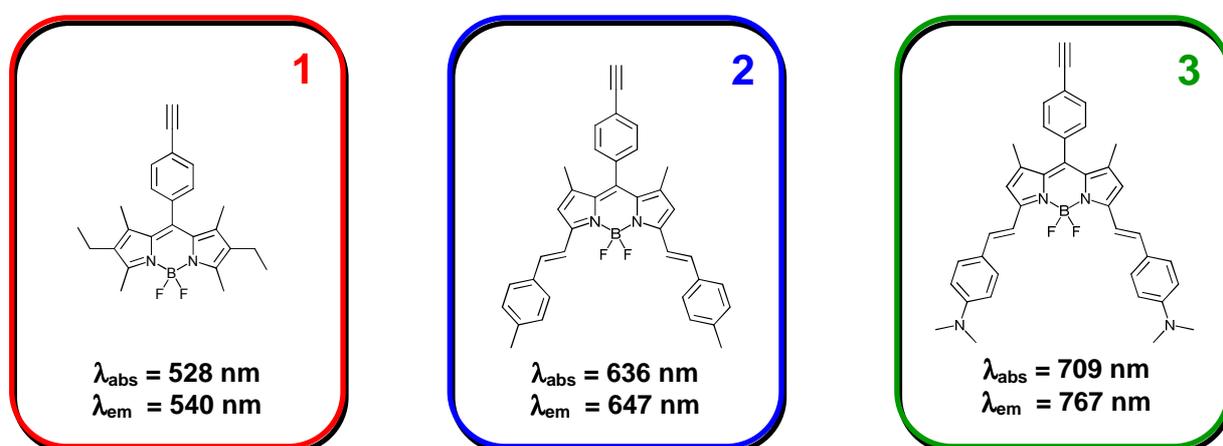
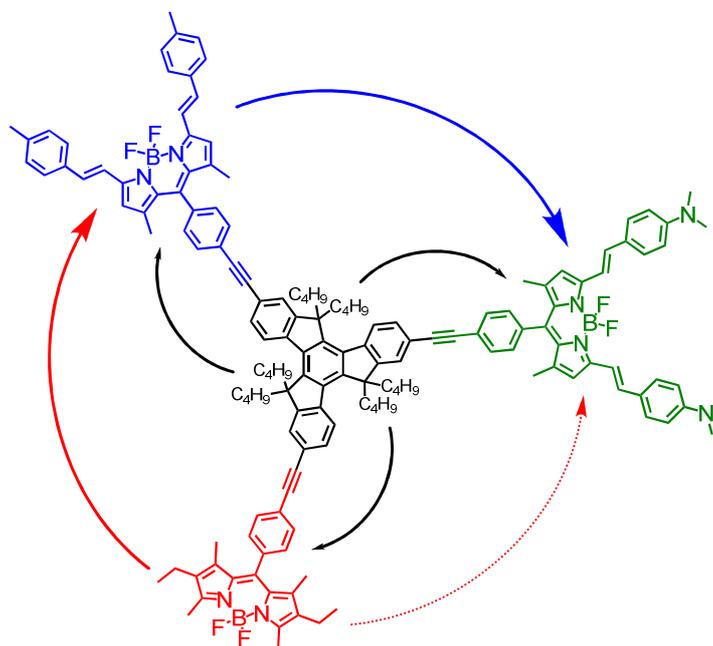


Figure 1. Structures et longueurs d'onde d'absorption et d'émission des bodipy **1**, **2** et **3**.

Ces dérivés de bodipy ont été sélectionnés de manière rationnelle en fonction de leurs propriétés optiques. On constate un déplacement bathochrome important des longueurs d'onde d'absorption et d'émission de **1** à **3**. Les propriétés optiques des bodipy sont en effet fortement influencées par les modifications au niveau du squelette boradiazaindacène.¹ Ainsi, le déplacement de l'énergie d'absorption et d'émission de **1** à **2** est lié à l'extension de la conjugaison du système cyanine par les groupements styryles. Dans le cas de **3**, cet effet est encore plus marqué du fait de la présence des groupements diméthylamino, fortement électro donneurs et on obtient un fluorophore émettant dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{em}} = 767$ nm).

L'objectif est d'obtenir un système pour lequel l'énergie absorbée par un premier chromophore ou par le cœur photosensible peut être efficacement transférée vers le fragment

possédant le niveau énergétique le plus bas, en impliquant éventuellement un chromophore intermédiaire par le biais d'une cascade énergétique.



1 Synthèse du système multichromophorique et des modèles correspondants

1.1 Notion de régioisomère pour le truxène trisubstitué

Avant de détailler la stratégie de synthèse, il convient d'apporter un éclaircissement sur le cas du truxène trisubstitué. En effet, l'obtention de la molécule cible nécessite de dissymétriser la plateforme truxène afin d'y connecter les trois chromophores. Comme le décrit la Figure 2, le produit d'une réaction amenant à trois substituants différents ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$) sur les positions C 2,7,12 du truxène, existe sous la forme de deux isomères. En effet, les carbones hybridés sp^3 du pont cyclopentane imposent un sens giratoire dans l'ordre des substituants R_1 , R_2 et R_3 et l'inversion de deux de ces substituants engendre une nouvelle molécule. Le système polyaromatique plan exclut toute notion de chiralité et on parle alors d'une isomérisie de position. Ces deux régioisomères ne sont absolument pas distinguables par des méthodes spectroscopiques, ni séparables. Les distances entre les substituants périphériques, ainsi que leur conjugaison restent strictement identiques dans les deux cas. On peut alors considérer qu'ils présentent des propriétés physicochimiques similaires. Ainsi, dans la suite de ce travail,

un seul régioisomère sera arbitrairement représenté et désignera le composé en question en tant que mélange d'isomères de position.

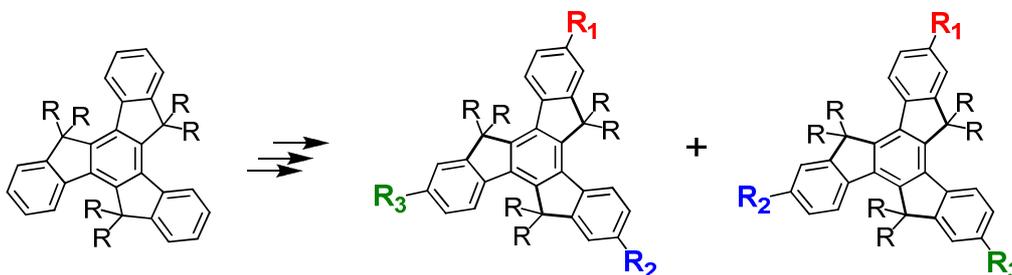


Figure 2. Représentation des deux régioisomères possible pour une plateforme truxène trisubstituée où $R_1 \neq R_2 \neq R_3$.

1.2 Synthèse des dérivés Bodipy acétyléniques

Les Bodipy **1**, **2** et **3** ont été obtenus à partir de leurs précurseurs iodés respectifs, par un couplage de type Sonogashira avec le triméthylsilylacétylène, suivi de la déprotection du groupement silyle en présence de carbonate de potassium.

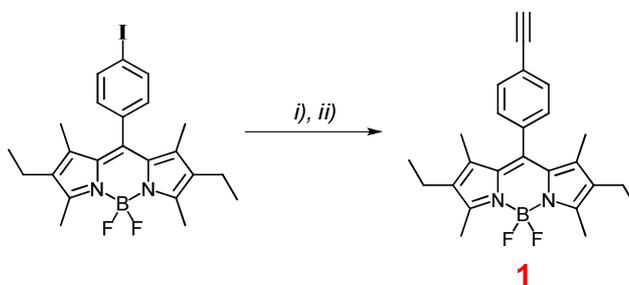


Figure 3. Synthèse du dérivé de bodipy acétylénique **1**, i) triméthylsilylacétylène, $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, CuI, diisopropylamine, THF, t.a., 18h, 95%, ii) K_2CO_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , t.a., 1h, 93%. Pour **2**, conditions similaires, i) 80%, ii) 79%. Pour **3**, conditions similaires, i) 91%, ii) 96%.

Les précurseurs iodés des synthons **2** et **3** ont été obtenus par Dr R. Ziessel en faisant réagir le 4,4-difluoro-8-(4-iodophényl)-1,3,5,7-tetraméthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (issu du pyrrole de Knorr) en présence de 4-méthylbenzaldéhyde ou de 4-(diméthylamino)benzaldéhyde lors d'une réaction de condensation de Knoevenagel^{2,3}.

1.3 Synthèse des systèmes multichromophoriques

Le composé **RBV** a pu être obtenu en connectant étape par étape les différents chromophores **1**, **2** et **3** à la plateforme truxène par le biais de couplages de Sonogashira catalysés par le palladium(0) [Pd(PPh₃)₄], qui permet de s'affranchir de l'homocouplage oxydant intervenant dans l'utilisation du couple [Pd(PPh₃)₄] / CuI. Lors d'un premier essai, un couplage statistique entre le 2,7,12-triéthynyltruxène et le dérivé iodo-bodipy n'a pas abouti à des résultats concluants. Nous nous sommes alors tournés vers un couplage entre le triiodotruxène et le dérivé éthynyl-bodipy, qui a permis d'obtenir de meilleurs résultats. Tous les composés ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice flash et recristallisés dans des solvants adéquats.

Dans une première réaction, le 2,7,12-triiodotruxène **4** est couplé de manière statistique avec un équivalent de **1** en présence de palladium(0). Les produits mono, bis et tris couplés **R** (40%), **RR** (22%) et **RRR** (4%) sont isolés par chromatographie. Un second couplage statistique impliquant **R** et **2** conduit aux dérivés **RB** (36%) et **RBB** (15%). Enfin, le système final **RBV** (75%) est obtenu en couplant **RB** et **3** (Figure 4).

Dans le but de faciliter l'interprétation des études photophysiques du système multichromophorique, une série de modèles comprenant la plateforme truxène et les différents dérivés de bodipy ont été synthétisés. Ainsi, les composés **B** et **V** ont été obtenus de manière statistique en couplant la plateforme truxène avec les bodipy **2** et **3** correspondants (Figure 5). Il ne restait alors plus qu'à obtenir les modèles « bicolores ». Le premier, **RBB** a été isolé lors de la synthèse de la molécule cible. **BBV** est obtenu en couplant **V** avec deux équivalents de **2** et enfin **RR** réagit avec un équivalent de **3** pour former **RRV** (Figure 6).

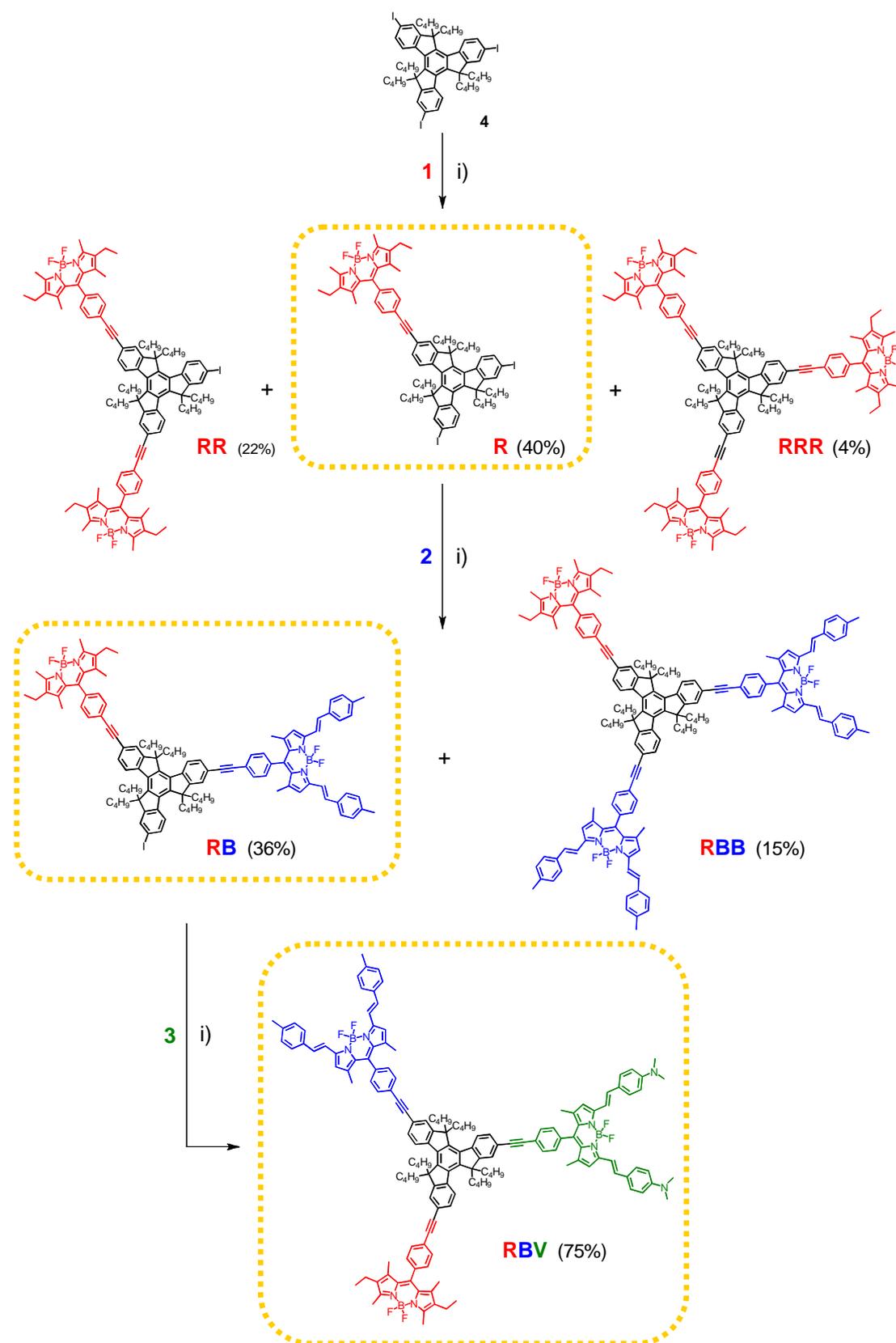


Figure 4. Synthèse du système multichromophorique **RBV**, *i*) [Pd(PPh₃)₄], Et₃N, benzène, 60 °C, 18h.

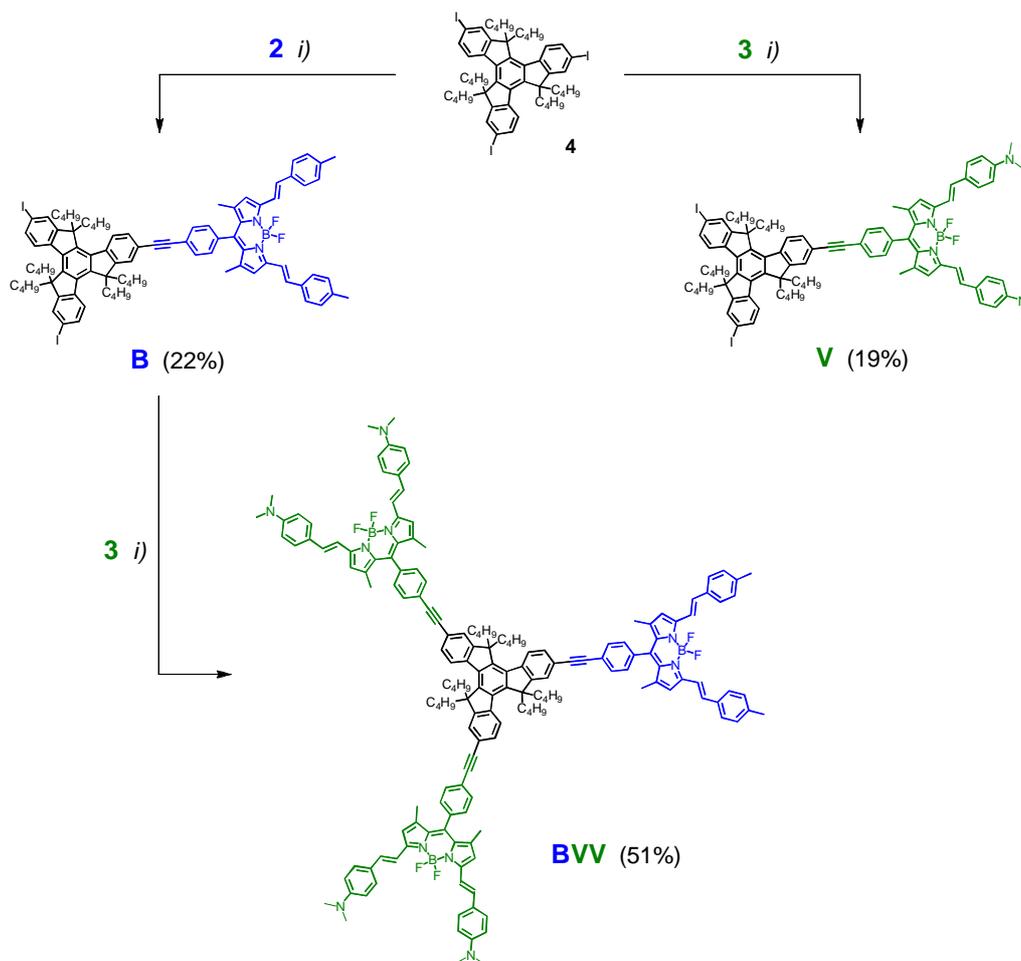


Figure 5. Synthèse des composés **B**, **V** et **BWV**, *i*) [Pd(PPh₃)₄], Et₃N, benzène, 60 °C, 18h.

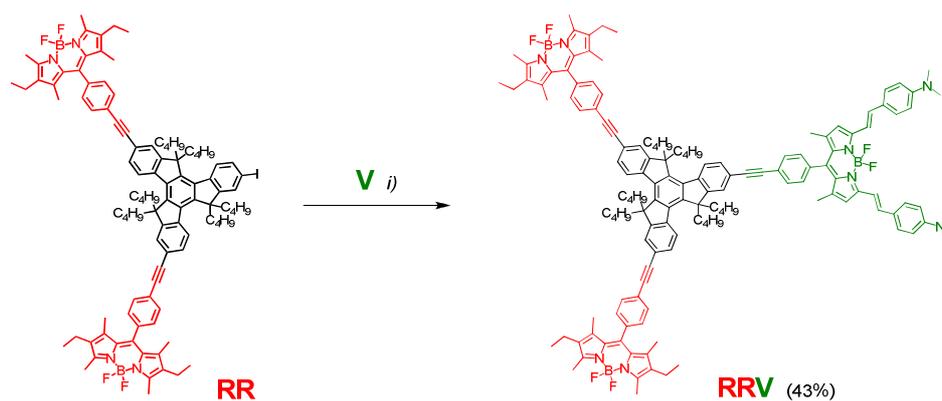


Figure 6. Synthèse du composé **RRV**, *i*) [Pd(PPh₃)₄], Et₃N, benzène, 60 °C, 18h.

1.4 Caractérisation RMN ^1H

Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN. La Figure 7 représente les spectres RMN ^1H des modèles **R**, **B** et **V** et permet d'identifier clairement les signatures caractéristiques de chaque bodipy. De plus, la très bonne résolution des spectres confirme l'absence d'agrégats en solution, garantie par les chaînes solubilisantes butyles.

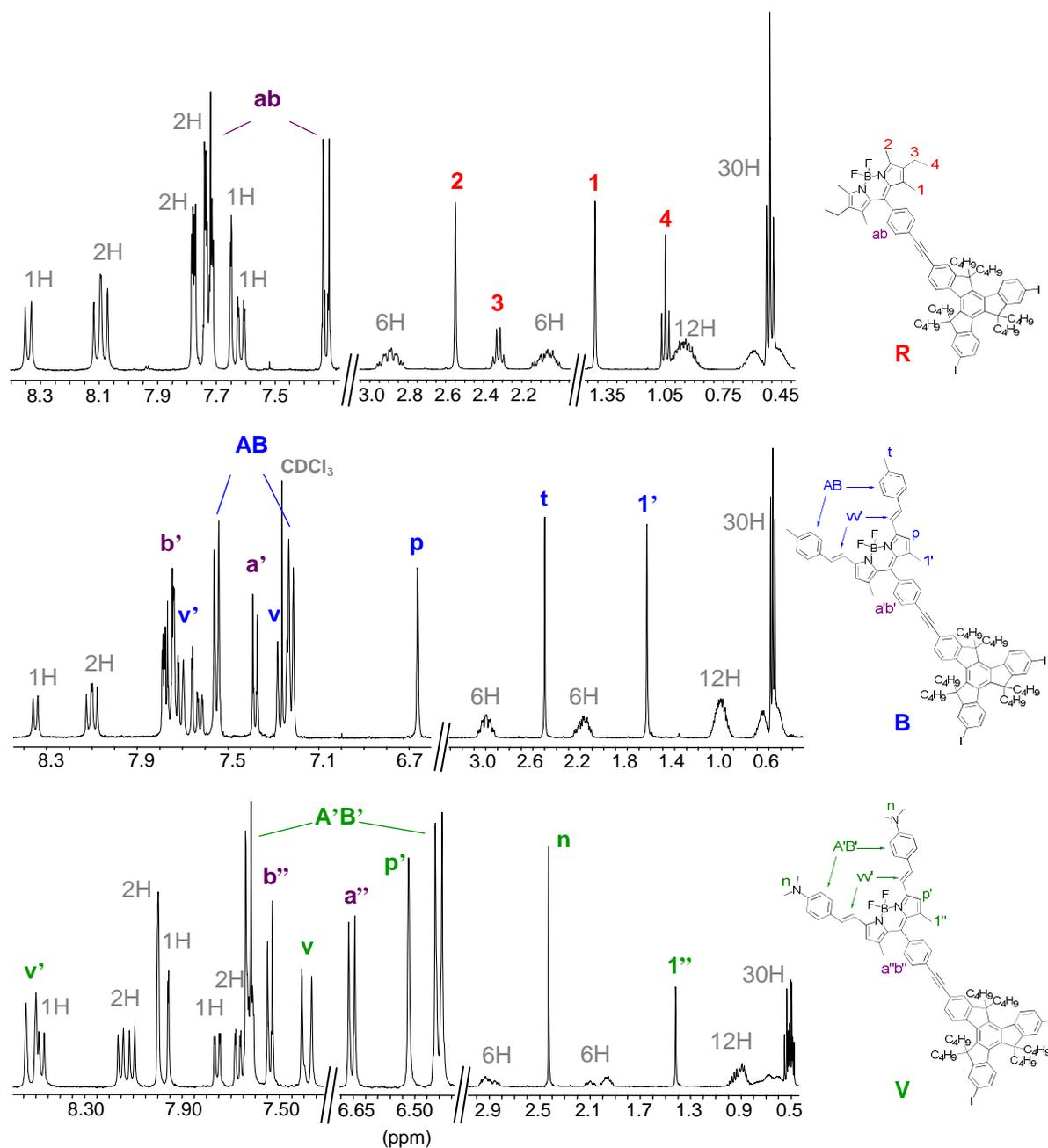


Figure 7. Spectres RMN ^1H des composés **R**, **B** et **V**. (CDCl_3 pour **R** et **B** et C_6D_6 pour **V**, 400 MHz).

Le composé **R** présente les signaux caractéristiques liés au fragment bodipy **1** déjà discutés dans le **Chapitre IV**, à savoir un signal **ab** dans la région aromatique correspondant aux protons du phényle en position *méso* du bodipy. Dans la partie aliphatique, deux singulets, un quadruplet et un triplet réfèrent aux substituants du cœur boradiazaindacène. Pour le composé **B**, les deux singulets de la région aliphatique correspondent aux protons méthyles **1'** (1.53 ppm) et aux méthyles des fragments tolyles (**t**, 2.40 ppm). Le singulet **p** à 6.66 ppm est caractéristique des protons pyrroliques du cœur boradiazaindacène. Plus bas dans la région aromatique on distingue un système **AB** (7.38 ppm, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu\delta_{AB} = 131.1$ Hz) correspondant aux protons des deux fragments tolyles et un second système **a'b'**, intégrant pour les protons du phényle en position *méso*. Un éclatement de la partie aromatique permet d'identifier, parmi les autres signaux, deux doublets à 7.70 et 7.25 ppm qui peuvent être attribués aux protons vinyliques **vv'**. Ces signaux présentent une constante de couplage élevé ($J = 16.5$ Hz), typique d'un couplage vicinal *trans*. Le spectre du composé **V**, enregistré dans le benzène deutéré pour des raisons de solubilité, présente de grandes similitudes avec celui du composé **B**. Un singulet à 2.44 ppm intégrant pour les 12 protons **n** des fragments diméthylamino se substitue au signal **t**. L'espacement des signaux de la région aromatique, plus marqué que celui des spectres enregistrés dans CDCl_3 , permet de distinguer sans ambiguïté les signaux **vv'** des protons vinyliques (8.48 et 7.35 ppm, $J = 16.0$ Hz) ainsi que les signaux **A'B'** et **a''b''**. Enfin, dans tous les cas, les signaux des chaînes butyles de la plateforme truxène peuvent être clairement identifiés. Les signaux des protons aromatiques sont plus complexes, du fait de la rupture de la symétrie C_3 du truxène, mais présentent une intégration cohérente avec le fragment bodipy.

Le spectre RMN ^1H du système **RBV** est représenté dans la Figure 8. Sur la base des spectres des composés **R**, **B** et **V**, l'intégralité des signaux du composé **RBV** a pu être attribuée sans ambiguïté et confirme la présence des trois unités Bodipy. Dans la partie aliphatique, on retrouve trois singulets (1.44, 1.40 et 1.29 ppm) correspondant aux protons **1**, **1'** et **1''** des groupes méthyles de chaque Bodipy. Le singulet **t** à 2.04 ppm réfère aux méthyles des fragments tolyles (Bodipy **bleu**), il est confondu avec les protons **3** des groupes méthylène sur le Bodipy **rouge**. Le signal **n** intègre 12H et correspond aux fragments diméthylamino (Bodipy **vert**). Enfin le singulet **2** (2.65 ppm) est attribué aux groupes méthyles en *alpha* des azotes pyrroliques (Bodipy **rouge**).

Dans la région aromatique on distingue trois signaux de type **ab** assignés aux protons des trois phényles en position *méso*, ainsi que deux autres signaux représentant les fragments aminophényles et tolyles **A'B'** et **AB**. Une partie des protons vinyliques est représentée par

les deux doublets v (7.35 ppm, $J = 16.6$ Hz) et v' (7.24 ppm, $J = 16$ Hz) qui couplent avec les signaux v'' et v''' confondus avec trois protons du truxène dans le multiplet à 8.53 ppm. Enfin, aux alentours de 6.5 ppm on retrouve deux signaux correspondant aux protons pyrroliques p (6.49 ppm) et p' (6.40), ce dernier étant confondu dans le doublet du signal A' .

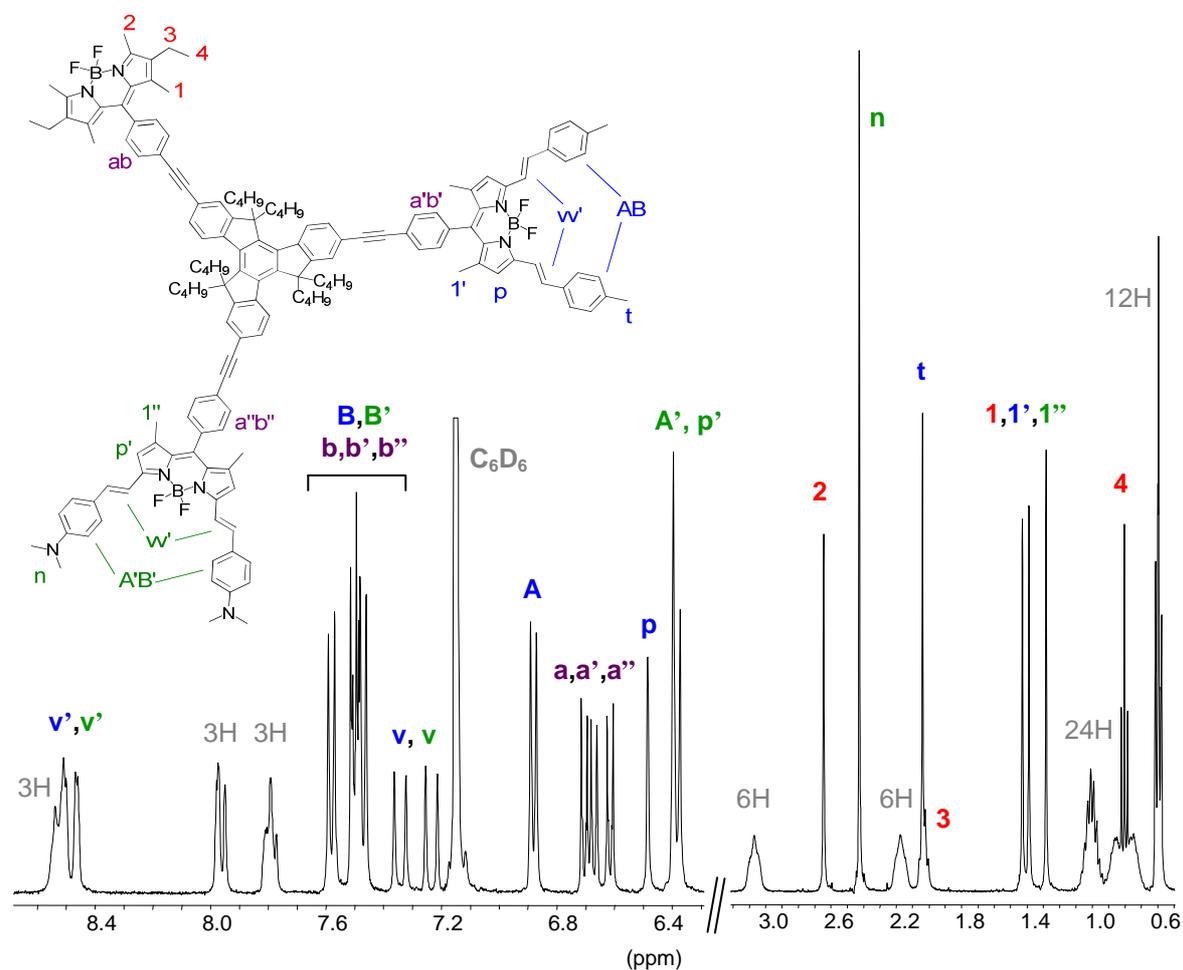


Figure 8. Spectres RMN ^1H des composés **RBV**. (C_6D_6 , 400MHz).

Les spectres RMN ^{13}C présentent également des signaux caractéristiques permettant de confirmer la présence des différentes unités bodipy sur la plateforme truxène. Plus particulièrement, les signaux compris entre 93 et 89 ppm qui réfèrent aux carbones quaternaires de la liaison triple nous renseignent sur le nombre de connecteurs éthylnes présents sur la plateforme (Figure 9). Ainsi, le produit de départ triiodotruxène ne présente qu'un signal dans cette région, à 92.8 ppm, attribué aux carbones des liaisons carbone–iode. Lorsqu'on passe à **R** puis **RB**, on constate que l'intensité de ce dernier diminue avec l'apparition de deux, puis quatre nouveaux signaux liés aux carbones quaternaires de la liaison triple. Pour le système **RBV**, le signal à 92.8 ppm (C–I) a complètement disparu,

laissant place à cinq singulets compris entre 92.0 et 90.5 ppm. Le dernier singulet, plus large et intense englobe les signaux de deux carbones. On dénombre ainsi les six signaux correspondant aux liaisons triples qui connectent les trois unités bodipy à la plateforme truxène.

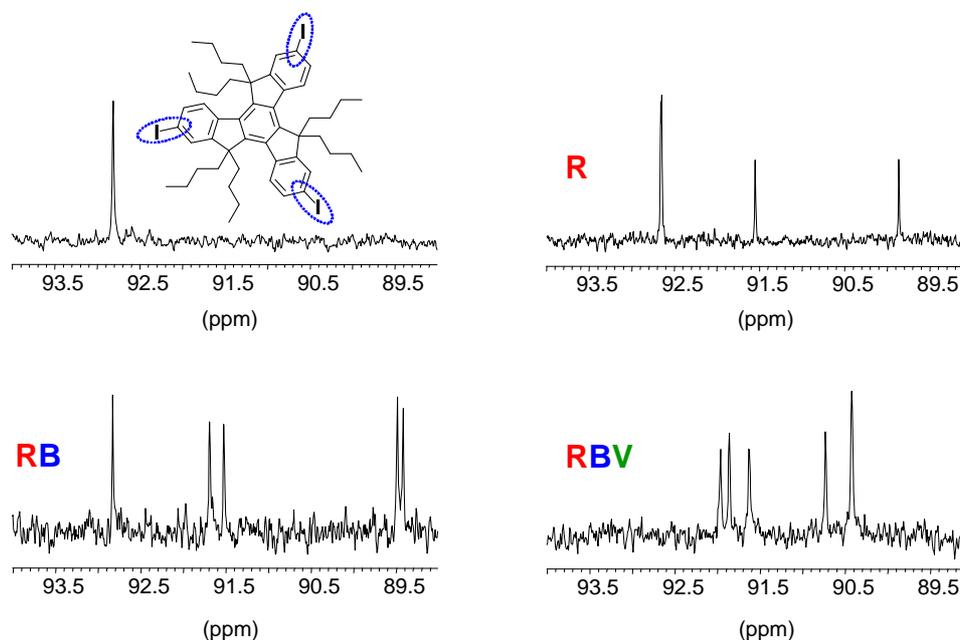


Figure 9. Spectres RMN ^{13}C des composés **4**, **R**, **RB** et **RBV**. (CDCl_3 ou C_6D_6 , 400MHz).

2 Propriétés photophysiques

Les propriétés photophysiques de ces systèmes ont été étudiées en collaboration avec l'équipe du Professeur Sebastiano Campagna, à l'Université de Messine, Sicile.

2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption des espèces monomériques et des composés **R**, **B** et **V**, enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante, sont représentés dans les Figures 10 et 11. Comme précédemment décrit, le triodotruxène **4** absorbe intensément dans la région ultraviolette ($\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$). Les fluorophores **1**, **2** et **3** présentent des profils d'absorption caractéristiques de la famille des Bodipy, avec une bande d'absorption de plus basse énergie

liée à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ qui subit un déplacement bathochrome avec l'extension de la conjugaison au niveau du cœur boradiazaindacène ($\lambda_{\max} = 528, 636$ et 709 nm). Dans le cas de **V**, les bandes d'absorption comprises entre 300 et 550 nm comprennent la transition $S_0 \rightarrow S_2$, les transition liées aux système vinyle - phényle et le transfert de charge du fragment diméthylaminophényle vers le cœur boradiazaindacène. Pour **2**, une bande intense à 357 nm correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ du système styryle, tandis que l'épaule au-delà de 390 nm constitue la fin de la transition $S_0 \rightarrow S_2$. La Figure 11 présente l'absorption des composés **R**, **B** et **V** pour lesquels les fluorophores sont connectés à la plateforme truxène par le biais de la liaison triple. On constate que l'absorption au-delà de 400 nm reste inchangé par rapport à la Figure 10 et que dans la partie ultraviolette, elle correspond relativement bien à la somme des absorptions des espèces monomériques.

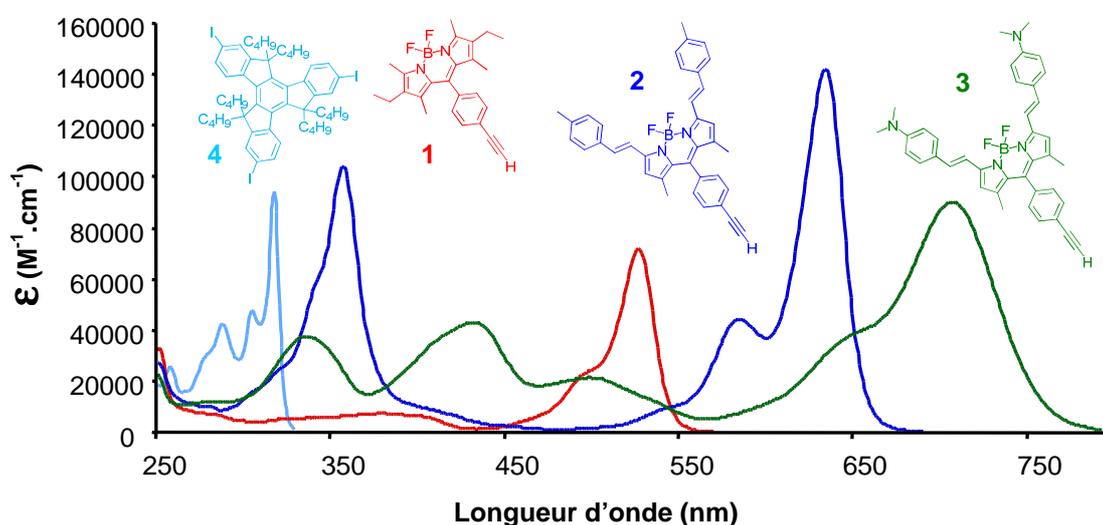


Figure 10. Spectres d'absorption des espèces monomériques **1**, **2**, **3** et **4**.

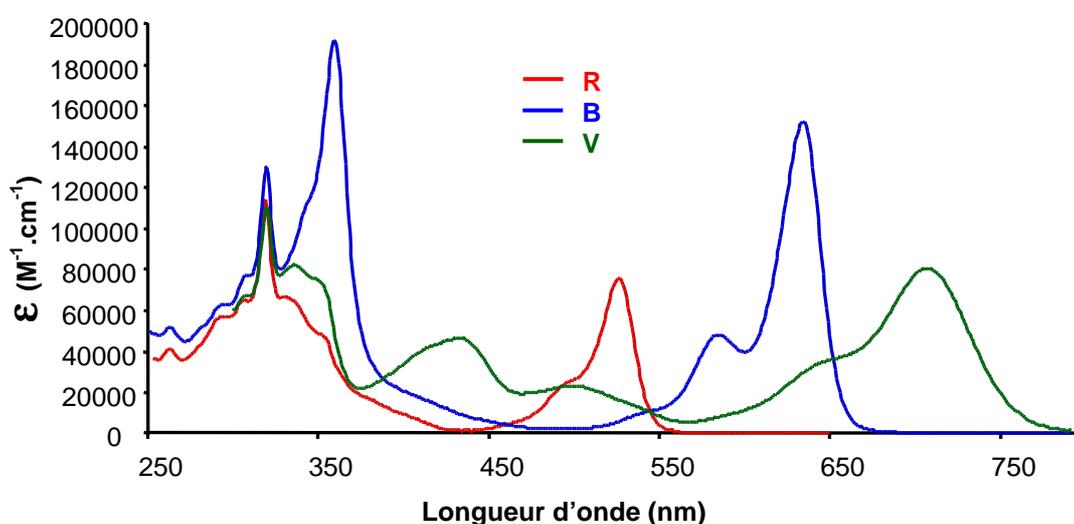


Figure 11. Spectres d'absorption des composés **R**, **B** et **V**.

Le spectre d'absorption du système **RVB** est représenté dans la Figure 12. On y distingue les contributions de chaque chromophore et il correspond à une combinaison linéaire des absorptions des espèces monomériques. La bande comprise entre 480 et 560 nm correspond principalement à l'absorption du bodipy **1**, tandis qu'entre 560 et 680 on retrouve la bande caractéristique de **2**. Enfin l'absorption entre 400 et 480, et au-delà de 670 nm est essentiellement liée au fragment **3**. Dans la région ultraviolette, les transitions des systèmes truxène-acétylénique et phényle-vinyle sont englobées dans une bande intense et large autour de 359 nm).

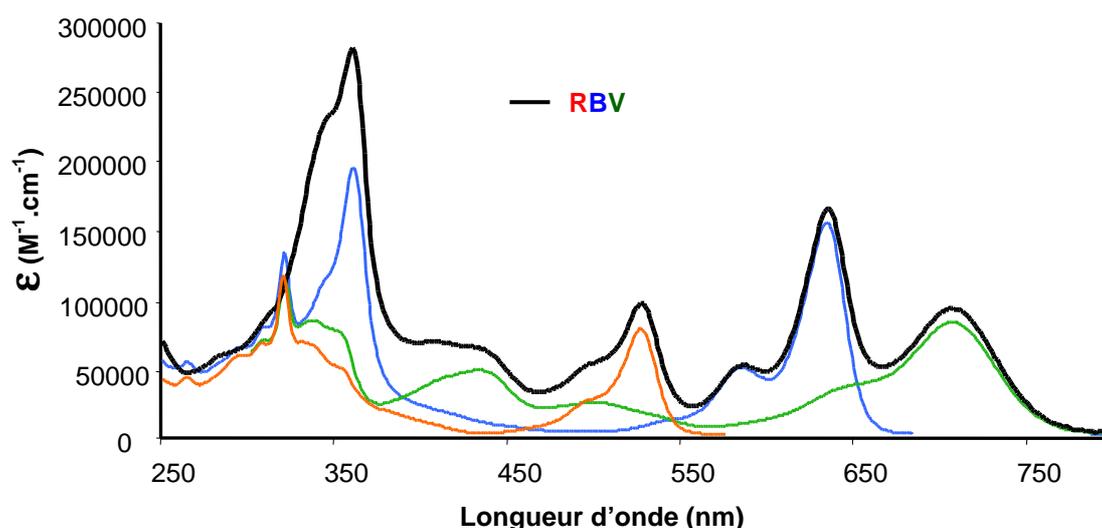


Figure 12. Spectre d'absorption du système **RVB**. (en clair l'absorption des modèles **R**, **B** et **V**).

L'ensemble des données photophysiques est récapitulé dans le Tableau 1.

2.2 Propriétés de fluorescence

Les spectres d'émissions des composés **4**, **R**, **B** et **V**, enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante, sont représentés dans la Figure 13. Le triiodotruxène **4** présente une émission structurée avec un maximum à 362 nm pour un rendement quantique de fluorescence $\Phi = 0.02$ et une durée de vie de l'état excité $\tau = 0.5$ ns. La fluorescence des composés **R**, **B** et **V** est celle des fragments Bodipy correspondants et présente un déplacement bathochrome de l'émission avec l'augmentation de la conjugaison du cœur boradiazaindacène. Comme constaté dans le chapitre précédent, la fluorescence de la plateforme truxène est absente des spectres d'émission, quelle que soit la longueur d'onde

d'excitation. De plus, les spectres d'excitation sont parfaitement superposables aux spectres d'absorption, ce qui indique que l'énergie absorbée par l'unité truxène est transférée efficacement vers le fragment Bodipy.

Une manière d'estimer la constante de vitesse de transfert d'énergie entre un fragment donneur et un fragment accepteur est donnée par l'Equation 1.⁴ Elle tient compte de la durée de vie τ_0 du donneur en l'absence de l'accepteur et de la durée de vie τ du donneur dans le système considéré.

$$k_{en} = (1 / \tau) - (1 / \tau_0) \quad (I)$$

Equation 1. Estimation de la constante de vitesse de transfert d'énergie en fonction des durées de vie des états excités.

Dans le cas des système monocolors truxène-bodipy, la durée de vie de l'état excité peut être considérée comme inférieure à la limite expérimentale donnée par le pulse d'excitation (0.15 ns). En utilisant cette valeur pour τ dans l'Equation (I) on estime une vitesse minimale de transfert d'énergie du truxène au fragment bodipy de $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Ce transfert s'effectue vraisemblablement par un mécanisme de double échange d'électrons (à travers les liaisons) de Dexter. En effet, le calcul de la vitesse de transfert selon le mécanisme de résonance donne une vitesse nettement inférieure à celle déterminée expérimentalement ($< 10^7 \text{ s}^{-1}$).

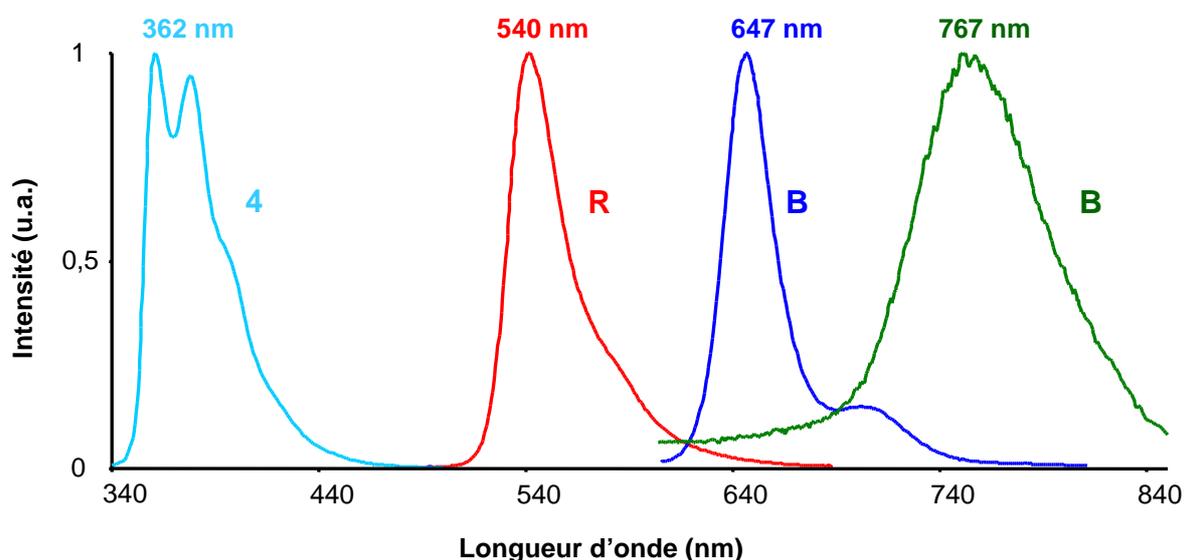


Figure 13. Spectres d'émission normalisés des composés **4**, **R**, **B** et **V**.

Le spectre d'émission du système multichromophorique **RBV** (Figure 14) est largement dominé par une bande large et non structurée à 767 nm, attribuée à la fluorescence du

fragment Bodipy **3**. Les états excités des sous unités **1** et **2** (ainsi que celui du truxène) sont donc efficacement désactivés par la présence de la sous unité **3**, de plus faible énergie. En effet, on constate que le spectre d'excitation de **RBV** (pour une émission à 770 nm) se superpose parfaitement à son spectre d'absorption, indiquant que les sous-unités **1**, **2** et truxène contribuent efficacement à la fluorescence du fragment **3** (voir encart Figure 14).

Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, aucune fluorescence de la plateforme truxène n'a été détectée. On note toutefois la fluorescence résiduelle à 540 et 647 nm des fragments **1** et **2**, dont l'intensité varie légèrement avec la longueur d'onde d'excitation. Afin d'estimer l'efficacité de ces transferts d'énergie, les rendements quantique de fluorescence des ces deux pics résiduels (dans l'émission de **RBV**) ont été comparés aux rendements quantiques des composés modèles **R** et **B**, en excitant soit dans l'absorption maximale du truxène à 316 nm, soit aux maxima d'absorption des composés **R** et **B** (528 et 636 nm). Dans tous les cas, les rendements quantiques de fluorescence de ces pics résiduels sont compris entre 1% et 2.5%, en prenant comme référence les rendements quantiques des composés modèles **R** et **B**.

Les durées de vie des états excités dans le système **RBV** ont été mesurées pour les différentes longueurs d'ondes d'émission. La durée de vie à 767 nm est de 2.2 ns, en accord avec la durée de vie de l'état excité déterminée pour le composé **V**. En revanche, il a été impossible de déterminer les durées de vie pour les émissions résiduelles à 540 et 647 nm, ce qui indique que dans les deux cas, ces dernières sont plus courtes que le pulse d'excitation (150 ps) du spectrophotomètre.

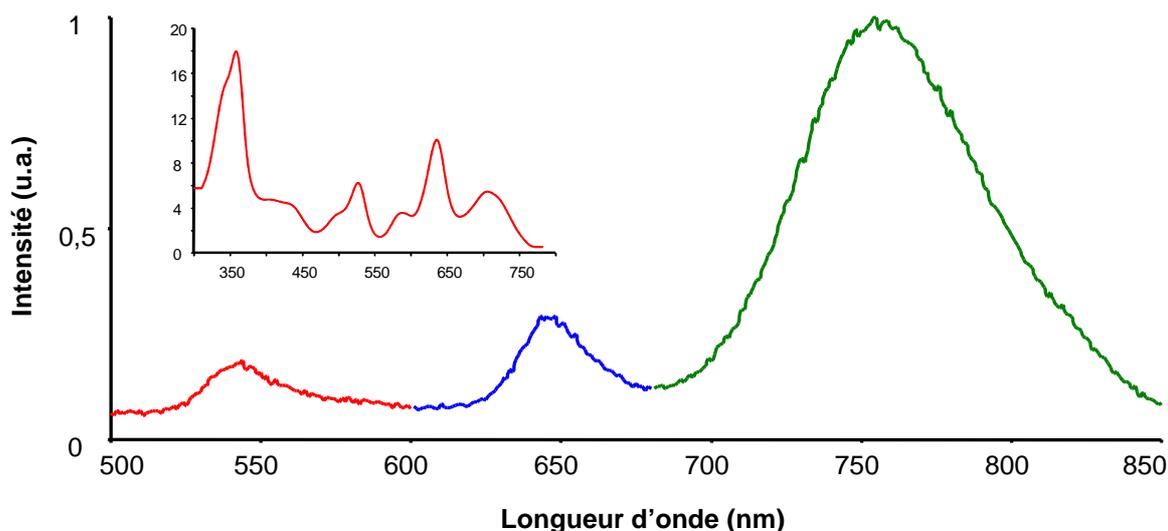


Figure 14. Spectre d'émission du système **RBV**. Encart : spectre d'excitation de **RBV** pour une émission à 770 nm.

La présence des trois sous-unités Bodipy sur le système **RBV** rend la détermination des voies de transfert d'énergie fastidieuse. Pour exemple, l'état excité du fragment **1** peut parfaitement se désactiver par un transfert d'énergie direct vers le fragment **3**, possédant le niveau énergétique le plus faible du système, cependant un transfert d'énergie multi-étapes impliquant une cascade énergétique par l'intermédiaire de l'unité **2** est également envisageable. Bien qu'en réalité une combinaison de ces deux voies soit fort probable, il est difficile de quantifier la contribution de chacune d'elle dans le processus global. De plus, la présence d'un quatrième chromophore, le truxène, ne simplifie la situation.

Afin de mieux comprendre les processus de transfert d'énergie au sein des différentes sous-unités du système **RBV**, des études photophysiques ont été menées sur des composés modèles pour lesquels seuls deux types de Bodipy sont connectés à la plateforme truxène.

Les spectres d'absorption des composés modèles **RRV**, **RBB** et **BVV** sont représentés dans la Figure 15. Ils contiennent chacun les bandes caractéristiques des centres Bodipy qui les composent. Une nouvelle fois, la combinaison linéaire des absorptions des fragments Bodipy non-liés correspond bien aux spectres d'absorption des composés modèles bicolores, ce qui confirme la nature supramoléculaire de ces systèmes.

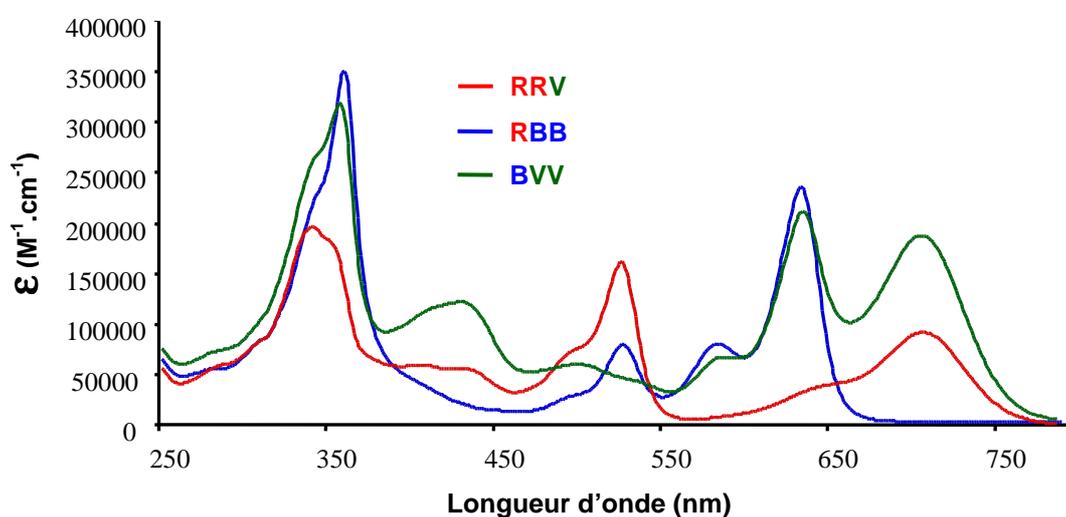


Figure 15. Spectres d'absorption des composés **RRV**, **RBB** et **BVV**.

Les spectres d'émission des composés modèles **RRV**, **RBB** et **BVV**, enregistrés dans les mêmes conditions que pour le système **RBV** sont représentés dans la Figure 16.

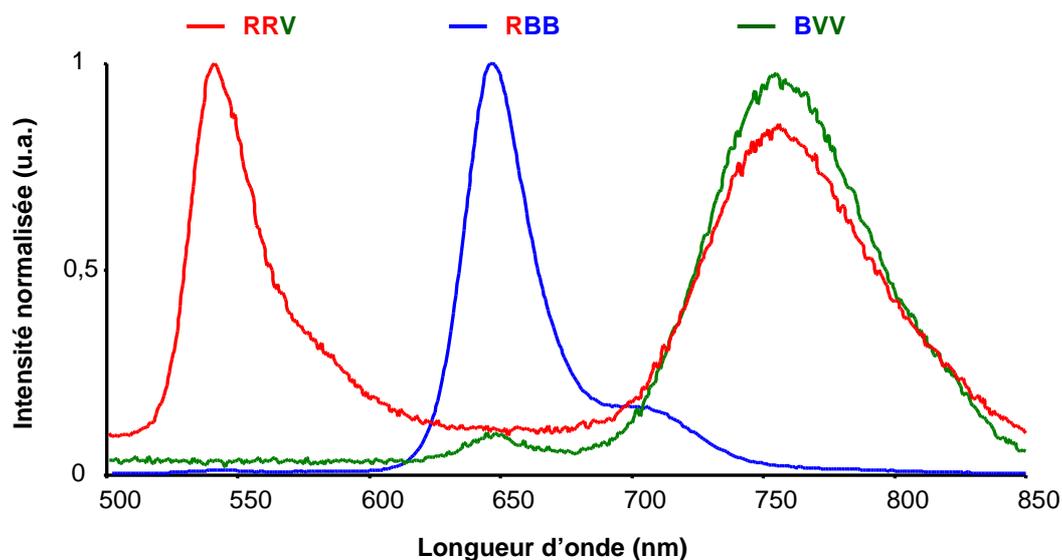


Figure 16. Spectres d'émission normalisés des composés **RRV**, **RBB** et **BVV**.

Dans le cas du composé **RBB** on constate une émission quasi exclusive du fragment **2** à 647 nm, indiquant un transfert d'énergie quantitatif. Un très faible signal résiduel est observé à 540 nm lorsqu'on excite directement la bande S_1 de **1** à 528 nm. Le rendement quantique de fluorescence lié à cette bande résiduelle équivaut à moins de 0.2% (déterminé par rapport à **R**, à la même longueur d'onde d'excitation).

L'Equation (2) permet d'estimer la constante de vitesse de transfert d'énergie entre un fragment donneur et un fragment accepteur en tenant compte du rendement quantique Φ de l'émission résiduelle du donneur dans le système considéré, du rendement quantique Φ_0 et de la durée de vie τ_0 de l'émission du donneur en l'absence de l'accepteur.⁴

$$k_{en} = \frac{\left(\frac{\Phi_0}{\Phi} \right) - 1}{\tau_0} \quad (2)$$

Equation 2. Estimation de la constante de vitesse de transfert d'énergie en fonction des durées de vie des états excités.

Nous pouvons ainsi calculer une valeur très approximative de la vitesse de transfert d'énergie du fragment **1** vers **2** qui est de l'ordre de $1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

La fluorescence du composé **BVV** est fortement dominée par la désactivation radiative d'un état excité centré sur le fragment **3**, le plus bas énergétiquement. On note la présence d'une émission résiduelle de l'unité **2** (647 nm) dont le rendement quantique de fluorescence est compris entre 0.8% et 1.0% (en tenant compte du rendement quantique de **B** comme référence). Si on suppose que l'excitation à 580 nm sensibilise exclusivement le fragment **2** et compte tenu du rendement quantique de l'émission résiduelle (1% par rapport à **B**), l'Equation (2) nous donne une approximation de la constante de vitesse du transfert d'énergie de l'unité **2** vers **3**. Par cette méthode, la limite supérieure, donc la vitesse maximale, pour le transfert vers **3** est de $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. On parle de limite supérieure, car en réalité une partie de l'énergie d'excitation (580 nm) est directement absorbée par le fragment accepteur **V**.

Enfin, dans le cas du composé **RRV**, on observe clairement deux bandes d'émissions. Avec une durée de vie de l'état excité de 2.3 ns, la fluorescence à 767 nm est attribuée à l'unité **3**. L'émission résiduelle du fragment **1** (540 nm) est visiblement plus importante que dans les composés modèles précédents. Son rendement quantique de fluorescence, par rapport à **R**, est de 4% en excitant à 316 nm et 10% en excitant à 525 nm. Dans ce cas, la durée de vie de l'émission résiduelle a pu être mesurée et équivaut à 280 ps. Ainsi, en se basant sur les durées de vie de **R** et de l'émission résiduelle de **1** dans **RRV** (Equation 1), on peut estimer la constante de vitesse du processus de transfert d'énergie de **1** vers **3** à $3.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Il convient toutefois de considérer ce résultat avec précaution. En effet la valeur de 280 ps pour la durée de vie de l'état excité dans l'émission résiduelle est proche de la limite expérimentale de l'instrumentation (150 ps) et présente donc une incertitude expérimentale importante (estimée à 40%).

Une approximation de k_{en} peut également être obtenue selon l'Equation (2) qui se base sur les rendements quantiques de fluorescence. On estime par cette méthode la limite supérieure de la constante de vitesse de transfert d'énergie à $2.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Si l'on considère l'incertitude expérimentale, cette donnée est cohérente avec la valeur estimée en utilisant l'Equation (1) ($3.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), qui tient compte de la variation de la durée de vie des états excités du modèle **R** et du fragment **1** dans le modèle **RRV**.

Composé	Absorption,	Luminescence		
	λ_{\max} / nm (ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} / nm	$\Phi_{\text{em}}^{\text{a)}$	τ / ns
4	289 (52000)	362	0.02	0.5
	306 (57500)			
	316 (130000)			
1	528 (75200)	540	0.92	4.3
2	359 (90200)	647	0.74	4.4
	636 (140700)			
3	340 (37000)	767	0.18	2.0
	436 (42500)			
	709 (90300)			
R	320 (113500)	540	0.90	4.5
	528 (78000)			
B	320 (129500)	647	0.70	4.36
	360 (180100)			
	636 (142000)			
V	320 (112500)	767	0.18	2.2
	339 (82500)			
	436 (47000)			
	710 (89100)			
RBV	360 (276500)	540	0.18	2.2
	529 (92700)			
	637 (162000)	647		
	710 (92000)			
RBB	362 (310700)	540	0.72	4.0
	531 (75600)	647		
	636 (235000)			
BVV	360 (323000)	647	0.18	2.1
	434 (123000)			
	638 (211000)	767		
	710 (195500)			
RRV	344 (230400)	540	0.18	0.28
	528 (15600)	767		2.3
	709 (91500)			

Mesures enregistrées dans le dichlorométhane aéré à température ambiante. a) rendements quantiques de fluorescence dans une solution aérée de CH₂Cl₂ (~10⁻⁶ – 10⁻⁷ M) avec comme référence le sulfate de quinine dihydrate (H₂SO₄ 0.5M, Φ_{F} = 0,55) pour **4**, la rhodamine 6G (H₂O, Φ_{F} = 0,95) pour **1**, **R** et **RBB**, et le crésyl violet (méthanol, Φ_{F} = 0,53) pour **2**, **3**, **B**, **V**, **RBV**, **BVV** et **RRV**.

Tableau 1. Récapitulatif des données photophysiques.

2.3 *Approximation des constantes de vitesse de transfert d'énergie selon la théorie de Förster*

Les données d'absorption et d'émission collectées pour les composés modèles **R**, **B** et **V** nous ont permis de calculer les constantes de vitesse en utilisant l'équation classique de Förster pour des mécanismes de transfert d'énergie dits coulombiques (détaillée dans le **Chapitre I**). Les résultats de ces calculs sont représentés dans le Tableau 2 et comparés aux valeurs obtenues sur la base des rendements quantiques de fluorescence (Equation 2)

La distance donneur – accepteur séparant les centres de deux unités bodipy dans la plateforme multichromophorique a été évaluée à 23.50 Å, par minimisation d'énergie des structures modélisées. La liaison triple connectant le fluorophore à la plateforme truxène autorise une libre rotation du fragment bodipy autour de cet axe C≡C, qui adopte de ce fait une orientation aléatoire dans l'état excité. Pour cette raison, on utilise une valeur moyenne de $K^2 = 2/3$ pour le facteur d'orientation (valeur généralement utilisée dans ce cas de figure).

Si l'on considère que les composés modèles **RRV**, **RBB** et **BVV** sont très similaires structurellement, ce qui implique une distance donneur – accepteur constante pour tous les processus de transfert d'énergie et que les durées de vie des états excités des donneurs **R** et **B** sont quasi identiques, alors les constantes de vitesses calculées selon la théorie de Förster sont fortement dépendantes du recouvrement orbitalaire entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur.

En effet, comme l'indiquent les valeurs du Tableau 2, la constante de vitesse pour le transfert d'énergie de **1** vers **3** est la plus faible (d'au moins un ordre de grandeur) par rapport aux autres couples impliquant les fragments **1** vers **2** (**RBB**) ou **2** vers **3** (**BVV**), ce qui semble directement lié à un recouvrement spectral moins efficace.

La constante de vitesse pour le transfert de **1** vers **2** (**RBB**) estimée par les calculs de Förster coïncide avec la valeur obtenue en se basant sur les rendements quantiques (Equation 2). Cela suggère que le transfert d'énergie est largement dominé par un mécanisme de couplage dipôle – dipôle.

En revanche, dans le cas des transferts d'énergie pour **2** vers **3** (**BVV**), et **1** vers **3** (**RRV**), les constantes de vitesse déterminées par la théorie de Förster sont supérieures d'environ un ordre de grandeur par rapport à celles obtenues par la méthode basée sur les rendements quantiques. La nature de l'état excité du bodipy **3** semble être à l'origine de ce désaccord. En effet, pour ce dernier, une contribution d'un état de transfert de charge (CT) impliquant le groupe

diméthylamino est fortement probable. Un tel état de transfert de charge sous-entend une réorganisation structurale dans l'état excité et il est donc fort possible que la distance moyenne donneur – accepteur utilisée dans l'équation de Förster ($r = 23.50 \text{ \AA}$) soit plus faible que la distance effective. Etant proportionnelles à $1 / r^6$, il est alors probable que les constantes de vitesse soient surestimées par les calculs de Förster dans le cas de **BVV** et **RRV**. De plus la valeur de K^2 dépendante de l'orientation des dipôles dans la molécule est également susceptible de varier dans le cas d'un transfert de charge.

Composé	k_{en} (basées sur Φ)	k_{en} (basées sur l'équation de Förster)
RBB	$1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$9.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
BVV	$2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$
RRV	$2.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$1.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$

Tableau 2. Estimation des constantes de vitesse de transfert d'énergie dans le dichlorométhane à température ambiante.

Il est important de souligner que les valeurs de toutes ces constantes de vitesse, déterminées sur la base des rendements quantiques de fluorescence ou par la théorie de Förster, restent approximatives, d'autant qu'une incertitude relativement élevée demeure sur les valeurs des rendements quantiques, qui sont très faibles pour les émissions résiduelles.

Cependant ces estimations révèlent que pour le système multichromophorique **RBV**, le transfert de l'énergie absorbée par l'unité **1** vers **3** se déroule préférentiellement par un processus de cascade énergétique impliquant l'unité intermédiaire **2**.

3 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, un système multichromophorique intégralement organique a été conçu, synthétisé et étudié. La dissymétrisation de la plateforme truxène, au moyen de couplages statistiques, a permis d'y connecter trois fluorophores Bodipy présentant différents niveaux énergétiques. Afin de faciliter l'interprétation des données photophysiques, l'ensemble des modèles mono et bicolores a également été synthétisé. Les études photophysiques ont révélé l'existence de processus de migration d'énergie efficaces et très rapides au sein du système multichromophorique, gouvernés principalement par un mécanisme d'échange d'électrons de type Dexter (pour un transfert d'énergie de la plateforme truxène vers les sous unités Bodipy) ou par un mécanisme de résonance dipôle – dipôle de Förster (pour le transfert d'énergie entre les sous unités Bodipy périphériques). L'approximation des constantes de vitesse de transfert d'énergie entre les différentes sous unités Bodipy nous indique que dans le système multichromophorique **RBV**, l'énergie absorbée par le fragment **1** est efficacement transférée vers la sous-unité **V**, présentant le plus bas niveau énergétique, principalement par l'intermédiaire d'une cascade énergétique impliquant le chromophore **2**.

B. Systèmes multichromophoriques à base de métaux de transition (Ru^{II} / Os^{II} / Pt^{II})

Dans la deuxième partie de ce chapitre dédié aux assemblages multichromophoriques, nous nous sommes attelés à la mise au point d'un système polymétallique hétéronucléaire, comprenant différents fragments polypyridiniques de métaux de transition.

1 Introduction

Outre le platine(II), le choix des métaux de transition s'est porté sur des complexes de ruthénium(II) et d'osmium(II). Comme mentionné dans le **Chapitre I**, les chromophores Ru^{II} et Os^{II} tris-bipyridine ont été intensivement mis à contribution dans l'étude du transfert d'énergie dans des systèmes donneurs – accepteurs. Leur assemblage en systèmes polymétalliques présente également un intérêt dans l'élaboration d'antennes artificielles capables de concentrer l'énergie absorbée vers un accepteur commun.^{5,6,7} Dans le système développé par Belser et coll.⁸ trois chromophores métalliques s'articulent autour d'une plateforme dérivée d'un benzène trisubstitué, par le biais de ponts amides (Figure 17a).

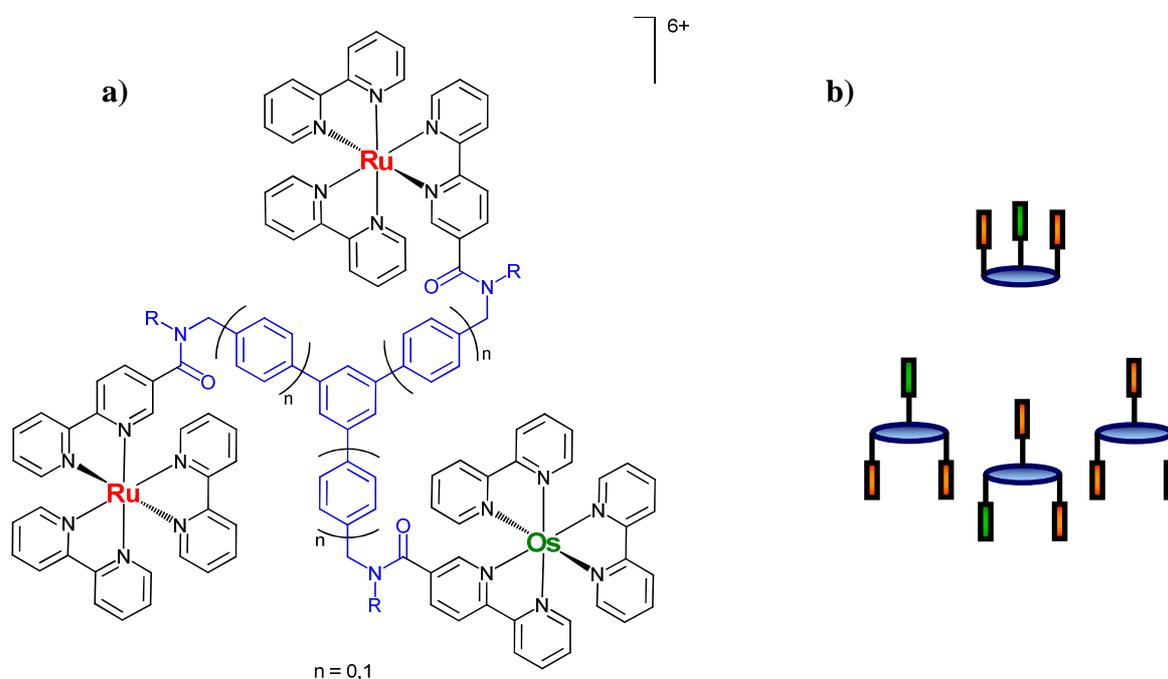


Figure 17. a) Système polymétallique développé par Belser et coll., b) représentation des différentes conformations possibles de l'assemblage trinuécléaire.

Lorsque les chromophores sont directement connectés à la plateforme benzène par le biais des pont amides ($n = 0$), un transfert d'énergie efficace des fragments Ru^{II} vers l'accepteur Os^{II} peut être observé (avec seulement 4% d'émission résiduelle des fragment Ru^{II}). En revanche, lorsque l'espaceur s'allonge ($n = 1$), ce transfert est nettement moins efficace (50% d'émission résiduelle des fragments Ru^{II}). La nature de l'espaceur rend l'interprétation des résultats délicate, car le pont amide autorise la présence de plusieurs conformations (Figure 17), pour lesquelles l'efficacité du transfert peut grandement varier.

Dans ce type d'assemblages, l'emploi de la plateforme truxène et de connecteurs éthylnyles peut être avantageux dans le sens où cette dernière permet de rigidifier le système et ainsi d'assurer une distance intermétallique constante.

Les systèmes décrivant un assemblage de trois métaux de transition distincts sont rares. Au laboratoire, des systèmes pour lesquels un fragment Ru^{II} se trouve connecté à un accepteur Os^{II} par le biais d'une entretoise Pt^{II} bis-acétylène ont été développés par M. Hissler (Figure 18).

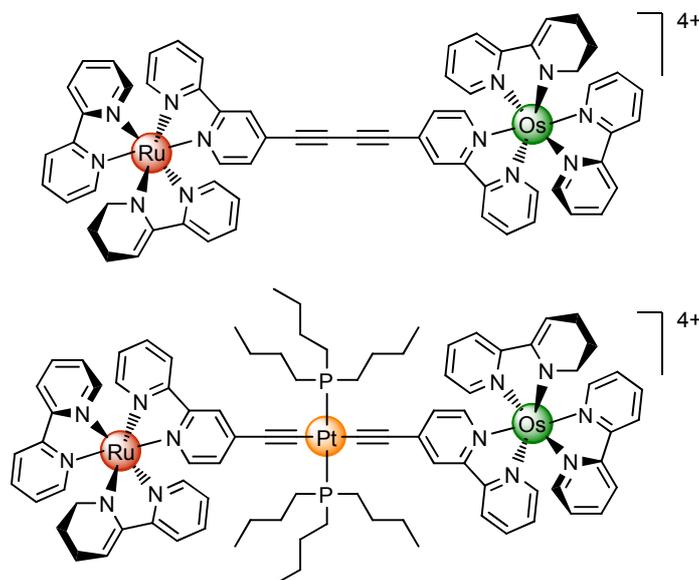


Figure 18. Système trimétallique développé au laboratoire.⁹

Cependant, l'entretoise joue le rôle de fragment isolant, en imposant une barrière énergétique importante entre le donneur et l'accepteur. Le transfert d'énergie par le mécanisme de double échange d'électrons de Dexter (observé pour la dyade connectée par le pont diacétylène) est inhibé et laisse place à un transfert d'énergie dans l'espace, par résonance de type de Förster.⁹

Un système trinuécléaire qui inclue un fragment polyimine de platine(II) a récemment été développé au laboratoire par J. B. Sénéclauze (Figure 19). Il comporte deux centres octaédriques [Os(2,2'-bipyridine)₃] et [Ru(2,2'-bipyridine)₃] connectés pour la première fois à un complexe bipyridinique de platine(II) par le biais de liaisons triples.^{10,11}

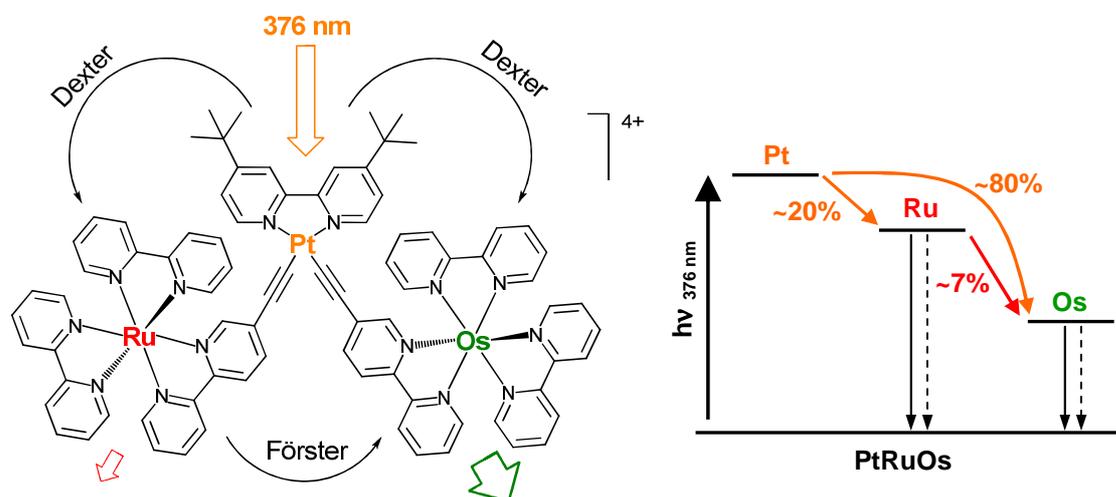


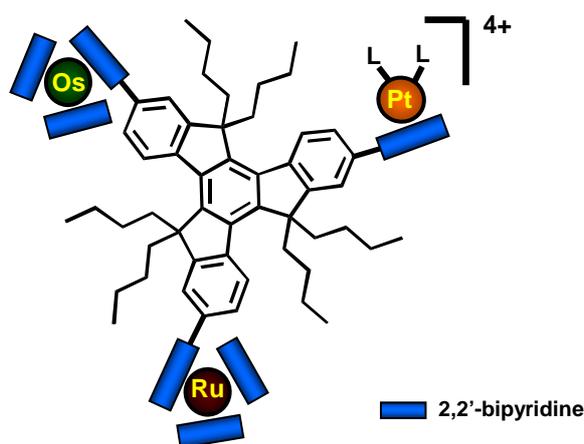
Figure 19. Système polymétallique synthétisé par J. B. Sénéclauze (gauche) et diagramme d'énergie des états excités du système trimétallique (droite).

En excitant le complexe à 376 nm, il a été montré (à l'aide des composés modèles) que 55% de l'énergie était absorbée par le fragment platine (¹PtLC 35%, ¹ILCT 20%) contre 12 et 33% par les centres Ru^{II} et Os^{II}. Dans ce cas de figure, il n'y a pas d'émission du fragment platine, conséquence d'un transfert d'énergie efficace selon un mécanisme de Dexter vers les centres Ru^{II} et Os^{II}. On observe en revanche une émission duale des fragments Ru^{II} et Os^{II}. La phosphorescence du centre ruthénium(II) est issue de l'absorption directe de lumière et du transfert du fragment platine(II). De même, l'émission du centre osmium(II) est la conséquence de l'absorption directe de lumière, du transfert de l'énergie du platine(II) et d'un transfert d'énergie du ruthénium(II) qui joue cependant un rôle mineur. Comme l'indique la Figure 17b, l'énergie absorbée par le fragment platine(II) est préférentiellement transférée directement vers la sous-unité de plus bas niveau énergétique (Os^{II}).

Ces résultats vont à l'encontre des observations faites dans la première partie de ce chapitre, pour le système à base de bodipy-truxène **RBV**, dans lequel l'énergie est transférée vers l'espèce énergétiquement la plus basse (**3**), préférentiellement par une cascade énergétique impliquant un chromophore intermédiaire (**2**).

1.1 Molécule cible

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de mettre au point un système polymétallique dans lequel s'articulent trois fragments polypyridiniques de ruthénium(II), d'osmium(II) et de platine (II) autour de la plateforme truxène par le biais de connecteurs éthylnyles. La solubilité des complexes sera assurée par la présence des chaînes butyles sur le truxène et l'emploi de contre-ions hexafluorophosphates.



Contrairement au système développé par J. B. Sénécclauze, on peut s'attendre dans ce cas à observer préférentiellement des transferts d'énergie par un mécanisme de résonance dans l'espace (Förster), comme observé pour l'assemblage à base de dérivé de Bodipy (Partie A).

2 Synthèse des systèmes hétéronucléaires

2.1 Stratégie de synthèse

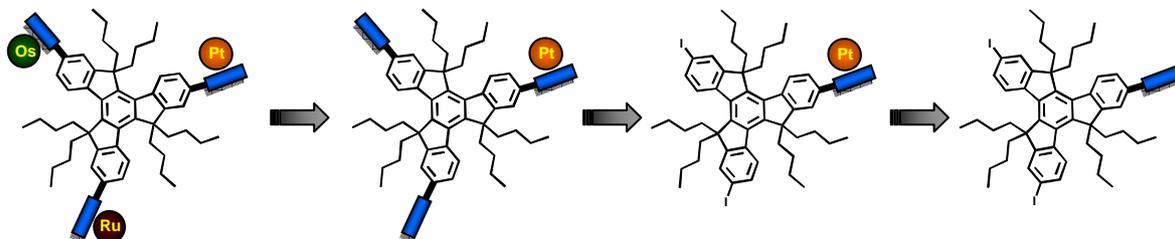


Figure 20. Stratégie de synthèse initiale pour le système polymétallique **OsRuPt**.

Dans la stratégie de synthèse initiale, nous avons choisi d'utiliser la 2,2'-bipyridine en tant que fragment chélateur pour tous les centres métalliques. Comme dans le cas du système bodipy-truxène, un couplage statistique sur le triiodotruxène permet de connecter un premier fragment 5-éthynyl-2,2'-bipyridine. Des réactions de complexation du Ru^{II} en présence de fragments Os^{II} ont déjà été réalisés au laboratoire et pour cette raison, nous avons choisi d'intégrer le centre platine(II) sur la plateforme en premier lieu. La connexion de deux unités éthynyl-bipyridine supplémentaires permettra de complexer statistiquement un premier atome d'osmium(II) et le système cible sera obtenu après coordination de la dernière bipyridine par le ruthénium(II).

2.2 Synthèse de la plateforme truxène – bipyridine

Le triiodotruxène **4**, mis en présence d'un équivalent de 5-éthynyl-2,2'-bipyridine réagit selon un couplage de Sonogashira catalysé au palladium(0) pour former les composés **TBpy** (50%), **TBpy**₂ (16%) et **TBpy**₃ (4%), aisément séparés par chromatographie sur colonne d'alumine.

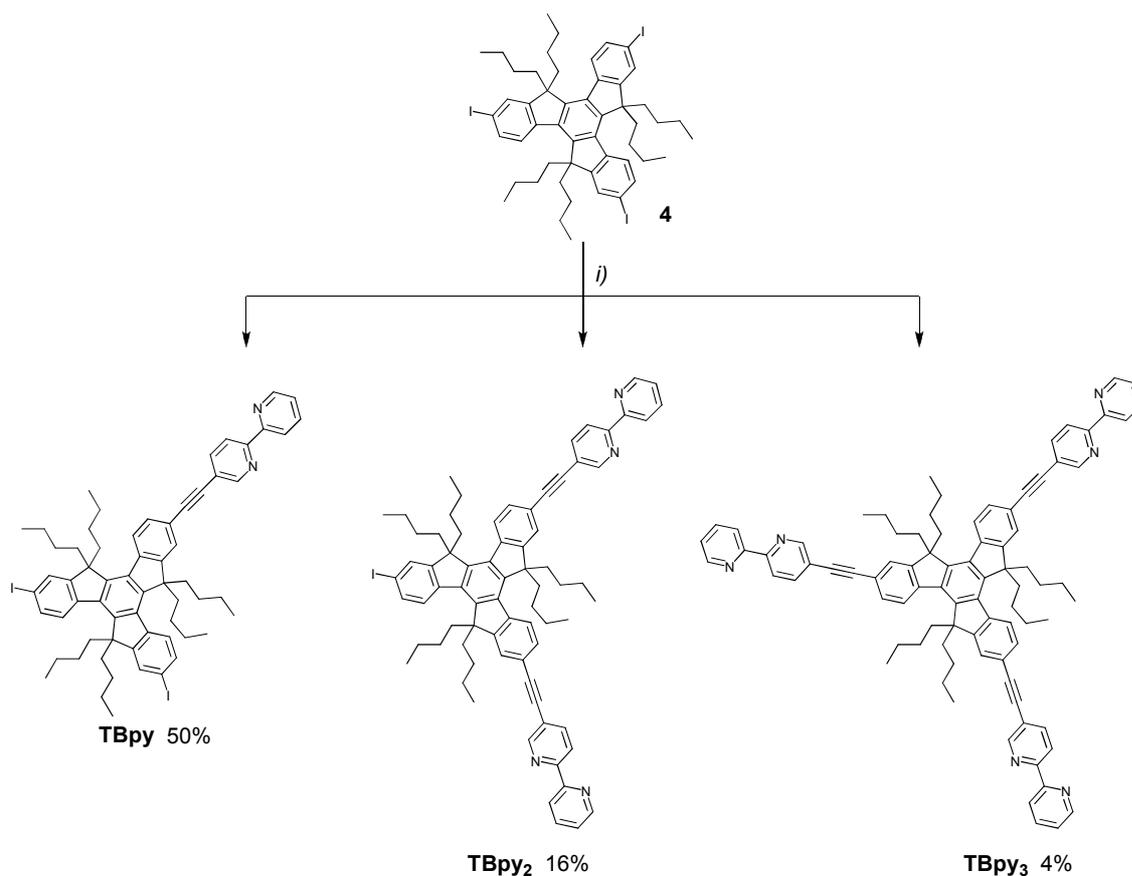


Figure 21. Réaction de couplage statistique sur le triiodotruxène **4**, i) 5-éthynyl-2,2'-bipyridine, [Pd(PPh₃)₄] (6 mol%), *n*-propylamine, 60 °C, 18h.

Le ligand **TBpy** mis en présence de $[\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$ ¹² se coordonne à un atome de platine pour former le complexe **TPt(Cl₂)**. Un couplage catalysé au cuivre(I) permet de fonctionnaliser le métal par deux groupes tertbutyl-acétylène qui assurent au complexe **TPt(tBu₂)** des propriétés photophysiques intéressantes.¹³ L'étape suivante a consisté à substituer les deux atomes d'iode de la plateforme truxène par des fragments éthyne-bipyridine qui allaient permettre la complexation de centres Os^{II} et Ru^{II}. Cette étape a cependant posé problème et les couplages réalisés sur les complexes **TPt(tBu₂)** ou **TPt(Cl₂)** ont échoué (Figure 22). Dans les deux cas, le complexe de départ est intégralement consommé, mais on observe la formation de sous-produits qui correspondent vraisemblablement aux ligands **TBpy**, **TBpy₂** et **TBpy₃**.

La présence de 5-éthynyl-2,2'-bipyridine semble être à l'origine de la décooordination de l'atome de platine(II). En effet lorsque cette dernière est remplacée par le triméthylsilylacétylène, dans les mêmes conditions, le couplage de Sonogashira ne pose pas de problème particulier.

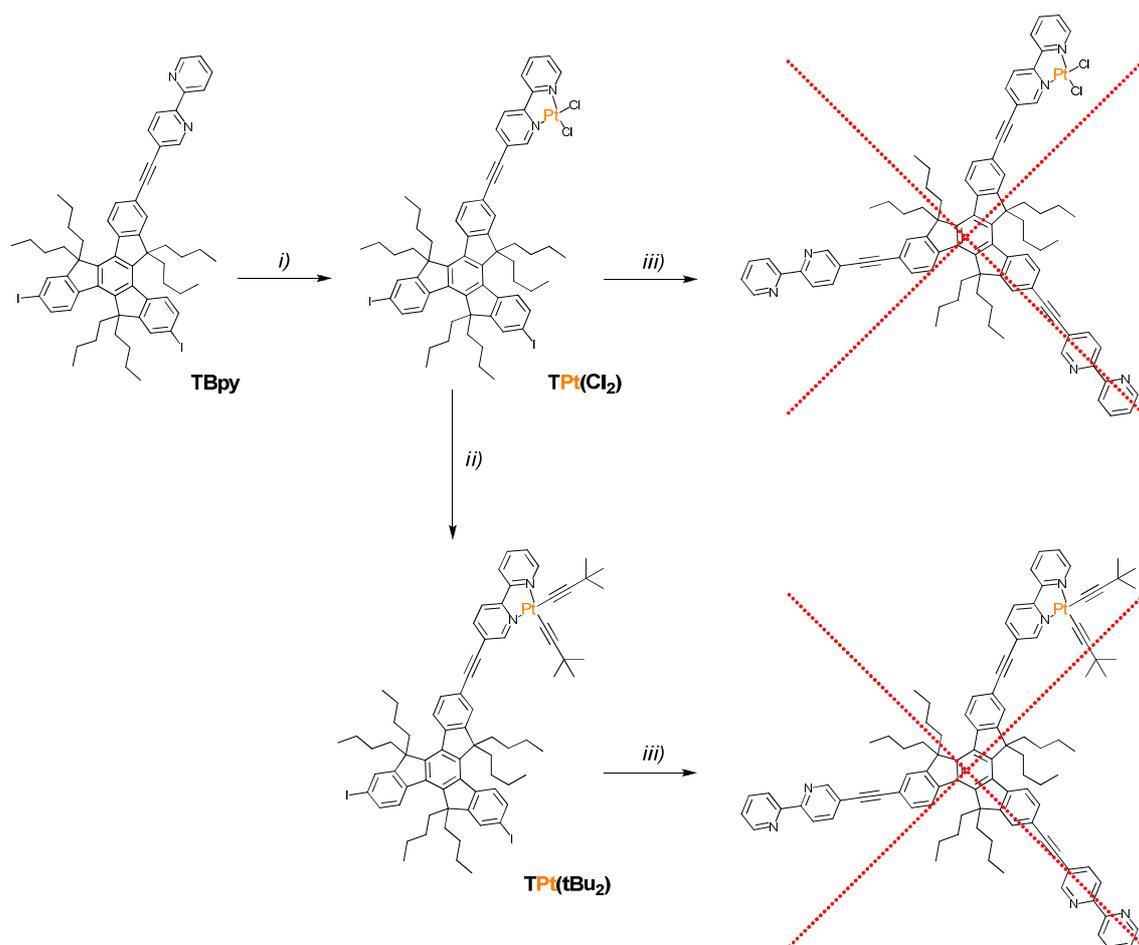


Figure 22. Synthèse des complexes **TPt(Cl₂)** et **TPt(tBu₂)**, *i*) $[\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$, THF, 65 °C, 18h, 89%, *ii*) 3,3-diméthylbutyne, CuI, Et₃N, CH₂Cl₂, t.a., 4 jours, 87%, *iii*) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 5-éthynyl-2,2'-bipyridine, Et₃N, benzène, 55 °C, 16h ou $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI, 5-éthynyl-2,2'-bipyridine, diisopropylamine, THF, t.a., 18h.

La limitation de cette première stratégie de synthèse tient à l'impossibilité de connecter les fragments bipyridines, nécessaires à la coordination des métaux Ru^{II} et Os^{II} , en présence d'un centre platine(II) – diimine sur le truxène.

Une seconde stratégie a ainsi été mise en place, dans laquelle le centre Pt^{II} est intégré au système multimétallique en fin de synthèse.

2.3 Seconde stratégie de synthèse

Pour cette deuxième tentative, le ligand de départ comporte deux fragments bipyridines. Une première réaction de complexation va permettre d'intégrer statistiquement un centre Os^{II} . La bipyridine « libre » restante sera coordonnée par un centre Ru^{II} . Enfin, la connexion d'un fragment oligopyridinique via un couplage de Sonogashira va permettre d'introduire le centre Pt^{II} en dernier lieu (Figure 23).

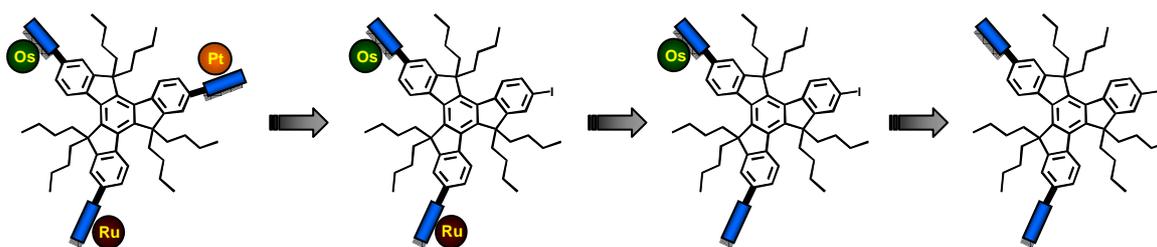


Figure 23. Deuxième stratégie de synthèse pour le système polymétallique **OsRuPt**.

Par rapport au complexe $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$, le complexe $[\text{Os}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$ requiert des conditions de réaction plus sévères (au niveau de la température et de la durée) pour éliminer ses deux atomes de chlore et coordonner un fragment 2,2'-bipyridine.¹⁴ Nous avons donc naturellement choisi d'introduire en premier lieu le centre Os^{II} sur la plateforme truxène.

Lorsque le ligand **TBpy**₂ est mis en présence d'un équivalent $[\text{Os}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$ à reflux dans l'éthanol durant plusieurs jours, le complexe **TOsBpy** est formé avec un faible rendement (10%) et on recycle une grande partie du ligand (80%).

Dans le but d'accélérer cette réaction, nous avons réalisé des expériences de complexation assistées par micro-ondes. Après optimisation des conditions de réaction, en seulement une

heure, 80% du ligand **TBpy₂** sont consommés et le complexe **TOsBpy** est isolé avec un rendement de 40% (Figure 24).

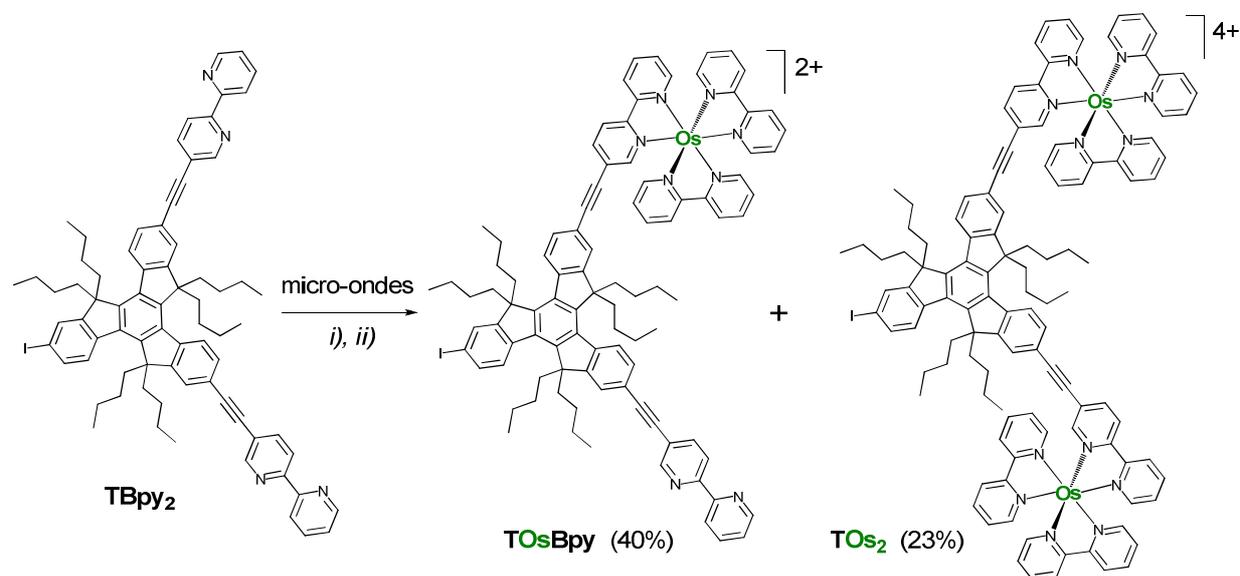


Figure 24. Coordination du ligand **TBpy₂** par l'osmium(II), assistée par micro-ondes, *i)* [Os(2,2'-bipyridine)₂Cl₂], EtOH, 180 °C, 1200 W, 60 min, *ii)* KPF₆, DMF, H₂O, t.a.

Le complexe hétéronucléaire **TOsRu** est ensuite obtenu en chauffant **TOsBpy** en présence du précurseur de ruthénium dans l'éthanol (Figure 25). Contrairement à l'osmium, le centre ruthénium(II) est complexé efficacement sur le ligand (79%) en trois jours à 90 °C.

Les charges positives des cations métalliques sont compensées par des contre-ions hexafluorophosphates, sélectionnés pour leur solubilité dans les solvants organiques. Cette étape de métathèse de contre-ion est effectuée systématiquement après chaque étape de synthèse.

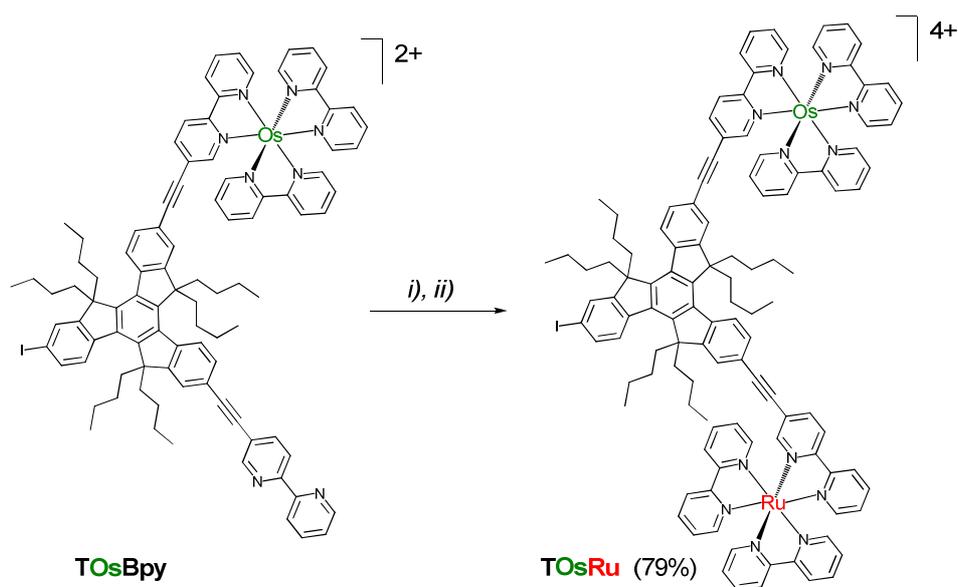


Figure 25. Coordination du ligand **TBpy**₂ par le ruthénium(II), *i*) [Ru(2,2'-bipyridine)₂Cl₂], EtOH, CH₂Cl₂, 90 °C, 3 jours, *ii*) KPF₆, DMF, H₂O, t.a.

Afin d'intégrer le centre platine(II), l'atome d'iode restant sur la plateforme truxène a été substitué par un fragment 5-éthynyl-2,2'-bipyridine ou 4-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine dans un couplage catalysé au palladium(0) (Figure 26). Dans ces cas, la présence de fragments oligopyridiniques ne perturbe pas les centres métalliques et les métallo-ligands **TOSRuBpy** et **TOSRuTpy** sont obtenus avec de bons rendements.

Malheureusement, la dernière étape qui consistait à coordonner les fragments oligopyridiniques par le platine(II) à posé problème. Dans les deux cas et quel que soit le précurseur de platine(II) ([Pt(dmsO)₂Cl₂] ou [K₂PtCl₄]), le produit de la réaction, relativement insoluble et très polaire, est difficile à purifier. Les spectres RMN ¹H sont très peu résolus et ne permettent pas d'identifier de signaux caractéristiques. En espérant accroître la solubilité des complexes nous avons tenté de substituer le co-ligand chlore par des groupes tert-butyles acétylène ou tolylacétylène, mais sans succès.

Afin de contrecarrer ce problème de solubilité, une troisième et dernière stratégie a été imaginée, dans laquelle un complexe de platine(II) possédant des fonctions solubilisantes est connecté à la plateforme truxène par le biais d'un couplage platine – acétylène catalysé au cuivre(I).

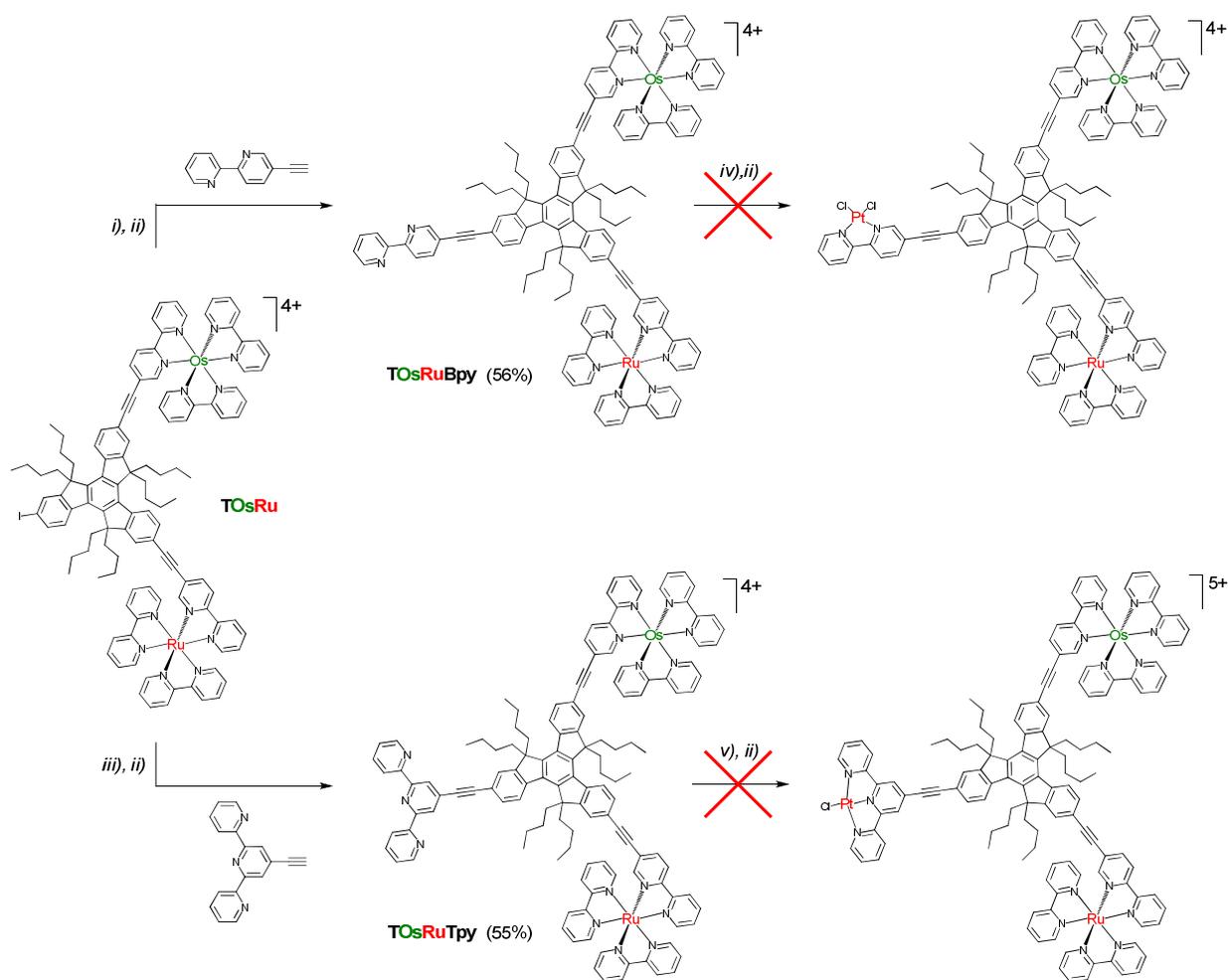


Figure 26. Synthèse des composés **TosRuBpy** et **TosRuTpy**, *i*) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, diisopropylamine, DMF, 75 °C, 18h, *ii*) KPF_6 , DMF, H_2O , t.a., *iii*) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, diisopropylamine, CH_3CN , 60 °C, 18h, *iv*) $[\text{Pt}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$, THF, CH_2Cl_2 , 70 °C, 18h, *v*) $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$, CH_3CN , H_2O , 90 °C, 18h.

2.4 Troisième stratégie de synthèse

Le complexe $[(^t\text{Bu}_3\text{tpy})\text{PtCl}]$, qui possède des groupes tertbutyles solubilisants va être utilisé en tant que centre Pt^{II} et connecté par l'intermédiaire d'un couplage catalysé au cuivre(I). La plateforme truxène devra donc intégrer une fonction acétylénique vraie pour permettre ce couplage (Figure 27).

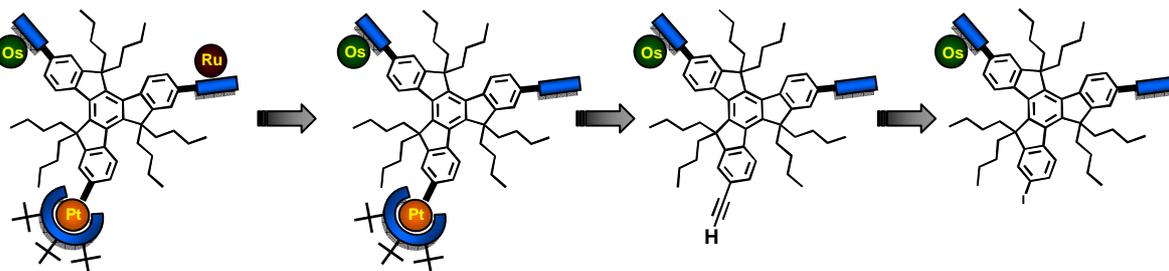


Figure 27. Troisième stratégie de synthèse pour le système polymétallique **OsRuPt**.

Un couplage en présence de triméthylsilylacétylène suivi de la déprotection du groupe silylé permettent d'obtenir **TOsBpyH** à partir de **TOsBpy**. Ce couplage aurait également pu s'effectuer sur le complexe **TOsRu** obtenu précédemment, cependant il nous a paru plus prudent d'introduire le platine avant le ruthénium. En effet, nous avons constaté que la complexation du ruthénium(II) se déroulait avec de bons rendements, sans engendrer de produit secondaire. Le couplage platine – acétylène nécessite en général une purification plus soignée et il nous a paru plus évident de chromatographier un système chargé 3+ (donc moins polaire) par rapport au complexe **TOsRu** chargé 5+.

Comme le montre la Figure 28, les étapes aboutissant au complexe **TOsPtBpy** se déroulent avec de bons rendements. Le complexe **TOsBpyH** doit cependant être manipulé avec précaution car il semble avoir une forte tendance à se décomposer lors de la purification sur colonne de silice ou dans une solution trop concentrée.

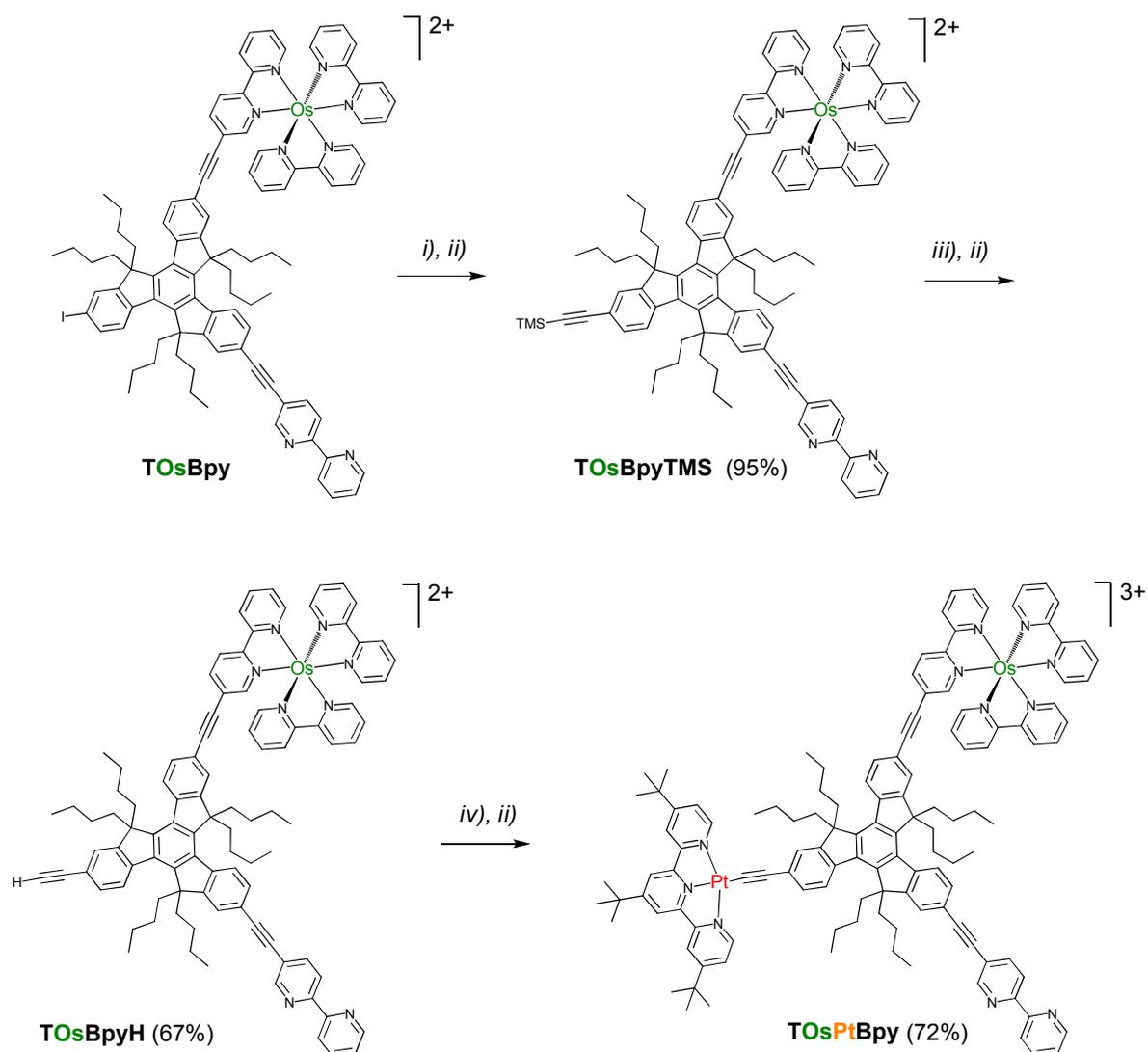


Figure 28. Synthèse du complexe bimétallique **TOsPtBpy**, *i*) triméthylsilylacétylène, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, diisopropylamine, CH_3CN , 60°C , 18h, *ii*) KPF_6 , DMF, H_2O , t.a., *iii*) KF , EtOH, CH_2Cl_2 , t.a., 72h, *iv*) $[(^t\text{Bu}_3\text{tpy})\text{PtCl}]$, CuI, Et_3N , CH_2Cl_2 , t.a., 48h.

Finalement, le système polymétallique cible est obtenu lors d'une réaction de complexation de la bipyridine en présence de $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$ (Figure 29).

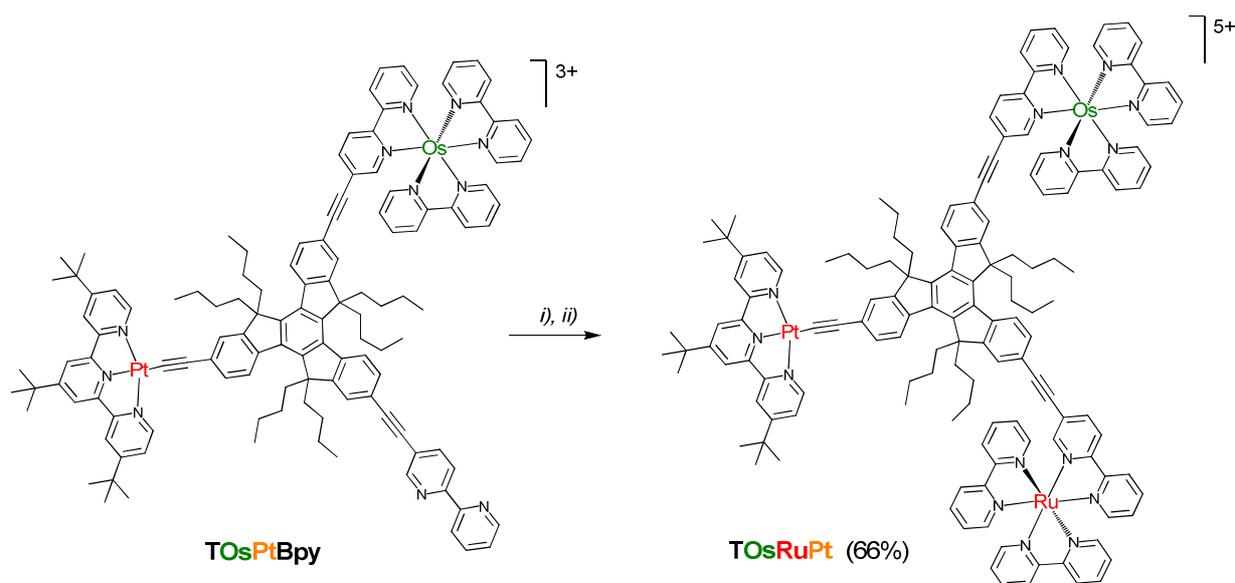


Figure 29. Synthèse du système polymétallique final **TOSRuPt**, *i)* $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$, EtOH, CH_2Cl_2 , 90 °C, 72h, *ii)* KPF_6 , DMF, H_2O , t.a.

3 Caractérisation des complexes

Tous les ligands et complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN du proton, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

La solubilité des complexes, assurée par la présence des chaînes alkyles sur la plateforme truxène et les contre-ions hexafluorophosphates, nous a permis d'obtenir des spectres RMN ^1H particulièrement bien résolus, qui confirment la structure et la pureté des composés isolés.

Les spectres RMN ^1H des ligands **TBpy** et **TBpy**₂ sont représentés dans la Figure 30. Sur la base d'expériences RMN 2D (cosy), l'intégralité des signaux a pu être attribuée aux protons correspondants. Dans les deux cas, les signaux les plus déblindés **a** et **d** compris entre 8.70 et 8.95 ppm réfèrent aux protons en position *ortho* des azotes bipyridiniques. Inversement, les signaux les plus blindés correspondent aux protons **e** en position *mé*ta de la pyridine externe.

Les effets de la coordination du ligand **TBpy**₂ par un ou deux atomes d'osmium(II) sont présentés dans la Figure 31. Le spectre du composé **TOSBpy** présente une relative complexité des signaux aromatiques, dû à la présence de 16 protons supplémentaires liés aux deux bipyridines du centre octaédrique Os^{II} . Outre l'intégration des signaux aromatiques, le doublet **d** (8.72 ppm, $J = 4.3$ Hz) confirme la présence d'un fragment bipyridine non coordonné.

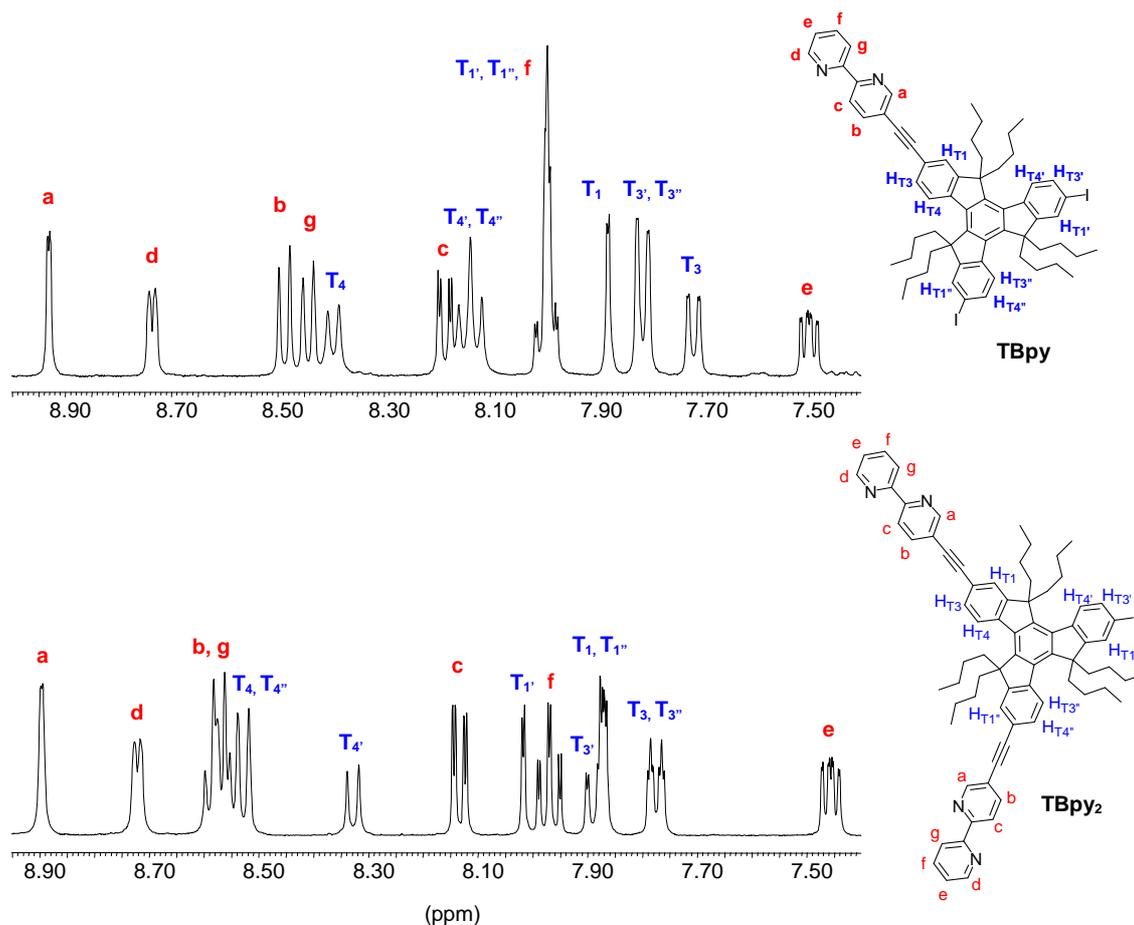


Figure 30. Région aromatique des spectres RMN ^1H des ligands **TBpy** (haut) et **TBpy** (bas), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz.

Le complexe **TOsBpy** présente un signal particulièrement intéressant à 8.30 ppm sous la forme de deux doublets intégrant pour le proton $\text{H}_{\text{T}4'}$ situé en position β de l'atome d'iode, sur la plateforme truxène. Comme nous l'avons souligné dans la première partie de ce chapitre, la plateforme truxène substituée par trois fragments de nature différente (en positions *C* 2,7,12) peut exister sous la forme de deux régioisomères. Or le signal du proton $\text{H}_{\text{T}4'}$, représenté par deux doublets de même intensité, confirme la présence de ces deux isomères de position dans un rapport 50/50. Les structures des deux isomères de position, représentées dans la Figure 32, soulignent la différence d'environnement chimique du proton $\text{H}_{\text{T}4'}$ dans les deux cas.

Le composé **TOs₂** présente un spectre RMN ^1H moins complexe, dû à la présence de deux centres octaédriques Os^{II} identiques.

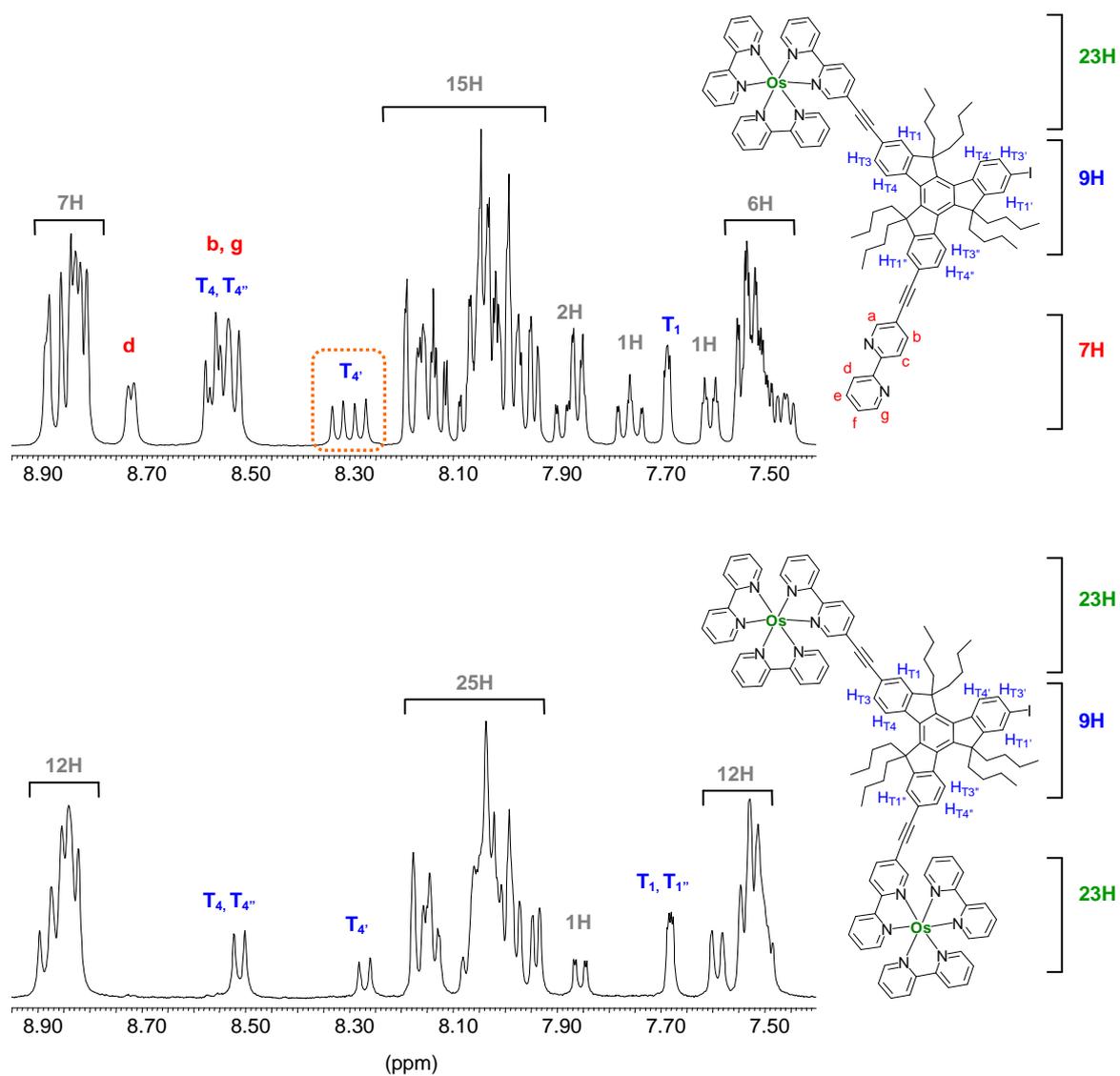


Figure 31. Région aromatique des spectres RMN ^1H des complexes **TOsBpy** (haut) et **TOs₂** (bas), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz.

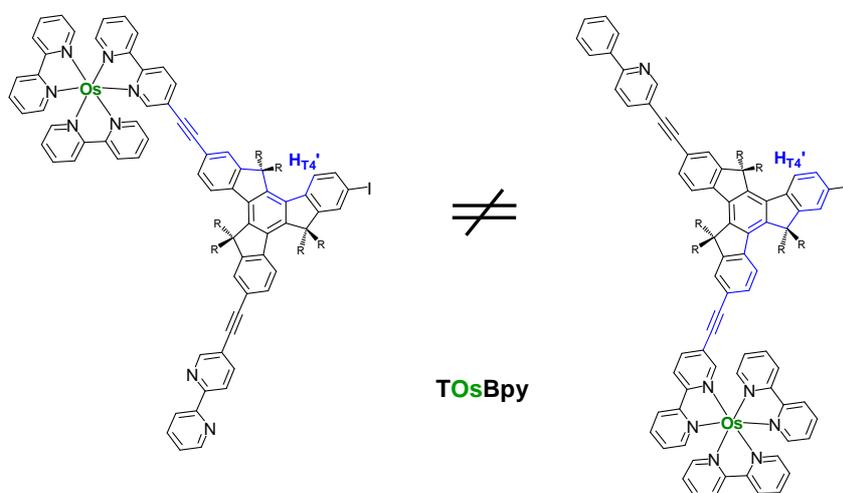


Figure 32. Structure des deux isomères de position du complexe **TOsBpy**.

En effet, le proton $H_{T_4'}$ est dans ce cas représenté par un doublet (8.27 ppm, $^3J = 8.6$ Hz) qui résulte de la similitude de deux des trois fragments connectés à la plateforme truxène. De plus, l'absence du motif bipyridine non coordonné est confirmée par la disparition des signaux **d**, **b** et **g**.

Finalement le spectre du complexe cible **TOsRuPt** est comparé à celui du complexe **TOsRu** dans la Figure 33.

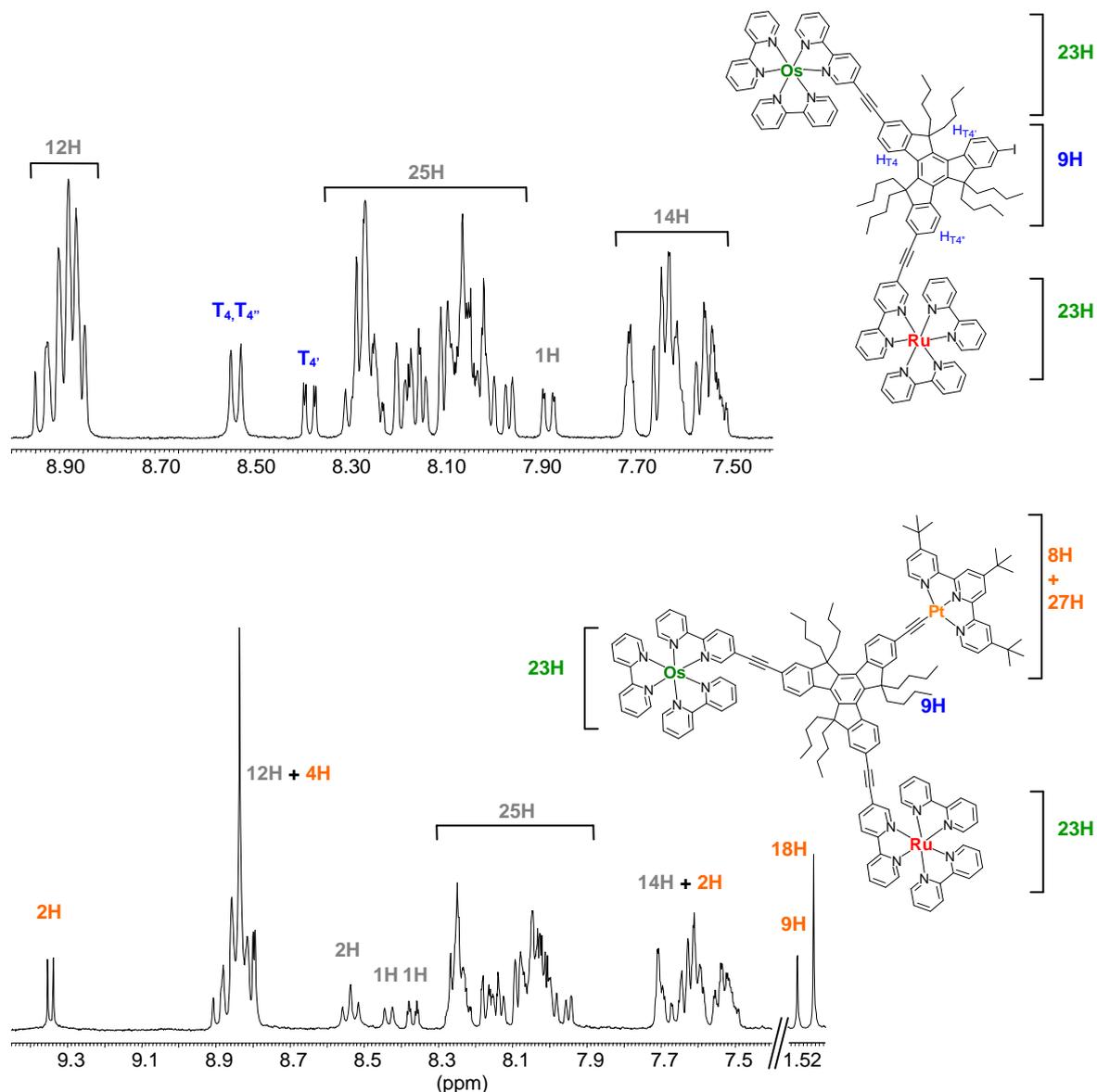


Figure 33. Région aromatique des spectres RMN ^1H des complexes **TOsRu** (haut) et **TOsRuPt** (bas), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz.

On constate tout d'abord que les spectres des complexes **TOsRu** et **TOs₂** présentent des signaux et déplacements chimiques très semblables, ce qui indique que les centres octaédriques Os^{II} et Ru^{II} procurent des environnements chimiques relativement similaires. On

note toutefois que pour **TOsRu**, le proton H_{T4} est traduit par un doublet finement dédoublé (8.36 ppm, $J = 8.4$ et 1.8 Hz), représentatif de la présence des deux régioisomères.

La présence du fragment [$(t\text{Bu}_3\text{py})\text{Pt}$] dans **TOsRuPt** se confirme par l'intégration de huit protons supplémentaires dans la région aromatique, dont un doublet caractéristique à 9.34 ppm ($^3J = 6.0$ Hz), attribué aux protons en position *ortho* des azotes terpyridiniques, sous lequel se trouve les satellites du ^{195}Pt . Dans la partie aliphatique, parmi les signaux des chaînes butyles de la plateforme truxène on observe deux singulets à 1.55 (9H) et 1.51 (18H) ppm, correspondant aux 27 protons des groupes tert-butyles en périphérie de la terpyridine.

Propriétés photophysiques

Au moment de la rédaction de ce manuscrit, les propriétés photophysiques de ces systèmes polymétalliques sont étudiées par le groupe du Professeur Francesco Barigelletti de l'Institut de Synthèse Organique et Photoreactivité de Bologne. Les résultats de cette étude seront rapportés lors d'une prochaine publication.

4 Conclusion

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'objectif était de synthétiser un système multichromophorique impliquant différents centres phosphorescents de métaux de transition, connectés à la plateforme truxène par l'intermédiaire de liaisons triples. La stratégie initiale s'est basée sur la désymétrisation statistique des positions *C* 2,7,12 du truxène en introduisant des fragments 5-éthynyl-2,2'-bipyridine capables de se coordonner à un métal de transition. Les difficultés rencontrées (réactivité, problèmes de solubilité) nous ont contraint à redéfinir à plusieurs reprises de nouveaux schémas de synthèse. Finalement un système polymétallique comprenant les trois centres Os^{II} , Ru^{II} et Pt^{II} a pu être obtenu. La solubilité offerte par la plateforme truxène et les contre-ions hexafluorophosphates nous a permis d'interpréter des spectres RMN ^1H particulièrement bien résolus qui confirment la structure et la pureté du système final ainsi que des complexes intermédiaires.

1. Gilles Ulrich, R. Z. A. H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 1184.
2. Haughland, R. P.; Kang, H. C., U.S. Patent 4,774,339. Sep. 27, 1988.
3. Rurack, K.; Kollmansberger, M.; Daub, J., *New J. Chem.* **2001**, 289; Dost, Z.; Atilgan, S.; Akkaya, E. U., *Tetrahedron* **2006**, 8484.
4. Valeur, B., "*Molecular Fluorescence. Principles and Applications*". Wiley-VCH, Weinheim: 2002.
5. "*Transition Metals in Supramolecular Chemistry*". ed. L. Fabbrizzi, A. Poggi, Dordrecht: 1994.
6. Denti, G.; Serroni, S.; Campagna, S.; Ricevuto, V.; Balzani, V., *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 127; Denti, G.; Campagna, S.; Sabatino, L.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4750.
7. Denti, G.; Campagna, S.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2944.
8. Belser, P.; von Zelewsky, A.; Frank, M.; Seel, C.; Vogtle, F.; De Cola, L.; Barigelletti, F.; Balzani, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4076.
9. Grosshenny, V.; Harriman, A.; Trompette, O.; Ziessel, R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2223.
10. Ziessel, R.; Seneclauze, J. B.; Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F., *Dalton Trans.* **2008**, 1686.
11. Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Seneclauze, J. B.; Retailleau, P.; Ziessel, R., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7048.
12. Price, J. H.; Birk, J. P.; Wayland, B. B., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2245.
13. Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1819.
14. Goeb, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6802.

Conclusion Générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la préparation et l'étude des propriétés de complexes luminescents de platine(II), ainsi que sur l'utilisation de la plateforme polyaromatique truxène dans la construction d'édifices multichromophoriques.

Dans une première partie, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de substituants aromatiques sur les propriétés photophysiques de complexes orthométallés de platine(II). Dans cette optique, une série de ligands fonctionnels de type 6-phényl-2,2'-bipyridine a été préparée grâce à une méthodologie de synthèse reposant principalement sur une cycloaddition [4+2] de Diels-Alder, entre un diène électro-déficient de type 1,2,4-triazine et un dérivé fonctionnalisé d'alcyne vrai. Nous avons exploré la régiosélectivité de la condensation et il a été montré que dans le cas d'alcynes aromatiques, l'approche très largement favorisée n'était pas dirigée par des facteurs stériques et amenait à des ligands substitués en position *mé*ta de la pyridine centrale du ligand. Les propriétés optiques de ces composés ont été étudiées et nous avons pu démontrer que les ligands substitués en position *para* présentaient des rendements quantiques de fluorescence et des durées de vie des états excités nettement supérieurs à leurs homologues portant les mêmes substituants en position *mé*ta.

Une sélection de ces ligands a été coordonnée par le platine(II) pour former les complexes orthométallés correspondants. Un couplage catalysé au cuivre(I) nous a permis de fonctionnaliser le centre métallique Pt^{II}, en substituant le co-ligand chlore par des dérivés d'alcynes aromatiques de diverse nature électronique. L'étude spectroscopique de ces complexes a montré que la bande d'absorption de basse énergie, attribuée à une combinaison de transitions de type MLCT et LLCT, était fortement influencée non seulement par la position et la nature des substituants au niveau du ligand, mais également par la nature du co-ligand au niveau du centre métallique. Les complexes comportant le co-ligand chlore ont présenté les propriétés d'émission les plus intéressantes, avec des rendements quantiques et des durées de vie plus élevés. La présence d'acétylures aromatiques riches en électrons sur le centre métallique engendre une importante contribution de nature LLCT de basse énergie, qui semble être à l'origine de la désactivation non radiative de l'état excité, plus conséquente dans ces complexes orthométallés.

Nous nous sommes par la suite intéressés à un complexe terpyridinique de platine(II) connecté à un fragment éthynyl-terpyridine. Ce dernier nous a permis d'étudier l'influence de la coordination du fragment terpyridine « libre » par un second métal de transition, sur les propriétés spectroscopiques du complexe résultant. La phosphorescence intense du complexe de platine(II) ($\Phi_{em} = 20\%$) se trouve intégralement piégée lors de la formation du complexe hétéronucléaire Pt-Fe-Pt. Des états de basse énergie liés au centre métallique Fe^{II} sont responsables de la désactivation non radiative des états excités. Il a également été montré que dans le cas de l'espèce hétéronucléaire Pt-Zn-Pt, le centre métallique Zn^{II} n'avait a priori pour autre effet que de jouer le rôle d'acide de Lewis, ses propriétés photophysiques étant très similaires au complexe initial, protoné en présence d'acide perchlorique.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation d'un système polyaromatique, le truxène, en tant que plateforme pour la construction d'édifices multichromophoriques, en vue d'étudier les transferts d'énergie entre les différentes sous-unités de ces systèmes. Dans un premier temps, des assemblages homonucléaires à base de complexes de platine(II) ou de fluorophores organiques Bodipy ont été préparés et étudiés. Il a été montré que l'énergie absorbée par le fragment truxène était efficacement transférée vers les chromophores périphériques. Les possibilités de fonctionnalisation du truxène nous ont permis d'obtenir des assemblages, comprenant jusqu'à six chromophores connectés en périphérie du truxène, qui présentent des propriétés intéressantes en tant que concentrateurs de lumière, mais qui pourraient également s'avérer prometteurs dans le domaine de l'absorption biphotonique.

Au-delà de systèmes homonucléaires présentant des absorptions intenses dans la partie visible du spectre électromagnétique, un intérêt majeur du truxène réside dans la possibilité d'assembler de manière contrôlée jusqu'à trois chromophores de différents niveaux énergétiques autour de ce système polyaromatique. La désymétrisation de la plateforme truxène a pu s'effectuer grâce à une stratégie reposant sur des couplages statistiques catalysés par le palladium(0), pour les assemblages à base de Bodipy, et combinée à des réactions de complexations statistiques dans le cas des systèmes polymétalliques.

Des études photophysiques nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'une cascade énergétique au sein du système multichromophorique à base de Bodipy. Un mécanisme de résonance dipôle – dipôle de Förster est à l'origine du transfert préférentiel de l'énergie absorbée par le chromophore de plus haut niveau énergétique (Bodipy « rouge ») vers celui

possédant le plus bas niveau énergétique (Bodipy « vert »), par le biais d'un chromophore intermédiaire (Bodipy « bleu »).

Finalement, malgré plusieurs tentatives infructueuses, nous avons été en mesure d'obtenir un système polymétallique pour lequel des fragments polypyridiniques d'osmium(II), de ruthénium(II) et de platine(II) s'arrangent en périphérie de la plateforme truxène. Les propriétés photophysiques du système sont en cours d'étude au moment de la rédaction de ce manuscrit. Il sera intéressant de déterminer si le transfert d'énergie du fragment platine(II) vers le centre Os^{II}, espèce énergétiquement la plus basse, intervient de manière directe ou préférentiellement par le biais d'une cascade énergétique impliquant le centre ruthénium(II).

Les travaux en perspective concernent l'élaboration de systèmes hybrides pour lesquels des fragments polypyridiniques de métaux de transition seront associés à des fluorophores organiques par le biais de la plateforme truxène. Nous envisageons de cibler plus particulièrement l'association d'un ou des centre(s) osmium(II) avec un dérivé de Bodipy.

Une publication récente au laboratoire a en effet démontré que l'excitation d'un complexe porphyrinique de platine(II) pouvait sensibiliser l'absorption triplet dans le proche infrarouge d'un dérivé de bodipy et que l'annihilation triplet – triplet de deux photons pouvait générer une émission singulet du dérivé de Bodipy.¹ Ce processus de conversion non-linéaire permet de générer une émission de haute énergie à partir d'un faisceau incident de plus faible énergie. Conceptuellement, cette propriété présente un intérêt certain pour des applications dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire.

¹ Singh-Rachford, T. N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16164.

EXPERIMENTAL PART

General methods

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The ^1H and ^{13}C spectra were recorded at room temperature on a Bruker AC 200 MHz, a Bruker Avance 300 MHz and a Bruker Avance 400 MHz spectrometers using perdeuterated solvents as internal standards: δ (H) in ppm relative to residual protonated solvent; δ (C) in ppm relative to the solvent.

Infra-red and UV-Visible Spectroscopy

FT-IR spectra were recorded as KBr-pellets and absorption spectra were recorded in CH_2Cl_2 or CH_3CN on a Perkin-Elmer Lambda Uvikon 933 spectrophotometer.

Electrochemical Measurements

Electrochemical studies employed cyclic voltammetry with a conventional 3-electrode system using a BAS CV-50W voltammetric analyser equipped with a platinum microdisk (2 mm^2) working electrode and a silver wire counter electrode. Ferrocene was used as an internal standard and was calibrated against a saturated calomel reference electrode solution (SSCE) separated from the electrolysis cell by a glass frit presoaked with electrolyte solution. Solutions contained the electroactive substrate in deoxygenated and anhydrous dichloromethane or acetonitrile containing doubly crystallized tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as supporting electrolyte. The quoted half-potential were reproducible within ~ 20 mV.

Luminescence Measurements.

The steady-state emission and excitation spectra were obtained by using a LS50B Perkin-Elmer instrument. All emission spectra were recorded. The emission quantum yield (Φ_{em}) was calculated from the following equation:

$$\Phi_{\text{exp}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{F \{1 - \exp(-A_{\text{ref}} \ln 10)\} n^2}{F_{\text{ref}} \{1 - \exp(-A_{\text{ref}} \ln 10)\} n_{\text{ref}}^2}$$

Here, F denotes the integral of the corrected emission spectrum, A is the absorbance at the excitation wavelength and n is the refractive index of the medium. The reference systems used were rodhamine 6G ($\Phi_{\text{em}} = 0.78$ in H_2O)², quinine bisulphate ($\Phi_{\text{em}} = 0.55$ in 1N H_2SO_4), cresyl violet ($\Phi_{\text{em}} = 0.53$ in CH_3OH) and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\Phi_{\text{em}} = 0.062$ in deoxygenated CH_3CN)³. Luminescence lifetimes were measured on a TI QuantaMaster spectrofluorimeter, using TimeMaster software with Time-Correlated Single Photon Mode coupled to a Stroboscopic system. The excitation source was a thyatron-gated flash lamp filled with nitrogen gas. No filters were used for the excitation. The emission wavelengths were selected by an interference filter centered at 550 nm. The instrument response function was determined by using a light-scattering solution (LUDOX).

Reagents

2-cyanopyridine, hydrazine hydrate, 4-ethynyltoluene, 3,3-dimethylbutyne, propargylic alcohol, propargylic amine, K_2PtCl_4 , CuI , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiClO_4 , NaBF_4 , KPF_6 , indanone, n -bromobutane, n -BuLi, HIO_3 , I_2 , trimethylsilylacetylene, KF , MnO_2 , Kryptopyrrole, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, iodobenzoyl chloride, EtMgBr , 1,2-dichlorobenzene, DMF, triethylamine, n -propylamine, diisopropylamine were obtained from commercial sources and used without further purification.

1-ethynyl-3,4,5-tridodecyloxybenzene⁴, 4-ethynyl- N,N -dibutylaniline⁵, 2-ethynyl-9,9-dimethyl-9H-fluorene⁶, 3-ethynyl-9-methyl-9H-carbazole⁷, 1-ethynylpyrene⁸,

² Olmsted, J. J. *Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.

³ Kober, E. M.; Marshall, J. L.; Dressick, W. J.; Sullivan, B. P.; Caspar, J. V.; Peyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2755.

⁴ Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 177.

⁵ Traber, B.; Wolff, J.; Rominger, F.; Oeser, T.; Gleiter, R.; Wortmann, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1227.

⁶ Yu, X.-F.; Lu, S.; Ye, C.; Li, T.; Liu, T.; Liu, S.; Fan, Q.; Chen, E. Q.; Huang, V. *Macromolecules* **2006**, 39, 1364.

⁷ Sakamki, K.; Ohshita, J.; Kunai, A.; Nakao, H.; Adachi, H.; Okita, K. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 604.

1-ethynylperylene⁹, 1,4-diethynyl-2,5-dibutoxybenzene¹⁰, 5-ethynyl-2,2'-bipyridine¹¹, [Pd(PPh₃)₄]¹², [Pd(PPh₃)₂Cl₂]¹³, [Os(bpy)₂Cl₂] and [Ru(bpy)₂Cl₂]¹⁴ were prepared and purified according to littérature procedures. Tetrahydrofuran, toluene, dichloromethane, dichloroethane and diethyl ether were dried over suitable reagents and distilled under argon atmosphere immediately prior to using.

⁸ Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366.

⁹ Inouye, M.; Hyodo, Y.; Nakazumi, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2704.

¹⁰ Ziessel, R.; Diring, S.; Retailleau, P. *Dalton Trans.* **2006**, 3285.

¹¹ Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3366.

¹² Coulson, D. R. *Inorg. Chem.*, **1972**, *13*, 121.

¹³ Dangles, O.; Guibe, F.; Balavoine, G. *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4984.

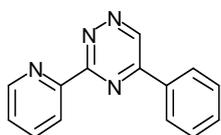
¹⁴ Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4947.

CHAPTER II

General Procedure 1 for the Diels-Alder reaction: a Schlenk tube was charged with 3-pyridine-5-phenyl-1,2,4-triazine (**2**), the appropriate ethynyl compound and 1,2-dichlorobenzene. The mixture was argon-degassed via at least three freeze-pump-thaw cycles, heated to 190 °C and finally stirred in the dark for 1 to 3 days. The solvent was removed under high vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and saturated brine and finally filtered over hygroscopic cotton wool. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was purified by column chromatography.

General procedure 2 for the Sonogashira cross coupling reaction: a Schlenk flask was charged with 4-iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine, the appropriate ethynyl derivative, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], tetrahydrofuran and diisopropylamine. The mixture was argon-degassed for 30 min, after what copper(I) iodide was introduced and the reaction mixture stirred a room temperature for 18 h. The solvent was evaporated and the residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with saturated brine and filtered over hygroscopic cotton wool. After rotary evaporation, the residue was purified by column chromatography.

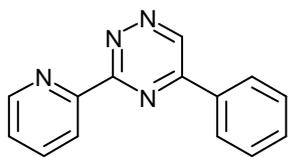
Pyridine-2-carbohydrazonamide (1): 2-cyanopyridine (5.2 g, 50 mmol) and hydrazine hydrate (2.95 g, 50 mmol) were mixed and a small amount of ethanol (5



ml) was added to obtain a clear solution. After standing for 3 days at ambient temperature, the resulting crystals were collected by filtration.

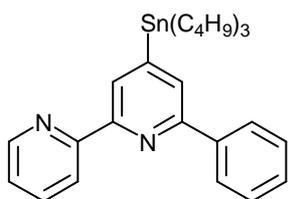
The resulting product was washed with diethyl ether and dried to afford 3.08 g (45 %) of **1** as white crystals; ¹H NMR ((CD₃)₂CO 200 MHz): δ 8.48 (d, 1H, ³J = 4.3 Hz), 7.90 (d, 1H, ³J = 8.06 Hz), 7.73 (dd, 1H, ³J = 7.52 Hz, ⁴J = 1.62 Hz), 7.30 (dd, 1H, ³J = 6.18 Hz, ⁴J = 1.08 Hz), 5.71 (s, 2H), 5.33 (s, 2H); FAB *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 137.1 ([M+H]⁺, 100).

3-pyridine-5-phenyl-1,2,4-triazine (2): an ethanol solution (130 ml) of pyridine-2-carbohydrazonamide (**1**, 1.36 g, 10 mmol) and phenylglyoxal (1.52 g, 10 mmol) was refluxed for 2 h. The cooled solution was diluted with water (200 ml). Ethanol was evaporated until precipitation of the product. The resulting crystals were filtered and washed with water to



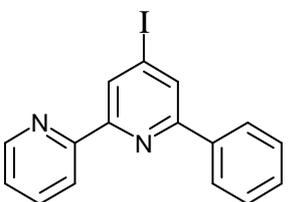
afford 1.72 g (73%) of **2** as yellow needles; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 9.71 (s, 1H), 8.92 (d, 1H, $^3J = 3.96$ Hz), 8.67 (d, 1H, $^3J = 7.89$ Hz), 8.30 (d, 2H, $^3J = 7.89$ Hz), 7.93 (dd, 1H, $^3J = 7.71$ Hz, $^4J = 1.68$ Hz), 7.58 (m, 3H), 7.48 (t, 1H, $^3J = 4.92$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 162.8, 155.8, 153.1, 150.5, 145.3, 137.1, 133.4, 132.7, 129.4, 127.9, 125.6, 124.2; FAB m/z (nature of the peak, relative intensity) 235.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 60); Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$: C, 71.78; H, 4.30; N, 23.92; Found: C, 71.72; H, 4.22; N, 23.82.

4-Tri-*n*-butylstannyl-6-phenyl-2,2'-bipyridine (3): prepared according general procedure 1;



from **2** (384 mg, 1.64 mmol), tri-*n*-butylethynyltin (1 g, 3.28 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (2 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v : 0/1 to 1/0) to give 650 mg (76%) of **3** as a colorless oil; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.72 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 8.63 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.49 (s with ^{119}Sn satellites, 1H), 8.15 (d, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.86 (s with ^{119}Sn satellites, 1H), 7.83 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.52 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.44 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.31 (t, 1H, $^3J = 5.9$ Hz), 1.61 (m, 6H), 1.38 (m, 6H), 1.18 (m, 6H), 0.92 (m, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 157.2, 154.9, 154.8, 153.8, 149.2, 140.1, 136.9, 128.9, 128.8, 128.7, 127.3, 127.2, 123.6, 121.7, 29.2, 27.5, 13.8, 9.9.

4-Iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (4): To a solution of **3** (610 mg, 1.17 mmol) in CHCl_3 (2

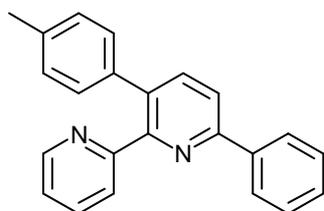


mL) was added iodine (300 mg, 1.18 mmol) in CHCl_3 (15 mL) dropwise. After addition, the resulted solution was further stirred at room temperature for 2 h then washed twice with saturated aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution. The organic phase was dried with anhydrous MgSO_4 then evaporated to dryness. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v : 1/1 to 1/0) to give 381 mg (89%) of **4** as a white solid; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.78 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 8.70 – 8.68 (m, 1H), 8.59 (dt, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.14 (d, 1H, $^4J = 1.3$), 8.12 – 8.09 (m, 2H), 7.85 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.54 – 7.45 (m, 3H), 7.37 – 7.32 (m, 1H); ^{13}C

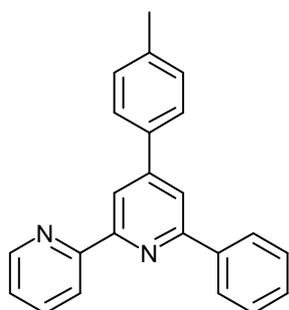
NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 157.4, 156.3, 155.1, 149.3, 138.1, 137.1, 129.7, 129.6, 129.0, 128.6, 127.2, 124.4, 121.7, 107.4; ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 359.1 ([M+H]⁺, 100), 231.1 ([M-I]⁺, 15); Anal. Calcd for C₁₆H₁₁IN₂: C, 53.65; H, 3.10; N, 7.82; Found: C, 53.37; H, 2.72; N, 7.54.

3-(*p*-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (5a) and **4-(*p*-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (5b)**: prepared using procedure 1; from **2** (300 mg, 1.28 mmol), *p*-tolylacetylene (330 μ l, 2.70 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane - petroleum ether (v/v : 1/1) to give 173 mg (42 %) of **5a** and 55 mg (13 %) of **5b** as a white solids after precipitation in pentane.

For **5a**: ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 8.47 (ddd, 1H, $J = 4.9$ Hz, 1.7 Hz, 0.9 Hz), 8.14 – 8.11 (m, 2H), 7.98 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.1$ Hz, $\nu_0\delta = 12.7$ Hz), 7.78 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.52 – 7.40 (m, 4H), 7.36 (ddd, 1H, $J = 7.6$ Hz, 5.0 Hz, 1.2 Hz), 7.10 – 7.03 (m, 4H), 2.30 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 158.9, 155.7, 155.6, 148.9, 139.4, 139.0, 136.7, 136.6, 136.0, 135.0, 129.2, 128.9, 128.7, 127.1, 124.9, 122.4, 119.8, 21.2; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 288 (22800), 277 (22800); IR (KBr, cm⁻¹) $\nu = 3053$ (w), 3024 (w), 2915 (w), 2854 (w), 1580 (m), 1565 (s), 1452 (s), 1423 (s), 1207 (w), 1092 (m), 804 (s), 756 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 323.1 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd. for C₂₃H₁₈N₂: C, 85.68; H, 5.63; N, 8.69; Found: C, 85.52; H, 5.32; N, 8.40.



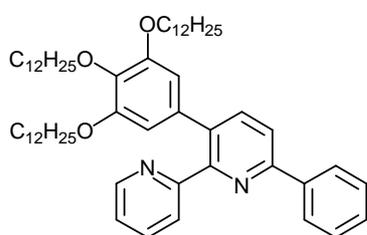
For **5b**: ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 8.69 – 8.66 (m, 1H), 8.61 (dt, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, 1.0 Hz), 8.50 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 8.24 – 8.20 (m, 2H), 8.09 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.98 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.78 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.56 – 7.43 (m, 4H), 7.36 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 157.1, 156.5, 156.2, 150.1, 149.1, 139.6, 139.1, 136.8, 135.8, 129.7, 129.0, 128.8, 127.1, 123.8, 121.5, 118.3, 117.3, 21.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 311 (9500), 278sh (37500), 264 (43300); IR (KBr, cm⁻¹) $\nu = 3034$ (w), 2920 (w), 1598 (m), 1565 (s), 1470 (m), 1387 (s), 816 (s), 768 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 323.1



($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{23}H_{18}N_2$: C, 85.68; H, 5.63; N, 8.69; Found: C, 85.47; H, 5.47; N, 8.52.

3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (6a) and **4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (6b)**: prepared using procedure 1; from **2** (110 mg, 0.46 mmol), 3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (300 mg, 0.46 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 30/70) to dichloromethane to give 186 mg (47 %) of **6a** and 70 mg (18 %) of **6b** as a white solids after reprecipitation in dichloromethane – methanol mixtures.

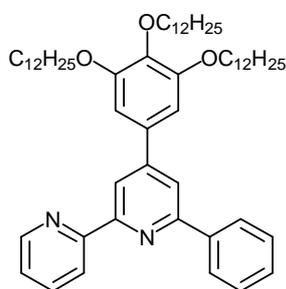
For **6a**: 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.58 (dt, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1$ Hz), 8.10 (d, 2H, $^3J =$



7.0 Hz), 7.85 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 21.1$ Hz), 7.62 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.49 – 7.39 (m, 4H), 7.18 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.9 Hz, 1.3 Hz), 6.35 (s, 2H), 3.93 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.74 (t, 4H, $^3J = 6.5$ Hz), 1.76 – 1.65 (m, 6H), 1.48 – 1.27 (m, 54H), 0.88 (t, 9H, $^3J = 7.0$ Hz); ^{13}C NMR

($CDCl_3$, 100 MHz): δ 159.2, 156.0, 155.7, 153.0, 149.2, 139.1, 138.9, 137.6, 136.1, 135.3, 134.3, 129.1, 128.8, 127.3, 125.0, 122.4, 119.9, 108.3, 73.5, 69.1, 32.1, 29.9, 29.85, 29.8, 29.76, 29.5, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 306 (21000), 274 (19300); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3035 (w), 2918 (s), 2851 (s), 1579 (s), 1456 (s), 1250 (m), 1090 (s), 754 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 861.4 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{58}H_{88}N_2O_3$: C, 80.88; H, 10.30; N, 3.25; Found: C, 80.72; H, 10.19; N, 3.17.

For **6b**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.74 – 8.68 (m, 2H), 8.57 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 8.22 –



8.20 (m, 2H), 7.91 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.87 (td, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.57 – 7.44 (m, 3H), 7.34 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.8 Hz, 1.1 Hz), 6.97 (s, 2H), 4.12 – 4.02 (m, 6H), 1.91 – 1.75 (m, 6H), 1.52 – 1.27 (m, 54H), 0.91 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 157.2, 156.6, 156.3, 153.8, 150.8, 149.1, 139.7, 139.5, 137.0, 134.3, 129.2, 128.9, 127.2, 123.9, 121.7, 118.7, 117.6, 106.3, 73.7, 69.6,

32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 306sh (18600), 285 (29500), 267 (26200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2955 (m), 2916 (s), 2849 (s), 1584 (m), 1504 (m), 1468 (m), 1240 (m), 1115 (s), 774 (m); ESMS m/z (nature of

the peak, relative intensity) 861.4 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{58}H_{88}N_2O_3$: C, 80.88; H, 10.30; N, 3.25; Found: C, 80.67; H, 10.12; N, 3.13.

3-(*N,N*-dibutyl-4-aminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (7a) and **4-(*N,N*-dibutyl-4-aminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (7bA)**: prepared using procedure 1; from **2** (190 mg, 0.81 mmol), *N,N*-dibutyl-4-ethynylbenzenamine (165 mg, 0.72 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (0.5 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 50/50 to 1/0) to give 270 mg (86 %) of **7a** and 15 mg (5 %) of **7b** as pale yellow solids.

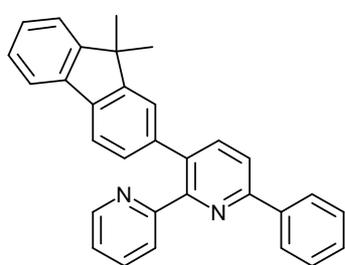
For **7a**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.61 (ddd, 1H, $J = 4.9$ Hz, 1.6 Hz, 0.9 Hz), 8.11 (d, 2H, $^3J = 6.8$ Hz), 7.82 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.2$ Hz, $\nu_0\delta = 12.5$ Hz), 7.64 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.53 – 7.36 (m, 4H), 7.20 (ddd, 1H, $J = 7.2$ Hz, 4.9 Hz, 1.2 Hz), 7.01 (d, 2H, $^3J = 8.9$ Hz), 6.52 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 3.24 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.61 – 1.51 (m, 4H), 1.40 – 1.28 (m, 4H), 0.95 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 159.6, 155.5, 154.8, 149.2, 147.4, 139.4, 139.0, 135.9, 135.3, 130.6, 128.7, 127.1, 125.6, 125.1, 122.3, 119.9, 111.5, 50.8, 29.5, 20.5, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 350 (21900), 262 (22700); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3060$ (w), 2955 (s), 2870 (m), 1608 (s), 1522 (s), 1454 (m), 1367 (m), 1197 (m), 803 (s), 754 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 436.2 ($[M+H]^+$, 100), 378 ($[M-C_4H_9]^+$, 30); Anal. Calcd. for $C_{30}H_{33}N_3$: C, 82.72; H, 7.64; N, 9.65; Found: C, 82.44; H, 7.37; N, 9.41.

For **7b**: 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.73 – 8.71 (m, 1H), 8.67 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.62 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz), 8.21 – 8.19 (m, 2H), 7.96 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz), 7.85 (td, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.76 (d, 2H, $^3J = 9.1$ Hz), 7.54 – 7.43 (m, 3H), 7.32 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 5.0 Hz, 1.3 Hz), 6.75 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 3.35 (t, 4H, $^3J = 7.7$ Hz), 1.66 – 1.59 (m, 4H), 1.44 – 1.35 (m, 4H), 0.99 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 157.0, 156.9, 156.1, 150.1, 149.1, 149.0, 140.2, 136.9, 128.9, 128.8, 128.2, 127.2, 124.6, 123.7, 121.6, 117.2, 116.2, 111.8, 50.9, 29.6, 20.5, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 356 (28200), 292 (22400), 264 (24600), 246sh (25800); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3054$ (w), 2955 (m), 2925 (m), 2856 (m), 1580 (s), 1524 (s), 1362 (m), 1202

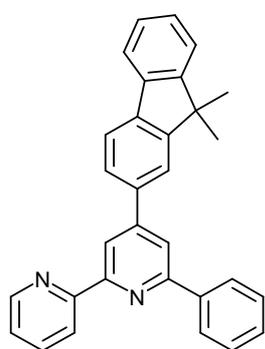
(m), 1079 (m), 813 (s), 774 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 436.2 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{30}H_{33}N_3$: C, 82.72; H, 7.64; N, 9.65; Found: C, 82.69; H, 7.53; N, 9.52.

3-(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (8a) and **4-(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (8b)**: prepared using procedure 1; from **2** (108 mg, 0.46 mmol), 2-ethynyl-9,9-dimethylfluorene (100 mg, 0.46 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to dichloromethane – methanol (v/v 99/1) to give 65 mg (33 %) of **8a** and 15 mg (8 %) of **8b** as a light yellow powders.

For **8a**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.52 (ddd, 1H, $J = 4.8$ Hz, 1.6 Hz, 1.0 Hz), 8.16 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.92 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.1$ Hz, $\nu_0\delta = 26.3$ Hz), 7.74 – 7.29 (m, 11H), 7.17 (ddd, 1H, $J = 7.0$ Hz, 5.0 Hz, 1.9 Hz), 7.06 (d, 1H, $^4J = 1.1$ Hz), 1.29 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 159.0, 156.0, 155.8, 153.9, 153.4, 149.0, 139.2, 139.1, 138.8, 138.3, 138.2, 136.1, 135.5, 129.1, 128.8, 128.0, 127.4, 127.2, 127.1, 125.1, 124.3, 122.7, 122.5, 120.2, 120.1, 120.0, 46.6, 27.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 318 (33000), 308sh (26900), 293sh (19900), 279sh (17100); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3060$ (w), 2958 (w), 2859 (w), 1565 (m), 1470 (m), 1422 (s), 1207 (w), 906 (s) 727 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 425.1 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{31}H_{24}N_2$: C, 87.70; H, 5.70; N, 6.60; Found: C, 87.52; H, 5.49; N, 6.44.

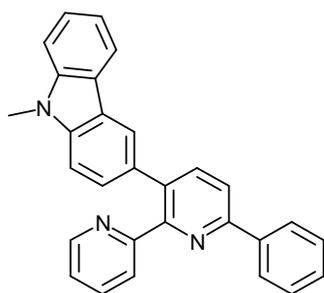


For **8b**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.76 – 8.71 (m, 3H), 8.26 – 8.23 (m, 2H), 8.05 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.92 – 7.78 (m, 5H), 7.59 – 7.45 (m, 4H), 7.40 – 7.34 (m, 3H), 1.59 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 157.3, 156.6, 156.4, 154.6, 154.2, 150.8, 149.2, 140.4, 139.7, 138.6, 137.9, 137.1, 129.2, 128.9, 127.9, 127.3, 126.6, 123.9, 122.8, 121.8, 121.6, 120.6, 120.5, 118.8, 117.6, 47.3, 27.4; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 317 (41000), 296 (34600), 268sh (26600); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3055$ (w), 3034 (w), 2961 (w), 2920 (w), 2864 (w), 1584 (m), 1547 (m), 1468 (m), 1392 (m), 869 (m), 833 (m), 767 (s), 740 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 425.1 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{31}H_{24}N_2$: C, 87.70; H, 5.70; N, 6.60; Found: C, 87.51; H, 5.55; N, 6.41.

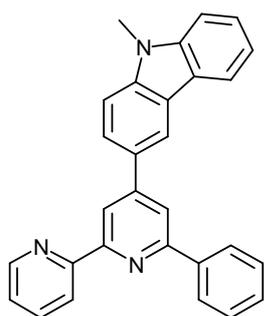


3-(N-methylcarbazol-3-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (9a) and **4-(N-methylcarbazol-3-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (9b)**: prepared using procedure 1; from **2** (172 mg, 0.73 mmol), 3-ethynyl-*N*-methylcarbazole (150 mg, 0.73 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to dichloromethane – methanol (*v/v* 99/1) to give 130 mg (43 %) of **9a** and 35 mg (12 %) of **9b** as a white solids.

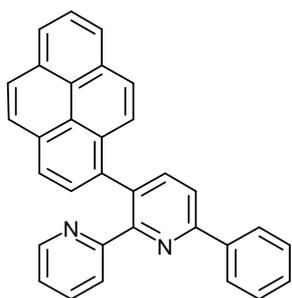
For **9a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.52 (dt, 1H, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.18 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 8.00 – 7.98 (m, 2H), 7.93 (ABsys, 2H, $J_{\text{AB}} = 8.2$ Hz, $\nu_0\delta = 33.0$ Hz), 7.61 – 7.37 (m, 7H), 7.25 – 7.21 (m, 3H), 7.13 (ddd, 1H, $J = 6.8$ Hz, 3.8 Hz, 1.8 Hz), 3.81 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 159.3, 156.0, 155.4, 149.1, 141.4, 140.2, 139.8, 139.3, 136.0, 135.9, 130.3, 128.9, 128.8, 127.5, 127.2, 125.9, 125.1, 123.0, 122.9, 122.3, 121.2, 120.4, 119.9, 119.1, 108.7, 108.2, 29.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 352sh (8800), 319 (20500), 300 (32500), 263sh (23800), 247sh (32700), 240sh (36900), 234 (37800); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3052 (w), 2935 (w), 1588 (m), 1588 (m), 1549 (m), 1477 (m), 1450 (m), 1418 (m), 1254 (m), 808 (m), 744 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity); 412.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C, 84.64; H, 5.14; N, 10.21; Found: C, 84.38; H, 4.92; N, 10.00.



For **9b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.79 – 8.73 (m, 3H), 8.57 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz), 8.27 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.21 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 8.12 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.96 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.88 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.59 – 7.28 (m, 8H), 3.86 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 157.1, 156.7, 156.1, 151.1, 149.0, 141.6, 141.5, 139.8, 136.9, 129.5, 129.0, 128.7, 127.2, 126.2, 125.1, 123.7, 123.4, 122.9, 121.6, 120.6, 119.4, 119.2, 118.5, 117.4, 108.9, 108.7, 29.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 321 (19000), 295 (41200), 261sh (27000), 248sh (36500), 240 (41600), 235sh (38500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3052 (w), 2935 (w), 1595 (m), 1567 (m), 1487 (m), 1402 (m), 1247 (m), 1126 (m), 920 (m), 775 (m), 725 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity); 412.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C, 84.64; H, 5.14; N, 10.21; Found: C, 84.57; H, 5.04; N, 10.15.



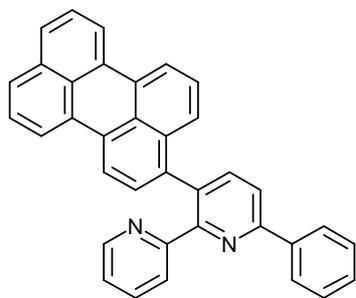
3-(pyren-1-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (10): prepared using procedure 1; from **2** (130 mg,



0.55 mmol), 1-ethynylpyrene (120 mg, 0.53 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to dichloromethane – methanol (*v/v* 99/1) to give 45 mg (20 %) of **10** as a white powder after precipitation in pentane; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.25 (dt, 2H, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 8.22 – 8.10 (m, 4H), 8.06 (d, 2H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.96 (d, 2H, $^4J = 1.1$

Hz), 7.93 (AB_{sys}, 2H, $J_{AB} = 7.7$ Hz, $\nu_0\delta = 43.6$ Hz), 7.92 (s, 2H), 7.58 – 7.45 (m, 4H), 7.34 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 6.88 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.8 Hz, 1.2 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 158.2, 156.9, 156.5, 149.0, 141.3, 139.2, 135.7, 135.3, 134.1, 131.5, 131.0, 130.7, 129.3, 128.9, 128.8, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 126.1, 125.3, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 124.6, 124.5, 122.3, 119.6; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 349 (40100), 340sh (31300), 322sh (18600), 280 (51600), 273sh (41600), 244 (70000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3049 (w), 1582 (m), 1550 (m), 1472 (m), 1447 (m), 1419 (m), 1141 (m), 846 (s), 749 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 433.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$: C, 88.86; H, 4.66; N, 6.48; Found: C, 88.24; H, 4.80; N, 6.17.

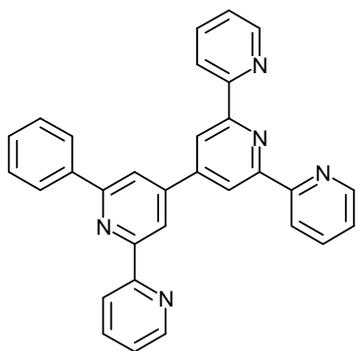
3-(perylene-3-yl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (11). Prepared using procedure 1; from **2** (85 mg,



0.36 mmol), 3-ethynylperylene (100 mg, 0.36 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 25-75 – 50/50), second chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 15 mg (9 %) of **11** as an orange to brown powder; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.33 – 8.31 (m,

1H), 8.22 – 8.13 (m, 6H), 7.92 (AB_{sys}, 2H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 6.8$ Hz), 7.69 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.6 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.55 – 7.44 (m, 7H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 6.99 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 5.0 Hz, 1.0 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 158.2, 156.6, 156.5, 149.0, 140.8, 139.1, 137.7, 135.9, 134.9, 133.7, 133.1, 131.5, 131.4, 131.3, 130.9, 129.3, 128.9, 128.7, 128.6, 128.0, 127.3, 126.8, 126.7, 125.9, 124.3, 122.5, 120.5, 120.4, 120.0, 119.7; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 450 (34500), 423 (27000), 401 (13000), 293sh (13100), 257 (48500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3049 (w), 1585 (m), 1563 (m), 1461 (m), 1420 (m), 1386 (m), 810 (s), 748 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 483.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_2$: C, 89.60; H, 4.60; N, 5.81; Found: C, 89.47; H, 4.38; N, 5.59.

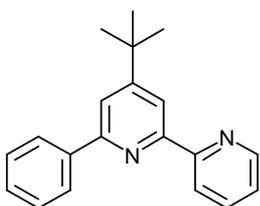
4-(2,2':6',2''-terpyridine)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (12): prepared using procedure 1; from



2 (150 mg, 0.64 mmol), 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridine (165 mg, 0.64 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 50/50) to give 25 mg (8 %) of **12** as a white powder; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.92 (s, 2H), 8.88 (d, 1H, $^4J = 1.0$ Hz), 8.77 – 8.70 (m, 6H), 8.28 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 8.22 (d, 1H, $^4J = 1.0$ Hz), 7.90 (m, 3H),

7.55 (m, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.38 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 157.7, 156.8, 156.4, 156.2, 156.0, 149.3, 149.2, 148.7, 148.4, 139.3, 137.2, 137.1, 129.4, 128.9, 127.4, 124.2, 124.1, 121.8, 121.6, 119.4, 118.8, 117.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 315 (15000), 293sh (29000), 277 (36000), 252sh (47800), 243 (53500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3052 (w), 1581 (s), 1469 (m), 1382 (m), 1268 (w), 870 (m), 788 (s), 732 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 464.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_5$: C, 80.32; H, 4.57; N, 15.11; Found: C, 80.09; H, 4.36; N, 14.84.

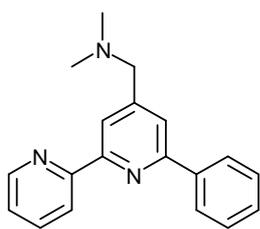
4-(tert-butyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (13): prepared using procedure 1; from **5** (200 mg,



0.85 mmol), 3,3-dimethylbut-1-yne (315 μl , 2.55 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 30 mg (12 %) of **13** as a white solid; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.72 – 8.70 (m, 1H), 8.65 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz),

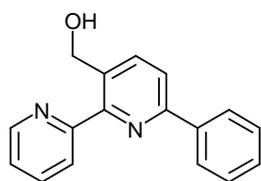
8.44 (d, 1H, $^4J = 2.0$ Hz), 8.15 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.83 (td, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.78 (d, 1H, $^4J = 2.0$ Hz), 7.54 – 7.42 (m, 3H), 7.31 (ddd, 1H, $J = 7.4$ Hz, 4.9 Hz, 1.1 Hz), 1.46 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 161.9, 156.9, 156.8, 155.8, 149.1, 140.1, 136.9, 128.9, 128.8, 127.2, 123.7, 121.7, 117.8, 116.6, 35.4, 30.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 306sh (11000), 283 (14900), 260 (19000), 248sh (22000), 241 (23500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3064 (w), 2960 (m), 2867 (w), 1600 (m), 1583 (m), 1542 (m), 1400 (m), 1247 (m), 1026 (m), 875 (m), 773 (s), 694 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 289.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$: C, 83.30; H, 6.99; N, 9.71; Found: C, 82.99; H, 6.47; N, 9.52.

4-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (14): prepared using procedure 1;



from **2** (200 mg, 0.85 mmol), *N,N*-dimethylprop-2-yn-1-amine (200 μ l, 1.85 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 50/50 to 75-25) to give 64 mg (26 %) of **14** as a light yellow solid; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.69 (dt, 1H, $J = 4.0$ Hz, 1.0 Hz), 8.65 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.30 (s, 1H), 8.20 – 8.17 (m, 2H), 7.84 (td, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.83 (s, 1H), 7.52 – 7.41 (m, 3H), 7.31 (ddd, 1H, $J = 7.4$ Hz, 4.9 Hz, 1.1 Hz), 3.59 (s, 2H), 2.32 (s, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 156.8, 156.6, 155.9, 150.1, 149.2, 139.5, 137.0, 129.1, 128.8, 127.2, 123.8, 121.6, 120.6, 119.8, 63.7, 45.8; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 304 (10600), 280 (14000), 261 (18600), 248sh (20200), 240 (21700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3059 (w), 2973 (w), 2942 (w), 2813 (m), 2765 (m), 1583 (m), 1556 (m), 1406 (s), 1260 (m), 1043 (m), 885 (m), 774 (s), 735 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 290.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3$: C, 78.86; H, 6.62; N, 14.52; Found: C, 78.59; H, 6.42; N, 14.35.

4-(Hydroxymethyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (15): prepared using procedure 1; **2** (200 mg,

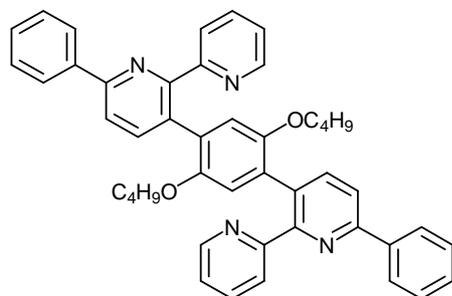


0.85 mmol), propargylic alcohol (150 μ l, 2.54 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 58 mg (26 %) of **15** as a pale yellow oil; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz): δ 8.73 (ddd, 1H, $J = 4.9$ Hz, 1.7 Hz, 0.9 Hz), 8.47 (dt, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.23 (m, 2H), 8.10 – 7.98 (m, 3H), 7.56 – 7.42 (m, 4H), 5.73 (t, 1H, $^3J = 5.7$ Hz), 4.70 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz); ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz): δ 159.2, 155.9, 155.6, 148.7, 140.3, 139.7, 138.5, 136.4, 129.9, 129.6, 127.6, 125.5, 124.5, 120.8, 63.5; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 300sh (10100), 282sh (14500), 263 (20000), 236 (19500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3228 (b), 3052 (w), 2949 (w), 2860 (w), 1585 (w), 1564 (m), 1455 (m), 1424 (m), 1174 (m), 1019 (s), 752 (s); 694 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 263.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: C, 77.84; H, 5.38; N, 10.68; Found: C, 77.62; H, 5.19; N, 10.49.

Compounds 16a, 16b and 16c: prepared using procedure 1; from **2** (325 mg, 1.39 mmol), 1,4-diethynyl-2,5-didodecyloxybenzene (150 mg, 0.55 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v*

25/75 to 1/0) to give 80 mg (21 %) of **16a**, 40 mg (11 %) of **16b** and 10 mg (3%) of **16c** as white powders after reprecipitation in dichloromethane – methanol.

For **16a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.51 (dt, 2H, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.17 – 8.14

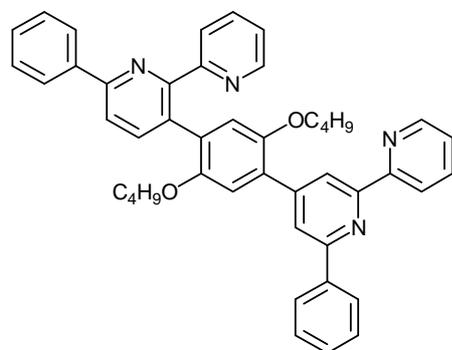


(m, 4H), 7.85 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.1$ Hz, $\nu_0\delta = 16.4$ Hz), 7.69 – 7.62 (m, 4H), 7.52 – 7.39 (m, 6H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 6.62 (s, 2H), 3.50 (t, 4H, $^3J = 6.8$ Hz), 1.43 – 1.34

(m, 4H), 1.25 – 1.12 (m, 4H), 0.81 (t, 6H, $^3J = 7.6$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 159.2, 156.2, 155.6, 149.7, 148.6, 140.5, 139.3, 135.7, 131.7, 129.0, 128.9, 128.8,

127.2, 124.3, 122.3, 119.3, 115.8, 68.6, 31.1, 19.1, 13.8; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 324sh (19400), 275 (38500), 233sh (38000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3058 (w), 2963 (w), 2933 (w), 2863 (w), 1587 (m), 1564 (m), 1457 (m), 1377 (m), 1213 (s), 1044 (m), 753 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 683.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 625.2 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 30); Anal. Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 80.91; H, 6.20; N, 8.20; Found: C, 80.75; H, 5.98; N, 7.93.

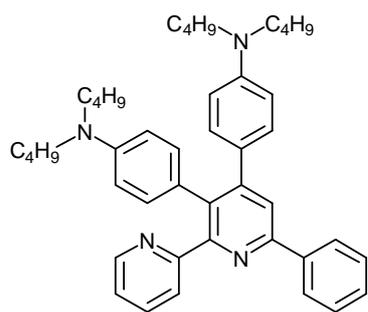
For **16b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.72 – 8.69 (m, 2H), 8.60 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 8.53



(ddd, 1H, $J = 4.8$ Hz, 1.7 Hz, 1.0 Hz), 8.23 – 8.17 (m, 4H), 8.09 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.89 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.19$ Hz, $\nu_0\delta = 19.3$ Hz), 7.90 – 7.84 (m, 1H), 7.77 – 7.66 (m, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 6H), 7.35 – 7.31 (m, 1H), 7.19 (ddd, 1H, $J = 7.3$ Hz, 4.9 Hz, 1.5 Hz), 7.01 (s, 1H), 6.86 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 159.1, 156.8, 156.3, 156.2, 155.8, 155.7, 150.3, 150.2, 149.1, 148.8,

148.1, 140.5, 139.9, 139.3, 136.9, 136.0, 131.5, 130.7, 129.1, 129.0, 128.8, 128.2, 127.3, 127.1, 124.3, 123.7, 122.6, 121.6, 119.9, 119.3, 116.8, 114.7, 69.2, 69.1, 31.5, 31.4, 19.4, 19.2, 13.9, 13.8; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 335sh (17000), 278 (39800), 264 (41000), 237 (47000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3058 (w), 2958 (m), 2870 (m), 1583 (m), 1509 (m), 1456 (m), 1380 (m), 1207 (s), 1024 (m), 758 (s), 689 (m); EIMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 682.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 80.91; H, 6.20; N, 8.20; Found: C, 80.75; H, 5.93; N, 8.02.

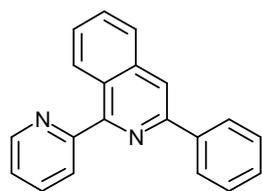
3,4-bis-(*N,N*-dibutyl-4-aminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (17): prepared using



procedure 1; from **2** (125 mg, 0.53 mmol), *N,N*-dibutyl-4-(2-(4-(dibutylamino)phenyl)ethynyl)benzenamine (230 mg, 0.53 mmol) and 1,2-dichlorobenzene (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 0/1 to 50/50) to afford 194 mg (57 %) of **17** as a white to light pink powder; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.59

(d, 1H, $^3J = 4.5$ Hz), 8.11 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.80 (s, 1H), 7.49 – 7.35 (m, 4H), 7.19 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.09 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.8 Hz, 1.3 Hz), 6.78 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 9.0$ Hz, $\nu_0\delta = 220.6$ Hz), 6.55 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\nu_0\delta = 144.5$ Hz), 3.24 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 3.17 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.59 – 1.44 (m, 8H), 1.38 – 1.24 (m, 8H), 0.95 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 160.2, 157.7, 155.3, 150.5, 149.0, 147.5, 146.9, 139.9, 135.3, 133.3, 132.2, 130.7, 128.6, 128.5, 127.3, 126.3, 125.2, 124.7, 121.6, 121.5, 111.7, 111.1, 50.8, 50.7, 29.5, 29.4, 20.5, 20.4, 14.2, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 355sh (19200), 331 (2860), 263 (30600); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3039 (w), 2955 (m), 2929 (m), 2870 (m), 1605 (s), 1517 (s), 1463 (m), 1364 (s), 1285 (m), 1198 (s), 1095 (m), 818 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 639.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4$: C, 82.71; H, 8.52; N, 8.77; Found: C, 82.54; H, 8.29; N, 8.47.

3-phenyl-1-(pyridin-2-yl)isoquinoline (18): a Schlenk tube was charged with **2** (500 mg, 2.13 mmol), 1,2-dichlorobenzene (4 ml), argon flushed and heated up to

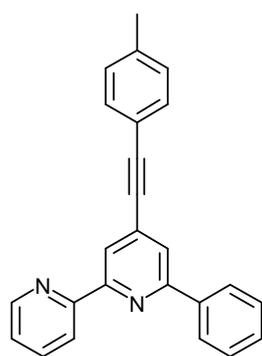


160 °C. Anthranilic acid (880 mg, 6.42 mmol) suspended in 6 ml *o*-dichlorobenzene as well as isoamyl nitrite (900 μl , 6.70 mmol) in 4 ml *o*-dichlorobenzene were added dropwise via two syringes within 15 min. The mixture was stirred at this temperature for 4 hours. The

solvent was then removed via high vacuum, the residue treated with water and extracted with dichloromethane. After evaporation the dark residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methanol (*v/v* 99.5/0.5) to give 120 mg (20 %) of **18** as a pale yellow solid after reprecipitation from diethyl ether – pentane; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.73 (d, 1H, $^3J = 4.3$ Hz), 8.24 (d, 1H, $^3J = 7.9$ Hz), 7.81 (td, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.57 – 7.54 (m, 2H), 7.42 – 7.31 (m, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 161.5, 155.2, 150.0, 149.7, 138.2, 136.7, 130.1, 129.3, 129.1, 129.0, 128.5, 127.7, 125.6, 123.9, 121.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 312 (7400), 242 (16500); IR (KBr, cm^{-1}) ν =

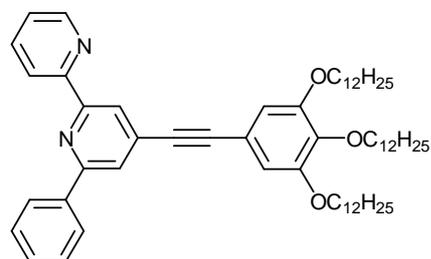
3066 (w), 2089 (w), 2026 (w), 1963 (w), 1605 (m), 1497 (m), 1443 (m), 1349 (m), 1294 (m), 997 (m), 814 (m), 756 (m), 692 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 282.1 ($[M+H]^+$, 100), Anal. Calcd. for $C_{20}H_{14}N_2$: C, 85.08; H, 5.00; N, 9.92; Found: C, 84.95; H, 4.92; N, 9.75.

4-(2-*p*-tolylethynyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (19): prepared using procedure 2; from 4-



iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (400 mg, 1.11 mmol), *p*-tolylacetylene (200 μ l, 1.58 mmol), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (88 mg, 0.12 mmol), CuI (21 mg, 0.11 mmol), THF (35 ml) and i Pr₂NH (5 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 50/50 to 1/0) to afford 270 mg (70 %) of **19** as white crystals after recrystallization from dichloromethane – petroleum ether; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.72 (ddd, 1H, J = 4.8 Hz, 1.7 Hz, 0.8 Hz), 8.64 (d, 1H, ³ J = 7.9 Hz), 8.51 (d, 1H, ⁴ J = 1.3 Hz), 8.19 – 8.15 (m, 2H), 7.87 (d, 1H, ⁴ J = 1.3 Hz), 7.86 (td, 1H, ³ J = 7.7 Hz, ⁴ J = 1.8 Hz), 7.56 – 7.43 (m, 5H), 7.34 (ddd, 1H, J = 7.5 Hz, 4.8 Hz, 1.1 Hz), 7.20 (d, 2H, ³ J = 7.9 Hz), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 156.8, 156.0, 155.9, 149.2, 139.5, 139.0, 137.0, 133.5, 132.0, 129.4, 129.3, 128.9, 127.1, 124.1, 122.1, 121.5, 121.4, 119.4, 94.0 (C \equiv C), 87.1 (C \equiv C), 21.7; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 334sh (7300), 310 (32800), 294 (37900), 264 (33000), 237 (27100); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3059 (w), 2960 (w), 2935 (w), 2213 (m, C \equiv C), 1585 (m), 1538 (m), 1473 (m), 1393 (m), 1245 (m), 87 (m), 812 (s), 784 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 347.2 ($[M+H]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{25}H_{18}N_2$: C, 86.68; H, 5.24; N, 8.09; Found: C, 86.52; H, 5.18; N, 7.92.

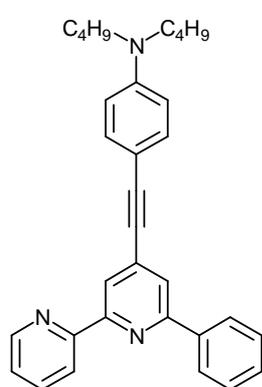
4-(2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (20): prepared using



procedure 2; from 4-iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (215 mg, 0.60 mmol), 3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (400 mg, 0.61 mmol), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (43 mg, 0.061 mmol), CuI (12 mg, 0.063 mmol), THF (35 ml) and i Pr₂NH (5 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 25/75 to 80/20). Reprecipitation from dichloromethane – methanol to afford 410 mg (77 %) of **20** as light yellow plates; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.71 (dt, 1H, J = 3.8 Hz, 1.0 Hz), 8.65 (d, 1H, ³ J = 8.0 Hz), 8.50 (d, 1H, ⁴ J = 1.5 Hz), 8.18 – 8.16 (m, 2H), 7.88 – 7.84 (m, 2H), 7.54 – 7.44 (m, 3H), 7.34 (ddd, 1H, J

= 7.4 Hz, 4.9 Hz, 1.1 Hz), 6.80 (s, 2H), 4.03 – 3.99 (m, 6H), 1.87 – 1.73 (m, 6H), 1.51 – 1.46 (m, 54H), 0.90 – 0.87 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 156.8, 156.0, 153.2, 149.2, 139.9, 139.0, 137.1, 133.4, 129.4, 128.9, 127.1, 124.1, 121.9, 121.5, 121.4, 116.8, 110.6, 94.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 86.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.7, 69.3, 32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 323 (31000), 286 (27300), 266 (31600), 254 (32900), 240 (35400); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3054 (w), 2919 (s), 2849 (s), 2208 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1578 (m), 1500 (m), 1470 (m), 1394 (m), 1327 (m), 1239 (s), 1118 (s), 826 (m), 772 (m), 726 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 886.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 81.40; H, 10.02; N, 3.16; Found: C, 81.67; H, 10.27; N, 3.33.

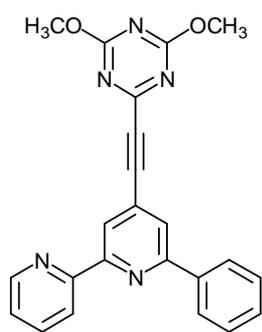
4-(2-(*N,N*-dibutyl-4-aminophenyl)ethynyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (21): prepared using



procedure 2; from 4-iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.28 mmol), *N,N*-dibutyl-4-ethynylbenzenamine (71 mg, 0.31 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (12 mg, 0.017 mmol), CuI (3 mg, 0.016 mmol), THF (10 ml) and $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (2 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane to give 105 mg (82 %) of **21** as a yellow oil; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.72 (ddd, 1H, J = 4.8 Hz, 1.7 Hz, 0.9 Hz), 8.64 (d, 1H, 3J = 7.9 Hz), 8.46 (d, 1H, 4J = 1.1 Hz), 8.19 – 8.15 (m, 2H), 7.85 (dt, 1H, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.9 Hz), 7.83 (d, 1H, 4J = 1.3 Hz),

7.55 – 7.41 (m, 5H), 7.33 (ddd, 1H, J = 7.5 Hz, 4.8 Hz, 1.2 Hz), 6.61 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz), 3.31 (t, 4H, 3J = 7.7 Hz), 1.65 – 1.55 (m, 4H), 1.44 – 1.31 (m, 4H), 0.98 (t, 6H, 3J = 7.2 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 156.6, 156.3, 155.8, 149.2, 148.7, 139.3, 137.0, 134.4, 133.6, 129.2, 128.8, 127.1, 124.0, 121.8, 121.5, 121.1, 111.4, 107.8, 96.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 86.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 50.9, 29.5, 20.5, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 378 (42000), 310sh (19500), 286 (30000), 258sh (32600), 245 (37000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3060 (w), 2955 (m), 2929 (m), 2870 (m), 2202 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1578 (s), 1518 (s), 1394 (s), 1366 (s), 1286 (m), 1193 (m), 1110 (m), 915 (m), 812 (m), 772 (m), 691 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 460.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_3$: C, 83.62; H, 7.24; N, 9.14; Found: C, 83.35; H, 6.99; N, 8.83.

4-(2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine)ethynyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (22): prepared using



procedure 2; from 4-iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.28 mmol), 2-ethynyl-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine (60 mg, 0.36 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (50 mg, 0.07 mmol), CuI (6 mg, 0.03 mmol), THF (10 ml) and Et₃N (1 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 25/75 to 50/50) to give 43 mg (39 %) of **22** as a white powder after methanol washing; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.69 (ddd, 1H, *J* = 4.7 Hz, 1.7 Hz, 0.8 Hz), 8.62 – 8.59 (m, 2H), 8.15 – 8.11 (m, 2H), 7.95 (d, 1H, ⁴*J* = 1.1 Hz), 7.84 (td, 1H, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz), 7.54 – 7.43 (m, 3H), 7.33 (ddd, 1H, *J* = 7.5 Hz, 4.8 Hz, 1.2 Hz), 4.08 (s, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 172.6, 162.5, 157.0, 156.4, 155.4, 149.3, 138.4, 137.0, 130.5, 129.7, 129.0, 127.1, 124.3, 122.6, 122.1, 121.4, 89.4 (C≡C), 87.8 (C≡C), 55.8; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ

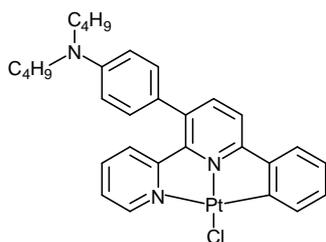
nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 332 (7900), 288 (39100), 268 (47400), 249 (44200); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3019 (w), 2943 (w), 2229 (w, C≡C), 1522 (s), 1467 (m), 1383 (m), 1338 (s), 1235 (m), 1124 (m), 1000 (m), 818 (m), 775 (m), 691 (m); ESMS *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 396.1 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd. for C₂₃H₁₇N₅O₂: C, 69.86; H, 4.33; N, 17.71; Found: C, 69.73; H, 4.24; N, 17.64.

CHAPTER III

General procedure 1 for the preparation of platinum complexes: the appropriate 6-phenyl-2,2'-bipyridine ligand and K_2PtCl_4 were dissolved in a mixture of acetonitrile – water or THF – water (*v/v* 2/1). The mixture was refluxed for 18 hours. The resulting orange precipitate was centrifuged and successively washed with water, acetonitrile and diethyl ether. Monocrystals for X-ray diffraction were obtained by vapour diffusion of diethyl ether in a dimethylsulfoxide solution containing the chloroplatinum complex.

General procedure 2 for the copper promoted coupling reaction: the chloroplatinum complex and the ethynyl derivate were dissolved in the appropriate solvent (either CH_2Cl_2 , DMF, or $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$). Triethylamine was added and the mixture was degassed by bubbling argon for 30 minutes. After what copper(I) iodide was added and the reaction mixture was stirred in the dark at room temperature for 1 to 3 days. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with saturated brine and filtered over hygroscopic cotton wool. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was purified by column chromatography.

Complex 2: prepared according general procedure 1; from 3-(4-*N,N*-dibutylaminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (200 mg, 0.46 mmol), K_2PtCl_4 (210 mg,

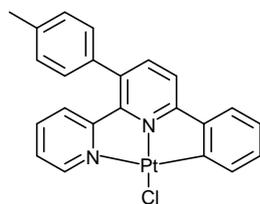


0.51 mmol), acetonitrile (16 ml) and H_2O (12 ml); recrystallization by vapour diffusion of diethyl ether in a dichloromethane solution to give 200 mg (65%) of **2** as red crystals; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 9.07 (dd with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.72 (dd with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz),

7.63 – 7.56 (m, 1H), 4.47 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.4$ Hz, $v\delta_{AB} = 60.5$ Hz), 7.41 – 7.36 (m, 1H), 7.25 – 7.14 (m, 5H), 7.02 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.71 (d, 2H $^3J = 8.3$ Hz), 3.34 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.69 – 1.58 (m, 4H), 1.46 – 1.34 (m, 4H), 1.00 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 165.2, 158.3, 151.8, 148.8, 148.7, 147.0, 143.2, 142.1, 138.1, 136.7, 135.1, 130.9, 129.7, 126.6, 126.5, 124.2, 124.0, 123.0, 118.0, 112.2, 50.9, 29.5, 20.5, 14.2 ; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 498sh (1600), 434sh (6400), 382 (17900), 325

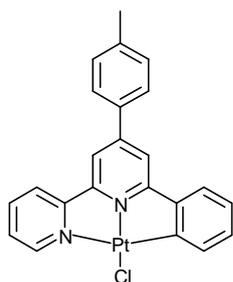
(20000), 268 (45500); FAB m/z (nature of the peak, relative intensity) 666.2, 665.2, 664.1 ($[M+H]^+$, 100, 95, 30); Anal. Calcd. for $C_{30}H_{32}N_3PtCl$: C, 54.17; H, 4.85; N, 6.32; Found: C, 53.82; H, 4.50; N, 5.92.

Complex 3 (*mTolPtCl*): prepared according general procedure 1; from 3-(*p*-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.31 mmol), K_2PtCl_4 (130 mg, 0.31 mmol), acetonitrile (12 ml) and H_2O (6 ml); 100 mg (58 %) of **3** obtained as an orange powder;



1H NMR ($(CD_3)_2SO$, 400 MHz): δ 8.95 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 7.92 (m, 1H), 7.87 (AB_{sys}, 2H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 41.9$ Hz), 7.74 (td, 1H, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.57 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.51 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.41 (AB_{sys}, 4H, $J_{AB} = 8.3$ Hz, $\nu_0\delta = 9.1$ Hz), 7.16 (td, 1H, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.07 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 6.98 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR ($(CD_3)_2SO$, 100 MHz): δ 164.6, 156.9, 151.3, 148.2, 146.7, 143.0, 142.4, 139.3, 138.7, 135.8, 134.1, 134.0, 130.2, 130.1, 128.4, 127.7, 126.1, 124.9, 123.9, 118.7, 20.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 433 (2700), 368 (10300), 334 (14100), 291 (28900), 283 (28600), 270sh (26800), 241 (28600); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3054 (w), 2918 (w), 1585 (m), 1462 (m), 1431 (m), 1360 (m), 1213 (m), 1018 (m), 824 (m), 742 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 516.1 ($[M-Cl]^+$, 80); Anal. Calcd. for $C_{23}H_{17}ClN_2Pt$: C, 50.05; H, 3.10; N, 5.08; Found: C, 49.76; H, 2.89; N, 4.69.

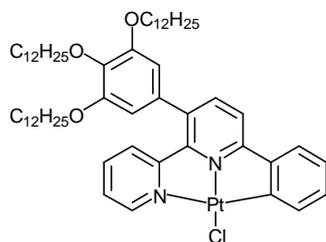
Complex 4 (*pTolPtCl*): prepared according general procedure 1; from 4-(*p*-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (60 mg, 0.19 mmol), K_2PtCl_4 (77 mg, 0.19 mmol), acetonitrile (6 ml) and H_2O (3 ml); 66 mg (63%) of **4** obtained as an orange powder;



1H NMR ($(CD_3)_2SO$, 400 MHz): δ 8.88 (d, 1H, $^3J = 4.5$ Hz), 8.70 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.44 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 8.33 (td, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 8.18 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.88 (td, 1H, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.77 (dd, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.70 (AB_{sys}, 4H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 248.3$ Hz), 7.48 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 6.5$ Hz), 7.13 (td, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 7.06 (td, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 2.40 (s, 3H); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 436 (5200), 416sh (4900), 368 (9900), 335 (20200), 291 (37500), 283sh (36200), 241 (28100); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3037 (w), 1600 (m), 1535 (m), 1478 (m), 1395 (m), 1160 (m), 1033 (m), 825 (m), 778 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 553.1,

552.1, 551.1 ($[M+H]^+$, 100, 95, 70), 516.1 ($[M-Cl]^+$, 30); Anal. Calcd. for $C_{23}H_{17}ClN_2Pt$: C, 50.05; H, 3.10; N, 5.08; Found: C, 49.94; H, 2.93; N, 5.02.

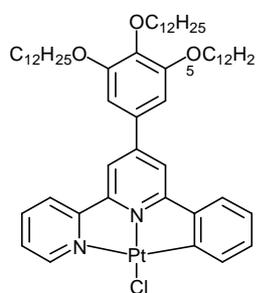
Complex 5 (mGalPtCl): 3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (282 mg,



0.33 mmol) and K_2PtCl_4 (136 mg, 0.33 mmol) were charged in a Schlenk flask with tetrahydrofuran (30 ml) and H_2O (7 ml). The mixture was heated up to 65 °C for 18 h. The tetrahydrofuran was rotary evaporated and the residue was extracted with dichloromethane, washed with water, saturated brine and filtered

over hygroscopic cotton wool. The solvent was rotary evaporated and the product purified by reprecipitation in dichloromethane – methanol to give 305 mg (85 %) of **5** as a red powder; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.00 (d, 1H, $^3J = 4.5$ Hz), 7.68 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.22 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.16 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.03 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 6.98 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.60 (s, 2H), 4.06 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.97 (td, 4H, $^3J = 6.3$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz), 1.83 – 1.76 (m, 6H), 1.58 – 1.25 (m, 54H), 0.91 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 165.9, 157.8, 154.4, 152.0, 148.6, 146.8, 143.4, 141.3, 138.6, 138.2, 136.0, 135.1, 132.2, 131.1, 126.9, 126.7, 124.4, 124.0, 117.7, 106.6, 73.8, 69.5, 32.1, 32.0, 30.6, 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 26.3, 26.2, 22.9, 22.8, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 437 (1900), 367 (9300), 328 (15000), 298sh (21500), 276 (27900), 267sh (26700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3045 (w), 2915 (s), 2848 (s), 1576 (m), 1465 (s), 1430 (m), 1364 (m), 1336 (m), 1228 (s), 1088 (s), 1018 (m), 837 (m), 742 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1056.1, 1055.1, 1054.1 ($[M-Cl]^+$, 100, 100, 60); Anal. Calcd. for $C_{58}H_{87}ClN_2O_3Pt$: C, 63.86; H, 8.04; N, 2.57; Found: C, 63.57; H, 7.62; N, 2.27.

Complex 6 (pGalPtCl): prepared using the same procedure as for **complex 5**; from 4-(3,4,5-

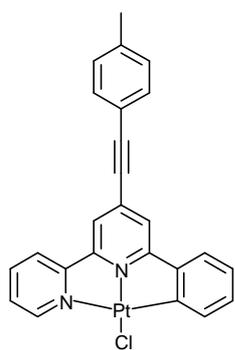


tris(dodecyloxy)phenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (153 mg, 0.18 mmol), K_2PtCl_4 (82 mg, 0.20 mmol), THF (10 ml) and H_2O (5 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 175 mg (89 %) of **6** after reprecipitation from dichloromethane – methanol;

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.50 – 8.49 (m, 1H), 7.79 – 7.68 (m, 2H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.12 – 7.11 (m, 3H), 6.95 – 6.91 (m, 4H), 4.15 (t, 4H, $^3J = 6.2$ Hz), 4.07 (t, 2H, $^3J = 6.4$ Hz), 1.91 – 1.79 (m, 6H), 1.56 – 1.53 (m, 6H), 1.30 – 1.26 (m, 48H), 0.91 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): δ 165.4, 157.2, 154.1, 153.9,

151.1, 148.1, 146.6, 142.6, 140.1, 138.6, 135.0, 133.0, 130.5, 126.6, 123.9, 123.6, 123.0, 117.4, 116.3, 106.3, 73.8, 69.9, 32.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.4, 22.9, 14.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 437 (6700), 420 (6500), 363sh (16700), 332 (22400), 296sh (25800), 278 (36200), 269sh (32200), 241sh (30900); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2919 (s), 2850 (s), 1605 (m), 1583 (m), 1467 (m), 1243 (m), 1115 (s), 720 (s); EI-MS: m/z (nature of the peak, relative intensity): 1090.5, 1089.5, 188.5 ([M], 100, 100, 60); Anal. Calcd. for C₅₈H₈₇ClN₂O₃Pt: C 63.86, H 8.04, N 2.57; found: C 63.59, H 7.53, N 2.39.

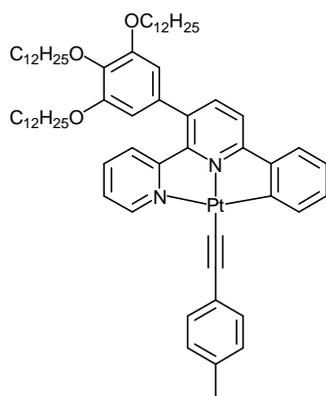
Complex 7 (Tol_{CC}PtCl): 4-(2-*p*-tolylethynyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.29 mmol)



and K₂PtCl₄ (122 mg, 0.29 mmol) were dissolved in a mixture (40 ml) of acetonitrile/water/chloroform (*v/v* 8/2/1) in a Schlenk tube and heated up to 110 °C for 5 days. The solvents were evaporated, the residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The residue was crystallized from a dichloromethane – diethyl ether mixture to give 77 mg (46 %) of **7** as yellow crystals; ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 400 MHz): δ 8.96 (dd with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³*J* = 5.3 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz), 8.02 (td, 1H, ³*J* =

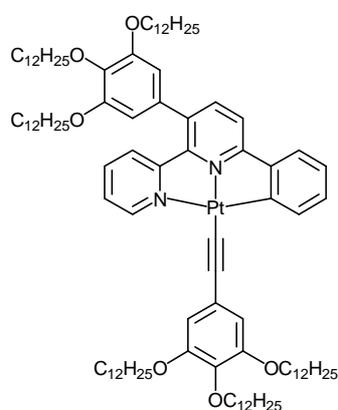
7.9, ⁴*J* = 1.6), 7.86 (d, 1H, ³*J* = 7.8 Hz), 7.68 (dd with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz), 7.59 – 7.56 (m, 1H), 7.51 – 7.47 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, ⁴*J* = 1.0 Hz), 7.28 – 7.23 (m, 3H), 7.19 (td, 1H, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz), 7.06 (td, 1H, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR ((CD₃)₂SO, 75 MHz): δ 165.2, 156.3, 154.4, 148.2, 146.4, 142.5, 140.6, 140.3, 134.3, 133.4, 131.8, 130.6, 129.7, 128.5, 125.2, 124.2, 124.1, 121.3, 120.9, 118.0, 97.1, 86.9, 21.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 446 (8200), 421sh (6200), 346 (33000), 325 (30800), 282 (38500); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2213 (w, C \equiv C), 1608 (m), 1534 (m), 1413 (m), 783 (m); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 577.1, 576.1, 575.2, ([M+H]⁺, 100, 95, 65); Anal. Calcd. for C₂₅H₁₇ClN₂Pt: C, 52.13; H, 2.98; N, 4.86; Found: C, 52.07; H, 2.79; N, 4.72.

Complex 8 (mGalPtTol): prepared using procedure 2; from complex **5** (81 mg, 0.074 mmol), *p*-tolylacetylene (100 μ l, 0.77 mmol), CuI (2 mg, 0.01 mmol), dichloromethane (10 ml) and triethylamine (2 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 65/35) to give 60 mg (69 %) of **8** as an orange solid after reprecipitation in dichloromethane – methanol; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.30 (dd, 1H, ³*J* = 5.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz), 8.03 (dd with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz), 7.60 (ABsys, 2H, *J*_{AB} =



8.3 Hz, $\nu_0\delta = 34.9$ Hz), 7.59 (td, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.45 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.40 – 7.36 (m, 2H), 7.19 (td, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.09 – 7.01 (m, 4H), 6.54 (s, 2H), 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.94 – 3.90 (m, 4H), 2.34 (s, 3H), 1.84 – 1.74 (m, 6H), 1.46 – 1.25 (m, 48H), 0.90 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 165.0, 158.4, 154.4, 152.0, 151.9, 146.9, 143.1, 141.5, 138.7, 138.6, 137.8, 135.8, 134.8, 132.4, 131.8, 131.6, 128.7, 127.1, 126.8, 125.9, 124.5, 123.8, 117.7, 106.6, 106.5, 103.5, 73.8, 69.4, 32.1, 32.0, 30.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 26.2, 22.8, 21.5, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 461 (5300), 370 (12800), 335sh (16600), 279 (44800), IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3044$ (w), 2920 (s), 2852 (s), 2099 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1583 (m), 1507 (m), 1462 (m), 1430 (m), 1340 (m), 1240 (s), 1111 (s), 821 (m), 751 (m), 718 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1172.0, 1171.0, 1170.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100, 100, 55); Anal. Calcd. for $\text{C}_{67}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_3\text{Pt}$: C, 68.75; H, 8.09; N, 2.39; Found: C, 68.49; H, 7.72; N, 2.17.

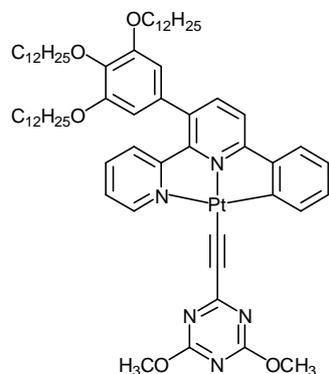
Complex 9 (mGalPtGal): prepared using procedure 2; from complex 5 (70 mg, 0.064 mmol),



3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (46 mg, 0.07 mmol), CuI (1.2 mg, 6.0 μmol), dichloromethane (10 ml) and triethylamine (2 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane - petroleum ether (v/v 0/1 to 1/0) to give 74 mg (68 %) of **9** as a red sticky residue; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.26 (dd, 1H, $^3J = 5.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 7.99 (dd with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.66 – 7.53 (m, 3H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.16 (td, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.78 (s, 2H), 6.56 (s, 2H), 4.07 – 3.90 (m, 12H), 1.85 – 1.70 (m, 12H), 1.54 – 1.25 (m, 108H), 0.90 – 0.85 (m, 18H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 165.0, 158.4, 154.4, 152.8, 152.0, 146.8, 143.0, 141.6, 138.7, 137.8, 137.1, 135.8, 132.3, 131.6, 127.1, 126.8, 124.6, 123.8, 123.6, 117.7, 110.5, 106.8, 106.6, 103.0, 73.8, 73.6, 69.5, 69.2, 32.1, 30.6, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 440 (5700), 370 (13400), 335sh (17400), 291sh (42000), 282 (45700), 270sh (43500); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2920$ (s), 2852 (s), 2095 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1583 (m), 1464 (m), 1430 (m), 1335 (m), 1236 (s), 1113 (s), 1012 (m), 826 (m), 748 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative

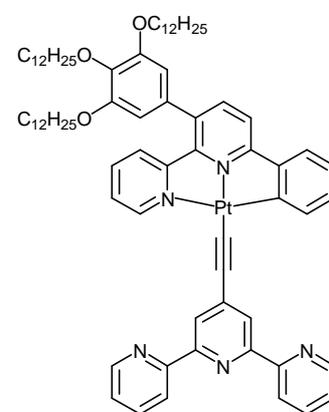
intensity) 1711.1, 1710.1, 1709.2 ($[M+H]^+$, 85, 90, 100); Anal. Calcd. for $C_{102}H_{164}N_2O_6Pt$: C, 71.66; H, 9.67; N, 1.64; Found: C, 71.42; H, 9.42; N, 1.49.

Complex 10 (mGalPtTriazine): prepared using procedure 2; from complex **5** (65 mg, 0.060



mmol), 2-ethynyl-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine (20 mg, 0.12 mmol), CuI (1 mg, 5.0 μ mol), dichloromethane (7 ml) and triethylamine (2 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 75/25) to give 30 mg (41 %) of **10** as a yellow powder; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.04 (d, 1H, $^3J = 4.4$ Hz), 7.84 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 6.6$ Hz), 7.58 (td, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 7.57 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.4$ Hz, $\nu_0\delta = 50.2$ Hz), 7.33 (t, 1H, $^3J = 6.6$ Hz), 7.26 – 7.23 (m, 1H), 7.08 (td, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.02 – 6.94 (m, 2H), 6.57 (s, 2H), 4.05 – 4.01 (m, 8H), 3.94 – 3.90 (m, 4H), 1.82 – 1.78 (m, 6H), 1.44 – 1.20 (m, 54H), 0.89 – 0.85 (m, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 172.6, 164.9, 163.7, 158.2, 154.4, 152.2, 152.0, 146.8, 142.4, 142.3, 138.9, 138.8, 138.2, 136.0, 132.1, 131.7, 127.3, 127.0, 124.6, 124.2, 120.8, 117.9, 106.6, 106.0, 73.8, 69.5, 55.1, 32.1, 32.0, 30.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 407 (5700), 367 (14700), 331sh (20100), 283 (46000), 241sh (33100); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3050 (w), 2920 (s), 2850 (s), 2080 (m), 1580 (m), 1538 (s), 1460 (m), 1357 (s), 1239 (m), 1110 (s), 819 (m), 753 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1221.0, 1220.0, 1219.0 ($[M+H]^+$, 100, 90, 85); Anal. Calcd. for $C_{65}H_{93}N_5O_5Pt$: C, 64.02; H, 7.69; N, 5.74; Found: C, 63.84; H, 7.49; N, 5.64.

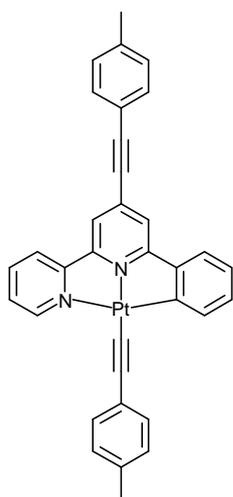
Complex 11 (mGalPtTpy): prepared using procedure 2; from complex **5** (100 mg, 0.092



mmol), 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridine (26 mg, 0.10 mmol), CuI (2 mg, 0.01 mmol), dichloromethane (6 ml) and triethylamine (2 ml); column chromatography on aluminium oxide eluting with dichloromethane to give 97 mg (80 %) of **11** as orange needles after reprecipitation in dichloromethane – methanol; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 9.14 (dd, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 8.71 (d, 2H, $^3J = 3.9$ Hz), 8.62 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.51 (s, 2H), 7.90 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 6.6$ Hz), 7.84 (td, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.68 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 4H), 7.10 (td, 1H,

$^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.01 – 6.96 (m, 2H), 6.59 (s, 2H), 3.97 (t, 2H, $^3J = 6.4$ Hz), 3.89 (t, 4H, $^3J = 6.4$ Hz), 1.80 – 1.67 (m, 6H), 1.50 – 1.18 (m, 54H), 0.91 – 0.85 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 164.5, 158.8, 156.9, 155.1, 154.2, 152.1, 151.5, 149.3, 149.2, 147.1, 143.0, 142.1, 139.0, 138.6, 138.5, 137.8, 137.0, 136.8, 136.0, 132.5, 131.3, 127.0, 124.5, 124.2, 123.8, 123.7, 123.5, 121.4, 117.7, 115.4, 106.6, 104.7, 81.6, 73.6, 69.4, 32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 427 (7700), 367 (15200), 330sh (28500), 288 (61500), 243 (50700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3052 (w), 2921 (s), 2852 (s), 2079 (m), 1580 (s), 1465 (m), 1440 (m), 1364 (m), 1239 (m), 1113 (s), 890 (m), 792 (m), 732 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1314.0, 1313.0, 1312.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 60, 65, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{75}\text{H}_{97}\text{N}_5\text{O}_3\text{Pt}$: C, 68.68; H, 7.45; N, 5.34; Found: C, 68.43; H, 7.18; N, 5.09.

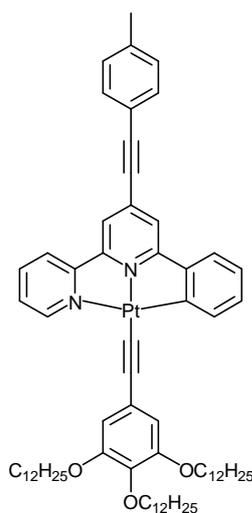
Complex 12 (Tol_{CC}PtTol): prepared using procedure 2; from complex **7** (110 mg, 0.19



mmol), *p*-tolylacetylene (100 μl , 0.79 mmol), CuI (4 mg, 0.02 mmol), DMF (10 ml) and triethylamine (2 ml); column chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 75/25) to give 100 mg (82 %) of **12** as dark red crystals after recrystallization from dichloromethane – cyclohexane; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.03 (dd, 1H, $^3J = 5.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.94 – 7.89 (m, 2H), 7.79 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.50 – 7.40 (m, 7H), 7.29 – 7.26 (m, 1H), 7.22 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.14 (td, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.08 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.02 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 2.42 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 165.0, 157.8, 154.4, 151.6, 146.4,

142.7, 140.3, 138.7, 138.6, 134.8, 134.1, 132.2, 131.8, 131.5, 129.5, 128.8, 127.6, 126.1, 124.6, 123.7, 123.0, 120.2, 120.0, 118.8, 106.9, 104.6, 97.3, 86.9, 21.9, 21.5; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 478 (10600), 454 (10500), 374sh (15900), 339 (37200), 282 (51800), 249 (37000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3050 (w), 2209 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 2088 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1596 (m), 1500 (m), 1400 (m), 1237 (m), 1018 (w), 862 (m), 814 (s), 778 (s); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 657.1, 656.1, 655.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 85, 100, 70), 540.0 ($[\text{M}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Tol})]^+$, 35); Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Pt}$: C, 62.28; H, 3.69; N, 4.27; Found: C, 61.92; H, 3.44; N, 3.89.

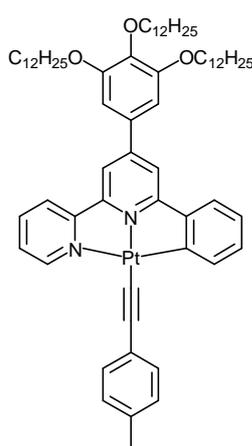
Complex 13 (Tol_{CC}PtGal): prepared using procedure 2; from complex **7** (77 mg, 0.13 mmol),



3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (95 mg, 0.145 mmol), CuI (2.5 mg, 0.013 mmol), dichloromethane (10 ml) and triethylamine (2 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 50/50 to 1/0) to give 85 mg (55 %) of **13** as a red solid after reprecipitation from dichloromethane – acetonitrile; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.08 (dd with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz), 7.96 – 7.81 (m, 3H), 7.50 – 7.42 (m, 5H), 7.29 (dd, 1H, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz), 7.21 (d, 2H, ³*J* = 7.9 Hz), 7.14 (td, 1H, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz), 7.01 (td, 1H, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz), 6.78 (s, 2H), 4.01 – 3.94 (m, 6H), 2.41 (s, 3H), 1.84 – 1.72 (m, 6H), 1.51 – 1.26 (m, 54H),

0.91 – 0.85 (m, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 165.2, 157.7, 154.3, 152.8, 151.8, 146.4, 142.5, 140.4, 138.7, 138.6, 137.1, 134.2, 132.2, 131.6, 129.5, 127.6, 124.6, 123.8, 123.7, 123.0, 120.3, 119.9, 118.7, 110.7, 107.3, 103.9, 97.5, 86.8, 73.7, 69.2, 32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8, 21.8, 14.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 483sh (8600), 452 (9700), 374sh (15000), 342 (37200), 283 (55900); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2923 (s), 2852 (s), 2214 (w, C≡C), 2094 (w, C≡C), 1600 (m), 1466 (m), 1230 (m), 1114 (m); FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1196.0, 1195.0, 1194.0 ([M+H]⁺, 100, 95, 50); Anal. Calcd. for C₆₉H₉₄N₂O₃Pt: C, 69.38; H, 7.93; N, 2.35; Found: C, 69.19; H, 7.62; N, 2.17.

Complex 14 (pGalPtTol): prepared using procedure 2; from complex **6** (60 mg, 0.055

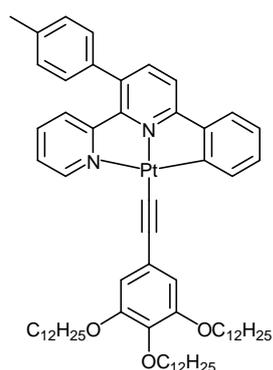


mmol), *p*-tolylacetylene (100 μl, 0.77 mmol), CuI (1 mg, 5.10⁻³ mmol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (2 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 50/50 to 1/0) to give 45 mg (70 %) of **14** as an orange solid; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.91 (d with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³*J* = 4.9 Hz), 7.96 – 7.90 (m, 2H), 7.80 – 7.78 (m with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H), 7.57 (d, 1H, ⁴*J* = 0.8 Hz), 7.34 – 7.25 (m, 3H), 7.24 (ABsys, 4H, *J*_{AB} = 8.0 Hz, *v*₀δ = 125.3 Hz), 7.00 – 6.95 (m, 2H), 6.80 (s, 2H), 4.05 – 3.99 (m, 6H), 2.35 (s, 3H), 1.83 – 1.76 (m, 6H), 1.54 – 1.46 (m, 6H), 1.41 – 1.23

(m, 54H), 0.91 – 0.86 (m, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 165.0, 158.3, 154.5, 153.9, 151.6, 151.4, 147.0, 142.5, 140.2, 138.7, 138.3, 134.7, 133.3, 131.6, 131.1, 128.8, 127.2, 126.2, 124.2, 123.4, 123.0, 116.5, 116.2, 106.2, 106.0, 105.2, 73.8, 69.7, 32.1, 30.6, 29.9,

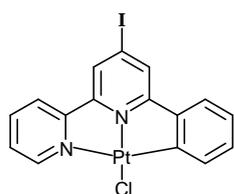
29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.4, 22.8, 21.5, 14.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 465 (8300), 443 (8700), 366sh (17300), 337 (24900), 296sh (35700), 281 (47800), 269sh (43100); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2921 (s), 2852 (s), 2098 (m, C \equiv C), 1606 (m), 1504 (m), 1464 (m), 1313 (m), 1114 (s), 816 (m), 722 (m); EI-MS: m/e (nature of the peak, relative intensity): 1171.2, 1170.0, 1169.1 ([M], 90, 100, 60); Anal. Calcd. for C₆₇H₉₄N₂O₃Pt: C 68.75, H 8.09, N 2.39; found: C 68.67, H 7.67, N 2.11.

Complex 15 (mTolPtGal): prepared using procedure 2; from complex **3** (170 mg, 0.30



mmol), 3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (265 mg, 0.40 mmol), CuI (8 mg, 0.04 mmol), DMF (22 ml), dichloromethane (16 ml) and triethylamine (6 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 30/70 to 1/0) to give 122 mg (35 %) of **15** as a red solid after reprecipitation from dichloromethane – methanol; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.25 (dd with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³ J = 5.3 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz), 7.98 (d with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³ J = 7.0 Hz), 7.58 – 7.51 (m, 3H), 7.37 – 7.28 (m, 6H), 7.16 (td, 1H, ³ J = 7.4 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz), 7.05 – 6.99 (m, 2H), 6.78 (s, 2H), 4.00 – 3.93 (m, 6H), 2.47 (s, 3H), 1.83 – 1.72 (m, 6H), 1.50 – 1.43 (m, 6H), 1.36 – 1.26 (m, 48H), 0.90 – 0.86 (m, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 164.9, 158.6, 152.7, 152.0, 151.9, 146.9, 143.0, 142.0, 139.4, 138.7, 137.7, 137.0, 135.7, 134.7, 131.5, 130.5, 128.6, 127.0, 126.6, 124.6, 123.8, 123.7, 117.9, 110.6, 106.7, 103.7, 73.6, 69.2, 32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8, 21.5, 14.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 469 (4300), 446 (4400), 370 (11300), 339 (14000), 290 (42300); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2918 (s), 2850 (m), 2092 (m, C \equiv C), 1586 (m), 1464 (m), 1224 (m), 1113 (s), 746 (s); FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1172.0, 1171.1, 1170.2 ([M+H]⁺, 100, 100, 50); Anal. Calcd. for C₆₇H₉₄N₂O₃Pt: C, 68.75; H, 8.09; N, 2.39; Found: C, 68.59; H, 7.71; N, 2.17.

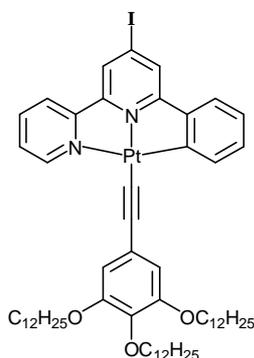
Complex 16 (IPtCl): prepared using procedure 1; from 4-iodo-6-phenyl-2,2'-bipyridine (200



mg, 0.56 mmol), K₂PtCl₄ (255 mg, 0.61 mmol), acetonitrile (16 ml) and H₂O (8 ml); 229 mg (70 %) of **16** obtained as an orange powder; ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 400 MHz): δ 8.81 (d, 1H, ³ J = 4.0 Hz), 8.55 – 8.50 (m, 2H), 8.32 – 8.24 (m, 2H), 8.88 (t, 1H, ³ J = 6.5 Hz), 7.58 (d, 1H, ³ J = 7.5 Hz), 7.43 (d with ¹⁹⁵Pt satellites, 1H, ³ J = 7.5 Hz), 7.14 (td, 1H, ³ J = 7.3 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz), 7.05 (td,

^1H , $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 100 MHz): δ 165.2, 155.6, 154.6, 148.1, 145.8, 142.7, 140.4, 134.3, 130.6, 128.5, 127.9, 127.8, 125.3, 124.3, 123.9, 109.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 438 (3500), 369 (7700), 334 (15200), 283 (35600), 270sh (27800), 243 (30200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3057 (w), 1582 (m), 1532 (m), 1475 (m), 1405 (m), 1237 (m), 772 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 553.0, 552.0, 551.0 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 60, 100, 80); Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClIN}_2\text{Pt}$: C, 32.70; H, 1.72; N, 4.77; Found: C, 32.51; H, 1.47; N, 4.62.

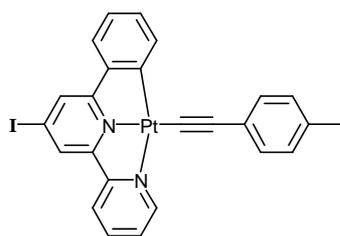
Complex 17 (IPtGal): prepared using procedure 2; from complex **16** (35 mg, 0.06 mmol),



3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-ethynylbenzene (60 mg, 0.09 mmol), CuI (1 mg, $5 \cdot 10^{-3}$ mmol), DMF (6 ml), dichloromethane (6 ml) and triethylamine (2 ml); chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 25/75 to 60/40) to give 46 mg (64 %) of **17** as a dark red residue; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.96 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 7.93 (td, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.80 – 7.77 (m, 2H), 7.71 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^4J = 1.0$ Hz), 7.45 –

7.41 (m, 1H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 7.02 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.78 (s, 2H), 4.01 (t, 4H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.97 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 1.85 – 1.73 (m, 6H), 1.53 – 1.45 (m, 6H), 1.37 – 1.26 (m, 48H), 0.90 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 165.5, 156.9, 155.0, 152.8, 151.7, 145.6, 143.0, 138.8, 138.4, 137.2, 131.8, 127.7, 127.5, 127.0, 124.8, 123.8, 123.7, 123.2, 110.7, 106.7, 103.8, 73.7, 69.3, 32.1, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.4, 22.8, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 442 (4000), 370sh (8100), 338 (12700), 283 (40200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3056 (w), 2920 (s), 2852 (m), 2094 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1579 (m), 1496 (m), 1466 (m), 1330 (m), 1229 (m), 1111 (s), 830 (m), 770 (m), 722 (m); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1208.0, 1207.0, 1206.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100, 100, 60); Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{IN}_2\text{O}_3\text{Pt}$: C, 59.74; H, 7.27; N, 2.32; Found: C, 59.66; H, 7.00; N, 1.99.

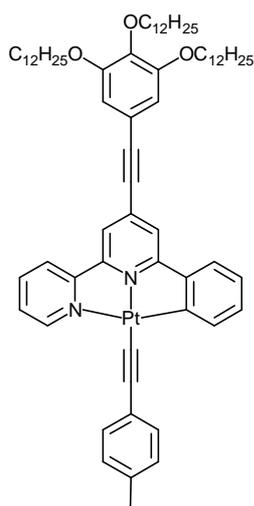
Complex 18 (IPtTol): prepared using procedure 2; from complex **16** (130 mg, 0.22 mmol), *p*-



tolylacetylene (150 μl , 1.18 mmol), CuI (4 mg, 0.02 mmol), DMF (25 ml) and triethylamine (5 ml); chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane to give 103 mg (69 %) of **18** as a dark red powder; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 400 MHz): δ 8.98 (d, 1H, $^3J = 5.3$ Hz), 8.56 (s, 1H), 8.47 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.31 (s,

1H), 8.28 (td, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.82 (t, 1H, $^3J = 6.4$ Hz), 7.71 (d with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.60 (d, 1H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.19 (ABsys, 4H, $J_{\text{AB}} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 71.3$ Hz), 7.14 – 7.11 (m, 1H), 7.04 (t, 1H, $^3J = 7.6$ Hz), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 75 MHz): δ 164.1, 156.3, 154.6, 150.7, 145.9, 142.7, 139.8, 137.5, 133.9, 130.9, 130.8, 128.7, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5, 125.8, 125.3, 124.4, 123.4, 109.1, 106.6 (C \equiv C), 105.2 (C \equiv C), 20.7; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 470 (6300), 450 (6400), 377 (9600), 339 (14400), 284 (46000), IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3039 (w), 3012 (w), 2917 (w), 2850 (w), 2094 (m, C \equiv C), 1603 (m), 1578 (m), 1537 (m), 1500 (m), 1403 (m), 1240 (m), 1096 (m), 810 (s), 771 (s), 715 (s); ESMS m/z (nature of the peak, relative intensity) 669.1, 668.1, 667.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 80, 100, 75), 540.1 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 30); Anal. Calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{Pt}$: C, 44.99; H, 2.57; N, 4.20; Found: C, 44.68; H, 2.33; N, 3.87.

Complex 19 (Gal_{CC}PtTol): complex **18** (75 mg, 0.11 mmol) and 3,4,5-tris(dodecyloxy)-5-

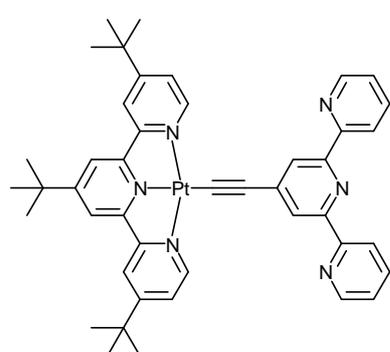


ethynylbenzene (98 mg, 0.15 mmol) were charged in a Schlenk tube with piperidine (15 ml). The mixture was degassed by bubbling argon for 30 min, then $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (15 mg, 0.013 mmol) was introduced and the reaction mixture stirred at room temperature for 18 h. The solvent was evaporated and the residue purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 70/30). The product was reprecipitated in dichloromethane – methanol to give 62 mg (47 %) of **19** as a red solid; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.88 (d, 1H, $^3J = 5.1$ Hz), 7.85 (dd with ^{195}Pt satellites, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 7.79 – 7.69 (m, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 3H), 7.31 – 7.23 (m, 2H),

7.14 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.08 – 7.04 (m, 3H), 6.90 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.69 (s, 2H), 4.05 – 3.95 (m, 6H), 2.34 (s, 3H), 1.87 – 1.74 (m, 6H), 1.51 – 1.28 (m, 54H), 0.89 (t, 9H, $^3J = 6.7$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 164.7, 157.6, 154.3, 153.3, 151.2, 146.4, 142.7, 140.5, 138.5, 138.4, 134.8, 133.8, 131.8, 131.3, 128.8, 127.3, 126.1, 124.6, 123.6, 123.2, 120.1, 119.9, 116.1, 110.8, 106.8, 104.9, 97.7, 86.4, 73.8, 69.4, 32.1, 30.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8, 21.5, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 478 (10900), 455 (10700), 361 (28100), 346 (28400), 283 (55100); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3042 (w), 2919 (s), 2851 (s), 2207 (m, C \equiv C), 2102 (m, C \equiv C), 1601 (m), 1572 (m), 1504 (m), 1466 (m), 1364 (m), 1235 (s), 1116 (s), 1020 (m), 816 (m), 777 (m), 723 (m); FAB $^+$ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1196.0, 1195.0, 1194.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100, 95, 55), 1080.0 ($[\text{M}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{tol})]^+$, 30)

; Anal. Calcd. for $C_{69}H_{94}N_2O_3Pt$: C, 69.38; H, 7.93; N, 2.35; Found: C, 69.19; H, 7.78; N, 2.07.

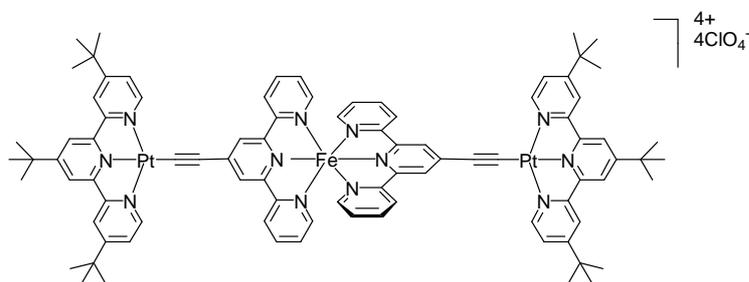
Complex PtL: prepared using procedure 2; from complex $[(tBu_3tpy)PtCl]Cl$ (0.163 g, 0.244



mmol), 4'-ethynyl-2,2':6',6''-terpyridine (0.063 g, 0.244 mmol), CuI (1.0 mg, 0.005 mmol), DMF (3 ml) and triethylamine (1 ml); after rotary evaporation of the solvent, the residue was dissolved in DMF (3 ml) and added dropwise to a vigorously stirred aqueous solution of $NaBF_4$ (1g, 10 ml); the resulting precipitate was filtered off and washed with water, methanol, and

diethyl ether; column chromatography on aluminum oxide elution with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 1/0 to 99/1) and recrystallization from a dichloromethane – hexane solution afforded 202 mg (88%) of **PtL** as orange crystals; 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 9.12 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.89 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.69 (dm, $^3J = 4.8$ Hz, 1H), 8.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 8.47 (s, 2H), 7.87 (td, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H), 7.60 (m, 2H), 7.34 (m, 1H), 1.65 (s, 9H), 1.52 ppm (s, 18H); UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 410 (7,600), 336 (21,700), 311 (27,100), 285 (66,200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3338 (m), 2960 (m), 2122 (m, $C\equiv C$), 1614 (s), 1582 (s), 1563 (s), 1466 (s), 1392 (m), 1261 (m), 880 (m), 792 (m). ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 852.4 ($[M-BF_4]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{44}H_{45}N_6PtBF_4$: C, 56.24; H, 4.83; N, 8.94; Found: C, 55.75; H, 4.62; N, 8.63.

Complex Pt-Fe-Pt: complex **PtL** (0.064 g, 0.066 mmol) was dissolved in methanol (10 mL)

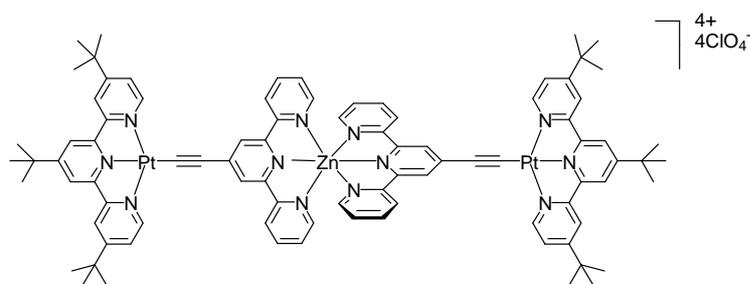


and vigorously degassed with argon. Addition of $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.012 g, 0.032 mmol) as a solid under argon resulted in an instantaneous color change to deep-violet. A deep-

violet precipitate formed after 10 min stirring. After 4 h the resulting precipitate was recovered by centrifugation, washed with cold methanol and diethyl ether. Anion exchange was ensured by dissolving the crude complex in dimethylformamide (5 mL) and dropwise addition to an aqueous solution of $LiClO_4$ (20 equiv.). The precipitate was collected by centrifugation, washed with water, methanol, and diethyl ether. Recrystallization was

achieved by slow evaporation of acetone – cyclohexane mixture. Complex **Pt-Fe-Pt** was isolated as a deep-violet crystalline solid (0.0627 g, 88% yield). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 9.50 (d, 4H, $^3J = 6.0$ Hz), 9.20 (s, 4H), 8.89 (s, 4H), 8.50 (d, 4H, $^4J = 2.2$ Hz), 8.81 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.12 (dd, 4H, $J = 6.0$ Hz, $J = 2.2$ Hz), 8.04 (td, 4H, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz), 7.55 (d, 4H, $^3J = 5.4$ Hz), 7.32 – 7.28 (m, 4H), 1.58 (s, 18H), 1.54 (s, 36H); UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 584 (30,900), 425 (sh, 9,900), 375 (22,400), 312 (73,900), 288 (110,200), 266 (86,600); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (m), 2911 (m), 2866 (m), 2099 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1605 (s), 1467 (s), 1424 (s), 1408 (s), 1365 (m), 1257 (m), 1103 (s). ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 620.2 ($[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 100), 440.3 ($[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 30); Anal. Calc. for $\text{C}_{88}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Pt}_2\text{FeCl}_4\text{O}_{16}$: C, 48.94; H, 4.20; N, 7.78; Found: C, 48.72; H, 4.00; N, 7.57.

Complex Pt-Zn-Pt: prepared using the procedure as for complex **Pt-Fe-Pt**, from



$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ instead of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Complex **Pt-Zn-Pt** was isolated as a pale yellow crystalline solid (0.066 g, 92% yield). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz): δ 9.31 (d with ^{195}Pt

satellites, 4H, $^3J = 5.7$ Hz), 8.97 (d, 4H, $^3J = 4.5$ Hz), 8.92 (d, 4H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.74 (s, 4H), 8.70 (s, 4H), 8.66 (d, 4H, $^4J = 1.9$ Hz), 8.26 (td, 4H, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.6$ Hz), 8.21 (dd, 4H, $J = 6.0$ Hz, $J = 2.1$ Hz), 7.89 – 7.85 (m, 4H), 1.54 (s, 18H), 1.46 (s, 36H); UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 428 (12,800), 375 (24,200), 287 (110,000), 268 (76,900); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2963 (m), 2954 (m), 2916 (m), 2847 (m), 2097 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1607 (s), 1474 (s), 1429 (s), 1412 (s), 1367 (m), 1262 (m), 1257 (m), 1102 (s). ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 623.2 ($[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 100), 442.5 ($[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 20); Anal. Calc. for $\text{C}_{88}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Pt}_2\text{ZnCl}_4\text{O}_{16}$: C, 48.73; H, 4.18; N, 7.75; Found: C, 48.49; H, 4.02; N, 7.56.

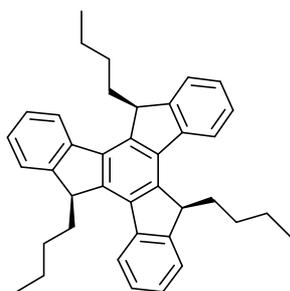
CHAPTER IV

General procedure 1 for the copper promoted coupling reaction: the chloroplatinum complex and the ethynyl derivative were dissolved in dichloromethane. Triethylamine was added and the mixture was degassed by bubbling argon for 30 minutes, after what copper(I) iodide was added and the reaction mixture was stirred in the dark at room temperature for 1 to 3 days. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, then with saturated brine and filtered over hygroscopic cotton wool. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was purified by column chromatography.

General procedure 2 for the counter ion metathesis: the complex was dissolved in DMF (2 – 5 ml) and added dropwise to a vigorously stirred aqueous solution of NaBF₄ (1g, 10 ml). The resulting precipitate was filtered off and thoroughly rinsed with water and air dried.

General procedure 3 for the Sonogashira cross coupling reaction: the ethynyl and iodo derivatives were dissolved in benzene and triethylamine in a Schlenk tube. Argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what [Pd(PPh₃)₄] was introduced and the mixture stirred at 60 °C for 18 h. The solvent was evaporated and the residue extracted with dichloromethane, washed with water and saturated brine. The organic layer was filtered over hygroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residues were purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether mixture and recrystallized dichloromethane – methyl alcohol mixtures.

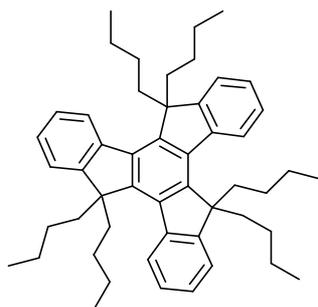
5,10,15-*syn*-Tributyltruxene (2): to a stirred suspension of truxene (**1**, 200 mg, 0.58 mmol)



in freshly distilled THF (25 mL) under argon, *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 1.40 mL, 2.23 mmol) was added dropwise over a 30 min period at 0° C. Then the solution was warmed to room temperature naturally and stirred an additional half an hour. Subsequently, *n*-bromobutane (300 μL, 2.28 mmol) was added at 0 °C. After stirring for 18 h at room temperature the mixture was poured into water and

extracted with dichloromethane. After rotary evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel, eluting with petroleum ether. The yellowish residue was recrystallized from dichloromethane – methyl alcohol mixture to give 237 mg (80 %) of 5,10,15-Tributyltruxene **2** as pale yellow crystals; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.77 (d, 3H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.57 (d, 3H, 7.4 Hz), 7.45 (td, 3H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 7.36 (td, 3H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 4.11 (dd, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz), 2.29 – 2.18 (m, 3H), 2.00 – 1.88 (m, 3H), 1.18 – 0.93 (m, 12H), 0.67 (t, 9H, $^3J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 148.9, 141.4, 141.0, 135.9, 126.8, 126.0, 124.7, 122.7, 46.8, 31.9, 27.6, 22.9, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 306 (79400), 295 (47500), 278 (47000), 272sh (35200), 245 (34900); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3044 (w), 2953 (s), 2927 (s), 2857 (s), 1604 (w), 1466 (s), 1391 (m), 1024 (m), 741 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 510.2 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{42}$: C, 91.71; H, 8.29; Found: C, 91.68; H, 8.18.

5,5',10,10',15,15'-Hexabutyltruxene (3): to a stirred suspension of truxene (**1**, 1.22 g, 3.56

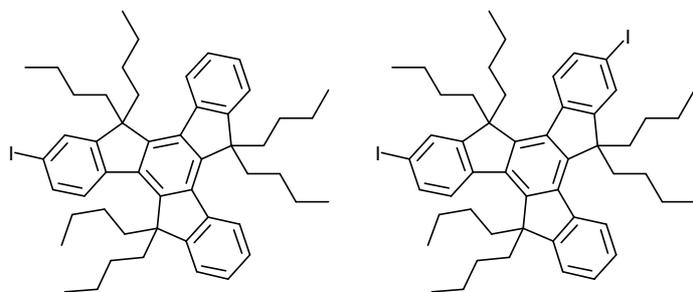


mmol) in freshly distilled THF (25 mL) under argon, *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 8.5 mL, 13.6 mmol) was added dropwise over a 30 min period at 0 °C. The solution was then warmed to room temperature naturally and stirred an additional half an hour. Subsequently, *n*-bromobutane (1.8 mL, 16.8 mmol) was added at 0 °C. After stirring for 4 h at room temperature the second portion of

n-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 8.5 mL, 13.6 mmol) was added within 30 min at 0 °C. After stirring 30 min at RT, the mixture was again cooled down to 0 °C and the second portion of *n*-bromobutane (1.8 mL, 16.8 mmol) was added. After stirring for 18 h at RT, the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. After rotary evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel, eluting with petroleum ether. The yellowish residue was recrystallized from dichloromethane – methyl alcohol mixture to give 1.80 g (74 %) of 5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene **3** as pale yellow crystals; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.39 (d, 3H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.50 – 7.35 (m, 9H), 3.05 – 2.95 (m, 6H), 2.16 – 2.07 (m, 6H), 1.00 – 0.82 (m, 12H), 0.58 – 0.46 (m, 12H), 0.46 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.8, 145.1, 140.5, 138.6, 126.5, 126.1, 124.8, 122.04, 55.7, 36.8, 26.7, 23.0, 14.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 303 (70600), 291 (43500), 277 (58100), 270sh (44700), 244 (28700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2954 (s), 2925 (s), 2857 (s), 1600 (w), 1468 (m), 1375 (m), 1035 (m), 744 (s); EI-MS m/e (nature of the

peak, relative intensity) 678.4 ([M], 100); Anal. Calcd. for C₅₁H₆₆: C, 90.20; H, 9.80; Found: C, 89.98; H, 9.72.

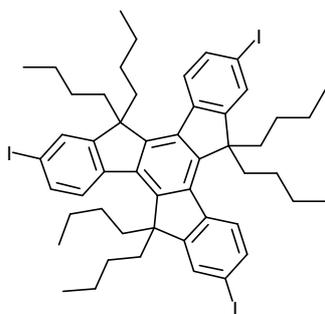
2-Iodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (5) and **2,7-Diiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (6)**: 5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (**3**, 850 mg, 1.25 mmol) was



suspended in a mixture of acetic acid, concentrated sulphuric acid, water and carbon tetrachloride (v/v 100/5/20/8 respectively, 5 ml). Iodine (159 mg, 0.63 mmol) and iodic acid (HIO₃, 95 mg, 0.42 mmol) were added and the

mixture was heated to 80 °C. Carbon tetrachloride (2 ml) was added to prevent the iodine sublimation in the condenser. After stirring 3 days at this temperature, the mixture was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off and washed with water and methanol. The residue was quickly filtered over silica gel eluting with petroleum ether to give 1 g of a mixture of non reacted starting material, mono-iodated and diiodated 5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene which could not be separated.

2,7,12-Triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (7): 5,5',10,10',15,15'-hexabutyl-

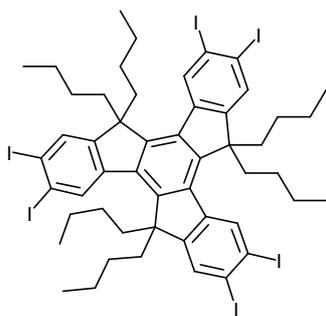


truxene (**3**, 1 g, 1.47 mmol) was suspended in a mixture of acetic acid, concentrated sulphuric acid, water and carbon tetrachloride (v/v 100/5/20/8 respectively, 10 ml). Iodine (1.16 g, 4.57 mmol) and iodic acid (HIO₃, 570 mg, 3.2 mmol) were added and the mixture was heated to 90 °C. Carbon tetrachloride (3 ml) was added to prevent the iodine sublimation in the condenser. After stirring 18 h at this temperature, the mixture was cooled to room

temperature. The precipitate was filtered off and washed with water and methanol. The white powder was recrystallized from dichloromethane – methyl alcohol mixture to afford 1.40 g (90%) of 2,7,12-triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene **7** as colourless crystals; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.07 (d, 3H, ³J = 8.5 Hz), 7.76 (d, 3H, ⁴J = 1.7 Hz), 7.71 (dd, 3H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 2.89 – 2.80 (m, 6H), 2.07 – 1.97 (m, 6H), 0.99 – 0.77 (m, 12H), 0.60 – 0.31 (m, 12H), 0.45 (t, 18H, ³J = 7.4 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 156.1, 145.3, 139.7, 137.8, 135.5, 131.7, 126.5, 92.8, 56.0, 36.6, 26.6, 22.9, 13.9; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 317 (129700), 304 (70700), 287 (66600), 281sh (51200), 257 (43100); IR (KBr, cm⁻¹)

$\nu = 2954$ (s), 2921 (s), 2856 (s), 1581 (m), 1462 (s), 1356 (m), 1266 (m), 1180 (m), 876 (m), 798 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1056.2, 1057.2 ([M], 100, 60), 802.3, 803.3 ([M-2I], 40, 20); Anal. Calcd. for $C_{51}H_{63}I_3$: C, 57.96; H, 6.01; Found: C, 57.87; H, 5.92.

2,3,7,8,12,13-Hexaiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (8); 5,5',10,10',15,15'-

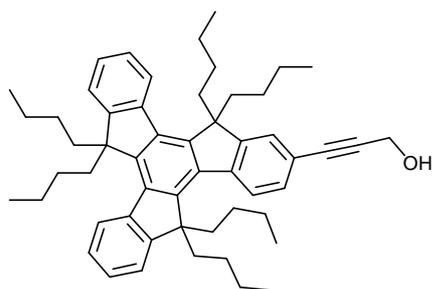


hexabutyltruxene (**3**, 1 g, 1.47 mmol) was suspended in a mixture of acetic acid, concentrated sulphuric acid, water and carbon tetrachloride (v/v 100/5/20/8 respectively, 10 ml). Iodine (2.32 g, 9.14 mmol) and iodic acid (HIO_3 , 1.40 g, 6.4 mmol) were added and the mixture was heated to 115 °C. Carbon tetrachloride (3 ml) was added to prevent the iodine sublimation in the condenser.

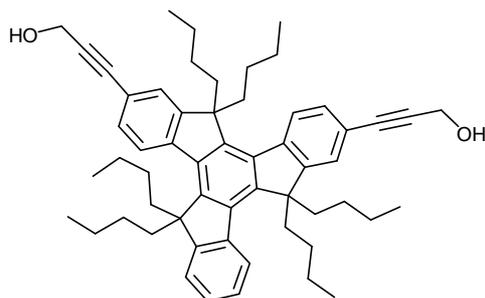
After stirring 18 h at this temperature, the mixture was cooled to room temperature. The precipitate was filtered off and washed with water and methanol. The white powder was recrystallized from dichloromethane – methyl alcohol mixture to afford 1.70 g (81%) of **8** as colourless crystals; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.78 (s, 3H), 7.93 (s, 3H), 2.71 – 2.61 (m, 6H), 2.09 – 1.99 (m, 6H), 0.99 – 0.86 (12H), 0.51 (t, 18H, $^3J = 7.2$ Hz), 0.48 – 0.35 (m, 12H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 155.2, 146.0, 141.5, 136.7, 135.0, 133.2, 105.8, 105.0, 55.8, 36.2, 26.5, 22.7, 13.8; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 325 (88800), 312 (59700), 295 (66200), 287sh (52300), 263 (68800), 253 (79600); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2956$ (s), 2923 (s), 2857 (s), 1580 (w), 1545 (w), 1459 (s), 1332 (s), 1096 (m), 881 (m), 750 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1434.2, 1435.0 ([M], 100, 50), 1053.2, 1054.2 ([M-2I], 45, 20); Anal. Calcd. for $C_{51}H_{60}I_6$: C, 42.70; H, 4.22; Found: C, 42.44; H, 3.92.

Compounds 9 and 10: The mixture of mono-iodated and diiodated 5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene **5** and **6** (1 g) was dissolved in n-propylamine (20 ml) and argon degassed for 30 min. Propargyl alcohol (800 μ l, 13.6 mmol) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (150 mg, 0.13 mmol) were added and the mixture stirred at 65 °C for 18 h. The solvent was rotary evaporated and the residue extracted with dichloromethane and washed with water. After evaporation of the solvent, the residues were separated by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether mixture (v/v 50/50 to 1/0) to afford 433 mg (0.59 mmol) of **9** and 210 mg (0.27 mmol) of **10**.

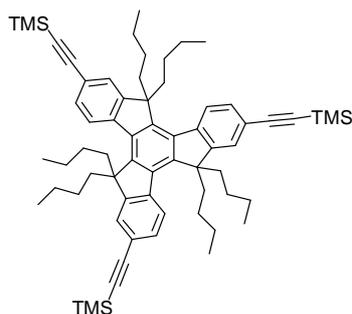
For **9**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.40 – 8.33 (m, 3H), 7.57 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.51 – 7.35 (m, 7H), 4.59 (s, 2H), 3.04 – 2.87 (m, 6H), 2.15 – 2.03 (m, 6H), 1.75 (s, 1H), 0.96 – 0.80 (m, 12H), 0.57 – 0.41 (m, 12H), 0.44 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.9, 153.8, 153.6, 145.8, 145.4, 145.3, 141.1, 140.3, 140.2, 138.8, 138.7, 137.8, 129.9, 126.7, 126.2, 125.7, 124.9, 124.8, 124.7, 122.45, 122.4, 120.1, 87.5, 86.8, 55.8, 55.75, 55.7, 52.0, 36.8, 36.7, 36.6, 26.65, 26.6, 23.0, 14.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 327 (45700), 308 (77500), 300sh (48500), 283 (44700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3315 (b), 2955 (s), 2925 (s), 2858 (s), 2222 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$) 1601 (w), 1456 (s), 1376 (s), 1029 (s), 749 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 732.4 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{O}$: C, 88.47; H, 9.35; Found: C, 88.11; H, 9.00.



For **10**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.37 – 8.30 (m, 3H), 7.56 (s, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 3H), 7.41 – 7.38 (m, 2H), 4.59 (s, 4H), 3.03 – 2.86 (m, 6H), 2.15 – 2.03 (m, 6H), 1.75 (s, 2H), 0.96 – 0.80 (m, 12H), 0.60 – 0.41 (m, 30H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 153.9, 153.8, 153.6, 146.0, 145.95, 145.6, 140.9, 140.8, 140.0, 138.9, 138.1, 137.9, 130.0, 126.8, 126.3, 125.7, 125.65, 124.9, 124.7, 124.6, 122.5, 120.3, 87.6, 86.7, 55.8, 55.75, 55.7, 52.0, 36.8, 36.7, 36.6, 26.65, 26.6, 22.9, 13.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 327 (105100), 313 (86900), 293 (51400); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3346 (b), 2955 (s), 2925 (s), 2858 (s), 2226 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1603 (w), 1479 (s), 1376 (s), 1027 (s), 753 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 787.3 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{57}\text{H}_{70}\text{O}_2$: C, 86.97; H, 8.96; Found: C, 86.70; H, 9.27.

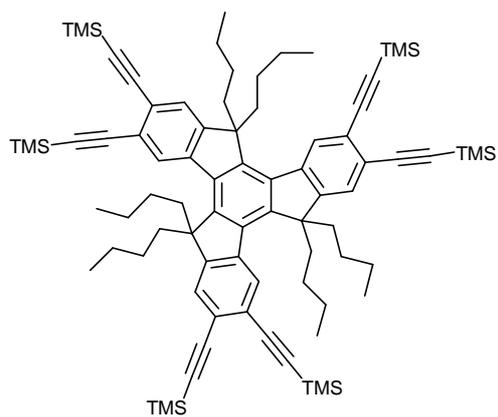


Compound 11: 2,7,12-triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (**3**, 1.00 g, 0.95 mmol) was dissolved in THF (30 ml) and diisopropylamine (10 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, then $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (120 mg, 0.17 mmol), (trimethylsilyl)acetylene (680 μl , 4.80 mmol) and copper iodide (33 mg, 0.17 mmol) were added, and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. The solvent was then evaporated and the residue extracted with



dichloromethane and washed with water. The organic layer was filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether to give 830 mg (90%) of **11** as a pale yellow solid; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.29 (d, 3H, $^3J = 8.1$ Hz), 7.54 – 7.51 (m, 6H), 2.94 – 2.84 (m, 6H), 2.12 – 2.02 (m, 6H), 0.97 – 0.77 (m, 12H), 0.59 – 0.31 (m, 57H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 153.7, 146.3, 140.6, 138.2, 130.6, 125.7, 124.6, 121.0, 106.0, 94.7, 55.9, 36.7, 26.6, 22.9, 13.9, 0.21; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 332 (209000), 318 (123100), 300 (71100), 291sh (47700), 272 (45800); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (s), 2927 (m), 2859 (m), 2153 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1477 (m), 1376 (m), 1249 (m), 838 (s), 758 (s), 639 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 966.4 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Si}_3$: C, 81.92; H, 9.37; Found: C, 81.75; H, 9.27.

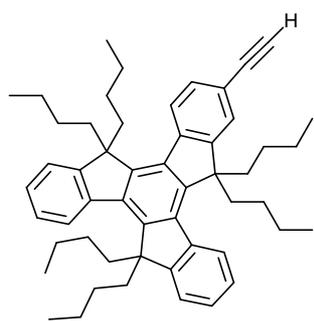
Compound 12: prepared using the same procedure as for **11**; from **8** (800 mg, 0.56 mmol),



(trimethylsilyl)acetylene (800 μl , 5.60 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (142 mg, 0.20 mmol), CuI (40 mg, 0.21 mmol), THF (40 ml) and diisopropylamine (15 ml); column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether – dichloromethane (v/v 1/0 to 95/5) to give 660 mg (94%) of **12** as a pale yellow powder; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.38 (s, 3H), 7.54 (s, 3H), 2.84 – 2.75 (m, 6H), 2.15 – 2.05 (m,

6H), 0.93 – 0.81 (m, 12H), 0.55 – 0.26 (m, 12H), 0.45 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz), 0.34 (s, 27H), 0.33 (s, 27H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 154.1, 146.9, 140.1, 137.5, 128.5, 126.2, 124.2, 104.1, 104.0, 99.1, 97.7, 56.0, 36.5, 26.7, 22.9, 13.9, 0.32, 0.29; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 342 (126500), 334 (88400), 327 (84900), 317 (96900), 308sh (65200), 276 (159100), 266sh (141200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (m), 2928 (m), 2860 (m), 2155 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1475 (m), 1248 (s), 839 (s), 758 (s), 638 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1181.5 ([M-Si(CH_3) $_3$], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{81}\text{H}_{114}$: C, 91.92; H, 8.08; Found: C, 91.77; H, 7.84.

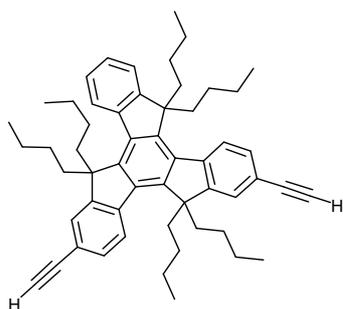
Compound 13: Compound **9** (550 mg, 0.75 mmol) was dissolved in diethyl ether (50 ml).



MnO_2 (660 mg, 7.6 mmol) and potassium hydroxide (210 mg, 3.74 mmol) were added and the mixture was stirred in the dark at room temperature for 24 h. The insoluble part was filtered over cellite and rinsed with dichloromethane. The organic layer was rotary evaporated and the resulting residue purified by column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether –

dichloromethane (v/v 75/25) to give 350 mg (66%) of **13** as a white powder after recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.40 – 8.33 (m, 3H), 7.60 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.55 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 7.49 – 7.35 (m, 6H), 3.19 (s, 1H), 3.04 – 2.87 (m, 6H), 2.16 – 2.04 (m, 6H), 0.95 – 0.81 (m, 12H), 0.59 – 0.42 (m, 12H), 0.45 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.7, 153.6, 153.5, 145.7, 145.3, 145.2, 141.2, 140.15, 140.1, 138.7, 138.5, 137.6, 130.3, 126.5, 126.1, 125.9, 124.8, 124.7, 124.5, 122.3, 122.25, 119.5, 84.6, 77.2, 55.65, 55.6, 55.55, 36.7, 36.6, 36.5, 26.5, 26.45, 22.8, 13.8; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 325 (40900), 308 (77600), 297 (46800), 284 (43300); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3284 (m), 2955 (s), 2925 (s), 2858 (s), 2106 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1601 (w), 1467 (s), 1376 (m), 1036 (m), 832 (m), 748 (s), 648 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 702.4 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{66}$: C, 90.54; H, 9.46; Found: C, 90.42; H, 9.22.

Compound 14: prepared using the same procedure as for **13**; from **10** (235 mg, 0.43 mmol),

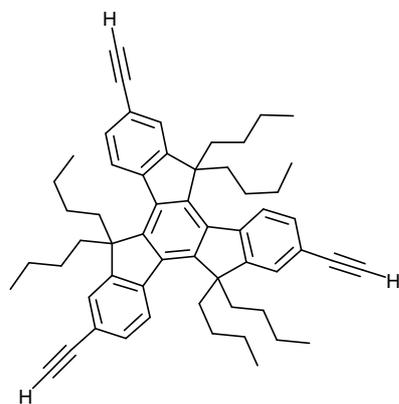


MnO_2 (410 mg, 4.72 mmol), KOH (130 mg, 2.32 mmol) and diethyl ether (20 ml); column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether – dichloromethane (v/v 75/25) to give 215 mg (70%) of **14** as a white powder after recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0.38 – 8.30 (m, 3H),

7.60 – 7.54 (m, 4H), 7.48 – 7.37 (m, 3H), 3.19 (s, 2H), 3.03 – 2.86 (m, 6H), 2.15 – 2.04 (m, 6H), 0.95 – 0.82 (m, 12H), 0.60 – 0.41 (m, 12H), 0.44 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.9, 153.8, 153.6, 146.1, 146.0, 145.7, 141.1, 141.0, 140.0, 138.9, 138.0, 137.9, 130.5, 126.9, 126.3, 126.1, 126.0, 124.9, 124.7, 124.6, 122.5, 199.9, 84.6, 77.5, 55.85, 55.8, 55.75, 36.8, 36.7, 36.6, 26.65, 26.6, 22.9, 13.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 325 (92300), 311 (80300), 292 (48100), 285sh (41200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3291 (m),

2955 (s), 2924 (s), 2858 (s), 2107 (w, C≡C), 1607 (w), 1478 (s), 1376 (s), 1039 (w), 834 (m), 753 (s), 648 (s); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 727.0 ([M], 100); Anal. Calcd. for C₅₅H₆₆: C, 90.85; H, 9.15; Found: C, 90.78; H, 9.08.

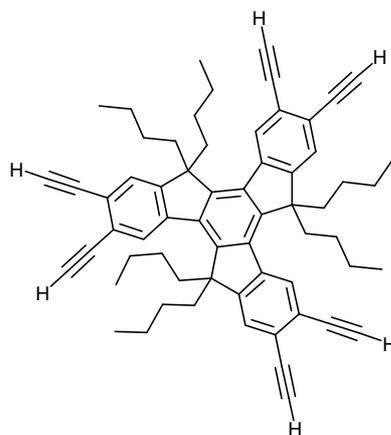
Compound 15: compound **11** (630 mg, 0.65 mmol) was dissolved in dichloromethane (15 ml) and methyl alcohol (15 ml). K₂CO₃ (2.70 g, 19.5 mmol)



was added and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The solvent was rotary evaporated and the residue taken up in dichloromethane, the insoluble part was filtered off and the filtrate washed with water. After evaporation the residue was recrystallized from dichloromethane – methyl alcohol mixture to afford 450 mg (92%) of **15** as white crystals; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.31 (d, 3H, ³J = 8.3

Hz), 7.59 (d, 3H, ⁴J = 1.3 Hz), 7.54 (dd, 3H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 3.19 (s, 3H), 2.95 - 2.86 (m, 6H), 2.13 - 2.04 (m, 6H), 0.96 - 0.79 (m, 12H), 0.58 - 0.34 (m, 12H), 0.44 (t, 18H, ³J = 7.3 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ 153.7, 146.4, 140.8, 138.1, 130.6, 126.1, 124.7, 120.1, 84.5, 77.6, 55.9, 36.7, 26.6, 22.9, 13.9; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 326 (159700), 312 (95100), 295 (64200), 287sh (42500), 265 (40500); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3286 (s), 2955 (s), 2924 (s), 2858 (s), 2107 (m, C≡C), 1608 (w), 1477 (s), 1377 (m), 1203 (m), 889 (m), 809 (s), 648 (s); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 750.3 ([M], 100); Anal. Calcd. for C₅₇H₆₆: C, 91.14; H, 8.86; Found: C, 91.04; H, 8.77.

Compound 16: compound **12** (65 mg, 51.7 μmol), was dissolved in a mixture of THF (10 ml)

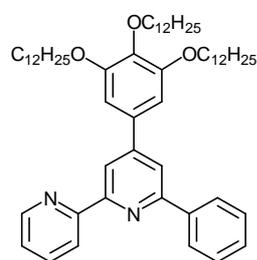


and methyl alcohol (5 ml) and the mixture stirred at room temperature in the dark for 18 h after addition of potassium fluoride (30 mg, 0.52 mol). The solvent was then evaporated, the residue was extracted with dichloromethane and washed with water and brine and rotary evaporated. Purification by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 20/80) afforded a yellow solid which was crystallised from dichloromethane

– methyl alcohol mixture to give 40 mg (93%) of **16** a pale yellow crystals. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.47 (s, 3H), 7.60 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 2.89 - 2.79 (m, 6H), 2.16 -

2.06 (m, 6H), 0.98 – 0.82 (m, 12H), 0.58 – 0.36 (m, 12H), 0.46 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 154.3, 147.0, 140.3, 137.5, 128.7, 126.6, 123.55, 123.5, 82.7, 82.6, 81.8, 80.5, 56.2, 36.6, 26.7, 22.9, 13.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 334 (95800), 326 (64600), 320 (62200), 309 (79500), 300sh (52400), 264 (117200), 258sh (111500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3298 (s), 2957 (s), 2926 (s), 2859 (s), 2107 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1605 (w), 1475 (s), 1353 (m), 1220 (m), 894 (s), 749 (m), 648 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 822.4 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{63}\text{H}_{66}$: C, 91.92; H, 8.08; Found: C, 91.77; H, 7.84.

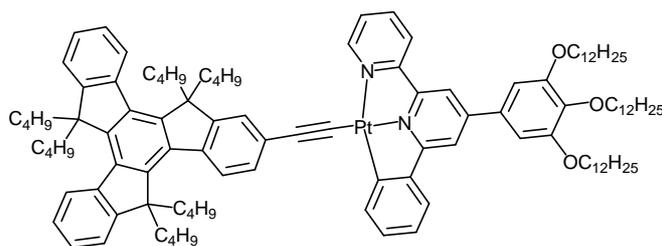
4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (18): 4-tribultin-6-phenyl-2,2'-



bipyridine (17, 800 mg, 1.53 mmol), 3,4,5-dodecyloxy-1-bromobenzene (700 mg, 0.99 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ (70 mg, 0.1 mmol) and LiCl (420 mg, 10 mmol) were dissolved in freshly distilled toluene (20 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min and the mixture was then stirred at 120 °C for 3 days. The solvent was rotary evaporated and the residue extracted with dichloromethane and washed with water and saturated

brine. Purification by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v : 10/90 to 30/70) and subsequent reprecipitation from dichloromethane – methyl alcohol afforded 450 mg (53%) of **18** as a white powder; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.74 – 8.68 (m, 2H), 8.57 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 8.22 – 8.20 (m, 2H), 7.91 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.87 (td, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.57 – 7.44 (m, 3H), 7.34 (ddd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.8 Hz, 1.1 Hz), 6.97 (s, 2H), 4.12 – 4.02 (m, 6H), 1.91 – 1.75 (m, 6H), 1.52 – 1.27 (m, 54H), 0.91 – 0.86 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 157.2, 156.6, 156.3, 153.8, 150.8, 149.1, 139.7, 139.5, 137.0, 134.3, 129.2, 128.9, 127.2, 123.9, 121.7, 118.7, 117.6, 106.3, 73.7, 69.6, 32.1, 32.0, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 306sh (18600), 285 (29500), 267 (26200); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2955 (m), 2916 (s), 2849 (s), 1584 (m), 1504 (m), 1468 (m), 1240 (m), 1115 (s), 774 (m); ES-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 861.4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for : $\text{C}_{58}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 80.88; H, 10.30; N, 3.25; Found: C, 80.67; H, 10.12; N, 3.13.

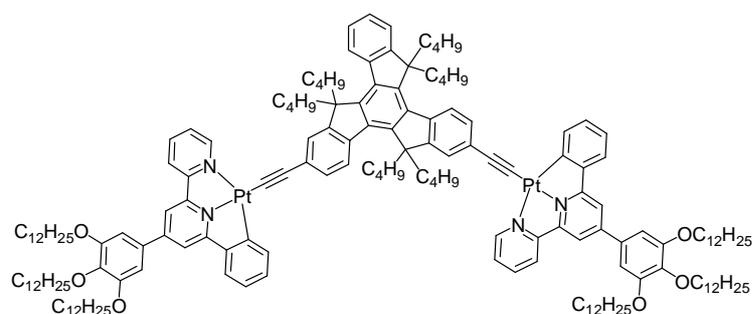
Complex 20: prepared using the general procedure 1; from **19** (60 mg, 55 μmol), **13** (47 mg,



67 μmol), CuI (1 mg, 5 μmol), dichloromethane (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether

(v/v 50/50 to 75/25) to give 79 mg (82%) of **20** as a red powder after reprecipitation from dichloromethane – methyl mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.41 (dd, 1H, $^3J = 5.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.39 (t, 2H, $^3J = 8.2$ Hz), 8.29 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz), 8.15 – 8.09 (m, 2H), 8.02 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.69 – 7.61 (m, 5H), 7.48 – 7.45 (m, 3H), 7.41 – 7.34 (m, 4H), 7.28 – 7.24 (m, 1H), 7.11 (td, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.83 (s, 2H), 4.10 – 4.04 (m, 6H), 3.04 – 2.93 (m, 6H), 2.18 – 2.06 (m, 6H), 1.90 – 1.78 (m, 6H), 1.54 – 1.49 (m, 6H), 1.41 – 1.27 (m, 48H), 0.98 – 0.86 (m, 18H), 0.72 – 0.43 (m, 30H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 165.8, 158.3, 154.6, 154.0, 153.9, 153.8, 153.5, 152.4, 152.3, 146.9, 145.4, 144.7, 144.6, 142.3, 140.7, 140.4, 139.0, 138.8, 138.5, 138.4, 137.8, 133.3, 131.8, 130.0, 127.8, 126.7, 126.4, 126.0, 125.8, 124.9, 124.8, 124.5, 124.4, 123.9, 122.6, 122.55, 122.4, 122.3, 116.6, 116.0, 108.0, 106.2, 105.7, 97.0, 77.9, 73.9, 69.8, 55.7, 55.65, 55.6, 36.8, 32.1, 32.05, 30.5, 29.95, 29.90, 29.85, 29.8, 29.75, 29.6, 29.55, 29.5, 26.75, 26.7, 26.65, 26.3, 23.1, 23.05, 23.0, 22.8, 14.3, 14.05, 14.0, 13.95, UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 444 (9900), 356sh (30600), 340 (57000), 330 (51700), 308 (60400), 295 (60400), 283 (55300); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2955 (s), 2922 (s), 2853 (s), 2090 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1603 (m), 1466 (s), 1376 (m), 1312 (m), 1114 (s), 748 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1757.1, 1756.1, 1758.1 ([M], 100, 80, 70); Anal. Calcd. for $\text{C}_{111}\text{H}_{152}\text{N}_2\text{O}_3\text{Pt}$: C, 75.86; H, 8.72; N, 1.59; Found: C, 75.62; H, 8.59; N, 1.36.

Complex 21: prepared using the general procedure 1; from **19** (115 mg, 105 μmol), **14** (36

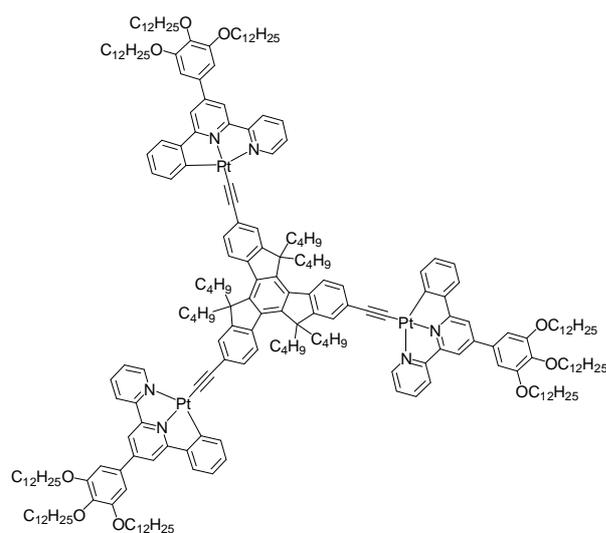


mg, 49.5 μmol), CuI (2 mg, 10 μmol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 70/30 to 1/0)

to give 100 mg (71%) of **21** as a dark red sticky powder after reprecipitation from

dichloromethane – methyl mixture; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 9.37 (m, 2H), 8.44 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.38 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 8.34 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 8.17 – 8.13 (m, 2H), 8.07 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.97 (ddd with ^{195}Pt satellites, 2H, $J = 7.5$ Hz, $J = 3.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz), 7.76 (s, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.68 – 7.51 (m, 9H), 7.43 – 7.36 (m, 2H), 7.24 (td, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 7.13 (td, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.91 (s, 4H), 4.10 (t, 8H, $^3J = 6.4$ Hz), 4.04 (t, 4H, $^3J = 6.3$ Hz), 3.12 – 2.99 (m, 6H), 2.27 – 2.10 (m, 6H), 1.88 (q, 8H, $^3J = 6.9$ Hz), 1.78 (q, 4H, $^3J = 7.1$ Hz), 1.58 – 1.25 (m, 108H), 1.06 – 0.87 (m, 30H), 0.75 – 0.43 (m, 30H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ 165.6, 158.5, 155.1, 154.3, 154.2, 154.1, 154.0, 152.4, 147.5, 145.2, 145.15, 144.6, 143.0, 141.0, 140.4, 139.2, 138.95, 138.9, 138.8, 138.7, 138.1, 133.3, 131.6, 130.2, 128.2, 127.3, 126.6, 126.3, 125.6, 125.2, 124.85, 124.8, 124.75, 124.0, 123.1, 122.7, 116.8, 116.5, 107.8, 107.4, 106.1, 73.9, 69.9, 55.95, 55.9, 55.85, 37.1, 37.05, 32.35, 32.3, 30.8, 30.2, 30.15, 30.1, 30.05, 30.0, 29.9, 29.85, 29.8, 29.75, 27.15, 27.1, 27.0, 26.6, 26.55, 23.4, 23.35, 23.3, 23.1, 14.3, 14.2, 14.15, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 472 (22700), 444 (23200), 366sh (54200), 342 (137000), 329sh (111700), 295 (92900), 284 (96500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2954 (s), 2921 (s), 2852 (s), 2092 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1603 (m), 1465 (s), 1397 (m), 1312 (m), 1247 (m), 1115 (s), 819 (m), 751 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 2835.4, 2834.4, 2836.4 ([M], 100, 90, 90), 1780.1, 1779.1, 1778.1 ([M-(GalC^N^NPt)], 35, 30, 20); Anal. Calcd. for $\text{C}_{171}\text{H}_{238}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}_2$: C, 72.42; H, 8.46; N, 1.98; Found: C, 72.69; H, 8.72; N, 2.14.

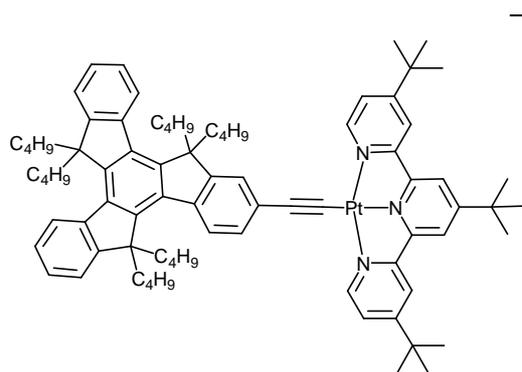
Complex 22: prepared using the general procedure 1; from **19** (115 mg, 105 μmol), **15** (25



mg, 33 μmol), CuI (2 mg, 10 μmol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 70/30 to 1/0) to give 78 mg (60%) of **22** as a dark red sticky powder after reprecipitation from dichloromethane – methyl mixture; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 9.40 (d, 3H, $^3J = 5.2$ Hz), 8.45 (d, 3H, $^3J = 8.2$ Hz), 8.10 (td, 3H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.99 (d, 3H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.90 (d with ^{195}Pt satellites, 3H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.69 (s, 3H), 7.69 – 7.55 (m, 12H), 7.43 (d, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.22 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz), 7.11 (t, 3H, $^3J = 7.7$

Hz), 6.88 (s, 6H), 4.10 (t, 12H, $^3J = 6.4$ Hz), 4.04 (t, 6H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.22 – 3.10 (m, 6H), 2.35 – 2.25 (m, 6H), 1.88 (q, 12H, $^3J = 6.9$ Hz), 1.79 (q, 6H, $^3J = 7.1$ Hz), 1.60 – 1.25 (m, 168H), 1.12 – 1.0 (m, 12H), 0.91 – 0.87 (m, 27H), 0.83 – 0.64 (m, 6H), 0.59 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ 165.3, 158.4, 155.2, 154.2, 154.1, 152.7, 152.0, 147.5, 144.8, 143.4, 140.4, 139.0, 138.9, 138.7, 138.3, 133.3, 131.5, 130.4, 128.1, 127.5, 125.6, 124.9, 124.6, 123.7, 123.1, 116.5, 116.4, 108.4, 107.4, 106.1, 74.0, 69.9, 56.0, 37.3, 32.4, 32.3, 30.8, 30.2, 30.15, 30.1, 30.05, 29.95, 29.9, 29.8, 29.75, 27.3, 26.6, 26.55, 23.5, 23.1, 14.3; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 477 (34600), 444 (35400), 368sh (81800), 345 (214900), 336sh (164100), 311 (118500), 286 (126300); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2950 (s), 2922 (s), 2852 (s), 2092 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1602 (m), 1466 (s), 1398 (m), 1312 (m), 1115 (s), 748; EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 3914.4, 3913.4, 3915.4 ([M], 100, 90, 70); Anal. Calcd. for $\text{C}_{231}\text{H}_{324}\text{N}_6\text{O}_9\text{Pt}_3$: C, 70.88; H, 8.34; N, 2.15; Found: C, 71.04; H, 8.57; N, 2.38.

Complex 24: prepared using the general procedure 1 followed by procedure 2; from **23** (25

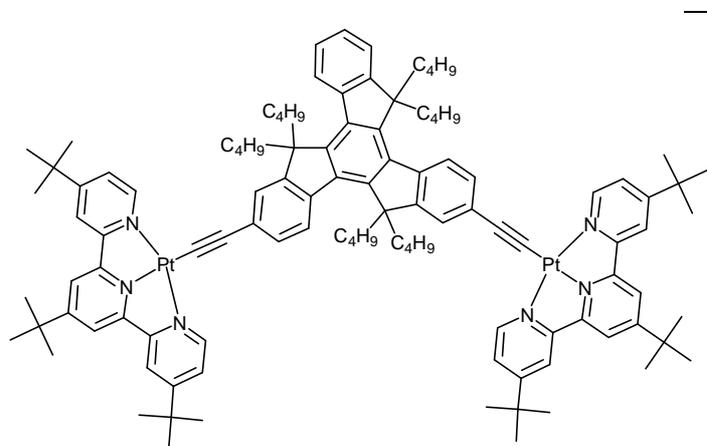


mg, 35 μmol), **13** (27 mg, 38 μmol), CuI (0.7 mg, 3.6 μmol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v 99/1) to give 41 mg (85%) of **24** as a red powder after reprecipitation from dichloromethane – methyl mixture; ^1H

NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.28 (d, 2H, $^3J = 6.0$ Hz), 8.49 (s, 2H), 8.43 (d, 2H, $^4J = 1.6$ Hz), 8.38 (d, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 8.35 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.67 (dd, 2H, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.60 (d, 1H, $^4J = 1.2$ Hz), 7.57 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 1.4$ Hz), 7.49 – 7.46 (m, 2H), 7.42 – 7.36 (m, 4H), 3.04 – 2.93 (m, 6H), 2.16 – 2.07 (m, 6H), 1.60 (s, 9H), 1.52 (s, 18H), 0.97 – 0.85 (m, 12H), 0.68 – 0.45 (m, 30H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 168.9, 167.7, 159.0, 154.3, 154.1, 153.9, 153.8, 153.7, 145.3, 145.2, 145.0, 140.4, 140.35, 139.4, 138.7, 138.6, 138.2, 130.2, 126.6, 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 124.9, 124.8, 124.6, 124.2, 123.3, 122.5, 122.4, 121.8, 105.7, 97.5, 55.75, 55.7, 37.6, 36.9, 36.8, 36.6, 30.5, 30.3, 26.7, 26.65, 23.1, 23.05, 23.0, 14.05, 14.0, 13.95; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 512 (6100), 411 (5700), 334 (59200), 315 (61900), 309 (78800), 286 (59800); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2956 (s), 2926 (s), 2859 (s), 2106 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1617 (s), 1557 (m), 1467 (s), 1372 (m), 1257 (m), 1054 (s), 1031 (s), 914 (m), 749 (s); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1300.0,

1299.1, 1298.1 ($[M+H]^+$, 60, 100, 90); Anal. Calcd. for $C_{80}H_{100}N_3BF_4Pt$: C, 69.35; H, 7.27; N, 3.03; Found: C, 69.78; H, 7.53; N, 3.37.

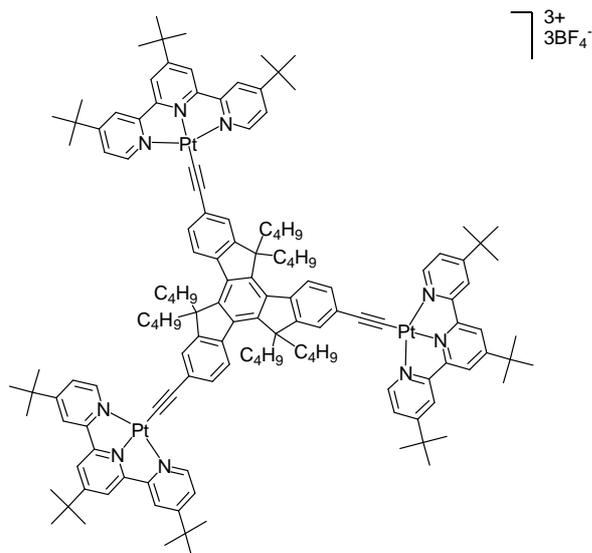
Complex 25: prepared using the general procedure 1 followed by procedure 2; from **23** (70



$2+$
 $2BF_4^-$ mg, 97 μ mol), **14** (35 mg, 48 μ mol), CuI (2 mg, 10 μ mol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v 98/2) to give 76 mg (76%) of **25** as a red

powder after reprecipitation from dichloromethane – methyl mixture; 1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ 9.30 (d with ^{195}Pt satellites, 4H, $^3J = 6.0$ Hz), 8.43 – 8.37 (m, 3H), 8.32 (s, 4H), 8.27 (d, 4H, $^4J = 1.7$ Hz), 7.73 (dd, 4H, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 7.64 (s, 2H), 7.58 (dd, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.53 – 7.40 (m, 3H), 3.11 – 2.93 (m, 6H), 2.25 – 2.09 (m, 6H), 1.60 (s, 18H), 1.51 (s, 36H), 1.06 – 0.85 (m, 12H), 0.73 – 0.47 (m, 30H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ 168.5, 167.7, 159.1, 154.7, 154.5, 154.2, 154.1, 154.0, 145.6, 145.45, 145.4, 140.6, 139.5, 139.4, 139.0, 138.6, 138.5, 130.4, 126.9, 126.5, 126.1, 125.9, 125.85, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 123.0, 122.8, 121.4, 105.5, 98.1, 56.0, 55.95, 37.6, 37.0, 36.7, 30.5, 30.3, 27.1, 26.95, 23.35, 23.3, 23.25, 14.1, 14.05, 14.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 503 (13700), 409 (12200), 336 (142000), 321 (112700), 287 (84900); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2956 (s), 2921 (s), 2860 (s), 2101 (w, $C\equiv C$), 1616 (s), 1552 (m), 1467 (s), 1421 (m), 1370 (m), 1257 (m), 1053 (s), 1029 (s), 915 (m), 755 (m); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2005.0, 2004.1, 2003.1 ($[M-BF_4]^+$, 90, 100, 70), 959.4, 959.0, 958.4 ($[M-2BF_4]^{2+}$, 50, 60, 30); Anal. Calcd. for $C_{109}H_{134}N_6B_2F_8Pt_2$: C, 62.58; H, 6.46; N, 4.02; Found: C, 63.00; H, 6.81; N, 4.41.

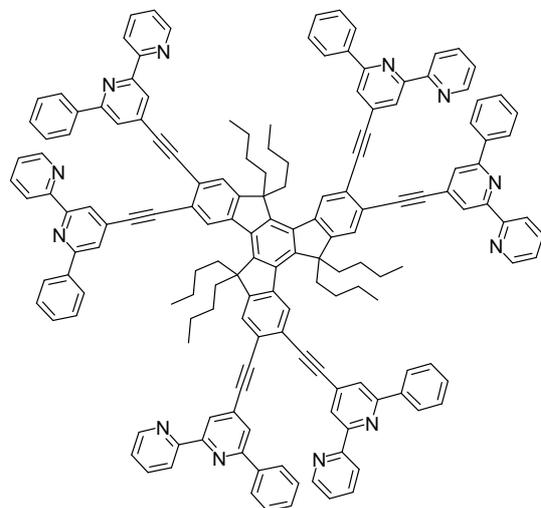
Complex 26: prepared using the general procedure 1 followed by procedure 2; from **23** (70



mg, 97 μmol), **15** (24 mg, 32 μmol), CuI (2 mg, 10 μmol), dichloromethane (8 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (*v/v* 98/2) to give 60 mg (67%) of **26** as a red powder after reprecipitation from dichloromethane – methyl mixture; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 9.30 (d, 6H, $^3J = 6.0$ Hz), 8.40 (d, 3H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.31 (s, 6H), 8.26 (d, 6H, $^4J = 1.6$ Hz), 7.74 (dd, 6H, $^3J = 5.9$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.65 (d, 3H, $^4J = 1.6$

Hz), 7.59 (dd, 3H, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 3.10 – 2.99 (m, 6H), 2.25 – 2.15 (m, 6H), 1.60 (s, 27H), 1.52 (54H), 1.07 – 0.90 (m, 12H), 0.72 – 0.50 (m, 12H), 0.54 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ 168.5, 167.7, 159.1, 154.7, 154.5, 154.1, 145.6, 139.4, 138.6, 130.5, 126.1, 125.9, 125.1, 124.9, 123.0, 121.4, 105.5, 98.2, 56.0, 37.6, 37.1, 37.0, 30.5, 30.3, 27.1, 23.3, 14.1, UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 496 (20800), 409 (18700), 338 (231600), 323 (149200), 315sh (119300), 286 (114800); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (s), 2927 (s), 2866 (s), 2106 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1616 (s), 1556 (m), 1475 (s), 1422 (m), 1370 (m), 1257 (m), 1052 (s), 10024 (s), 846 (m)740 (m); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1312.5, 1312.0, 1311.5 ($[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$, 70, 100, 100), 846.0 ($[\text{M}-3\text{BF}_4]^{3+}$, 15); Anal. Calcd. for $\text{C}_{138}\text{H}_{168}\text{N}_9\text{B}_3\text{F}_{12}\text{Pt}_3$: C, 59.23; H, 6.05; N, 4.50; Found: C, 59.75; H, 6.05; N, 4.87.

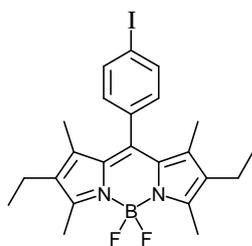
Compound 27: prepared according general procedure 3; from **16** (43 mg, 52.2 μmol), 4-iodo-



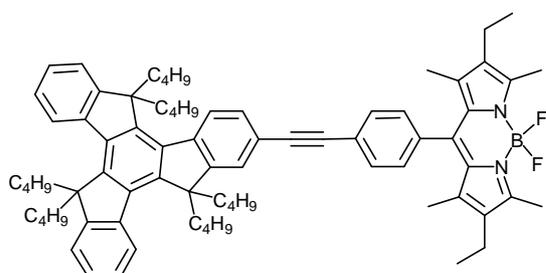
6-phenyl-2,2'-bipyridine (150 mg, 419 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (22 mg, 19 μmol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (*v/v* 99.7/0.3) and recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol afforded 82 mg (72%) of **27** as white crystals; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.74 – 8.53 (m, 22H), 8.08 – 8.02 (m, 19H), 7.89 – 7.81 (m, 9H), 7.37 – 7.26

(m, 22H), 3.12 – 3.04 (m, 6H), 2.39 – 2.32 (m, 6H), 1.14 – 1.00 (m, 12H), 0.79 – 0.53 (m, 12H), 0.59 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 157.0, 156.2, 155.9, 155.7, 155.0, 149.3, 147.6, 140.8, 138.7, 137.7, 137.1, 137.0, 133.3, 133.1, 129.4, 128.85, 128.8, 128.1, 127.05, 127.0, 126.2, 124.3, 124.15, 124.1, 123.9, 122.3, 122.0, 121.5, 121.45, 121.4, 92.9, 92.8, 91.5, 56.5, 36.9, 26.9, 23.0, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 372 (102400), 333 (159500), 315 (235500), 295 (215500), 286 (212600); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2950 (m), 2925 (m), 2853 (m), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1580 (s), 1568 (s), 1472 (m), 1393 (m), 1238 (m), 1091 (m), 876 (m), 793 (m), 772 (m), 732 (m), 690 (m), 616 (m); EI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2204.1 ([M], 100), 1950.1 ([M-(\equiv -(phbpy))] $^+$, 35), 1696.1 ([M-2(\equiv -(phbpy))] $^+$, 15); Anal. Calcd. for $\text{C}_{159}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$: C, 86.62; H, 5.76; N, 7.62; Found: C, 88.40; H, 5.58; N, 7.40.

Compound 28: 4-iodobenzoyl chloride (1.1 g, 4.13 mmol) was dissolved in freshly distilled dichloroethane (50 ml) under argon atmosphere. 3-ethyl-2,4-dimethylpyrrole (1.1 ml, 8.12 mmol) was added and the mixture stirred at 60 °C for 2 days. The mixture was cooled to room temperature and triethylamine (3.5 ml) was added, followed by $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (9 ml). The colour turned from orange to dark pink. After stirring 1 h at room temperature, the mixture was treated with water and brine. The organic layer was concentrated to ~10 ml and silica gel was added before complete evaporation. The residue fixed over silica gel was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 10/90 to 30/70). Recrystallization by slow evaporation of a dichloromethane – cyclohexane solution afforded 1.10 g (53%) of **28** as red crystals.

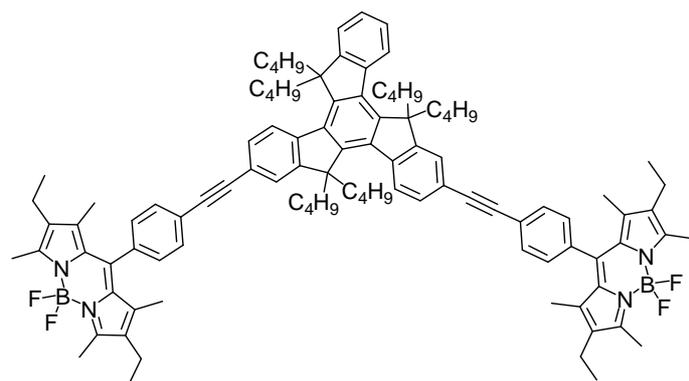


Compound 29: prepared according general procedure 3; from **13** (60 mg, 85 μmol), **28** (48 mg, 95 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 mg, 8.6 μmol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 30/70) to give 68 mg (74%) of **29** a orange powder after recrystallization by slow evaporation of dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ



8.43 – 8.34 (m, 3H), 7.66 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.61 (dd, 1H, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.53 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.2$ Hz, $v\delta_{AB} = 123.0$ Hz), 7.49 – 7.35 (m, 6H), 3.07 – 2.88 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 2.32 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.18 – 2.05 (m, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.96 – 0.80 (m, 12H), 0.60 – 0.40 (m, 30H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 154.2, 154.0, 153.8, 153.7, 145.8, 145.4, 145.35, 141.2, 140.3, 140.2, 139.5, 138.9, 138.7, 138.4, 137.8, 135.9, 133.1, 132.4, 130.7, 130.0, 128.7, 126.7, 126.2, 125.5, 124.9, 124.8, 124.75, 124.2, 122.5, 122.4, 120.4, 91.8, 89.2, 55.8, 55.7, 36.9, 36.7, 26.7, 26.65, 26.6, 23.0, 17.2, 14.8, 14.0, 13.95, 12.7, 12.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 527 (77900), 503sh (27700), 373sh (20100), 349sh (48200), 333 (59900), 309 (66000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (m), 2926 (m), 2858 (m), 2103 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1541 (s), 1474 (s), 1319 (m), 1191 (s), 1076 (m), 978 (s), 745 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1080.5 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{79}\text{H}_{91}\text{N}_2\text{BF}_2$: C, 84.41; H, 8.48; N, 2.59; Found: C, 84.29; H, 8.32; N, 2.28.

Compound 30: prepared according general procedure 3; from **14** (30 mg, 41 μmol), **28** (46

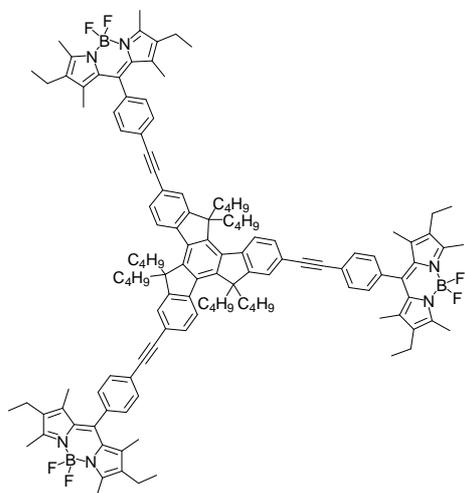


mg, 91 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 mg, 8.6 μmol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 30/70) to give 48 mg (79%) of **30** as an orange powder after

recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.42 – 8.37 (m, 3H), 7.67 (s, 2H), 7.63 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.53 (ABsys, 8H, $J_{AB} = 8.3$ Hz, $v\delta_{AB} = 122.9$ Hz), 7.52 – 7.37 (m, 3H), 3.09 – 2.90 (m, 6H), 2.55 (s, 12H), 2.33 (q, 8H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.21 – 2.07 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.00 (t, 12H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.97 – 0.84 (m, 12H), 0.67 – 0.37 (m, 30H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 154.2, 154.0, 153.9, 153.6, 146.2, 146.1, 145.7, 141.0, 140.9, 140.0, 139.5, 139.0, 138.4, 138.1, 137.9, 153.9, 133.1, 132.4, 130.7, 130.0, 128.7, 126.9, 126.3, 125.6, 125.5, 124.9, 124.85, 124.8, 124.2, 122.5, 120.7, 91.6, 89.4, 55.9, 55.85, 36.8, 36.7, 26.7, 26.65, 26.6, 23.0, 17.2, 14.8, 14.0, 13.9, 12.7, 12.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 527 (149300), 503sh (54400), 373sh (44700), 351sh (97800), 337 (117700), 310sh (64300); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2959 (m), 2926 (m), 2859 (m), 2205 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1540 (s), 1475 (s), 1319 (s), 1189 (s), 1070 (s), 978 (s), 762 (s); EI-MS

m/e (nature of the peak, relative intensity) 1484.0 ([M], 100); Anal. Calcd. for C₁₀₁H₁₁₆N₄B₂F₄: C, 81.76; H, 7.88; N, 3.78; Found: C, 81.52; H, 7.62; N, 3.41.

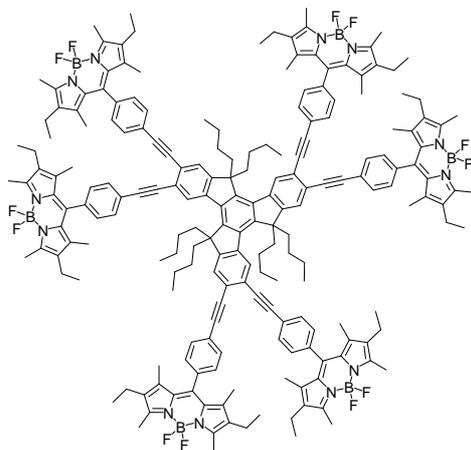
Compound 31: prepared according general procedure 3; from **15** (22 mg, 30 μmol), **28** (50



mg, 99 μmol), [Pd(PPh₃)₄] (11 mg, 9.5 μmol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 30/70) to give 44 mg (78%) of **31** as an orange powder after recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol mixture; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.40 (d, 3H, ³*J* = 8.5 Hz), 7.68 (s, 3H), 7.64 (d, 3H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.54 (AB_{sys}, 12H, *J*_{AB} = 8.1 Hz, *vδ*_{AB} = 122.0 Hz), 3.05 – 2.92 (m, 6H), 2.55 (s, 18H), 2.33 (q, 12H,

³*J* = 7.4 Hz), 2.22 – 2.10 (m, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.00 (t, 18H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.99 – 0.84 (m, 12H), 0.70 – 0.40 (m, 12H), 0.48 (t, 18H, ³*J* = 7.2 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ 154.2, 153.9, 146.4, 140.7, 139.4, 138.4, 138.2, 136.0, 133.1, 132.4, 130.8, 130.2, 128.8, 125.65, 125.6, 124.9, 124.1, 120.9, 91.5, 89.5, 56.0, 36.8, 27.1, 26.7, 23.0, 17.3, 14.8, 14.0, 12.7, 12.1; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 526 (189000), 503sh (72800), 372sh (69000), 349sh (138100), 339 (152900), 313sh (84400); IR (KBr, cm⁻¹) *v* = 2958 (m), 2927 (m), 2870 (m), 2196 (w, C≡C), 1538 (s), 1475 (s), 1230 (s), 1188 (s), 1074 (s), 978 (s), 838 (m), 762 (m); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 1887.1 ([M], 100); Anal. Calcd. for C₁₂₆H₁₄₁B₃F₆N₆: C, 80.24; H, 7.54; N, 4.46; Found: C, 79.98; H, 7.22; N, 4.32.

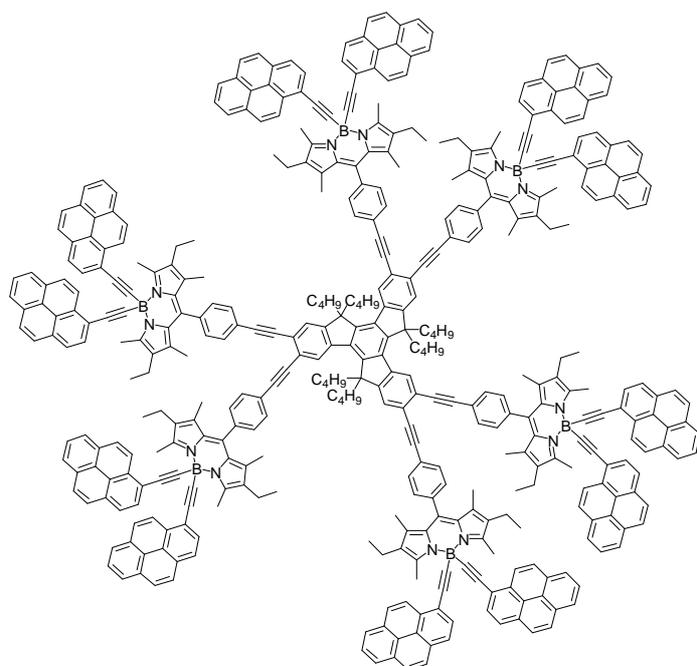
Compound 32: prepared according general procedure 3; from **16** (20 mg, 24.2 μmol), **28**



(100 mg, 198 μmol), [Pd(PPh₃)₄] (10 mg, 8.6 μmol), benzene (9 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane and recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol mixture to give 63 mg (84%) of **32** as red crystals; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.62 (s, 3H), 7.76 (s, 3H), 7.59 (AB_{sys}, 12H, *J*_{AB} = 8.0 Hz, *vδ*_{AB} = 188.5 Hz), 7.55 (AB_{sys}, 12H, *J*_{AB}

= 8.5 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 178.4 Hz), 3.07 – 2.97 (m, 6H), 2.53 (s, 36H), 2.32 – 2.24 (m, 30H), 1.38 (s, 18H), 1.36 (s, 18H), 1.07 – 0.94 (m, 12H), 0.96 (t, 36H, 3J = 7.5 Hz), 0.75 – 0.51 (m, 12H), 0.55 (t, 18H, 3J = 7.3 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 154.4, 147.1, 140.4, 139.1, 139.0, 138.1, 137.8, 136.5, 136.4, 133.2, 132.5, 132.4, 130.7, 128.9, 124.4, 124.1, 123.9, 94.0, 92.6, 90.4, 90.3, 56.3, 36.8, 27.1, 26.0, 23.0, 17.2, 14.7, 14.1, 12.7, 12.1, 12.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 526 (407000), 503sh (174600), 367 (168800), 351 (182200), 305 (231000); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2961 (m), 2929 (m), 2870 (m), 1539 (s), 1476 (s), 1320 (s), 1188 (s), 1075 (s), 978 (s), 762 (s), 708 (s); EI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 3093.0 ([M], 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{201}\text{H}_{216}\text{N}_{12}\text{B}_6\text{F}_{12}$: C, 78.06; H, 7.04; N, 5.43; Found: C, 77.95; H, 6.78; N, 5.28.

Compound 33: 1-ethynylpyrene (68 mg, 0.30 mmol) was dissolved in dry THF (7 ml) under



argon atmosphere. EtMgBr (1M, 240 μl , 0.24 mmol) was added and the mixture heated up to 60 $^{\circ}\text{C}$ for 2h. The Grignard reagent was then added via cannula to a solution of **32** (31 mg, 0.010 mmol) in THF (8 ml) and the mixture stirred at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 18h. After rotary evaporation of the solvent, the residue was extracted with dichloromethane and washed with water and saturated brine. The organic layer was filtered over hydroscopic cotton wool and

evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixture of dichloromethane – petroleum ether (v/v 30/70 to 50/50), to give 40 mg (72%) of **33** as red crystals after recrystallization from a dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.79 (dd, 12H, 3J = 9.2 Hz, 4J = 0.9 Hz), 8.68 (s, 3H), 8.14 – 7.81 (m, 111H), 7.53 (ABsys, 12H, J_{AB} = 8.0 Hz, $\nu\delta_{AB}$ = 9.5 Hz), 3.14 – 3.04 (m, 42H), 2.45 – 2.25 (m, 30H), 1.52 (s, 18H), 1.49 (s, 18H), 1.09 – 1.01 (m, 48H), 0.80 – 0.53 (m, 12H), 0.59 (t, 18H, 3J = 7.2 Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 154.4, 147.1, 140.4, 139.4, 139.35, 137.8, 137.8, 137.1, 136.3, 133.5, 132.5, 132.4, 132.3, 131.5, 131.3, 130.5, 129.7, 129.3, 129.25,

128.0, 127.8, 127.6, 127.5, 126.4, 126.1, 125.2, 124.7, 124.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.8, 120.6, 94.8, 94.2, 92.8, 90.4, 90.2, 66.0, 56.3, 36.8, 26.9, 23.0, 17.6, 15.4, 15.0, 14.7, 14.1, 12.4, 12.3; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 523 (438000), 500sh (151000), 371 (799000), 350 (675000), 335 (388000), 286 (805000), 275 (463000); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2960 (m), 2927 (m), 2869 (m), 2160 (w, C \equiv C), 1543 (s), 1475 (s), 1319 (s), 1178 (s), 977 (s), 843 (s), 757 (s), 703 (m); MALDI-TOF m/e (nature of the peak) 5567.59 [M], 4752.17 [M-(\equiv - BodPy₂)], 3936.05 [M-2(\equiv - BodPy₂)]; Anal. Calcd. for C₄₁₇H₃₂₄B₆N₁₂: C, 89.95; H, 5.87; N, 3.02; Found: C, 89.50; H, 5.64; N, 2.69.

CHAPTER V

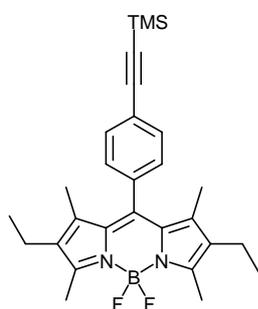
General procedure 1 for the Sonogashira cross coupling reaction: the ethynyl-Bodipy derivative and iodotruxene derivative were dissolved in a mixture of benzene and triethylamine. Argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ was added and the mixture was stirred at 65 °C for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the residue extracted with dichloromethane and washed with water and saturated brine. The organic layer was filtered over hygroscopic cotton wool and rotary evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel and recrystallization by slow evaporation of dichloromethane – methyl alcohol mixtures.

General procedure 2 for the counter ion metathesis: the residue was dissolved in the minimum of DMF and added dropwise to a vigorously stirred aqueous solution of KPF_6 (1g in 10 ml). The resulting precipitate was either filtered off and washed with water, or extracted with dichloromethane, washed with water and rotary evaporated.

General procedure 3 for the copper promoted cross coupling reaction: the chloroplatinum complex and the ethynyl derivative were dissolved in dichloromethane. Triethylamine was added and argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what CuI was added and the reaction mixture was stirred in the dark at room temperature for 1 to 3 days. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water and filtered through hygroscopic cotton wool. The solvent was removed by rotary evaporation and the residue was purified by column chromatography.

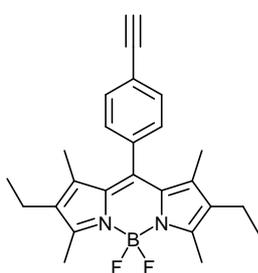
General procedure 4 for the complexation of ruthenium(II): the 2,2'-bipyridine ligand was dissolved in a mixture of ethyl alcohol and dichloromethane (v/v : 6/1). $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2]$ was added and the mixture was refluxed (90 °C) for 3 days. The solvent was then rotary evaporated. The counter ion was exchanged using the general procedure 1 and the residue purified by column chromatography on aluminum oxide eluting with a mixture of dichloromethane and methyl alcohol, and subsequent recrystallization in appropriate solvent mixture.

Section A

4-((trimethylsily)ethynyl)phenyl-KryptoBodipy: 4-iodophenyl-KryptoBodipy (300 mg,

0.59 mmol), was dissolved in THF (30 ml) and diisopropylamine (10 ml) in a Schlenk tube. After bubbling argon through the mixture for 30 min, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (10 mg, 14 μmol), trimethylsilylacetylene (50 μl, 0.35 mmol) and CuI (2 mg, 11 μmol) were added and the mixture stirred at room temperature for 18 h. The solvent was evaporated and the residue treated with dichloromethane, washed with water and brine,

filtered over hydroscopic cotton wool and rotary evaporated. The product was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 50/50) and recrystallized from dichloromethane – cyclohexane mixture to give 270 mg (95%) of **4-((trimethylsily)ethynyl)phenyl-KryptoBodipy** as orange crystals; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 7.42 (AB_{sys}, 4H, *J*_{AB} = 8.3 Hz, *vδ*_{AB} = 70.7 Hz), 2.53 (s, 6H), 2.29 (q, 4H, ³*J* = 7.4 Hz), 1.29 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, ³*J* = 7.5 Hz), 0.29 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ 154.2, 139.4, 138.4, 136.2, 133.1, 132.8, 130.7, 128.5, 123.8, 104.5, 95.7, 17.2, 14.7, 12.7, 12.65, 12.6, 12.0, 0.05; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 526 (78600), 502sh (26900), 377 (7700), 251 (32400), 242 (37300); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2963 (m), 2928 (m), 2873 (m), 2166 (m, C≡C), 1534 (s), 1474 (s), 1314 (s), 1179 (s), 1049 (s), 972 (s), 839 (s), 761 (s), 708 (s), 655 (m); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 476.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd. for C₂₉H₃₅N₂BF₂Si: C, 70.58; H, 7.40; N, 5.88; Found: C, 70.49; H, 7.22; N, 5.71.

Compound 1: 4-((trimethylsily)ethynyl)phenyl-KryptoBodipy (250 mg, 0.52 mmol) was

dissolved in a mixture of dichloromethane (16 ml) and methyl alcohol (8 ml). K₂CO₃ (4 g, 28.9 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. The mixture was then treated with water, extracted with dichloromethane, washed with brine and filtered over hydroscopic cotton wool. After rotary evaporation the residue was purified by a quick column chromatography on silica gel eluting with

dichloromethane to give 195 mg (93%) of **1** as red crystals after recrystallisation from dichloromethane – methyl alcohol; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 7.44 (AB_{sys}, 4H, *J*_{AB} = 7.8 Hz, *vδ*_{AB} = 70.2 Hz), 3.18 (s, 1H), 2.52 (s, 6H), 2.30 (q, 4H, ³*J* = 7.5 Hz), 1.29 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, ³*J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ 154.2, 139.2, 138.3, 136.6, 133.1, 132.9,

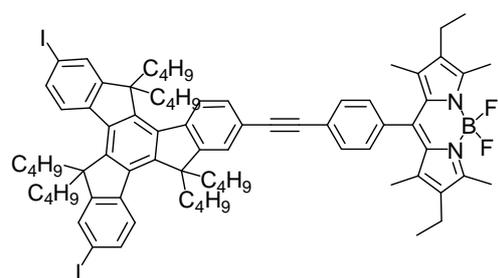
130.6, 128.7, 122.8, 83.2, 78.5, 17.2, 14.7, 12.7, 12.65, 12.6, 12.0; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 526 (75600), 502sh (26900), 377 (7700), 251 (38000), 252 (37300); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3266 (m), 2963 (m), 2923 (m), 2872 (m), 2112 (w, C \equiv C), 1531 (s), 1474 (s), 1313 (s), 1182 (s), 1072 (s), 972 (s), 762 (s), 701 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 404.1 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd. for C₂₅H₂₇BF₂N₂: C, 74.27; H, 6.73; N, 6.93; Found: C, 73.89; H, 6.41; N, 6.62.

Compounds R, RR and RRR: prepared according general procedure 1; from 2,7,12-triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (**4**, 100 mg, 0.095 mmol) and **1** (42 mg, 0.104 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (11 mg, 9.5 μ mol), triethylamine (3 ml) and benzene (10 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 50/50 to 75/25) to give 51 mg (40%) of **R**, 34 mg (22%) of **RR** and 7 mg (4%) of **RRR** as orange-red crystals after recrystallization by slow evaporation of dichloromethane – methyl alcohol mixtures.

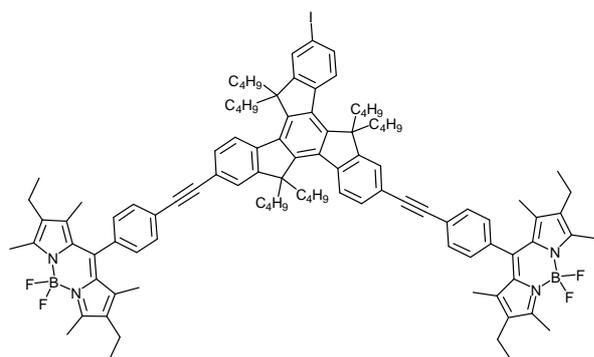
For **R**: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.34 (d, ³J = 8.2 Hz), 8.12 – 8.07 (m, 2H), 7.87 – 7.77

(m, 2H), 7.74 – 7.71 (m, 4H), 7.65 (d, 1H, ⁴J = 1.4 Hz), 7.61 (dd, 1H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 7.33 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 2.96 – 2.82 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 2.32 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.14 – 2.00 (m, 6H), 1.36 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 0.97 – 0.81 (m, 12H), 0.58 – 0.40 (m, 12H), 0.46 (t, 18H, ³J = 7.2 Hz); ¹³C

NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 156.2, 156.1, 154.2, 153.8, 146.2, 145.5, 145.3, 140.6, 139.7, 139.6, 139.4, 138.4, 138.1, 138.0, 137.8, 136.0, 135.5, 133.1, 132.4, 131.7, 130.7, 130.1, 128.7, 126.6, 126.5, 125.6, 124.8, 124.1, 120.9, 92.9, 92.8, 91.5, 56.1, 56.0, 55.9, 36.7, 36.6, 26.7, 26.6, 26.5, 23.0, 22.9, 22.8, 17.2, 14.8, 14.0, 13.9, 13.8, 12.7, 12.1; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 526 (75600), 502sh (26700), 370sh (21000), 349sh (49000), 329sh (66200), 319 (114300), 306 (65100), 294 (56500); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2956 (s), 2926 (s), 2857 (s), 2196 (w, C \equiv C), 1539 (s), 1474 (s), 1318 (s), 1189 (s), 1074 (s), 978 (s), 837 (m), 761 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1332.3 ([M]⁺, 100), 930.3 ([M-(\equiv - Bod)]⁺, 25); Anal. Calcd. for C₇₆H₈₉BF₂I₂N₂: C, 68.47; H, 6.73; N, 2.10; Found: C, 68.22; H, 6.55; N, 1.78.



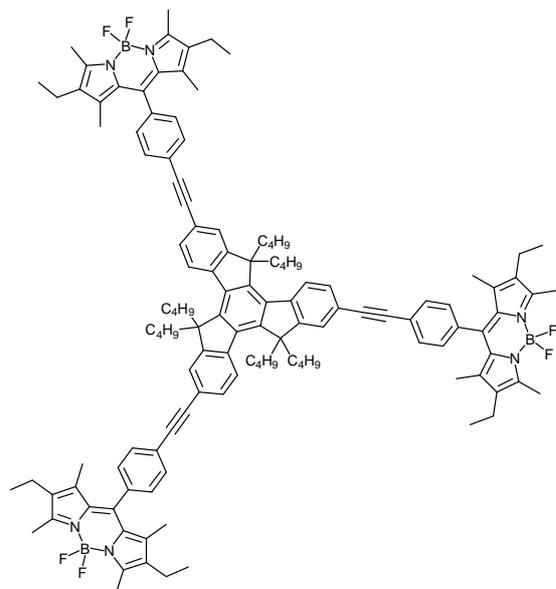
For **RR**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.37 (t, 2H, $^3J = 9.3$ Hz), 8.12 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz),



7.79 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.73 (m, 1H), 7.67 – 7.66 (m, 2H), 7.63 (dd, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.53 (ABsys, 8H, $J_{AB} = 7.8$ Hz, $v\delta_{AB} = 162.1$ Hz), 3.01 – 2.87 (m, 6H), 2.55 (s, 12H), 2.32 (q, 8H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.18 – 2.04 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.00 (t, 12H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.98 – 0.84 (m, 12H), 0.64 – 0.38 (m,

12H), 0.47 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 156.2, 154.2, 153.8, 146.4, 146.2, 145.5, 140.7, 140.6, 139.7, 139.4, 138.4, 138.2, 138.1, 138.0, 136.0, 135.5, 133.1, 132.4, 131.7, 130.7, 130.1, 128.7, 126.6, 125.6, 124.8, 124.75, 124.1, 120.9, 92.8, 91.5, 89.5, 56.1, 55.9, 55.85, 36.7, 26.7, 26.65, 26.6, 23.0, 22.9, 22.85, 17.2, 14.8, 14.0, 13.95, 13.9, 12.7, 12.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 526 (144700), 502sh (52200), 372sh (43500), 350sh (96500), 337 (119500), 324sh (105800), 308sh (67200), 282sh (47300); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2958$ (m), 2926 (m), 2869 (m), 2201 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1540 (s), 1475 (s), 1320 (s), 1190 (s), 1072 (s), 978 (s), 836 (m), 762 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1610.0 ($[\text{M}]^+$, 100), 1483.1 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 25); Anal. Calcd. for $\text{C}_{101}\text{H}_{115}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4$: C, 75.37; H, 7.20; N, 3.48; Found: C, 75.17; H, 6.91; N, 3.17.

For **RRR**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.40 (d, 3H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.68 (s, 3H), 7.64 (d, 3H,

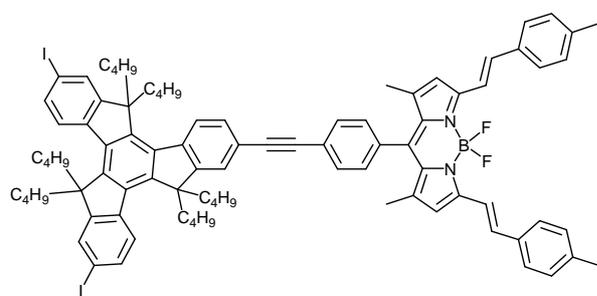


$^3J = 8.1$ Hz), 7.54 (ABsys, 12H, $J_{AB} = 8.1$ Hz, $v\delta_{AB} = 122.0$ Hz), 3.05 – 2.92 (m, 6H), 2.55 (s, 18H), 2.33 (q, 12H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.22 – 2.10 (m, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.00 (t, 18H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.99 – 0.84 (m, 12H), 0.70 – 0.40 (m, 12H), 0.48 (t, 18H, $^3J = 7.2$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ 154.2, 153.9, 146.4, 140.7, 139.4, 138.4, 138.2, 136.0, 133.1, 132.4, 130.8, 130.2, 128.8, 125.65, 125.6, 124.9, 124.1, 120.9, 91.5, 89.5, 56.0, 36.8, 27.1, 26.7, 23.0, 17.3, 14.8, 14.0, 12.7, 12.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

= 526 (189000), 503sh (72800), 372sh (69000), 349sh (138100), 339 (152900), 313sh (84400); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2958$ (m), 2927 (m), 2870 (m), 2196 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1538 (s), 1475

(s), 1230 (s), 1188 (s), 1074 (s), 978 (s), 838 (m), 762 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1887.1 ($[M]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{126}H_{141}B_3F_6N_6$: C, 80.24; H, 7.54; N, 4.46; Found: C, 79.98; H, 7.22; N, 4.32.

Compound B: prepared according general procedure 1; from 2,7,12-triiodo-

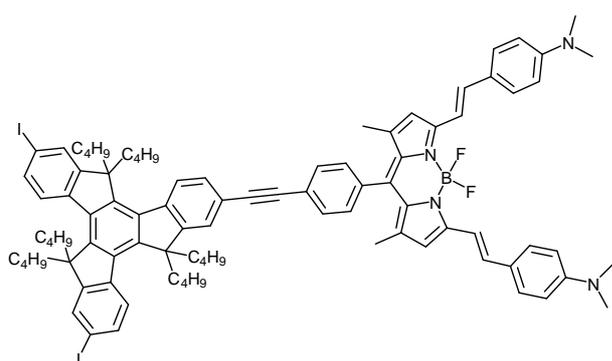


5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (**4**, 191 mg, 0.18 mmol), **2** (100 mg, 0.18 mmol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (21 mg, 18 μ mol), benzene (35 ml) and triethylamine (12 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 30/70

to 50/50) to give 60 mg (22%) of **B** as blue crystals after recrystallization from dichloromethane – methyl alcohol; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.35 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.10 (ABsys, 2H, $J_{AB} = 8.7$ Hz, $v\delta_{AB} = 6.4$ Hz), 7.79 – 7.70 (m, 6H), 7.66 (d, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.62 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.57 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 6.1$ Hz, $v\delta_{AB} = 156.5$ Hz), 7.38 (ABsys, 8H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $v\delta_{AB} = 131.1$ Hz), 7.26 (d, 2H, $^3J = 16.5$ Hz), 6.66 (s, 2H), 2.97 – 2.82 (m, 6H), 2.40 (s, 6H), 2.15 – 2.00 (m, 6H), 1.53 (s, 6H), 1.00 – 0.82 (m, 12H), 0.62 – 0.50 (m, 6H), 0.49 – 0.37 (m, 6H), 0.47 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 156.2, 156.1, 153.8, 153.1, 146.2, 145.5, 145.3, 141.9, 140.6, 139.75, 139.7, 139.4, 138.1, 138.0, 137.9, 137.8, 136.6, 135.5, 135.4, 134.0, 133.2, 132.4, 131.7, 130.1, 129.7, 129.0, 127.7, 126.5, 126.45, 125.6, 124.8, 124.4, 120.9, 118.5, 118.0, 93.5, 92.8, 91.7, 89.4, 56.1, 56.0, 55.9, 36.7, 36.6, 27.1, 26.7, 26.6, 26.55, 23.0, 22.9, 22.85, 21.6, 15.0, 14.0, 13.95, 13.9; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 634 (151900), 585 (47900), 555sh (13200), 392sh (23800), 359 (191700), 348sh (120600), 320 (129700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2955 (m), 2919 (m), 2852 (m), 1600 (m), 1486 (s), 1368 (m), 1161 (s), 988 (m), 802 (m), 750 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1480.3 ($[M]^+$, 100), 1354.3 ($[M-I]^+$, 10); Anal. Calcd. for $C_{88}H_{93}BF_2I_2N_2$: C, 71.35; H, 6.33; N, 1.89; Found: C, 71.17; H, 6.17; N, 1.72.

Compound C: prepared according general procedure 1; from 2,7,12-triiodo-5,5',10,10',15,15'-hexabutyltruxene (**4**, 112 mg, 0.106 mmol), **3** (65 mg, 0.106 mmol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (8 mg, 6.9 μ mol), benzene (25 ml) and triethylamine (8 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 50/50) to give 31 mg (19%) of **C** as very dark green crystals after recrystallisation from

dichloromethane – methyl alcohol mixtures; ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 8.48 (d, 2H, $^3J =$



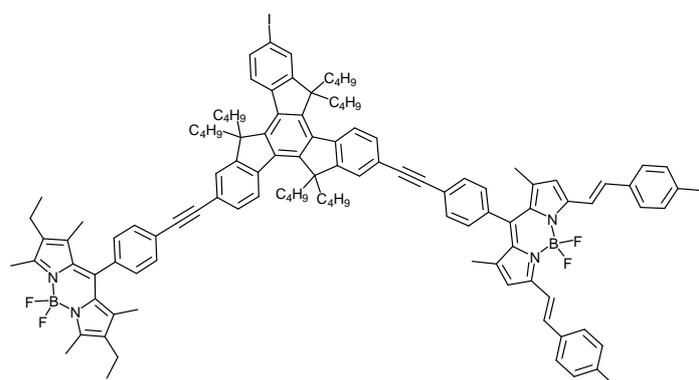
16.0 Hz), 8.44 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.11 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.06 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.96 (s, 2H), 7.91 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.71 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.63 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 7.58 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.35 (d, 2H, $^3J =$

16.0 Hz), 7.09 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $v\delta_{AB} = 329.6$ Hz), 6.99 (ABsys, 8H, $J_{AB} = 8.9$ Hz, $v\delta_{AB} = 478.4$ Hz), 6.49 (s, 2H), 2.98 – 2.83 (m, 6H), 2.44 (s, 12H), 2.14 – 2.07 (m, 2H), 2.02 – 1.93 (m, 4H), 1.43 (s, 6H), 1.00 – 0.85 (m, 12H), 0.80 – 0.48 (m, 30H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 169.0, 156.6, 154.3, 153.8, 151.1, 146.6, 145.8, 145.6, 140.8, 140.7, 140.1, 140.0, 138.6, 138.5, 138.4, 137.1, 136.5, 136.1, 135.9, 133.4, 132.2, 132.0, 130.5, 129.7, 129.5, 127.95, 127.4, 126.8, 126.7, 126.0, 125.9, 125.2, 124.0, 122.3, 117.9, 116.1, 112.6, 93.5, 91.7, 90.7, 56.35, 56.3, 56.2, 39.7, 37.0, 36.95, 36.9, 27.1, 27.05, 27.0, 23.3, 23.2, 23.1, 15.0, 14.2, 14.1; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 707 (80200), 660sh (37800), 526sh (15900), 500 (22600), 432 (46000), 348sh (77900), 338 (81300), 320 (110500); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu =$ 2955 (m), 2923 (m), 2857 (m), 1588 (s), 1484 (s), 1366 (s), 1290 (s), 1161 (s), 1103 (s), 987 (s); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1540.0 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{90}\text{H}_{99}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_4$: C, 70.22; H, 6.48; N, 3.64; Found: C, 69.99; H, 6.27; N, 3.49.

Compounds RB and RBB: prepared according general procedure 1; from **R** (88 mg, 66 μmol), **2** (40 mg, 72 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5 mg, 4.3 μmol), benzene (12 ml) and triethylamine (4 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 40/60 to 50/50) to give 42 mg (36%) of **RB** and 20 mg (15%) of **RBB** as a dark blue solids after recrystallisation from dichloromethane – methyl alcohol.

For **RB**: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.38 (t, 2H, $^3J = 9.5$ Hz), 8.13 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.80 – 7.62 (m, 12H), 7.39 (ABsys, 8H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $v\delta_{AB} = 130.7$ Hz), 7.38 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.33 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.26 (d, 2H, $^3J = 16.6$ Hz), 6.66 (s, 2H), 3.02 – 2.87 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 2.40 (s, 6H), 2.32 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.19 – 2.04 (m, 6H), 1.54 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.01 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.98 – 0.85 (m, 12H), 0.65 – 0.40 (m, 12H), 0.48 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 165.2, 154.2, 153.9, 153.8, 153.12, 146.4, 146.2,

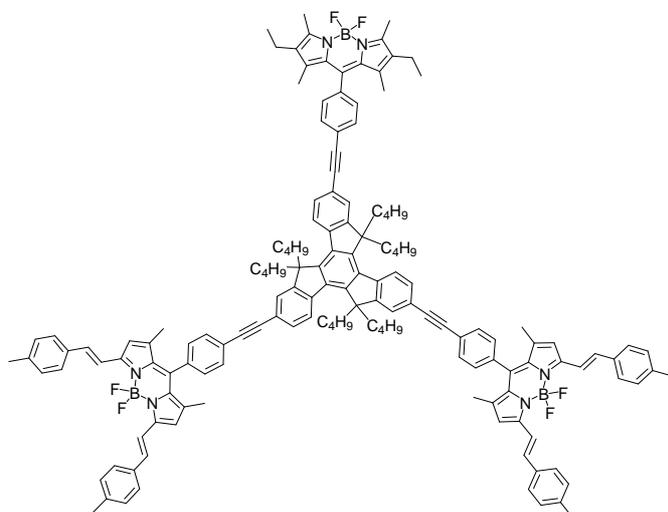
145.5, 141.9, 140.7, 139.7, 139.4, 138.4, 138.2, 138.1, 138.0, 137.8, 136.6, 136.0, 135.5,



135.4, 134.0, 133.2, 133.1, 132.4,
131.8, 130.7, 130.1, 129.7, 129.0,
128.8, 127.7, 126.6, 125.6, 124.9,
124.8, 124.4, 124.1, 120.9, 118.5,
118.0, 92.8, 91.7, 91.5, 89.5, 89.4,
56.1, 56.0, 55.9, 36.8, 36.7, 26.7,
26.65, 26.6, 23.0, 22.95, 22.9, 21.6,
17.2, 15.0, 14.8, 14.0, 13.95, 13.9,

12.7, 12.1; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 633 (138400), 585 (44100), 526 (80600), 502sh (28800), 384sh (44700), 359 (222900), 346sh (159500), 326sh (117200), 309sh (74600); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2957 (m), 2926 (m), 2859 (m), 1604 (m), 1538 (m), 1487 (s), 1314 (m), 1192 (s), 1161 (s), 1074 (s), 981 (s), 806 (m), 763 (m), 710 (m); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 1758.0 ([M]⁺, 100), 1630.1 ([M-I]⁺, 35); Anal. Calcd. for C₁₁₃H₁₁₉B₂F₄N₄: C, 77.22; H, 6.82; N, 3.19; Found: C, 77.13; H, 6.72; N, 2.99.

For **RBB**: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.40 (d, 3H, ³J = 8.3 Hz), 7.78 – 7.64 (m, 16H),

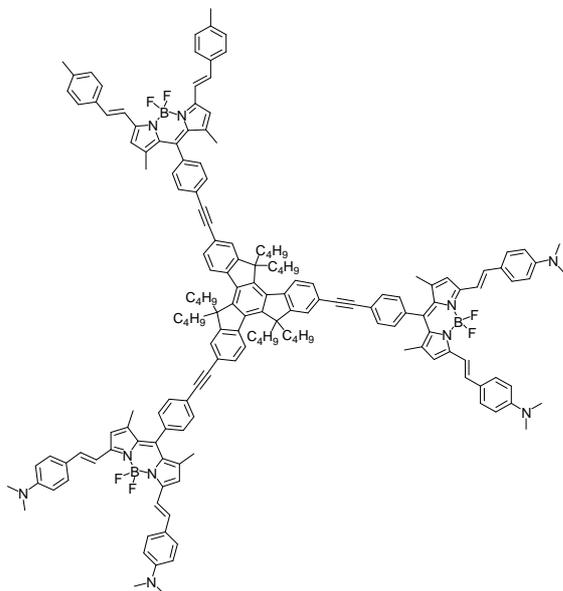


7.39 (ABsys, 16H, *J*_{AB} = 7.9 Hz, νδ_{AB} = 131.2 Hz), 7.38 (d, 4H, ³J = 8.3 Hz), 7.33 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.26 (d, 4H, ³J = 16.6 Hz), 6.67 (s, 4H), 3.04 – 2.95 (m, 6H), 2.55 (s, 6H), 2.40 (s, 12H), 2.33 (q, 4H, ³J = 7.6 Hz), 2.21 – 2.11 (m, 6H), 1.54 (s, 12H), 1.37 (s, 6H), 1.01 (t, 6H, ³J = 7.7 Hz), 0.99 – 0.87 (m, 12H), 0.68 – 0.56 (m, 6H), 0.49 (t, 24H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 154.2,

153.9, 153.1, 146.4, 141.9, 140.7, 139.4, 138.4, 138.2, 173.8, 136.6, 136.0, 135.4, 134.0, 133.2, 133.1, 132.4, 130.7, 130.2, 129.7, 129.0, 128.8, 127.7, 125.6, 124.9, 124.4, 124.1, 120.9, 118.5, 118.0, 91.7, 91.5, 89.5, 89.4, 56.0, 36.8, 27.1, 26.7, 23.0, 21.6, 17.2, 15.0, 14.8, 14.0, 12.7, 12.1; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 634 (235000), 584 (80400), 528 (79500), 503sh (30800), 361 (350800); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2956 (m), 2924 (m), 2858 (m), 1603 (m), 1536 (m), 1485 (s), 1313 (m), 1161 (s), 1072 (s), 987 (s), 807 (m), 764 (m), 709

(m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 2182.1 ($[M]^+$, 100); Anal. Calcd. for $C_{150}H_{149}N_6B_3F_6$: C, 82.56; H, 6.88; N, 3.85; Found: C, 82.37; H, 6.67; N, 3.60.

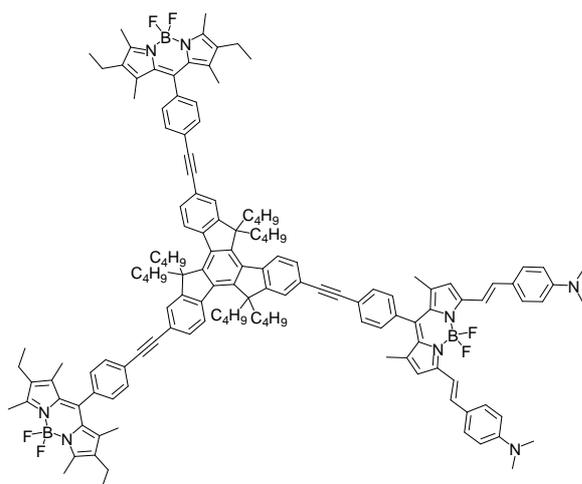
Compound BVV: prepared according general procedure 1; from **B** (30 mg, 20 μ mol), **3** (27



mg, 44 μ mol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (4 mg, 3.4 μ mol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (v/v 80/20) to give 25 mg (51%) of **BVV** as dark crystals after recrystallisation from dichloromethane – methyl alcohol mixture; 1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 8.57 – 8.54 (m, 3H), 8.50 (d, 2H, $^3J = 16.1$ Hz), 8.48 (d, 4H, $^3J = 16.0$ Hz), 7.98 (s, 3H), 7.81 (d, 3H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.53 – 7.48 (m, 10H), 7.36 (d, 4H, $^3J =$

16.1 Hz), 7.25 (d, 2H, $^3J = 16.1$ Hz), 7.00 (ABsys, 16H, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $v\delta_{AB} = 478.9$ Hz), 6.89 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.68 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.63 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.51 (s, 4H), 6.42 (s, 2H), 3.14 – 3.04 (m, 6H), 2.44 (s, 24H), 2.25 – 2.14 (m, 6H), 2.05 (s, 6H), 1.44 (s, 12H), 1.40 (s, 6H), 1.08 – 0.70 (m, 24H), 0.61 (t, 18H, $^3J = 7.3$ Hz); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 146.85, 146.8, 146.7, 141.7, 141.1, 140.9, 140.7, 139.2, 138.85, 138.8, 138.75, 138.2, 137.1, 137.0, 136.5, 135.9, 135.8, 134.5, 133.6, 133.4, 132.3, 132.2, 130.6, 129.9, 129.6, 129.5, 129.2, 128.7, 128.2, 127.9, 127.4, 126.0, 125.9, 125.3, 124.4, 124.0, 122.3, 122.1, 119.2, 118.3, 117.9, 116.0, 112.6, 92.1, 91.7, 90.8, 90.5, 56.3, 39.7, 37.2, 27.2, 23.3, 21.4, 15.0, 14.95, 14.2; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 706 (187800), 635 (211000), 588 (67100), 500 (60000), 430 (121700), 360 (313500); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2954 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1590 (s), 1480 (s), 1359 (s), 1290 (s), 1158 (s), 1103 (s), 986 (s), 808 (m), 768 (m), 709 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 2447.2 ($[M]^+$, 60), 1896.0 ($[M-2]^+$, 35); Anal. Calcd. for $C_{166}H_{165}N_{10}B_3F_6$: C, 81.49; H, 6.80; N, 5.73; Found: C, 81.24; H, 6.50; N, 5.60.

Compound RRV: prepared according general procedure 1; from **RR** (45 mg, 28 μmol), **C**

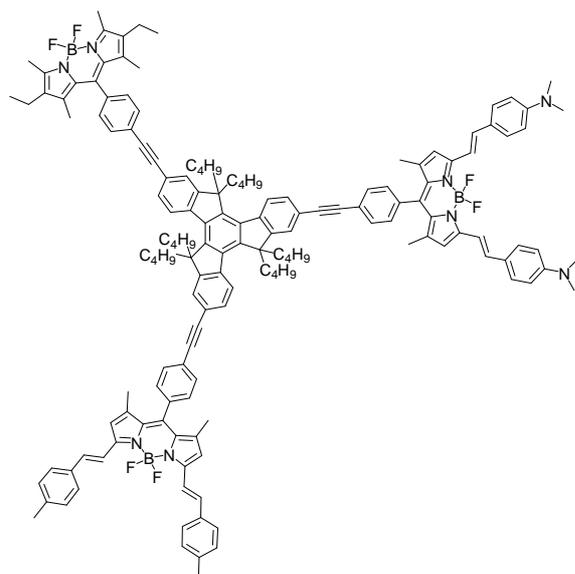


(20 mg, 33 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (3 mg, 2.5 μmol), benzene (10 ml) and triethylamine (3 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 75/25) to give 25 mg (43%) of **RRV** as dark crystals after recrystallisation from dichloromethane – methyl alcohol mixture; ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 8.54 – 8.47 (m, 5H), 7.97 – 7.95 (m, 3H), 7.81 – 7.77 (m, 3H), 7.59

(d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.51 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.50 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.34 (d, 2H, $^3J = 15.9$ Hz), 6.71 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz), 6.67 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 6.49 (s, 2H), 6.39 (d, 4H, $^3J = 9.2$ Hz), 3.12 – 3.02 (m, 6H), 2.65 (s, 12H), 2.43 (s, 12H), 2.23 – 2.12 (m, 6H), 2.03 (q, 8H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.43 (s, 6H), 1.29 (s, 12H), 1.28 – 0.92 (m, 12H), 0.87 – 0.71 (m, 24H), 0.60 (t, 18H, $^3J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 50 MHz): δ 154.6, 154.5, 154.4, 153.8, 151.1, 146.85, 146.85, 146.7, 141.0, 140.9, 140.7, 139.8, 138.9, 138.75, 138.0, 137.1, 136.5, 135.9, 133.4, 133.2, 133.1, 132.4, 132.2, 131.1, 130.6, 129.7, 129.5, 129.0, 128.8, 128.3, 128.2, 127.8, 127.7, 127.2, 126.0, 125.9, 125.3, 124.2, 124.0, 122.3, 122.1, 117.9, 116.1, 112.6, 91.9, 91.7, 90.8, 90.5, 56.3, 39.7, 37.2, 27.2, 23.3, 17.3, 15.0, 14.8, 14.2, 12.9, 12.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 707 (91500), 666sh (44800), 527 (161100), 503sh (77100), 431 (55700), 407 (58900), 342 (196100); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2957 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1593 (m), 1536 (s), 1477 (s), 1361 (s), 1318 (s), 1185 (s), 1070 (s), 978 (s), 809 (m), 762 (m), 708 (m); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 2092.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{140}\text{H}_{151}\text{N}_8\text{B}_3\text{F}_6$: C, 80.37; H, 7.27; N, 5.36; Found: C, 80.18; H, 7.02; N, 5.10.

Compound RBV: prepared according general procedure 1; from **RB** (32 mg, 18 μmol), **C** (13 mg, 21 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (2 mg, 2 μmol), benzene (14 ml) and triethylamine (4 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – petroleum ether (*v/v* 70/30) to give 30 mg (75%) of **RBV** as a black powder after precipitation by diffusion of pentane vapour in a dichloromethane solution; ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 8.57 – 8.47 (m, 7H), 7.99 – 7.96 (m, 3H), 7.83 – 7.78 (m, 3H), 7.59 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.52 – 7.47 (m, 10H), 7.35 (d, 2H, $^3J = 16.6$ Hz), 7.24 (d, 2H, $^3J = 16.0$ Hz), 6.89 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.71 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.68 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.62 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz), 6.49 (s, 2H), 6.40 – 6.38 (m, 6H),

3.13 – 3.03 (m, 6H), 2.65 (s, 6H), 2.44 (s, 12H), 2.23 – 2.13 (m, 6H), 2.07 – 2.01 (m, 10H),



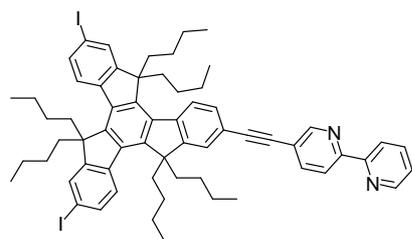
1.44 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.07 – 0.95 (m, 12H), 0.87 – 0.73 (m, 12H), 0.81 (t, 6H, $^3J = 7.8$ Hz), 0.62 – 0.58 (m, 18H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 154.6, 154.5, 154.45, 154.4, 153.8, 153.7, 151.1, 149.9, 146.8, 146.75, 141.7, 141.1, 141.0, 140.9, 140.7, 139.2, 138.9, 138.8, 138.0, 137.1, 137.0, 136.6, 136.55, 135.9, 135.85, 134.5, 133.6, 133.4, 133.2, 132.4, 132.3, 132.2, 131.1, 130.6, 129.9, 129.7, 129.5, 129.3, 129.1, 128.7, 128.5, 128.2, 127.9, 127.4, 126.0, 125.9, 125.3, 124.4,

124.3, 124.0, 122.4, 122.1, 119.2, 118.3, 117.9, 116.1, 112.6, 92.0, 91.9, 91.7, 90.8, 90.5, 56.3, 39.7, 37.2, 27.2, 23.3, 21.3, 17.3, 15.0, 14.95, 14.8, 14.2, 12.9, 12.0; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 707 (90000), 635 (161900), 586 (49300), 527 (94000), 502sh (52200), 430 (62200), 405 (66400), 359 (277300), 348sh (231700); IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2956 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1592 (m), 1535 (s), 1480 (s), 1362 (s), 1159 (s), 1070 (s), 985 (s), 807 (m), 767 (m), 709 (m); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 2239.1 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{152}\text{H}_{155}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_8$: C, 81.49; H, 6.97; N, 5.00; Found: C, 81.22; H, 6.62; N, 4.77.

Section B

Compounds TBpy, TBpy₂ and TBpy₃: 2,7,12-triiodotruxene (**4**, 2.42 g, 2.29 mmol) and 5-ethynyl-2,2'-bipyridine (415 mg, 2.30 mmol) were dissolved in *n*-propylamine (40 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (160 mg, 0.14 mmol) was added and the mixture stirred at 60 °C for 18 h. After rotary evaporation of the solvent, the residue was extracted with dichloromethane and washed with water and saturated brine. The organic layer was filtered over hygroscopic cotton wool and evaporated. The residues were separated by column chromatography on aluminum oxide elution with dichloromethane – petroleum ether (v/v : 1/9 to 3/7) to give 1.18 g (50%) of **TBpy**, 576 mg (16%) of **TBpy₂** and 110 mg (4%) of **TBpy₃**.

For **TBpy**: ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 400 MHz): δ 8.93 (d, 1H, $^4J = \text{Hz}$), 8.74 (d, 1H, $^3J = 4.3$ Hz),

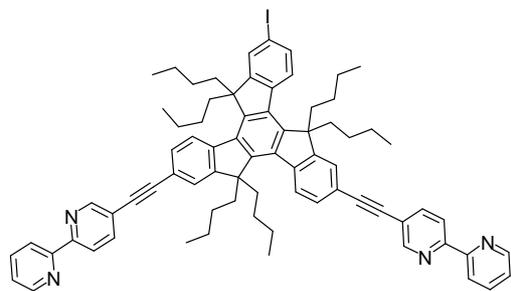


8.49 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 8.44 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.39 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz), 8.19 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 8.14 (t, 2H, $^3J = 8.6$ Hz), 8.02 – 7.97 (m, 3H), 7.87 (d, 1H, $^4J = 1.6$ Hz), 7.81 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.72 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.52 – 7.48 (m, 1H), 2.94 – 2.82 (m, 6H),

2.23 – 2.09 (m, 6H), 0.90 – 0.70 (m, 12H), 0.52 – 0.25 (m, 12H), 0.36 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 156.2, 156.1, 153.9, 146.2, 145.5, 145.3, 140.8, 139.7, 139.65, 139.5, 138.05, 138.0, 137.9, 137.2, 135.5, 131.7, 130.3, 126.5, 126.45, 125.6, 124.8, 120.7, 94.6, 92.8, 56.1, 56.05, 55.9, 36.7, 36.6, 26.7, 26.65, 26.6, 22.95, 22.9, 22.85, 14.0, 13.95, 13.9; EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1108.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{63}\text{H}_{70}\text{I}_2\text{N}_2$: C, 68.23; H, 6.36; N, 2.53; Found: C, 68.02; H, 6.28; N, 2.42.

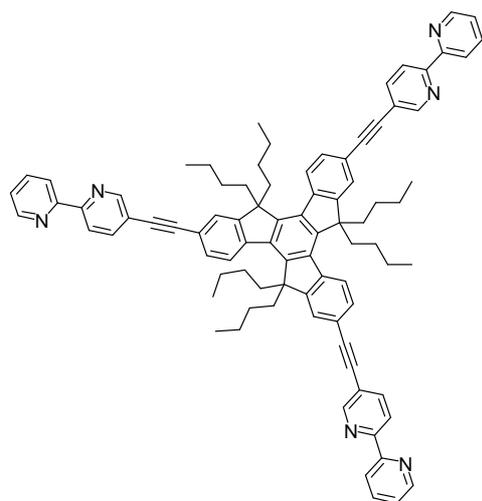
For **TBpy**₂: ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.89 (d, 2H, $^4J = 1.5$ Hz), 8.72 (d, 2H, $^3J = 4.0$



Hz), 8.60 – 8.52 (m, 6H), 8.33 (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz), 8.13 (dd, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 8.02 (d, 1H, $^4J = 1.8$ Hz), 7.97 (td, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.90 – 7.86 (m, 3H), 7.79 – 7.76 (m, 2H), 7.47 – 7.44 (m, 2H), 3.15 – 3.02 (m, 6H), 2.35 – 2.20 (m, 6H), 1.05 – 0.85 (m, 12H), 0.70 – 0.45 (m, 30H), ^{13}C

NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 156.2, 153.9, 153.85, 146.5, 146.3, 145.6, 140.9, 140.8, 139.7, 139.5, 138.2, 138.1, 138.0, 137.3, 135.5, 131.7, 130.3, 126.6, 125.6, 124.8, 124.75, 120.6, 94.5, 92.8, 87.1, 56.1, 55.95, 55.9, 36.8, 36.7, 26.7, 26.6, 23.0, 22.95, 22.9, 14.0, 13.95, 13.9; EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1161.2 ($[\text{M}]^+$, 100); Anal. Calcd. for $\text{C}_{75}\text{H}_{77}\text{IN}_4$: C, 77.57; H, 6.68; N, 4.82; Found: C, 77.38; H, 6.39; N, 4.67.

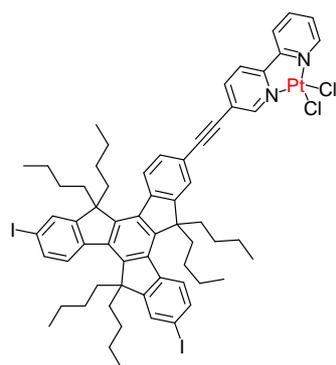
For **TBpy**₃: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.90 (d, 3H, ⁴J = 1.3 Hz), 8.71 (d, 3H, ³J = 4.4



Hz), 8.48 – 8.39 (m, 9H), 8.01 (dd, 3H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 7.84 (td, 3H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.69 – 7.64 (m, 6H), 7.35 – 7.30 (m, 3H), 3.05 – 2.92 (m, 6H), 2.24 – 2.08 (6H), 1.05 – 0.82 (m, 12H), 0.70 – 0.38 (m, 12H), 0.48 (t, 18H, ³J = 7.4 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 155.7, 155.0, 153.9, 151.8, 149.4, 146.5, 140.9, 139.5, 138.2, 137.1, 130.3, 125.6, 124.8, 124.1, 121.5, 120.7, 120.6, 120.55, 94.5, 87.1, 56.0, 36.8, 26.7, 22.9, 13.9; EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 1213.4 (100); Anal. Calcd. for

C₈₇H₈₄N₆: C, 86.10; H, 6.98; N, 6.92; Found: C, 85.90; H, 6.72; N, 6.69.

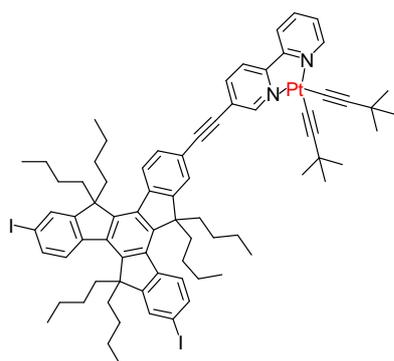
Complex TPt(Cl)₂: [Pt(dmsO)₂Cl₂] (240 mg, 0.57 mmol) and **TBpy** (580 mg, 0.52 mmol)



were dissolved in THF (25 ml) and the mixture stirred at 65 °C for 24 h. The solvent was rotary evaporated and the orange residue was extracted with dichloromethane and washed with water and saturated brine. After evaporation, the residue was purified by column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 635 mg (89%) of **TPt(Cl)₂** as orange crystals after recrystallization from dichloromethane – cyclohexane; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.66 – 9.61 (m, 2H),

8.40 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.29 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 8.22 (td, 1H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 8.13 – 8.08 (m, 4H), 7.79 (dd, 2H, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.76 – 7.70 (m, 3H), 7.65 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.57 – 7.53 (m, 1H), 2.98 – 2.83 (m, 6H), 2.20 – 2.00 (m, 6H), 1.02 – 0.82 (m, 12H), 0.63 – 0.36 (m, 30H); EI-MS *m/e* (nature of the peak, relative intensity) 1375.1, 1374.2, 1373.2 ([M]⁺, 60, 100, 100); Anal. Calcd. for C₆₃H₇₀Cl₂I₂N₂Pt: C, 55.03; H, 5.13; N, 2.04; Found: C, 54.84; H, 4.89; N, 1.74.

Complex $\text{TPt}(\text{Bu})_2$: prepared using general procedure 3; from $\text{TPt}(\text{Bu})_2$ (250 mg, 0.18

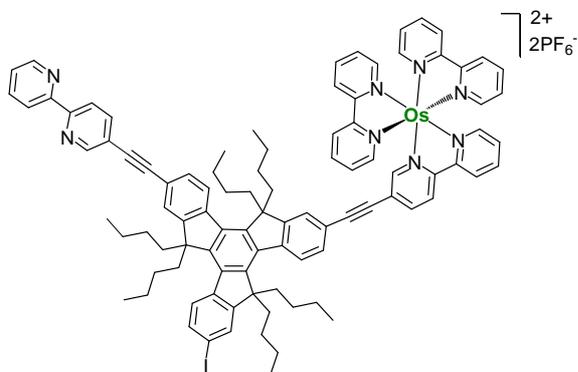


mmol), 3,3-dimethyl-but-1-yne (110 μl , 0.90 mmol), CuI (3.4 mg, 18 μmol), triethylamine (6 ml) and dichloromethane (20 ml); column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane to give 231 mg (87%) of $\text{TPt}(\text{Bu})_2$ as orange red crystals after recrystallization from dichloromethane – acetonitrile; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 10.18 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz), 9.89 (dd, 1H, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J =$

1.0 Hz), 8.36 (d, 1H, 8.5 Hz), 8.20 – 7.97 (m, 6H), 7.78 – 7.71 (m, 4H), 7.63 – 7.52 (m, 3H), 2.96 – 2.80 (m, 6H), 2.15 – 1.98 (m, 6H), 1.48 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 1.00 – 0.80 (m, 12H), 0.62 – 0.33 (m, 12H), 0.46 (t, 18H, $^3J = 7.4$ Hz); EI-MS m/e (nature of the peak, relative intensity) 1466.3, 1465.3, 1464.4 ($[\text{M}]^+$, 100, 95, 50); Anal. Calcd. for $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{I}_2\text{N}_2\text{Pt}$: C, 61.43; H, 6.05; N, 1.91; Found: C, 61.22; H, 5.82; N, 1.66.

Complexes TOsBy and TOs_2 : compound TBpy_2 (345 mg, 0.30 mmol) and $[\text{Os}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2]$ (185 mg, 0.32 mmol) were suspended in ethyl alcohol (20 ml) in a Teflon[®] reactor. The mixture was irradiated with micro-waves (1200 W, 180 $^\circ\text{C}$) for 1 h. The solvent was evaporated and counter ion exchanged according general procedure 1. After extraction with dichloromethane, the residues were separated by column chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 100/0 to 94/6) to afford 227 mg (40%) of TOsBy and 190 mg (23%) of TOs_2 as black crystals after recrystallization from dichloromethane – diethyl ether.

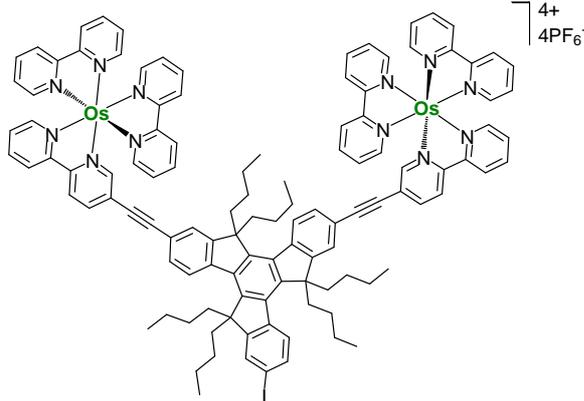
For TOsBpy : ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.88 – 8.81 (m, 7H), 8.72 (d, 1H, 4.3 Hz),



8.58 – 8.51 (4H), 8.33 – 8.27 (m, 1H), 8.19 – 7.85 (m, 17H), 7.78 – 7.73 (m, 1H), 7.6 – 7.68 (m, 1H), 7.62 – 7.59 (m, 1H), 7.55 – 7.45 (m, 6H), 3.13 – 2.97 (m, 6H), 2.33 – 2.14 (m, 6H), 1.05 – 0.82 (m, 12H), 0.66 – 0.40 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1810.4 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 100), 832.2 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 30); Anal. Calcd. for $\text{C}_{95}\text{H}_{93}\text{F}_{12}\text{IN}_8\text{OsP}_2$: C, 58.40; H, 4.80; N, 5.73; Found: C, 58.27;

H, 4.59; N, 5.58.

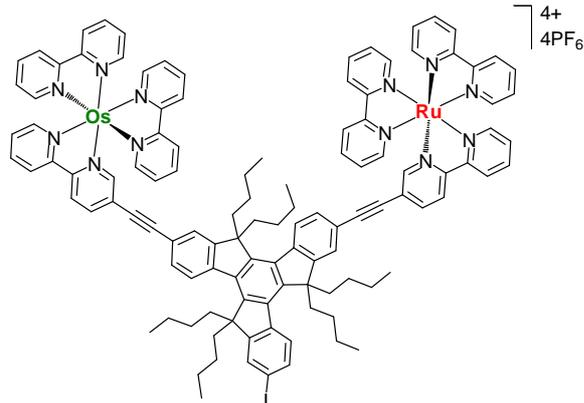
For **TOs₂**: ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ 8.90 – 8.82 (m, 12H), 8.51 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz),



8.27 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 8.18 – 8.13 (m, 6H), 8.08 – 7.93 (m, 19H), 7.85 (dd, 1H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.69 – 7.68 (m, 2H), 7.59 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.55 – 7.48 (m, 10H), 3.06 – 2.96 (m, 6H), 2.27 – 2.13 (m, 6H), 1.00 – 0.80 (m, 12H), 0.63 – 0.38 (m, 30H); ESI-MS *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1229.0 ([M-2PF₆]²⁺, 100), 770.4 ([M-3PF₆]³⁺, 45);

Anal. Calcd. for C₁₁₅H₁₀₉F₂₄IN₁₂Os₂P₄: C, 50.29; H, 4.00; N, 6.12; Found: C, 50.55; H, 4.29; N, 6.38.

Complex TOsRu: prepared using general procedure 4; from **TOsBpy** (50 mg, 25 μmol),

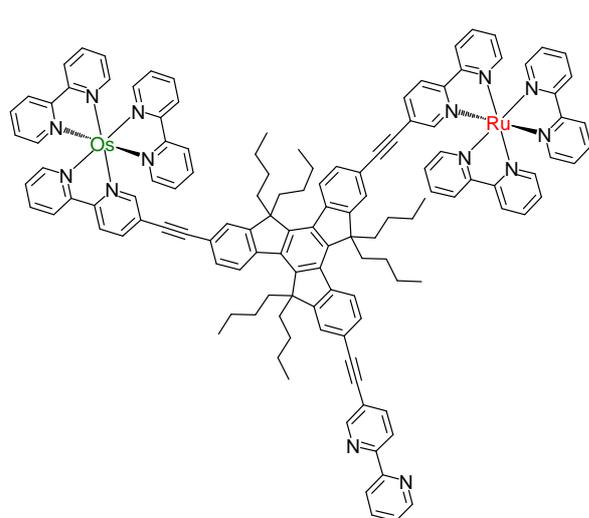


[Ru(Bpy)₂Cl₂], ethyl alcohol (30 ml) and dichloromethane (5 ml); column chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 98/2 to 95/5) to give 53 mg (79%) of **TOsRu** as black crystals after recrystallization from dichloromethane – diethyl ether; ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ 8.93 – 8.83 (m, 12H),

8.51 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 8.36 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 8.28 – 7.93 (m, 25H), 7.85 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 7.69 – 7.48 (m, 14H), 3.07 – 2.95 (m, 6H), 2.27 – 2.13 (m, 6H), 1.00 – 0.80 (m, 12H), 0.63 – 0.38 (m, 30H); ESI-MS *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1184.0 ([M-2PF₆]²⁺, 100), 741.4 ([M-3PF₆]³⁺, 30); Anal. Calcd. for C₁₁₅H₁₀₉F₂₄IN₁₂OsP₄Ru: C, 51.98; H, 4.13; N, 6.33; Found: C, 52.29; H, 4.40; N, 6.64.

Complex TOsRuBpy: 5-ethynyl-2,2'-bipyridine (11 mg, 61 μmol) and **TOsRu** (125 mg, 47 μmol) were dissolved in a mixture of DMF (12 ml) and diiodopropylamine (4 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what [Pd(PPh₃)₄] (10 mg, 8.7 μmol) was added and the mixture was stirred at 75 °C for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the counter ion was exchanged according general procedure 1. The residue was extracted with dichloromethane and purified by column chromatography on aluminum oxide eluting

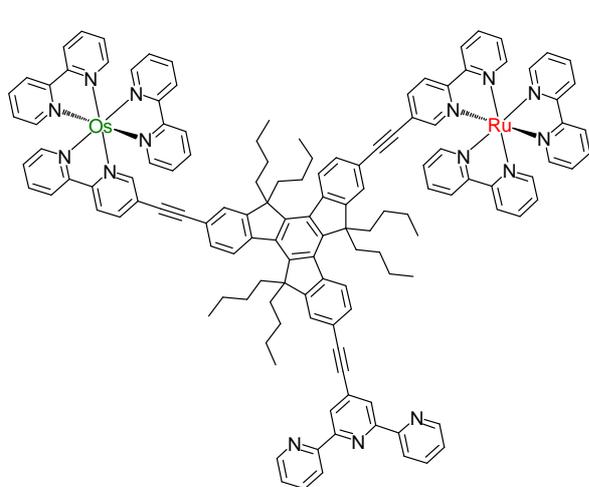
with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 99/1 to 96/4) to give 71 mg (56%) of



TOsRuBpy as a dark solid after recrystallization from dichloromethane – diethyl ether; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.92 – 8.82 (m, 13H), 8.73 – 8.71 (m, 1H), 8.58 – 8.51 (m, 5H), 8.38 – 8.35 (m, 1H), 8.26 – 7.94 (m, 25H), 7.86 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz), 7.76 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.71 – 7.70 (m, 2H), 7.64 – 7.45 (m, 13H), 3.12 – 2.99 (m, 6H), 2.34 – 2.16

(m, 6H), 1.02 – 0.83 (m, 12H), 0.66 – 0.40 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2563.5 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 100), 1211.0 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 45); Anal. Calcd. for $\text{C}_{127}\text{H}_{116}\text{F}_{24}\text{N}_{14}\text{OsP}_4\text{Ru}$: C, 56.30; H, 4.32; N, 7.24; Found: C, 56.40; H, 4.66; N, 7.64.

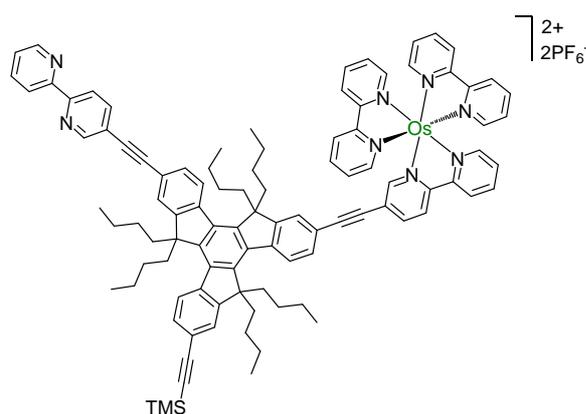
Complex TOsRuTpy: prepared using the same experimental condition as for **TOsRuBpy**;



from 4-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridine (7.2 mg, 28 μmol), **TOsRu** (62 mg, 23 μmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (3 mg, 2.6 μmol), diisopropylamine (3 ml) and acetonitrile (12 ml); column chromatography on aluminum oxide eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 95/5) to give 35 mg (55%) of **TOsRuTpy** as a dark solid after

recrystallization from acetone – diethyl ether; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.90 – 8.74 (m, 16H), 8.67 (s, 2H), 8.59 – 8.52 (3H), 8.38 – 8.36 (m, 2H), 8.27 – 7.94 (m, 26H), 7.86 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.71 – 7.70 (m, 2H), 7.64 – 7.49 (m, 14H), 3.15 – 2.98 (m, 6H), 2.39 – 2.15 (m, 6H), 1.03 – 0.82 (m, 12H), 0.68 – 0.40 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2643.0 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 100), 1248.3 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 55), 784.2 ($[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$, 15); Anal. Calcd. for $\text{C}_{132}\text{H}_{119}\text{F}_{24}\text{N}_{15}\text{OsP}_4\text{Ru}$: C, 56.89; H, 4.30; N, 7.54; Found: C, 56.78; H, 4.24; N, 7.29.

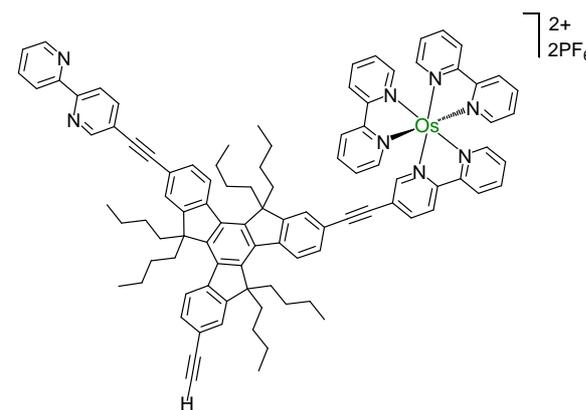
Complex TOsBpyTMS: complex **TOsBpy** (168 mg, 86 μmol) was dissolved in acetonitrile



(15 ml) – diisopropylamine (4 ml). Argon was bubbled through the mixture for 30 min, after what $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (12 mg, 10 μmol) and trimethylsilylacetylene (30 μl , 0.2 mmol) were added and the mixture was stirred at 65 $^\circ\text{C}$ for 18 h. The solvent was then rotary evaporated and the counter ion exchanged according general procedure 1. After extraction with

dichloromethane, the residue was purified by a quick column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 95/5) to give 157 mg (95%) of **TOsBpyTMS** as black crystals after recrystallization from dichloromethane – diethyl ether; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.89 – 8.81 (m, 6H), 8.72 (m, 1H), 8.59 – 8.45 (m, 5H), 8.19 – 7.94 (m, 14H), 7.86 (dd, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.79 – 7.44 (m, 12H), 3.13 – 2.98 (m, 6H), 2.33 – 2.15 (m, 6H), 1.03 – 0.82 (m, 12H), 0.65 – 0.40 (m, 30H), 0.29 (s, 9H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1779.5 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 100), 817.3 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 35); Anal. Calcd. for $\text{C}_{100}\text{H}_{102}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{OsP}_2\text{Si}$: C, 62.42; H, 5.34; N, 5.82; Found: C, 62.59; H, 5.08; N, 5.62.

Complex TOsBpyH: KF (10 mg, 172 μmol) and complex **TOsBpyTMS** (33 mg, 17 μmol)

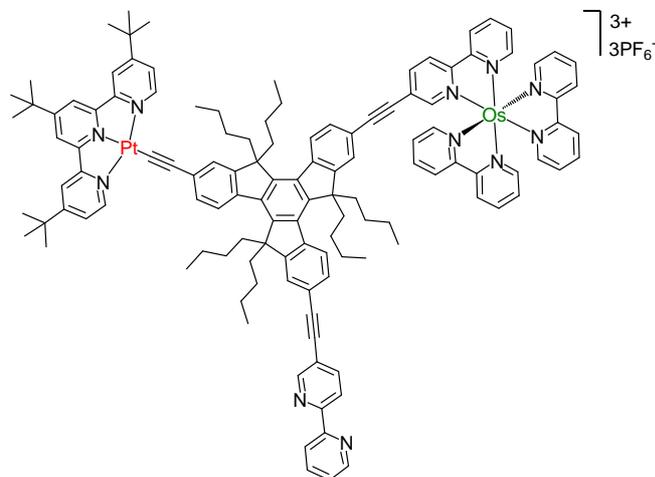


were dissolved in a mixture of ethyl alcohol (10 ml), dichloromethane (1 ml) and water (0.2 ml) and stirred in the dark at room temperature for 24 h. The solvent was evaporated and the counter ion exchanged according general procedure 1. After dichloromethane extraction the residue was quickly filtered over aluminium oxide eluting

with dichloromethane – methyl alcohol (96/4) to give 21 mg (67%) of **TOsBpyH** as a dark solid; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 8.89 – 8.81 (m, 6H), 8.72 (d, 1H, $^3J = 4.0$ Hz), 8.59 – 8.46 (m, 5H), 8.20 – 7.94 (m, 14H), 7.87 (dd, 1H, $^3J = 9.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.79 – 7.45 (m, 12H), 3.78 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 3.14 – 2.98 (m, 6H), 3.24 – 2.15 (m, 6H), 1.03 – 0.83 (m, 12H), 0.68 – 0.38 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 1709.2 ($[\text{M}-$

$\text{PF}_6\text{]}^+$, 100), 782.0 ($[\text{M}-2\text{PF}_6\text{]}^{2+}$, 15); Anal. Calcd. for $\text{C}_{97}\text{H}_{94}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{OsP}_2$: C, 62.91; H, 5.12; N, 6.05; Found: C, 63.27; H, 5.54; N, 6.39.

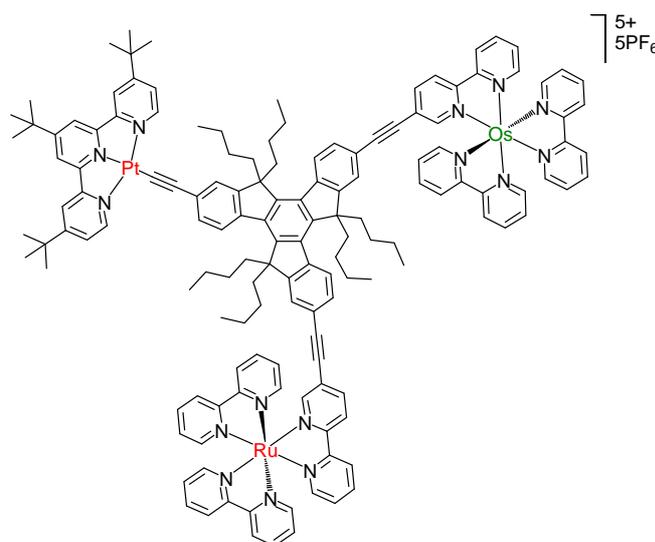
Complex TOsPtBpy : prepared according general procedure 3; from **TOsBpyH** (20 mg, 10.7



μmol), $[\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{tpy})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (12 mg, 16.7 μmol), CuI (0.2 mg, 1 μmol), triethylamine (2 ml) and dichloromethane (6 ml); the counter ion was exchanged according general procedure 1; column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 99.5/0.5 to 94/6) to give 20 mg (72%) of **TOsPtBpy** as black crystals after

recrystallization from acetone – diethyl ether; ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 9.34 (d, 2H, $^3J = 5.5$ Hz), 8.87 – 8.77 (m, 12H), 8.60 – 8.44 (m, 5H), 8.19 – 7.86 (m, 17H), 7.77 – 7.67 (m, 4H), 7.63 – 7.60 (m, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 6H), 3.18 – 3.00 (m, 6H), 2.37 – 2.18 (m, 6H), 1.56 (s, 9H), 1.52 (s, 18H), 1.05 – 0.87 (m, 12H), 0.73 – 0.45 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 2448.0 ($[\text{M}-\text{PF}_6\text{]}^+$, 100), 1151.4 ($[\text{M}-2\text{PF}_6\text{]}^{2+}$, 45), 719.0 ($[\text{M}-3\text{PF}_6\text{]}^{3+}$, 25); Anal. Calcd. for $\text{C}_{124}\text{H}_{128}\text{F}_{18}\text{N}_{11}\text{OsP}_3\text{Pt}$: C, 57.44; H, 4.98; N, 5.94; Found: C, 57.62; H, 5.17; N, 6.17.

Complex TOsRuPt : prepared according general procedure 4; from **TOsPtBpy** (17 mg,



6.5 μmol), $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2]$ (4.1 mg, 7.8 μmol), ethyl alcohol (6 ml) and dichloromethane (1 ml); the counter ion was exchanged according general procedure 1; column chromatography on silica gel eluting with dichloromethane – methyl alcohol (v/v : 99/1 to 94/6) to give 14 mg (66%) of **TOsRuPt** as black crystals after recrystallization from acetone – diethyl ether; ^1H NMR

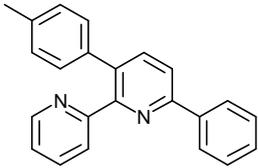
($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ 9.34 (d, 2H, $^3J = 6.0$ Hz), 8.91 – 8.79 (m, 16H), 8.54 (t, 2H, $^3J = 8.6$

Hz), 8.43 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.38 – 8.35 (m, 1H), 8.27 – 7.94 (m, 25H), 7.71 – 7.49 (m, 16H), 3.16 – 2.99 (m, 6H), 2.30 – 2.14 (m, 6H), 1.55 (s, 9H), 1.51 (s, 18H), 1.04 – 0.83 (m, 12H), 0.72 – 0.41 (m, 30H); ESI-MS m/z (nature of the peak, relative intensity) 3151.0 ([M-PF₆]⁺, 25), 1503.4 ([M-2PF₆]²⁺, 100), 953.3 ([M-3PF₆]³⁺, 15); Anal. Calcd. for C₁₄₄H₁₄₄F₃₀N₁₅OsP₅PtRu: C, 52.47; H, 4.40; N, 6.37; Found: C, 52.64; H, 4.57; N, 6.50.

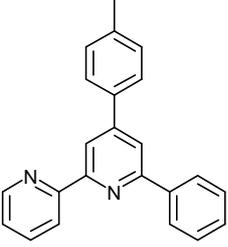
ANNEXES

CHAPTER II

Crystal data and structure refinement for compound **5a**.

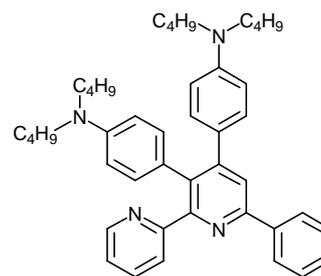
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ N ₄		
Formula weight	264.31		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71069 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P -1		
Unit cell dimensions	a = 9.704(5) Å b = 10.628(5) Å c = 18.515(5) Å		$\alpha = 104.398(5)^\circ$ $\beta = 99.597(5)^\circ$ $\gamma = 101.921(5)^\circ$
Volume	1761.1(13) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.216 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹		
F(000)	680		
Crystal size	0.55 x 0.48 x 0.15 mm ³		
Theta range for data collection	2.04 to 25.39°		
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22		
Reflections collected	12413		
Independent reflections	6401 [R(int) = 0.0277]		
Completeness to theta = 25.39°	98.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.99 and 0.88		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6401 / 0 / 454		
Goodness-of-fit on F ²	1.025		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1242		
R indices (all data)	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1433		
Extinction coefficient	0.027(3)		
Largest diff. peak and hole	.180 and -.170 e.Å ⁻³		

Crystal data and structure refinement for compound **5b**.

Empirical formula	C ₄₆ H ₃₆ N ₄		
Formula weight	644.79		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71070 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2 ₁ /c		
Unit cell dimensions	a = 11.3060(10) Å b = 7.3740(10) Å c = 41.368(5) Å		α = 90°. β = 92.870(2)°. γ = 90°.
Volume	3444.5(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.243 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹		
F(000)	1360		
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	0.99 to 20.10°.		
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -7 ≤ k ≤ 6, -39 ≤ l ≤ 39		
Reflections collected	4887		
Independent reflections	3028 [R(int) = 0.0314]		
Completeness to theta = 20.10°	93.4 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3028 / 0 / 452		
Goodness-of-fit on F ²	1.038		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1068		
R indices (all data)	R1 = 0.0813, wR2 = 0.1330		
Largest diff. peak and hole	.117 and -.147 e.Å ⁻³		

Crystal data and structure refinement for compound **17**.

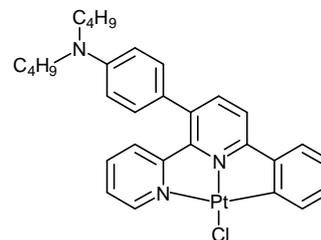
Empirical formula	C ₄₄ H ₅₄ N ₄	
Formula weight	638.91	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 15.161(5) Å	α = 90.000(5)°
	b = 25.720(5) Å	β = 107.245(5)°
	c = 10.503(5) Å	γ = 90.000(5)°
Volume	3911(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.085 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.55 x 0.24 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.61 to 18.91°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	23064	
Independent reflections	3085 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to theta = 18.91°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.90	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3085 / 275 / 433	



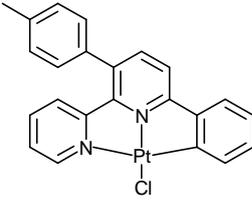
CHAPTER III

Crystal data and structure refinement for complex **2**.

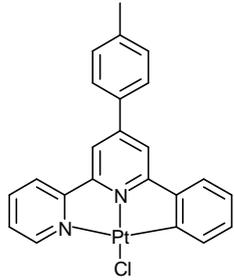
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₂ Cl N ₃ Pt	
Formula weight	665.13	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.147(1) Å	α = 80.500(3)°
	b = 9.979(1) Å	β = 80.922(2)°
	c = 15.290(2) Å	γ = 73.057(3)°
Volume	1307.8(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.689 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.490 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	2.15 to 27.61°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	15122	
Independent reflections	5869 [R(int) = 0.0338]	
Completeness to theta = 27.61°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.85 and 0.57	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5869 / 134 / 354	
Goodness-of-fit on F ²	1.070	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0919	
R indices (all data)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0987	
Largest diff. peak and hole	1.198 and -1.724 e.Å ⁻³	



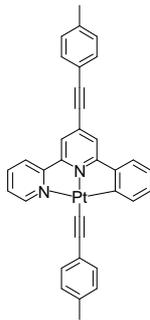
Crystal data and structure refinement for complex **3**.

Empirical formula	C ₂₃ H ₁₇ Cl N ₂ Pt		
Formula weight	551.93		
Temperature	566(2) K		
Wavelength	0.71069 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P -1		
Unit cell dimensions	a = 10.094(5) Å b = 10.322(5) Å c = 10.769(5) Å		α = 102.255(5)° β = 98.966(5)° γ = 116.952(5)°
Volume	935.6(8) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.959 Mg/m ³		
Absorption coefficient	7.652 mm ⁻¹		
F(000)	528		
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	2.34 to 30.00°		
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 15		
Reflections collected	7985		
Independent reflections	5396 [R(int) = 0.0230]		
Completeness to theta = 30.00°	99.1 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	5396 / 0 / 246		
Goodness-of-fit on F ²	1.022		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0568		
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0600		
Extinction coefficient	0.0176(5)		
Largest diff. peak and hole	1.672 and -0.846 e.Å ⁻³		

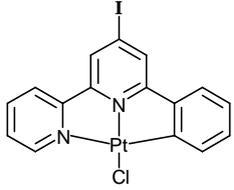
Crystal data and structure refinement for complex 4.

Empirical formula	C ₂₃ H ₁₇ Cl N ₂ Pt		
Formula weight	551.93		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.030(2) Å b = 10.483(2) Å c = 11.822(2) Å		α = 96.109(2)° β = 112.5210(10)° γ = 96.010(2)°
Volume	1127.4(4) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.856 Mg/m ³		
Absorption coefficient	6.454 mm ⁻¹		
F(000)	612		
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	1.98 to 30.16°		
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 14		
Reflections collected	9603		
Independent reflections	6560 [R(int) = 0.0253]		
Completeness to theta = 30.16°	98.2 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6560 / 0 / 288		
Goodness-of-fit on F ²	1.065		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0721		
R indices (all data)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0768		
Extinction coefficient	0.0110(5)		
Largest diff. peak and hole	.763 and -.928 e.Å ⁻³		

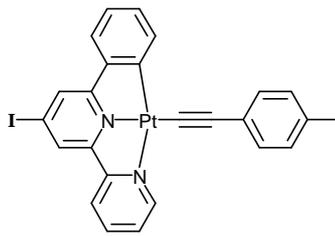
Crystal data and structure refinement for complex **12**.

Empirical formula	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ Pt		
Formula weight	655.64		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71069 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 9.701(1) Å b = 16.628(2) Å c = 17.579(2) Å		α = 67.085(3)° β = 89.414(2)° γ = 80.768(2)°
Volume	2573.8(5) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³		
Absorption coefficient	5.496 mm ⁻¹		
F(000)	1280		
Crystal size	0.30 x 0.19 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	2.13 to 21.93°		
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 6, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 18		
Reflections collected	7032		
Independent reflections	5865 [R(int) = 0.0407]		
Completeness to theta = 21.93°	93.6 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.76 and 0.46		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	5865 / 296 / 632		
Goodness-of-fit on F ²	1.015		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1537		
R indices (all data)	R1 = 0.1092, wR2 = 0.1814		
Largest diff. peak and hole	2.987 and -1.024 e.Å ⁻³		

Crystal data and structure refinement for complex **16**.

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₀ Cl I N ₂ Pt		
Formula weight	587.70		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71070 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P n a 21		
Unit cell dimensions	a = 8.169(1) Å b = 12.543(2) Å c = 14.364(2) Å		α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	1471.9(4) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	2.652 Mg/m ³		
Absorption coefficient	11.805 mm ⁻¹		
F(000)	1072		
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	2.16 to 27.68°.		
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 16		
Reflections collected	15790		
Independent reflections	3184 [R(int) = 0.0319]		
Completeness to theta = 27.68°	98.5 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.310 and 0.22		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3184 / 186 / 190		
Goodness-of-fit on F ²	1.091		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0725		
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.0842		
Largest diff. peak and hole	1.048 and -1.482 e.Å ⁻³		

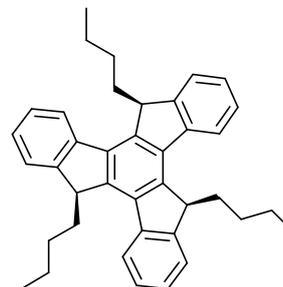
Crystal data and structure refinement for complex **18**.

Empirical formula	C ₂₅ H ₁₇ I N ₂ Pt		
Formula weight	667.40		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71070 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 22.190(2) Å b = 16.363(1) Å c = 13.666(1) Å		α = 90°. β = 122.334(2)°. γ = 90°.
Volume	4192.6(6) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	2.114 Mg/m ³		
Absorption coefficient	8.179 mm ⁻¹		
F(000)	2496		
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection	1.95 to 25.35°.		
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -19 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 16		
Reflections collected	36630		
Independent reflections	3849 [R(int) = 0.0709]		
Completeness to theta = 25.35°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.522 and 0.358		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3850 / 0 / 263		
Goodness-of-fit on F ²	1.305		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0832		
R indices (all data)	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0887		
Largest diff. peak and hole	1.701 and -1.566 e.Å ⁻³		

CHAPTER IV

Crystal data and structure refinement for compound **2**.

Identification code	sd205m	
Empirical formula	C ₃₉ H ₄₂	
Formula weight	510.73	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 13.341(4) Å	α = 90°.
	b = 15.858(5) Å	β = 104.501(5)°.
	c = 14.999(5) Å	γ = 90°.
Volume	3072.1(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.104 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.90 to 19.88°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	5472	
Independent reflections	2810 [R(int) = 0.0276]	
Completeness to theta = 19.88°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.92	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2810 / 0 / 356	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1348	
R indices (all data)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1575	
Extinction coefficient	0.0143(19)	
Largest diff. peak and hole	0.176 and -0.158 e.Å ⁻³	



Crystal data and structure refinement for compound **15**.

Empirical formula	C ₅₇ H ₆₆	
Formula weight	751.10	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P n a 21	
Unit cell dimensions	a = 16.558(3) Å	α = 90°.
	b = 18.706(3) Å	β = 90°.
	c = 15.739(2) Å	γ = 90°.
Volume	4874.9(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.023 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.057 mm ⁻¹	
F(000)	1632	
Crystal size	0.54 x 0.25 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	1.64 to 20.83°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	13655	
Independent reflections	2673 [R(int) = 0.0300]	
Completeness to theta = 20.83°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.990 and 0.853	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2673 / 49 / 542	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1467	
R indices (all data)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1639	
Extinction coefficient	0.028(4)	
Largest diff. peak and hole	0.194 and -0.188 e.Å ⁻³	

