UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : sciences chimiques

Par Catherine BRONNER

Complexes cyclométallés coordinants pour la construction d'assemblages hétérométalliques

Soutenue publiquement le 6 Octobre 2010 devant la commission d'examen :

Pr. Ally AUKAULOO (Université Paris Sud)	Rapporteur externe
Dr. Dario BASSANI (Université de Bordeaux)	Rapporteur externe
Dr. Bruno CHAUDRET (Université Paul Sabatier)	Examinateur
Pr. Jean-Pierre SAUVAGE (Université de Strasbourg)	Examinateur
Dr. Stéphane BAUDRON (Université de Strasbourg)	Codirecteur de thèse
Pr. Mir Wais HOSSEINI (Université de Strasbourg)	Codirecteur de thèse

A mes Grands-Mères

Remerciements

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements au Pr. Ally AUKAULOO, au Dr. Dario BASSANI, au Dr. Bruno CHAUDRET ainsi qu'au Pr. Jean-Pierre SAUVAGE qui me font l'honneur de juger ce travail.

Ma gratitude va aussi au Pr. Mir Wais HOSSEINI pour la confiance qu'il m'a accordée depuis mon stage M1 jusqu'à la fin de ma thèse. Merci également pour vos encouragements tout au long de ces années.

Un très grand merci au Dr. Stéphane BAUDRON pour m'avoir appris tant de choses : du savoir-faire à la paillasse à la réflexion scientifique en passant par la résolution de structures. Merci aussi pour ton enthousiasme et les passeports gourmands !

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Pr. Luisa De COLA pour m'avoir accueillie à plusieurs reprises dans son laboratoire ainsi qu'au Dr. Cristian STRASSERT pour m'avoir appris à réaliser des mesures photophysiques. Merci également du temps passé à comprendre mes systèmes et du temps passé à me les expliquer !

Mes prochains remerciements vont tout naturellement au Dr. Aurélie GUENET qui a tenté de m'inculquer la « positive attitude » depuis bientôt deux ans ! Merci pour le temps que tu as passé avec moi à Münster à étudier la photophysique de mes composés ainsi que pour les nombreuses heures de discussions… à propos de silices mésoporeuses ou d'autres sujets !

Je remercie également Thomas LANG pour les « pauses café » propices aux discussions scientifiques et non scientifiques. Merci pour ta patience face à mes questions stupides sur l'utilisation de NMR-Notebook, l'infra-rouge, la chromato flash…

Merci aussi au Dr. Sylvie FERLAY pour ses réponses à mes questions concernant l'enseignement, pour son soutien et pour sa grande gentillesse.

Merci à Nathalie KYRITSAKAS-GRUBER pour m'avoir aidée à modéliser des désordres de solvants quand vraiment je n'y arrivais pas ! Et merci pour ta bonne humeur en salle café. Merci au Dr. Ernest GRAF pour ses conseils concernant la dangerosité de mes manips et sa gentillesse. Un grand merci également au Pr. Véronique BULACH, au Dr. Aziz JOUAITI, au Pr. Jean-Marc PLANEIX et au Dr. Mohamed KURMOO pour l'intérêt qu'ils m'ont manifesté et à Valérie REY pour son dévouement.

Je ne voudrais pas oublier les Drs. Fabrice ECKES, Marina KOZLOVA, Cristina CARPANESE, Elisabeth KÜHN, Mei-Jin LIN et Dmitry POGOZHEV pour leur cordialité et leur entrain au cours des déjeuners et des « sorties de labo ».

Enfin j'aimerais mentionner, pour avoir participé à la bonne ambiance au labo, Sarah BALDOVI, Antoine BEZIAU, Nicolas DELCEY, Thibaut DUCHANOIS, Dr. Jérôme EHRHART, Alexandre GEHIN, Sébastien GUIOLLARD, Julien KUNTZ, Dr. Catalin MAXIM, Eric MOSS, Sacha OVSYANNIKOV, Dr. Domingo SALAZAR-MENDOZA, Diana SALEM, Riccardo VERZENI, et en particulier Brandon KILDUFF, chanteur invétéré, Nicolas ZIGON, naturel et souriant, Patrick LARPENT, toujours discret et posé, et Fabien SGUERRA, l'éternel blessé.

Je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement mes parents et ma grand-mère pour leur soutien constant et leurs encouragements au cours de ces « années facs » !

Merci à mon p'tit loup Marie-Pierre, à Edwina, aux bananas : Aude et Claudia et à Alexis pour me ramener les pieds sur Terre quand c'est nécessaire, pour votre réconfort et votre amitié qui m'est très chère.

Mes derniers remerciements mais non les moins sincères s'adressent à Pierre pour sa présence à mes côtés même avec 10000 kms entre nous ! Merci de ta patience, de ton écoute et de tes mots apaisants.

Sommaire

Introduction Générale

1 Chimie supramoléculaire et tectonique moléculaire 6
1.a Les facteurs énergétiques 7
1.b Les facteurs géométriques 7
1.c Le rôle du centre métallique.....9
2 Synthèse séquentielle 10
2.a Polymères de coordination hétérobimétalliques 10
2.b Complexes discrets hétérobimétalliques.....14
3 Brique de construction cyclométallée 19
4 Familles de ligands ditopiques employées 22
4.a Dipyrrines 22
4.b Ene-dithiolates 27
4.c Ligands pontants : pyridine ortho-substituée 30
5 Projet de recherche 34

Chapitre I

1.1 Synthèse des dipyrrines dpmCN et dpmmesityl 47
1.2 Complexes cyclométallés de Pt et Pd 48
1.2.a Caractérisation structurale en phase cristalline 49
1.2.b Propriétés optiques d'absorption et d'émission 50
1.3 Complexes cyclométallés d'Ir 53
1.4 Complexes cyclométallés d'Ir portant une pyridine à leur périphérie 57
1.4.a Détermination directe, en phase cristalline et en solution, de l'influence des méthyles en position ortho 57
i. Caractérisation structurale en phase cristalline 58
ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission 59
1.4.b Réaction avec un second centre métallique possédant des propriétés optiques : transfert énergétique 61
i. Caractérisation structurale en phase cristalline 64
ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission 65
*1.4.c En essayant d'augmenter le taux de sensibilisation : **dpmpyMe$_2$OH** et complexes d'aluminium 73*
1.5 Systèmes multimétalliques 75
*1.5.a Vers un coeur polynucléaire : utilisation des **dpmCOOH** et **dpmaza** 75*
*1.5.b Vers des systèmes étendus : **dpm(COOH)$_2$** 81*
1.6 Conclusion et perspectives 83

Chapitre II

2.1 Travaux antécédents réalisés au laboratoire ……..94
2.1.a Synthèse des complexes du type $[M(L_{11})_2]^{2-}$. 94
2.1.b Synthèse des complexes de type $[M(L_{12})_2]^{2-}$. 95
2.1.c Systèmes hétérométalliques 96
2.2 Complexes mononucléaires cyclométallés de Pt^{II} et Pd^{II} : synthèse et caractérisation 98
2.2.a Synthèse des complexes 18 à 21 98
2.2.b Caractérisation à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal 99
2.2.c Propriétés optiques et électrochimiques 101
2.3 Un premier pas vers des réseaux incorporant les ligands dithiolates et un ligand cyclométallant 104
2.4 Conclusion et perspectives 109

Chapitre III

3.1 Résultats obtenus par l'utilisation de dérivés du ligand 7-azaindole 116
3.1.a Synthèse du ligand 117
3.1.b Complexation 117
3.1.c Influence du groupement en position 3 122
3.1.d Influence du métal sur l'oxydation de ce type de dimère 123
3.1.e Vers des assemblages hétérométalliques 125
3.2 Extension, le long de l'axe Pt-Pt, du système $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$ 127
3.2.a Ligand thiocyanate 128
3.2.b Ligands de type pyridyle 129
3.2.c Ligand dipyrrine 131
3.3 Conclusion et perspectives 132

Conclusion Générale

Conclusion Générale.....137

Partie Expérimentale.....145

Données Cristallographiques.....195

Publications et communications.....229

Introduction Générale

Table des matières

1 Chimie supramoléculaire et tectonique moléculaire 6

1.a Les facteurs énergétiques 7

1.b Les facteurs géométriques 7

1.c Le rôle du centre métallique 9

2 Synthèse séquentielle 10

2.a Polymères de coordination hétérobimétalliques 10

2.b Complexes discrets hétérobimétalliques 14

3 Brique de construction cyclométallée 19

4 Familles de ligands ditopiques employées 22

4.a Dipyrrines 22

4.b Ene-dithiolates 27

4.c Ligands pontants : pyridine ortho-substituée 30

5 Projet de recherche 34

La part de l'imagination dans le travail scientifique est la même que dans le travail du peintre ou de l'écrivain. Elle consiste à découper le réel, et à recombiner les morceaux pour créer quelque chose de neuf.

François Jacob, 1981

Les nanosciences et nanotechnologies constituent un secteur stratégique de la recherche, très compétitif, en croissance rapide, avec un potentiel économique considérable dans de nombreux domaines : informatique et télécommunications, médecine et biologie, matériaux et chimie, énergie et environnement. La nanotechnologie moléculaire est une branche des nanosciences présentant un fort intérêt en chimie, en plus d'englober des aspects très attrayants des nanomatériaux tels que la nanobiologie et la nanoélectronique. D'un point de vue historique, c'est Feynman, lors de son intervention en 1959 devant l'American Physical Society,[1] qui a formulé en premier la possibilité de faire du traitement de données à l'échelle atomique. Il a ainsi porté l'attention sur un nouvel univers jusqu'alors caché : le nanomonde. En 1965, Von Hippel[2] a proposé l'approche « bottom up » (en opposition à l'approche « top down » utilisée, historiquement, plutôt par les physiciens) pour l'élaboration de matériaux. Par la suite, cette approche moléculaire s'est considérablement étendue, du développement du dépôt chimique en phase vapeur aux procédés sol-gel, menant à des changements importants pour la conception de matériaux.

Actuellement, l'avenir des technologies porte incontestablement sur la science des matériaux. En conséquence, avec l'essor de la nanotechnologie moléculaire, les matériaux moléculaires deviennent un centre d'intérêt majeur pour l'élaboration de nanostructures et de dispositifs.[3] En fait, les matériaux moléculaires fonctionnels nanostructurés sont actuellement recherchés tant dans le milieu académique qu'industriel, reposant sur l'approche « bottom up » et utilisant des unités de construction moléculaires et la chimie supramoléculaire comme outils.

La chimie supramoléculaire fournit, peut-être, la stratégie la plus importante pour les nanotechnologies moléculaires. Elle a été définie comme « *la chimie au-delà des molécules* » par Lehn[6] et résulte de la voie spécifique selon laquelle les différentes molécules interagissent entre elles, échangeant de l'information et créant des structures organisées. Ainsi, les unités de construction supramoléculaires incorporant les groupes fonctionnels appropriés, sont spécifiquement conçues pour promouvoir leur association par liaisons hydrogène, interactions hydrophobes et/ou électrostatiques ou encore par coordination d'ions métalliques. Ce dernier point, se

référant à la chimie de coordination, a été plus particulièrement exploité lors de ce travail.

1 Chimie supramoléculaire et tectonique moléculaire

De façon générale, la chimie supramoléculaire traite d'espèces soit en solution, soit à l'état solide, le solide pouvant alors être amorphe ou cristallin. Le solide cristallin est, par définition, une espèce ordonnée dans les trois directions de l'espace. De plus, les entités qui le composent s'agencent en fonction de leurs interactions (nature, nombre, orientation) en molécules isolées ou en réseaux mono, bi ou tridimensionnels. Grâce à cette périodicité, la diffraction des rayons X sur monocristal permet de déterminer avec une bonne précision les angles et distances interatomiques et permet, par conséquent de rendre compte de la présence d'interactions inter- ou intra-moléculaires. Une interprétation plus précise des propriétés physico-chimiques du composé étudié devient alors possible. L'obtention de solides cristallins apparaît dès lors comme un avantage pour la compréhension et l'élaboration de systèmes discrets ou infinis présentant, à l'état solide, des propriétés physico-chimiques spécifiques.

La tectonique moléculaire,[4] qui est une branche de la chimie supramoléculaire, traite de la conception d'architectures moléculaires de grande taille par des processus d'auto-assemblage entre briques de construction moléculaires complémentaires appelées tectons[4,5] (du grec : élément de construction). Elle repose sur deux principes fondamentaux : la reconnaissance moléculaire ainsi que l'itération des processus d'assemblage. Il s'agit donc d'un processus d'association sélective par complémentarité entre sites d'interaction portés par les éléments de construction. Cette complémentarité est codée par des facteurs énergétiques (force d'interaction) et géométriques (taille, nature et orientation des sites d'interaction). Le ou les motifs de reconnaissance entre tectons sont ensuite translatés dans l'espace selon une, deux voire trois directions permettant la formation des réseaux moléculaires mono, bi ou tridimensionnels. Ce processus de construction repose sur la réversibilité des interactions mises en jeu comme, par exemple, les interactions de van des Waals, les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, certains type de liaison de coordination, etc…

A travers cette approche, et par un choix raisonné de chacun de ces paramètres, il devient possible d'élaborer des architectures moléculaires auto-assemblées très diverses (complexes discrets, réseaux 1-D, 2-D, 3-D), et ceci avec un très haut degré de contrôle de l'organisation.

1.a Les facteurs énergétiques

La formation d'édifices hautement ordonnés ne peut donc être réalisée que si les interactions entre les tectons sont réversibles, ceci afin d'autoriser des processus d'auto-réparation des éventuels défauts obtenus lors de l'auto-assemblage. Dans ce cadre là, la liaison covalente n'est pas adaptée puisqu'elle est très énergétique et donc souvent irréversible. A l'inverse, il existe d'autres types d'interactions possibles plus faibles en énergie et ainsi réversibles (*schéma 1*). Par ordre d'énergie croissante, peuvent être citées les interactions de van der Waals (souvent inferieures à 8 kJ.mol^{-1}), les interactions π-π, de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1}, les liaisons hydrogène (entre 10 et 50 kJ.mol^{-1}), les interactions électrostatiques (>200 kJ.mol^{-1}) ou encore la liaison de coordination (de 60 à 350 kJ.mol^{-1}). Cette dernière peut cependant présenter un caractère quasi-réversible.

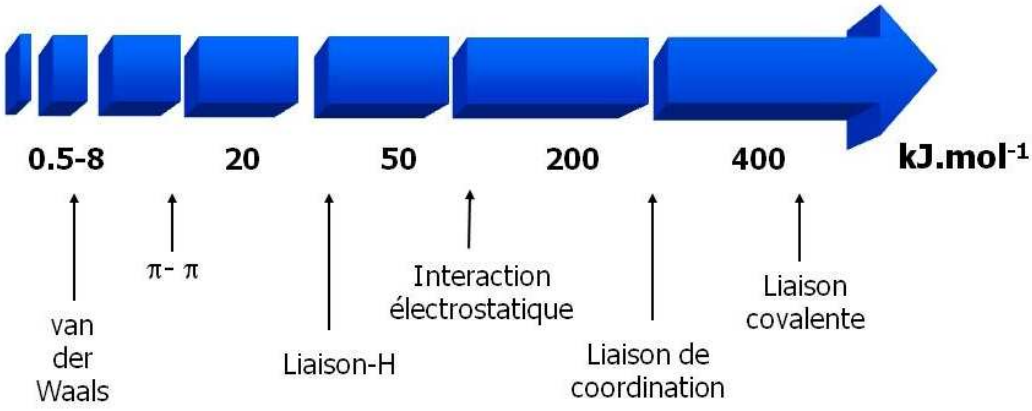


Schéma 1. Echelle d'énergie des différentes interactions possibles entre entités chimiques pour la construction de réseaux moléculaires.

1.b Les facteurs géométriques

La conception géométrique de tectons repose sur la localisation et l'orientation des sites d'interactions. En fonction de ces deux paramètres, deux possibilités sont envisageables, les endo-récepteurs et les exo-récepteurs.

Les endo-récepteurs présentent une orientation convergente des sites de reconnaissance. En présence du substrat adéquat, la formation d'un complexe substrat-récepteur, également nommé complexe d'inclusion, sera observée (*schéma 2*).

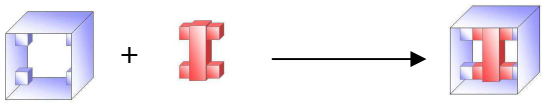


Schéma 2. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion par l'association d'un endo-récepteur et d'un substrat adéquat.

En revanche, les exo-récepteurs présentent des pôles d'interaction divergents. Selon le type de substrat s'associant à ce récepteur, deux types d'édifices auto-assemblés peuvent se former. En effet, si le substrat ne permet pas l'itération du processus de reconnaissance en raison de l'orientation spatiale de ses sites d'interaction, alors il conduira à une espèce discrète appelée complexe bouchon (*schéma 3*).

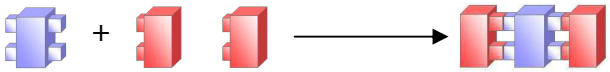


Schéma 3. Représentation schématique de la formation d'un complexe bouchon

Enfin, si le substrat possède des sites d'interaction dirigés de façon divergente, il agira alors comme un connecteur et conduira à la formation d'assemblages supramoléculaires infinis, ou réseaux moléculaires (*schéma 4*).

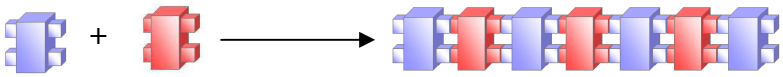


Schéma 4. Représentation de la formation d'un réseau moléculaire.

En fonction du nombre de ces sites d'interaction, de leur disposition et de leur orientation, des réseaux mono, bi ou tridimensionnel peuvent être obtenus (*schéma 5*). A titre d'exemple, un tecton possédant des sites d'interaction divergents orientés à 180° formera un réseau monodimensionnel. D'une orientation à 90° résultera un réseau bidimensionnel tandis qu'une orientation dans les trois directions de l'espace donnera un réseau tridimensionnel.

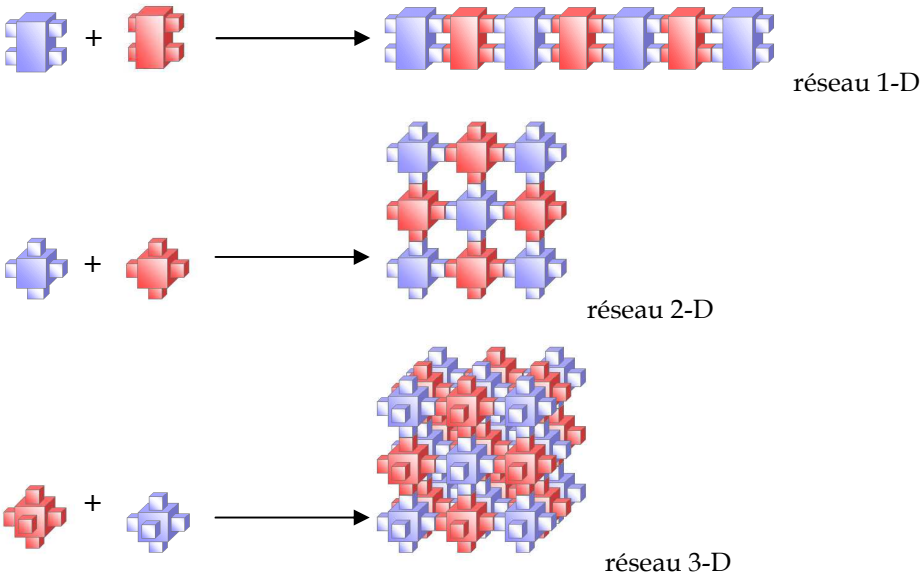


Schéma 5. Formation de réseaux 1-D, 2-D et 3-D

1.c Le rôle du centre métallique

Concernant les réseaux de coordination, le métal est partie constituante du nœud d'assemblage, au même titre que le tecton organique. D'un point de vue purement structural, l'attrait pour cette catégorie de réseaux moléculaires résulte des diverses opportunités que seuls les métaux offrent. En effet, les centres métalliques disposent intrinsèquement d'une grande diversité de géométries de coordination lorsqu'ils sont utilisés seuls. Par ailleurs, associés à des ligands, leurs complexes permettent un contrôle sur la géométrie des espèces alors utilisées comme tecton (ou métallatecton). Cette association métal-ligand permet d'obtenir plusieurs métallatectons à partir d'un même ligand.

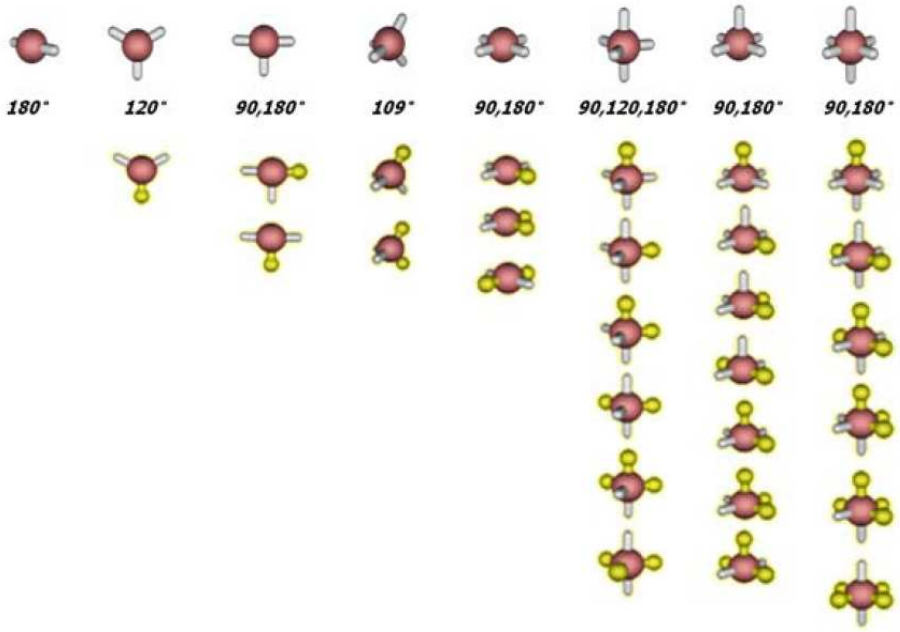


Schéma 6. Représentation schématique de différentes géométries accessibles par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'ion métallique.

Le contrôle géométrique au niveau du métallatecton peut offrir des possibilités additionnelles (*schéma 6*). En particulier, il permet de jouer sur la topologie des réseaux hétérométalliques et leur dimensionnalité. Un autre avantage est la possibilité de bloquer certains sites de coordination du centre métallique, ce qui permet d'obtenir plusieurs géométries différentes avec un seul métal ou plusieurs métallatectons avec le même métal et le même ligand.

Les réseaux de coordination peuvent ainsi être vus, à travers la tectonique moléculaire, comme l'association de tectons organiques et métalliques. Ces polymères de coordination sont définis par les notions présentées précédemment : la nature et le nombre de tectons impliqués, leur(s) mode(s) de reconnaissance, leur dimensionnalité et leur géométrie.

2 Synthèse séquentielle

2.a Polymères de coordination hétérobimétalliques

Les réseaux de coordination et assemblages discrets connaissent un intérêt grandissant en tant que classe de composés possédant des propriétés physiques intéressantes résultants à la fois de leur structure et de leur nature métallo-organique.[6,7,8,9,10,11] En particulier, un récent centre d'intérêt se porte sur les structures métallo-organiques[12] (metal-organic frameworks ou MOFs en anglais) pour leurs applications potentielles comme matériaux pour le stockage de gaz ou en catalyse.[13,14,15,16,17,18] De tels systèmes résultent de l'association d'au moins un ligand polytopique et d'un centre métallique. La grande majorité de ces composés sont des systèmes homométalliques. D'un autre côté, les architectures hétérométalliques, incorporant au moins deux différents centres métalliques, sont particulièrement fascinantes grâce à leur nature hétérométallique qui ouvre de grandes portes vers la diversité structurale (*schéma 6*) et la modulation de leurs propriétés physiques. La famille des analogues du bleu de Prusse mérite d'être citée en tant que prototype pour illustrer cette particularité.[19,20] Il s'agit de l'une des plus anciennes classes de systèmes hétérométalliques. Ces composés résultent de la réaction d'hexacyanométallates avec d'autres centres métalliques donnant lieu à des architectures cristallines tridimensionnelles poreuses (*figure 1*). Selon la nature des centres métalliques, les propriétés magnétiques de ces systèmes sont modulées,[19,20] aussi bien que leur propriété de stockage de l'hydrogène, étant donné que l'enthalpie d'adsorption de gaz est dépendante du métal.[21,22]

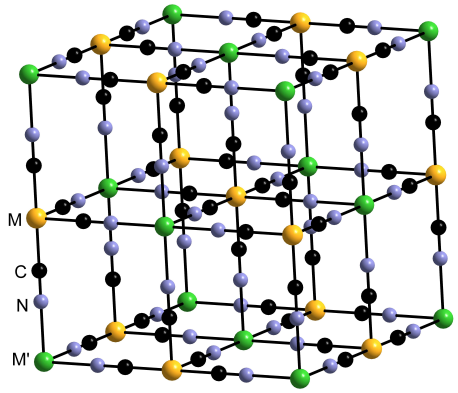


Figure 1. Fragment de la structure cristalline d'un analogue au bleu de Prusse de formule $[M(CN)_6]M'$.

En considérant l'élaboration d'architectures hétéronucléaires métallo-organiques, à l'état cristallin, on se confronte à un défi synthétique. En effet, la préparation de systèmes homométalliques implique la combinaison d'un ligand organique avec un centre métallique (*schéma 7*). La transposition aux systèmes hétérométalliques est illustrée sur le *schéma 7*, dans le cas de la formation de réseaux

bimétalliques unidimensionnels. La réaction d'un ligand organique avec deux métaux de transition concurrentiels et en absence d'une différentiation, à la fois au niveau des centres métalliques et du ligand, peut mener à un mélange d'espèces parmi lesquels se retrouvent des architectures homométalliques non désirées et un grand nombre d'entités hétérométalliques résultants d'une distribution statistique des centres métalliques.

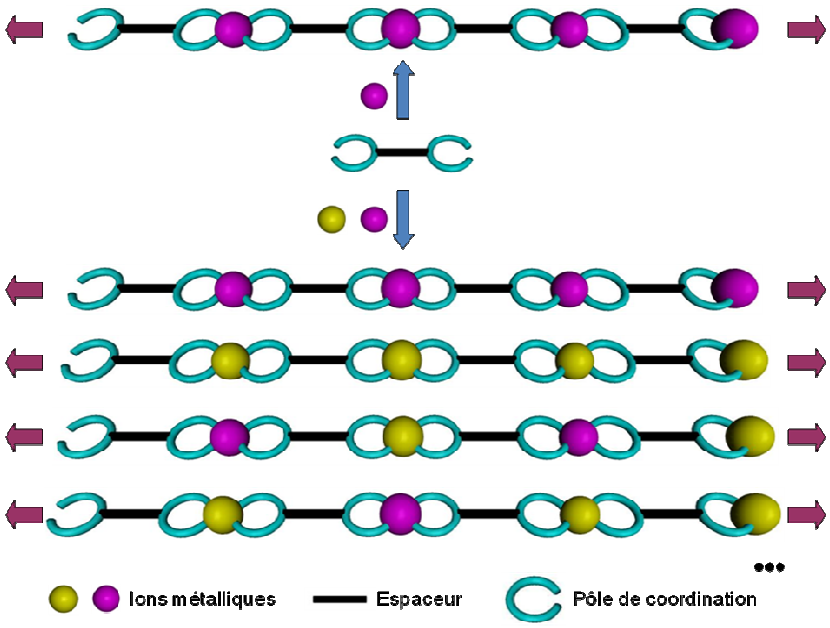


Schéma 7. Formation d'un réseau homométallique 1D (en haut) et d'un mélange de réseaux en présence de deux centres métalliques et d'un ligand non différentié (en bas).

Un contrôle précis de la position relative des ions métalliques fait alors appel à une autre approche.[23] Deux points peuvent être soulevés pour répondre à cette attente : la différentiation et la synthèse séquentielle de ces systèmes. En considérant encore une fois le cas de réseaux monodimensionnels hétérométalliques, il est envisageable d'utiliser un ligand organique portant deux pôles de coordination différents, l'un primaire et l'autre secondaire (*schéma 8*). Cette différentiation peut être réalisée par modification de la nature et/ou de la charge de ces pôles et donne lieu à une hiérarchisation de la coordination. Ainsi, en présence d'un premier ion métallique, un complexe métallique discret peut être isolé. Ce dernier porte à sa périphérie le pôle secondaire de coordination disponible pour l'assemblage avec un autre ion métallique. Ce composé peut être vu soit comme un métalloligand pour l'élaboration de complexes hétérométalliques discrets, soit comme un métallatecton[4,5,24] pour la génération de réseaux moléculaires infinis à l'état solide par répétition périodique de la coordination au second centre métallique. En utilisant cette approche, un arrangement relatif précis des ions métalliques peut être obtenu.

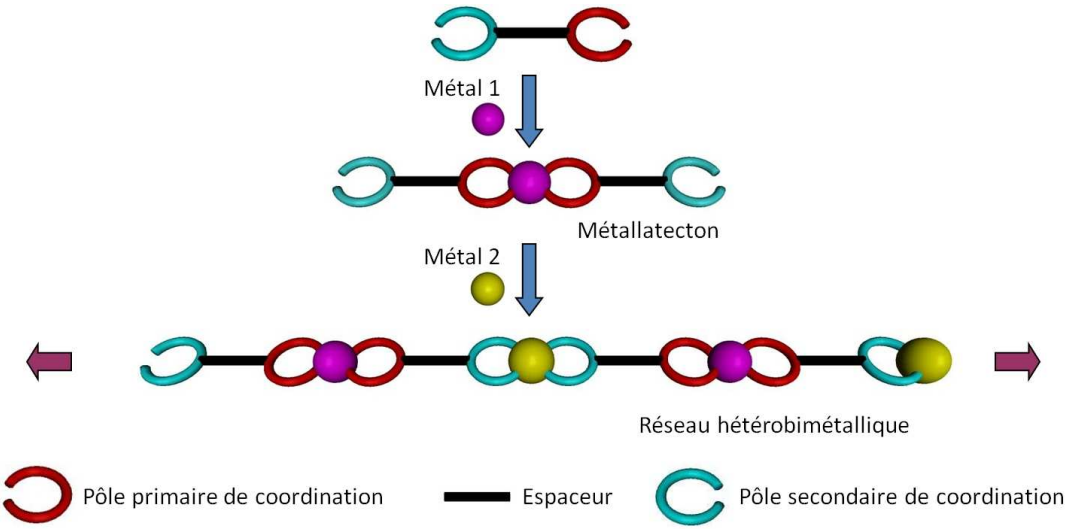


Schéma 8. Construction séquentielle d'un réseau de coordination hétérométallique utilisant un ligand différentié portant deux pôles de coordination.

Les ligands étant synthétisés à l'aide des outils de la chimie organique, une grande variété de dérivés peut être envisagée et utilisée dans cette stratégie. Quelques exemples de la littérature traitant de la synthèse de systèmes hétérométalliques avec des ligands ditopiques sont présentés ci-dessous.

Tout d'abord, pour la formation de réseaux monodimensionnels, les dérivés de la terpyridine fonctionnalisée comme ligands ditopiques peuvent être cités.[25] En particulier, le dérivé 4-pyridyl-terpyridine **L**$_{\mathbf{I}}$ comprend un pôle tridentate ainsi qu'un pôle monodentate et forme avec le cation Ru^{2+} un complexe discret $[Ru(\mathbf{L}_{\mathbf{I}})_2]^{2+}$.[26] Ce composé porte à sa périphérie deux groupements pyridyls et peut ainsi être vu comme un analogue expansé de la 4,4'-bipyridine. Après réaction avec un sel d'argent, un réseau unidimensionnel est obtenu, à l'état cristallin, résultant de la coordination des pyridines périphériques au cation argent (*figure 2*).[27]

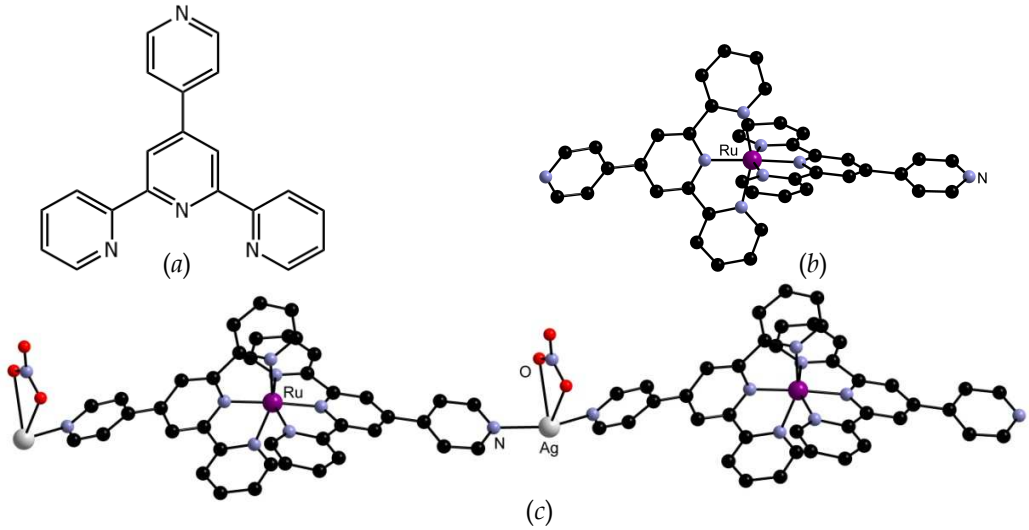


Figure 2. Ligand différentié **L**$_{\mathbf{I}}$ (*a*) formant avec Ru^{2+} le métallatecton $[Ru(\mathbf{L}_{\mathbf{I}})_2]^{2+}$ (*b*) qui s'auto-assemble avec $AgNO_3$ pour donner le réseau hétérométallique cristallin Ru/Ag (*c*). Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

Un dérivé de ce type de ligand, portant un espaceur de type anthracène entre les groupements pyridyl et terpyridyl, a également été utilisé au laboratoire. Sa réaction avec un centre métallique a conduit à la formation, par des processus d'auto-association, d'assemblées 1-D ou 2-D homométalliques sur surface de graphite.[28]

Une autre classe de ligands utilisée selon cette approche est composée de dérivés macrocycliques tels que les porphyrines. Ces molécules ont été particulièrement exploitées pour la construction de réseaux de coordination.[29] Le macrocycle peut accueillir un premier centre métallique au sein de sa cavité et peut également être facilement fonctionnalisé par d'autres sites de coordination périphériques en position *méso*. L'intérêt pour ces dérivés provient des nombreux isomères fonctionnalisés possibles qui peuvent être isolés, aussi bien que leur activité catalytique intrinsèque et les propriétés optiques associées à ces molécules. L'exemple d'une porphyrine fonctionnalisée par un groupement pyridyl, **L**$_{II}$, est illustré *figure 3*.[29c] Le complexe cuivré [Cu(**L**$_{II}$)] s'assemble avec du $Cd(NO_3)_2$ pour donner, encore une fois, un réseau monodimensionnel par la coordination des groupements pyridyl périphériques aux ions Cd^{2+}. Il est intéressant de noter que bien que le métallatecton porte deux sites de coordination périphériques de manière non linéaire, le réseau hétérobimétallique résultant est monodimensionnel, en raison des préférences de coordination du second centre métallique, Cd^{2+}.

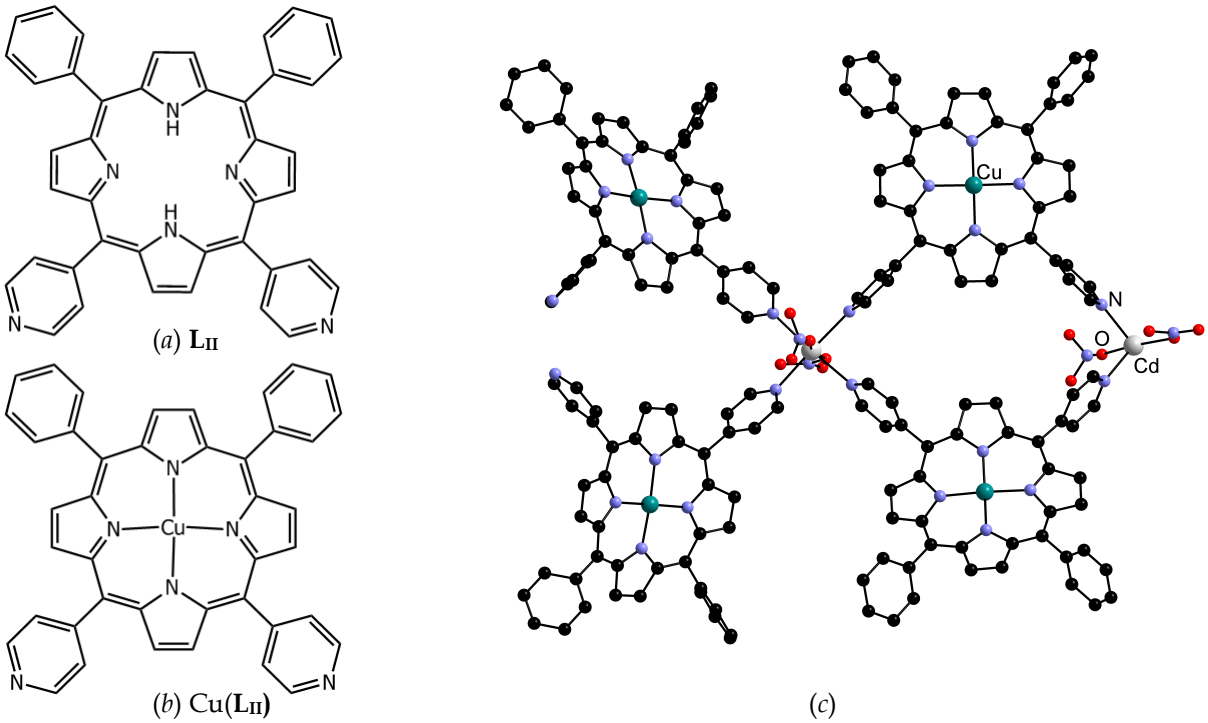


Figure 3. Réseau monodimensionnel hétérométallique (*c*) basé sur une porphyrine fonctionnalisée par des groupements pyridyl (*a*) et (*b*). Les atomes hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

L'utilisation de l'isomère de position du macrocycle **L**$_{II}$ où les deux groupements pyridyl ne se trouvent plus à 90° mais à 180° permet l'obtention, après

réaction avec de l'acétate de zinc, d'un métallatecton. Celui-ci s'auto-assemble à l'état solide conduisant à la formation d'un réseau poreux tridimensionnel.[30]

Une stratégie légèrement différente a été employée, au laboratoire, pour l'élaboration de réseaux tridimensionnels hétérobimétalliques.[31] Le ligand ditopique utilisé, la monoéthanolamine (mea), joue ici le rôle de ligand pontant entre les centres cuivre II. Le nœud tétranucléaire obtenu (*figure 4a*) possède des sites de coordination disponibles sur les ions métalliques ce qui permet la formation de réseaux bi ou tridimensionnels par l'association de cyanométallates. Ainsi l'espèce infinie $\{[Cu_4(mea)_4][Au(CN)_2]_4\}_\infty$ (*figure 4b*) a pu être isolée. Ce réseau est rendu tridimensionnel par une interaction aurophile (*figure 4c*). L'étude des propriétés magnétiques de ce composé révèle une superposition d'interactions ferro- et antiferromagnétiques au sein du nœud tétranucléaire tandis qu'une interaction antiferromagnétique a été établie entre ces nœuds.

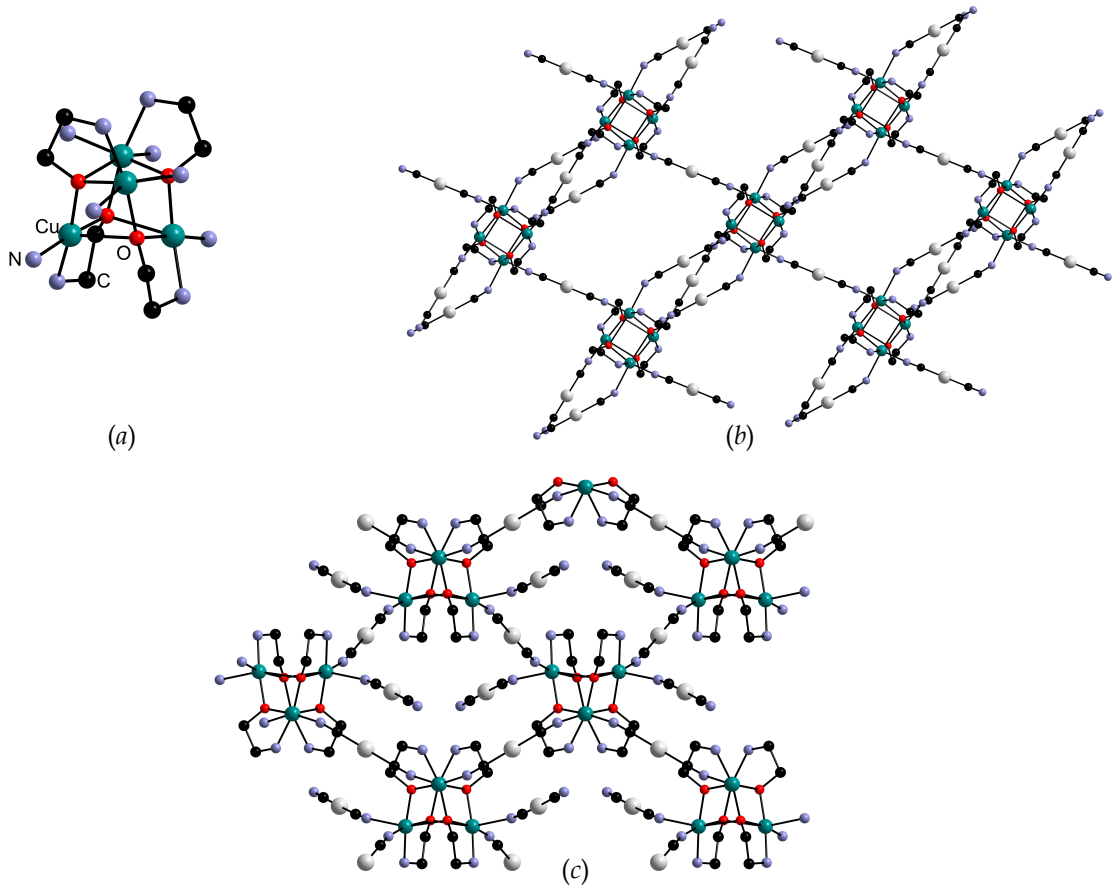


Figure 4. Nœud d'assemblage tétranucléaire de cuivre II (*a*) qui s'auto-assemble avec le dicyanoaurate (*b*) formant un réseau 3-D par l'intermédiaire d'une interaction Au…Au (*c*).

2.b Complexes discrets hétérobimétalliques

Les systèmes hétérométalliques ne sont cependant pas toujours des systèmes infinis. En effet, les assemblages discrets, pouvant être assimilés à des fragments de systèmes infinis, sont également très intéressants car ils peuvent servir de modèles

pour la compréhension des processus d'auto-assemblages. De plus, l'étude des propriétés physiques des réseaux de coordination peut être facilitée par la maîtrise des caractéristiques d'un tel fragment.

La stratégie précédente de formation séquentielle d'architectures hétérométalliques s'applique également à des complexes discrets. Deux voies de synthèse peuvent ainsi être envisagées (*schéma 9*). La première conduit à la formation d'un métallaligand, possédant à sa périphérie deux sites de coordination disponible. Sa réaction avec un centre métallique coiffé permet l'obtention d'un complexe discret trinucléaire hétérobimétallique. Le second chemin synthétique mène dans un premier temps à un métallaligand coiffé, ou bouché, ne portant qu'un seul site de reconnaissance disponible. Un composé hétérobimétallique discret est alors isolé après réaction d'un centre métallique avec ce métallaligand.

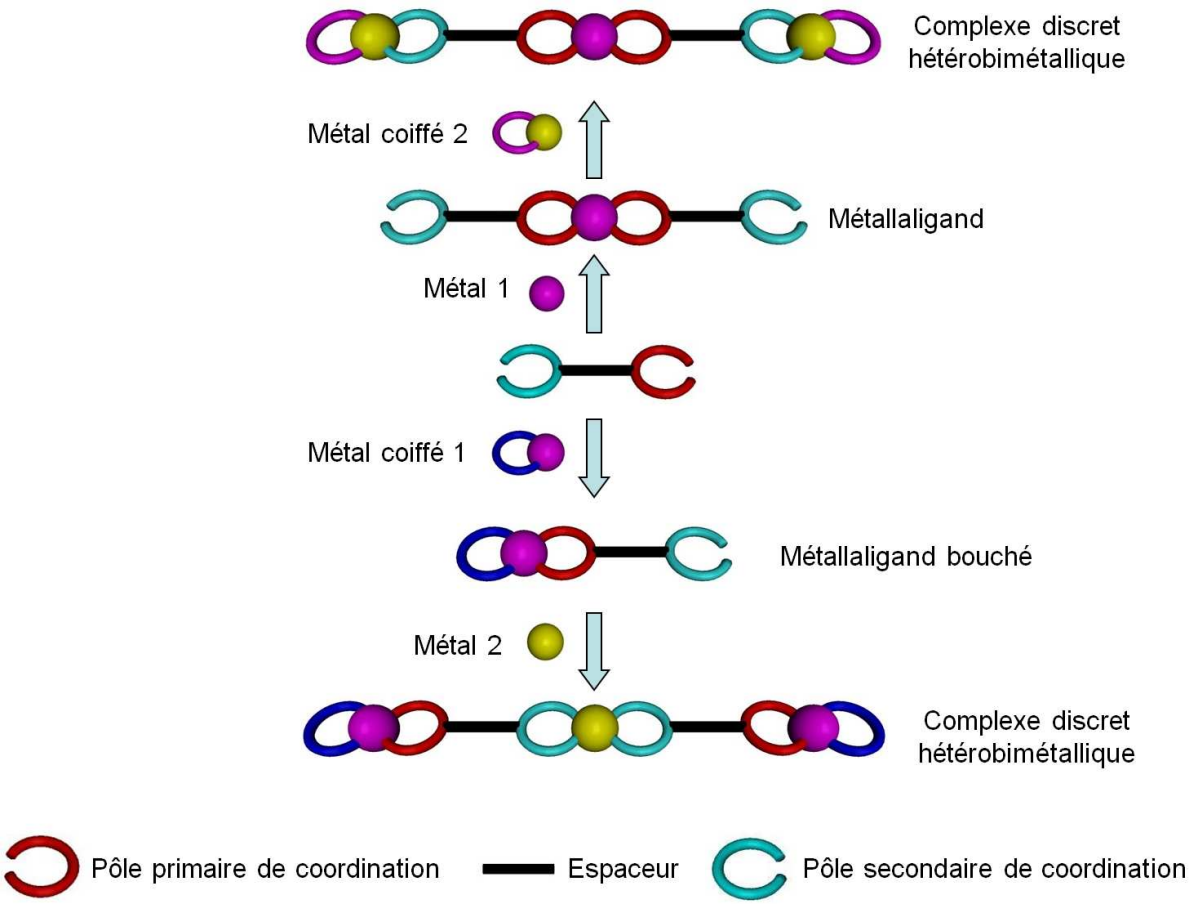


Schéma 9. Construction séquentielle d'un complexe discret hétérométallique utilisant un ligand différentié portant deux pôles de coordination.

Un premier exemple qui peut être cité est celui de Lang *et al*.[32] qui décrit la synthèse et la structure cristalline d'un complexe Re/Os à l'aide d'un ligand triéthynylbenzène dont l'un des acétylènes est lié à une 2,2'-bipyridine. Par réaction de ce ligand avec $[(Ph_3P)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)OsBr]$, le complexe dinucléaire **L**$_{III}$, portant une 2,2'-bipyridine à sa périphérie, est obtenu (*figure 5*). Sa réaction avec $[Re(CO)_5Cl]$

permet la formation du composé hétérométallique Re/Os. La structure cristalline de ce composé a également été décrite.

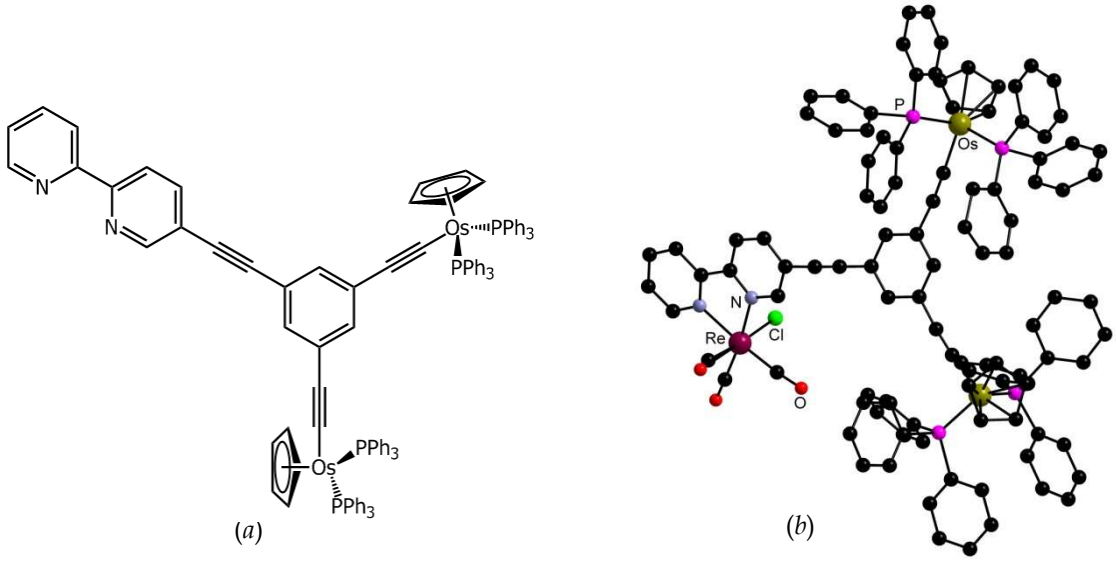


Figure 5. Métalloligand $\mathbf{L_{III}}$ (*a*) formant un complexe hétérométallique par réaction avec le Re^{+} (*b*).

L'emploi de porphyrines pour la formation d'un portail moléculaire a été, en particulier, développé au laboratoire.[33] Le mouvement de ce portail, nommé Sn($\mathbf{L_{IV}}$), est bloqué par la coordination du cation argent (I), formant l'espèce Sn($\mathbf{L_{IV}}$)Ag. Ce système peut également être décrit comme un complexe discret hétérobimétallique lorsque le portail est en position fermée. En effet la porphyrine Sn($\mathbf{L_{IV}}$)Ag porte alors un centre Sn^{4+} dans sa cavité (comme en position ouverte) ainsi qu'un ion Ag^{+} coordiné à la fois au groupement pyridyl en position *méso* et au groupement pyridyl de l'anse (*schéma 10*). Ce portail moléculaire constitue un premier pas vers les moteurs moléculaires. Actuellement une étape supplémentaire vers ces moteurs a été franchie par la formation d'un tourniquet moléculaire Sn/Pd portant deux stations identiques en position *trans*.[34]

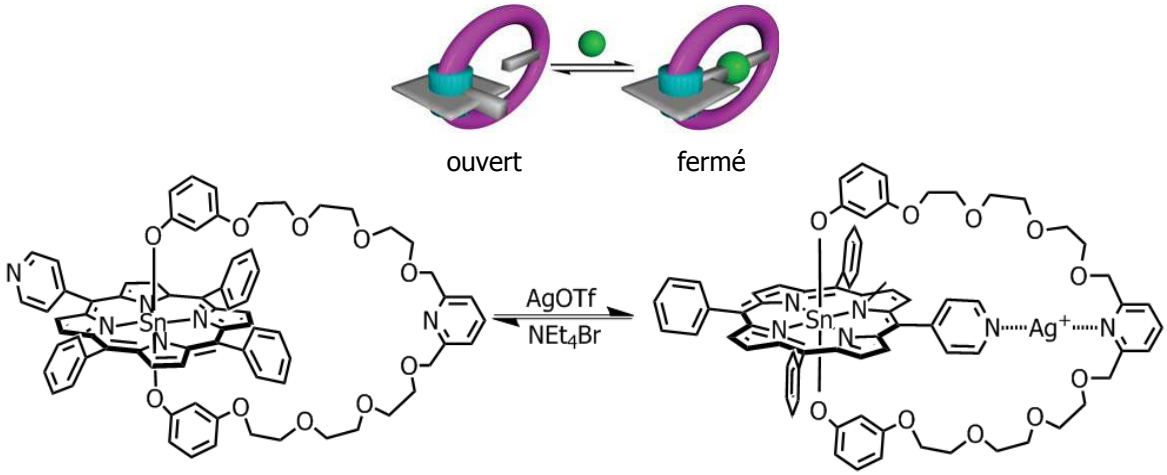


Schéma 10. Représentations schématiques du portail moléculaire Sn($\mathbf{L_{IV}}$), en position ouverte, et Sn($\mathbf{L_{IV}}$)Ag, en position fermée.

Un troisième exemple de systèmes discrets hétérométalliques, décrit par Sauvage *et al.*,[35] est la synthèse de la porphyrine **L**V de type A_3B portant un groupement terpyridine à sa périphérie (*schéma 11a*). La réaction de cette porphyrine avec le trichlorure d'iridium permet l'obtention d'un complexe de type (**L**V)$IrCl_3$ réagissant lui-même avec une aryl-terpyridine pour conduire à la formation du complexe (**L**V)Ir(terpy) (*schéma 11b*). Enfin, la métallation de la porphyrine par l'acétate de zinc permet la formation du complexe Zn(**L**V)Ir(terpy) illustré sur le *schéma 11c*. Ce système est utilisé comme complexe modèle dans l'étude de triades de type [M(**L**V)]Ir[(**L**V)M'] (M = Zn ou 2H, M' = Au), incorporant donc deux porphyrines autour d'un nœud $Ir(terpy)_2$, pour la séparation de charges photoinduite.

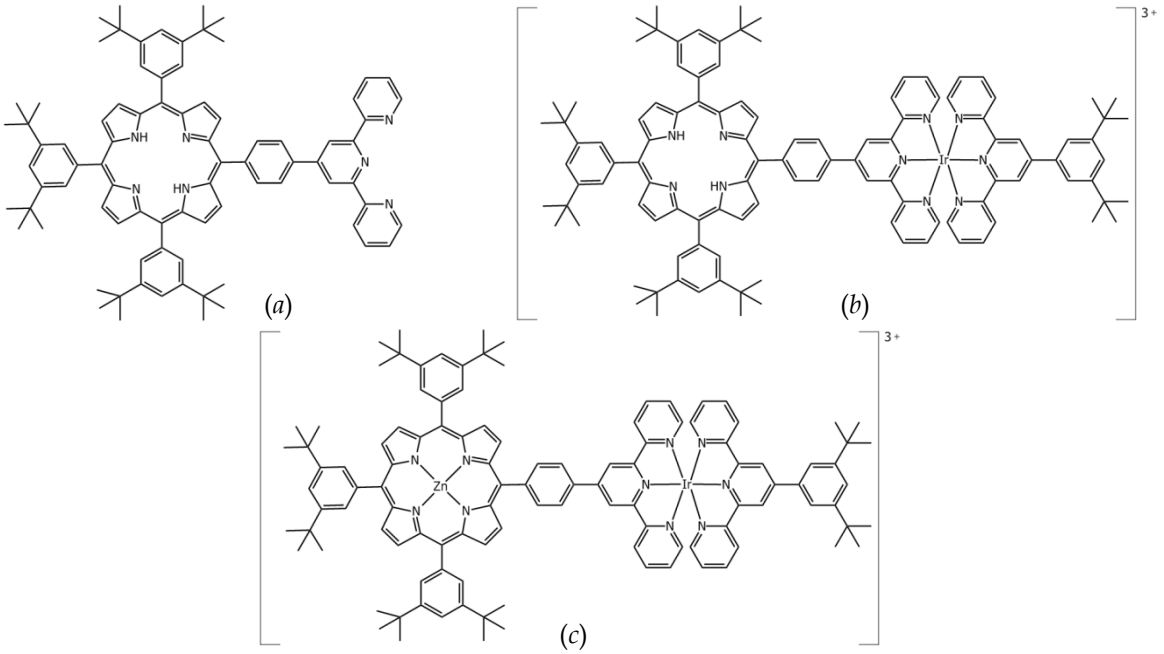


Schéma 11. Ligand différentié **L**V (*a*) formant avec un cation Ir^{3+} le métalloligand (**L**V)Ir(terpy) (*b*) qui après métallation de la porphyrine permet d'accéder au complexe dinucléaire Zn(**L**V)Ir(terpy) (*c*).

Toujours dans la tendance actuelle pour aller vers la miniaturisation, les matériaux multifonctionnels constituent une approche intéressante puisqu'ils permettent d'augmenter le nombre de propriétés par unité de surface. La dernière référence citée ici dans le cadre de l'utilisation de ligands ditopiques pour la synthèse de composés hétérométalliques est un exemple de systèmes multifonctionnels. Le groupe de Batten *et al.*[36] présente un commutateur moléculaire à l'échelle nanoscopique déclenché par une perturbation thermique, lumineuse ou liée à une molécule hôte. Ce « switch » moléculaire s'assemble en forme de balle par association d'un métalloligand au cuivre I, noté Cu(**L**VI), avec un cation fer II. Le ligand seul ainsi que le métalloligand et la « nanoballe » sont représentés sur la *figure 6*. Le ligand possède un premier site de coordination tridenté au niveau des pyrazoles qui par réaction avec du cuivre I permet d'isoler le métalloligand Cu(**L**VI) portant trois

groupements pyridyl à sa périphérie. La complexation du fer permet d'obtenir les « nanoballes » par formation d'un nœud octaédrique de type $Fe(pyridine)_4(SCN)_x(CH_3CN)_y$ (x et y varient de 0 à 2 selon le désordre). Cette architecture finie est décrite comme pouvant passer du Fe^{II} bas spin au Fe^{II} haut spin de manière photoinduite à 10 K. La transition inverse a lieu par chauffage à environ 55 K. Par ailleurs, l'arrangement dans l'espace de ces balles nanométriques présente des pores qui, selon le solvant qui les occupe, vont également influencer la conversion de spin (spincrossover en anglais) au sein des « nanoballes ».

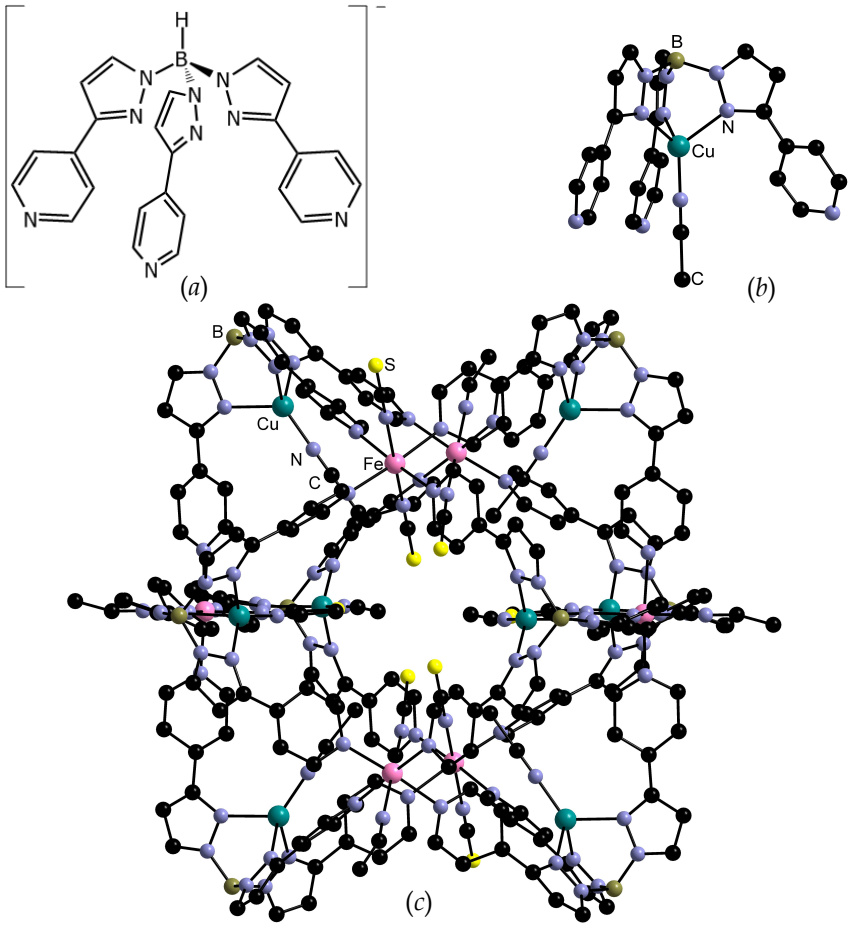


Figure 6. Le ligand ditopique (*a*) est utilisé pour la synthèse du métalloligand rigide Cu(**L**$_{VI}$) (*b*) qui, par réaction avec l'ion Fe^{II} (et un sel de thiocyanate), conduit à la nanoballe supramoléculaire (*c*).

Des systèmes étendus ou discrets, hétérométalliques, construits de façon séquentielle apparaissent donc dans la littérature à différents desseins. Dans le but d'étudier une synergie des propriétés physiques associées aux métaux de transition employés, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la formation de systèmes discrets hétérométalliques dont chaque centre métallique viendrait apporter une propriété physique particulière. Cette approche constitue alors un premier pas vers des réseaux fonctionnels, les entités discrètes étant, en quelque sorte, considérées comme des modèles. Le *schéma 12* reprend la stratégie de synthèse employée à ces fins.

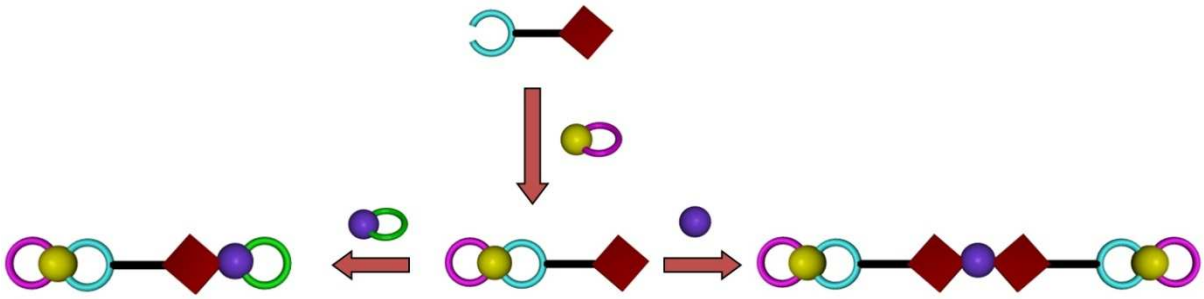


Schéma 12. Stratégie séquentielle de formation d'assemblages discrets hétrométalliques.

Elle repose donc sur l'utilisation de ligands possédant deux pôles de coordination différentiés. La complexation d'un premier centre métallique coiffé permet la formation d'un métalloligand portant à sa périphérie le second pôle de coordination. Ce métalloligand peut également être considéré comme une brique de construction. L'obtention d'un complexe dinucléaire discret a lieu par l'ajout d'un second centre métallique coiffé tandis que l'incorporation d'un métal « nu », ou d'un cœur polymétallique, formera un complexe hétérométallique de plus haute nucléarité.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la formation d'assemblages hétérométalliques possédant une ou plusieurs propriétés physiques. Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur la conception d'un métalloligand luminescent coiffé par un complexe cyclométallé.

3 Brique de construction cyclométallée

La cyclométallation se réfère à l'activation d'une liaison C-R assistée par un métal formant ainsi un métallacycle comprenant une nouvelle liaison σ métal-carbone.[37] La plupart des réactions de cyclométallation se produisent *via* une activation C-H même si des activations C-C, C-O ou C-Si sont également connues.

La cyclométallation, découverte dans les années 1960,[38,39] a suscité un intérêt considérable car elle constitue l'une des voies les plus douces pour les réactions d'activation des liaisons fortes C-H et C-R. Celle-ci est particulièrement étudiée car elle représente, en particulier, une méthode synthétique générale séduisante et variée pour créer des entités organométalliques avec un vaste potentiel d'application. Les métallacycles sont très largement utilisés dans les domaines traditionnels englobant les transformations organiques et la catalyse.[40,41,42,43,44,45,46] De plus, ils sont également employés dans des domaines variés comme, par exemple, en tant qu'agents anticancéreux ou d'autres applications comme agent bioorganométalliques,[47,48,49,50] en tant que commutateur moléculaire[51,52] ou commutateur en phase cristalline,[53] ou encore en tant que dispositifs photophysiques dans les diodes électroluminescentes

organométalliques[54,55,56] ou enfin pour la capture de la lumière et le transfert d'énergie comme dans les cellules solaires.[57]

Même si elle ne représente pas l'unique voie de synthèse des métallacycles (transmétallation, addition oxydante,…), l'activation C-H est une étape clef dans de nombreuses réactions catalytiques. Les métallacycles, ainsi formés, avec des métaux de transition tels que l'osmium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le platine ou encore le palladium représentent les complexes cyclométallés les plus étudiés. En effet les ruthénacycles[58] sont parmi les catalyseurs les plus actifs connus à ce jour pour les réactions d'hydrogénation par transfert.[59,60] Les rhodacycles sont, eux, connus depuis les années 1960 et peuvent agir comme des analogues aux catalyseurs de Wilkinson.[61] Les complexes d'iridium incorporant des ligands de type pince-*P,C,P* sont de remarquables catalyseurs entre autre pour la déshydrogénation d'aminoboranes.[62] Cependant, les complexes cyclométallés de palladium sont vraisemblablement les métallacycles les plus étudiés. Ces composés apparaissent comme de puissants catalyseurs pour la formation de liaisons C-C et C-Y (Y = hétéroatome),[63] depuis l'obtention de nombres de TON (*Turn Over Number* : nombre de moles de substrat pouvant être converties par moles de catalyseur, avant que celui-ci ne deviennent inactif) et TOF (*Turn Over Frequency* : fréquence de ces cycles catalytiques) sans précédents lors de réactions impliquant des complexes cyclopalladés comme catalyseurs précurseurs.

Une autre propriété souvent observée pour les complexes cyclométallés de ces métaux de transition est la luminescence.[64] En effet, dans le domaine de la photophysique, les complexes organométalliques sont souvent employés car l'apport d'une forte densité électronique sur le métal, *via* la liaison métal-carbone, permet une diminution du niveau énergétique de la transition électronique ^{1}MLCT. Le peuplement de cet état est ainsi favorisé, ce qui rend plus accessible une désactivation radiative. De plus, la présence d'un métal lourd permet d'augmenter la probabilité d'un couplage spin-orbite rendant possible la transition d'un état singulet vers un état triplet. L'utilisation conjointe de métaux de transition lourds et de ligands cyclométallants rend ainsi les possibilités de luminescence multiples. Quelques exemples de la littérature permettent d'appuyer cette affirmation : Williams *et al.*[65] décrit des complexes cyclométallés de platine avec des ligands N^C^N bipyridylbenzène (*figure 7*). Ces complexes présentent une luminescence verte intense (λ_{em} = 480-580 nm) en solution, attribuée à un état excité triplet π-π*. Un rendement quantique de phosphorescence particulièrement élevé est observé (ϕ = 0,58-0,68).[66] Ce rendement quantique est plus élevé que ceux observés généralement pour les complexes cyclométallés de platine II.

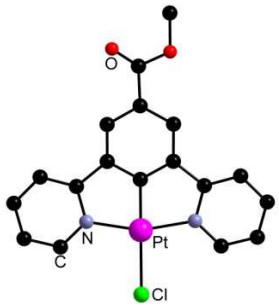


Figure 7. Exemple d'un complexe N^C^N de platine II luminescent.

L'effet d'atome lourd exercé par le palladium II est plus faible et, en conséquence, les complexes phosphorescents de palladium sont rares[67] comparés à leurs analogues au platine. Cependant, quelques exemples existent. Pour n'en citer qu'un seul, le groupe de M. Ghedini *et al.* rapporte la photoluminescence à température ambiante de complexes neutres de type [Pd(C^N)(N^O)].[68] Des dérivés cyclopalladés de la 2-phénylpyridine [Pd(ppy)(Q)] et [Pd(ppy)(Q-R)] ont été préparés incorporant une 8-hydroxyquinoléine déprotonnée (Q) ou un dérivé substitué en position *5* (Q-R) comme ligand auxiliaire (*schéma 13*). L'énergie de l'émission de ces dérivés dépend largement de la nature du substituant **R** sur le ligand quinolinate avec des rendements quantiques de luminescence de 0,024 à 0,080. Ainsi la luminescence est décrite comme probablement originaire d'un état à transfert de charge intraligand recevant une large contribution du groupement quinolinate.

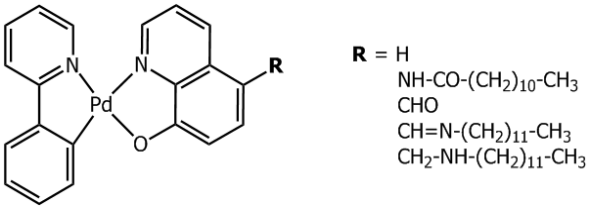


Schéma 13. Complexes cyclopalladés photoluminescents décrits par M. Ghedini *et al.*

Par ailleurs, l'utilisation de ligands cyclométallés rend possible l'obtention de complexes neutres d'iridium III ce qui est un avantage, en particulier, pour la technologie OLED (*Organic Light Emitting Diod* : diodes électroluminescentes organiques) où les complexes d'iridium trouvent leur application principale.[69] L'origine de la phosphorescence est typiquement attribuée à un état excité ^{3}MLCT,[70] bien que la présence de ligands électro-attracteurs, qui diminuent l'énergie de l'état $^3\pi$-π^*, rende possible un caractère mélangé, à la fois MLCT (transfert de charge du métal vers le ligand) et LC (centré sur le ligand), de l'état de transition.[71] Les complexes d'iridium III présentent typiquement des rendements quantiques de phosphorescence élevés (ϕ = 0,1-0,9) et des temps de vie de l'état excité de l'ordre de la microseconde.[72,73]

Un exemple de De Cola *et al.*[74] montre que la substitution en 3,5- ou 2,4- de la 2-phénylpyridine par des groupements électro-attracteurs, tels que les atomes de

fluor ou les groupements trifluorométhyles, permet de moduler la longueur d'onde d'émission de complexes hétéroleptiques d'Ir^{III} incorporant un dérivé triazolyle pyridine comme ligand auxiliaire (*schéma 14*). Ainsi l'émission varie de 460 à 510 nm avec des rendements quantiques s'échelonnant de 0,27 à 0,39. Les temps de vie de l'état excité de ces complexes hétéroleptiques neutres sont de l'ordre de la microseconde (1,4 à 3,7 µs). L'émission est attribuée à une transition de l'état le plus bas en énergie, ^{3}MLCT, avec un caractère ^{3}LC, vers l'état fondamental.

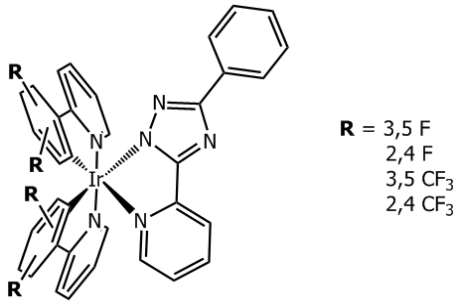


Schéma 14. Complexes neutres hétéroleptiques d'iridium III émettant dans le bleu.

Les complexes cyclométallés apparaissent dès lors comme une famille idéale pour la construction d'architectures hétérométalliques présentant des propriétés optiques. De plus, l'association de ces fragments à des ligands organiques possédant deux pôles de coordination différentiés permet la formation d'une nouvelle brique de construction, ou métallaligand, potentiellement luminescent, portant à sa périphérie un site de coordination disponible.

4 Familles de ligands ditopiques employées

Une grande variété de ligands peut être utilisée pour mettre en jeu la stratégie choisie. En effet, cette approche séquentielle permet l'intervention de ligands de denticités différentes (monodentate, bidentate, etc…), de charges différentes (monoanionique, bianionique, etc…) ainsi que de nature différente (O, N, P, etc…). Ce travail s'est cependant limité à l'étude de trois familles distinctes possédant des pôles primaires de coordination azotés.

4.a Dipyrrines

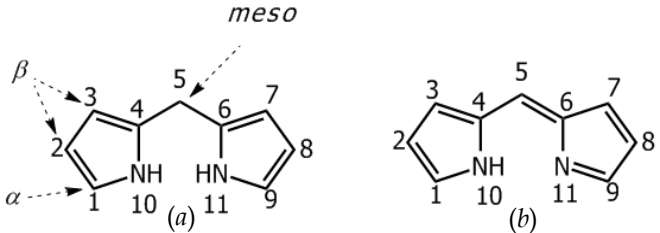


Schéma 15. Numérotation IUPAC et appellation des différentes positions sur les dipyrrométhanes (*a*) et dipyrrines (*b*).

Les dipyrrines forment une famille de ligands dont l'intermédiaire réactionnel, le dipyrrométhane, est très connu et exploité dans la chimie des porphyrines.[75] Ils sont, le plus généralement, synthétisés selon la voie de synthèse décrite sur le *schéma 16*, à partir d'un aldéhyde et de pyrrole (rapport 1/25 jusqu'à 1/100) en présence d'un acide de Lewis (TFA, BF_3-Et_2O ou $InCl_3$), à température ambiante. Le large excès de pyrrole permet de passer outre les problèmes d'oligomérisation au-delà du dipyrrométhane. Les dipyrrométhanes peuvent être purifiés soit par chromatographie sur colonne, dans le cas de petites quantités, soit par sublimation pour les réactions à l'échelle du gramme.

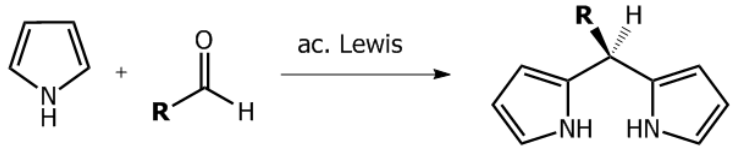


Schéma 16. Schéma réactionnel classique de formation d'un dipyrrométhane.

Ainsi, les dipyrrométhanes sont des espèces pouvant porter une infinité de groupements différents en position *méso* (*schéma 15*).

Les dipyrrines[76] portent un degré d'insaturation supplémentaire par rapport aux dipyrrométhanes. Historiquement, leur synthèse a été décrite par MacDonald *et al.*[77] en condensant, par catalyse acide, le 2-formyle pyrrole et du pyrrole non substitué en position 2. La dipyrrine est obtenue sous la forme de son sel (*schéma 17*).

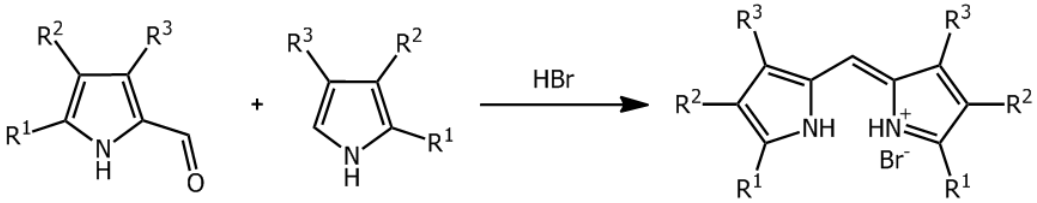


Schéma 17. Synthèse de dipyrrines selon la méthode de MacDonald.

Par la suite, la chimie des dipyrrines a connu une grande avancée avec la méthode de synthèse par oxydation des dipyrrométhanes. Un oxydant chimique tel que la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone) ou le *p*-chloranil (tétrachloro-1,4-benzoquinone) est alors employé permettant d'isoler les dipyrrines (*schéma 18*).[78]

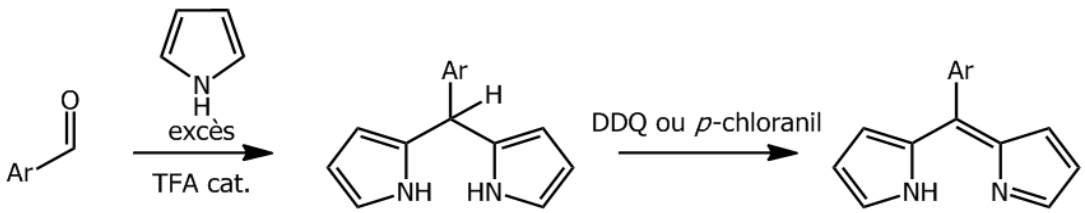
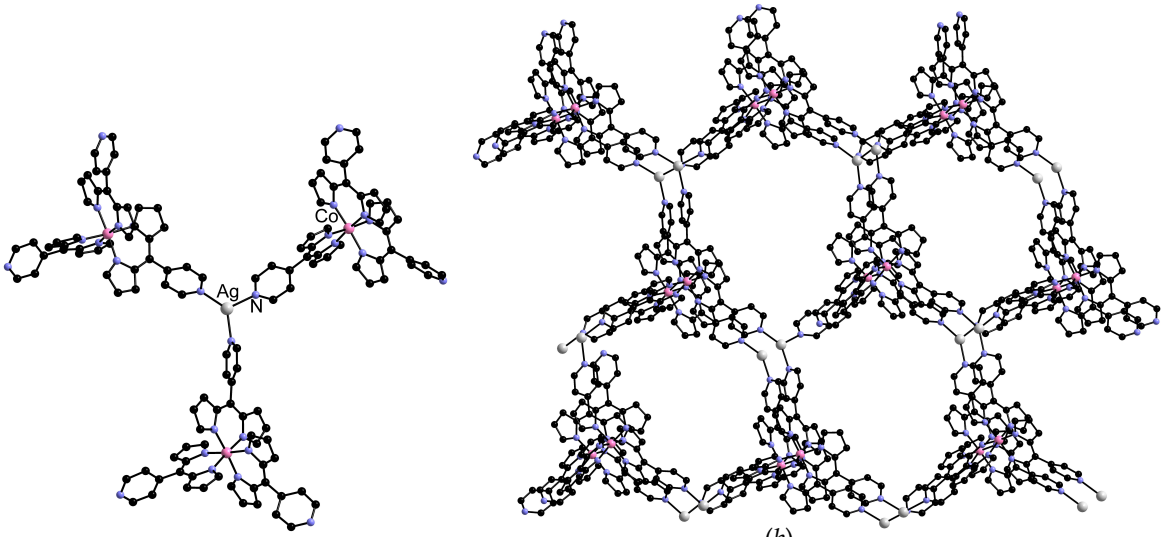
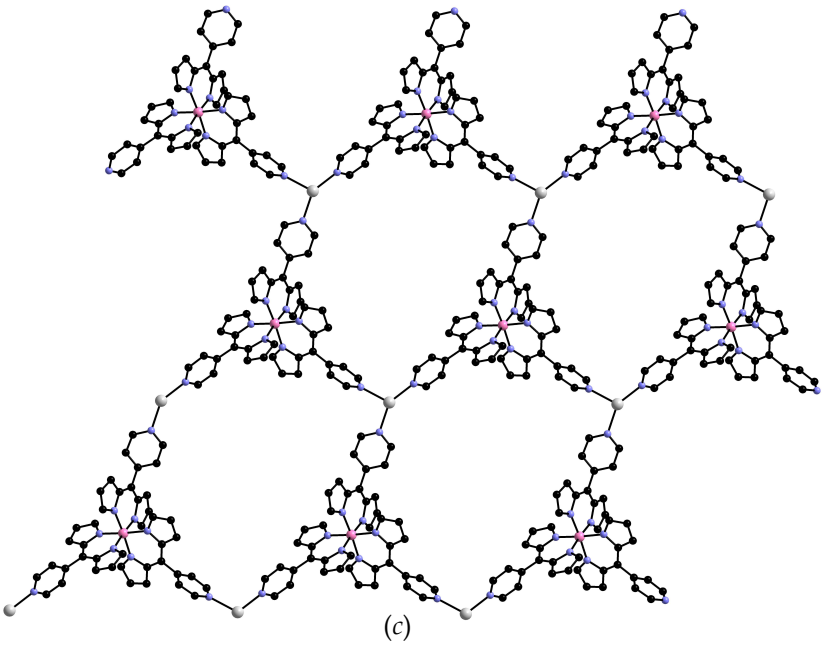


Schéma 18. Synthèse de dipyrrines développée par Dolphin[78a] et Lindsey[78b]

Les dipyrrines possèdent des propriétés structurales intéressantes. En effet, en milieu basique, elles forment des chélates monoanioniques pouvant se coordiner à une grande variété de centres métalliques. De plus, la possibilité de fonctionnaliser la position *5* des dipyrrines rend accessible un grand nombre de ligands potentiels pour la formation d'architectures hétérométalliques par voie séquentielle. Ainsi, par coordination de ce chélate à un centre métallique, un complexe portant un second pôle accessible à sa périphérie est obtenu. Ces métalloligands peuvent alors réagir avec un second centre métallique pour former des architectures hétérométalliques. Un premier exemple qui peut être cité est celui des complexes homoleptiques de Co^{III} avec la dipyrrine pyridyle décrit par Cohen *et al.*.[79] Ce complexe octaédrique portant trois fonctions pyridyl à sa périphérie réagit avec différents sels d'argent pour former des architectures tridimensionnelles ou bidimensionnelles selon l'anion employé (*figure 8*).



(*a*) (*b*)



(*c*)

Figure 8. Coordination autour de l'atome d'argent (*a*) et vue du réseau 3D (*b*) de {[Co(dpmpy)$_3$]Ag}∞(OTf)(CH$_3$CN)$_2$; vue du réseau 2D (*c*) formé par {[Co(dpmpy)$_3$]Ag}∞(PF$_6$)(C$_6$H$_6$)$_{0,5}$. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et les anions ne sont pas représentés pour plus de clarté.

L'effet de l'anion demeure cependant incertain, étant donné qu'un pseudo-polymorphe du réseau {[Co(dpmpy)$_3$]Ag}$_\infty$(PF$_6$) a également été décrit, présentant une structure tridimensionnelle.

Outre les complexes homoleptiques de dipyrrines, des métalloligands hétéroleptiques incorporant une dipyrrine comme ligand auxiliaire ont été décrits dans le but de former des réseaux hétérométalliques. En effet, un exemple de réseau hétérométallique à partir d'un complexe hétéroleptique de cuivre a récemment été obtenu au laboratoire.[80] Les complexes (acac)Cu(dpmPhimid) et (acacCN)Cu(dpm-4-Phimid) (acac = acétylacétonate ; acacCN = 3-cyanoacétylacétonate ; dpmPhimid = 4-phénylimidazole dipyrrine) forment des espèces trinucléaires en présence de sels d'argent. Dans les deux cas, le cation Ag^+ est coordiné à deux imidazoles provenant de deux complexes distincts. De plus, le complexe [(acacCN)Cu(dpmPhimid)]$_2Ag^+$ est particulièrement intéressant par la présence du nitrile sur l'acétylacétonate car, selon le contre anion présent, il vient se coordiner à l'ion Ag^+ ou à l'ion Cu^{2+}. Une chaine monodimensionnelle est ainsi obtenue, à l'état cristallin, résultant de l'autoassemblage du métalloligand avec le sel d'argent en présence d'anion coordinant comme TfO^-.Tandis qu'en présence d'anions non coordinants tels que BF_4^- ou PF_6^- une chaine monodimensionnelle cristalline est isolée, le nitrile venant cette fois-ci compléter la sphère de coordination du cuivre (*figure 9*).

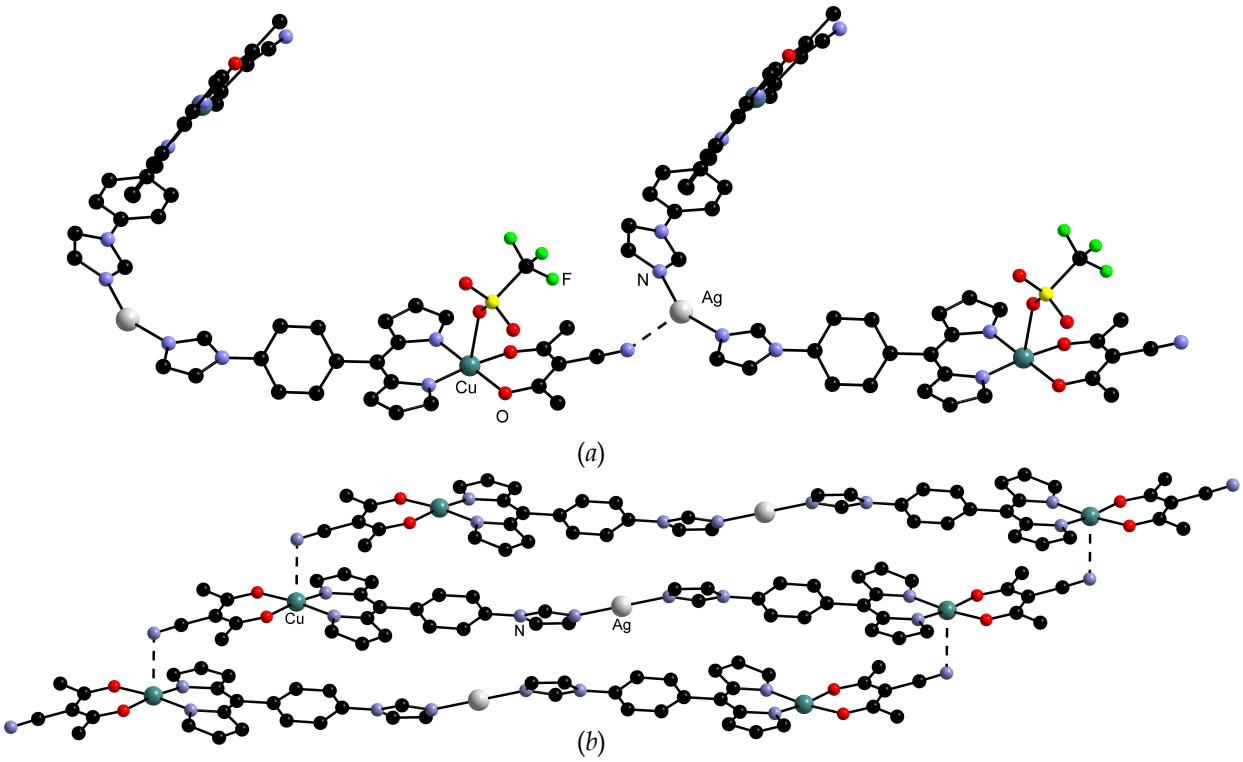


Figure 9. Auto-assemblage d'espèces trinucléaires $[(acacCN)Cu(dpmPhimid)]_2Ag^+$ en chaine monodimensionnelle en présence des anions TfO^- (*a*) et BF_4^- ou PF_6^- (*b*). Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant et les anions ne sont pas représentés.

Les dipyrrines sont aussi exploitées dans la chimie du bore avec les BODIPY. Ces composés, incorporant un groupement BF_2, montrent une intense fluorescence[81] et présentent de ce fait un intérêt pour des applications en thérapie photodynamique,[82] pour l'imagerie cellulaire[83] ou encore pour la sensibilisation dans les cellules à pigments photosensibles.[84]

Les propriétés optiques de ces complexes permettent leur emploi dans des systèmes multichromophores au sein desquels un transfert d'énergie peut être étudié. Le *schéma 19* présente un exemple d'un tel système incorporant deux unités BODIPY liées à un complexe de ruthénium II bis(terpyridyle) de façon covalente. Ce système associe un centre métallique riche en électrons, des complexes de dipyrrines avec un fort pouvoir d'absorption et des ligands terpyridyles accepteurs d'électrons.[85]

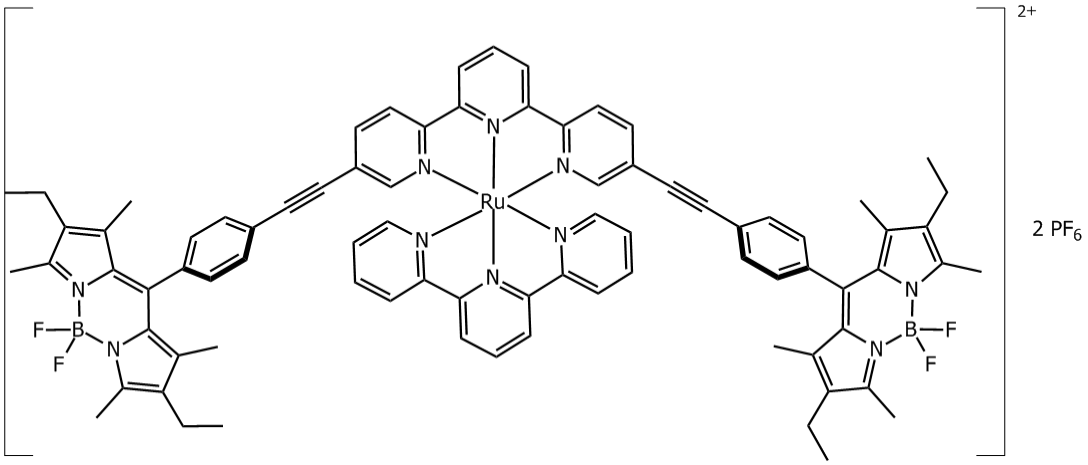


Schéma 19. Représentation schématique du système multichromophore du type $(dpmBF_2)Ru(terpy)_2(dpmBF_2)$.

Dans ce système, il a été démontré que, par la présence d'un métal lourd, le ruthénium, l'état triplet π-π* du BODIPY peut être atteint, en matrice solide à 77K. A température ambiante toute émission (fluorescence et phosphorescence) est éteinte par la population d'un état à transfert de charge intermédiaire, non radiatif.

4.b Ene-dithiolates

La recherche sur les complexes de dithiolènes avec les métaux de transition reste très active depuis sa découverte au début des années 1960.[86] Initialement, ce domaine de recherche a été guidé par les propriétés redox et structurales particulières de ces composés de coordination. Après cette phase de découverte, la chimie des dithiolènes a continué à être alimentée grâce à ses applications en photonique et en tant que conducteurs électroniques. De plus, les avancées dans la chimie des tetrathiafulvalène (TTF) a largement été bénéfique à la chimie des dithiolènes.[87]

En particulier, les dérivés 1,1- et 1,2-dithiolates (*schéma 20*), tels que les dithiolènes, ont été étudiés pour leur capacité à se lier à une grande variété de métaux de transition et à stabiliser un grand nombre de leurs états d'oxydation.[88]

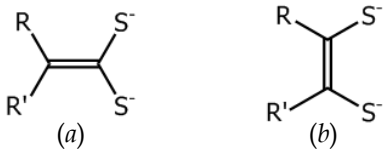


Schéma 20. Représentation schématique des ligands 1,1- (*a*) et 1,2-dithiolates (*b*).

Une description qualitative des liaisons dans les complexes dithiolènes, illustrée sur le *schéma 21* pour un complexe neutre carré plan, indique différentes structures dans lesquelles le métal prend des degrés d'oxydation formels de 0, II et

IV, alors que le ligand se présente sous la forme soit d'une « dithiocétone » neutre soit d'un « ènedithiolate » dianionique.

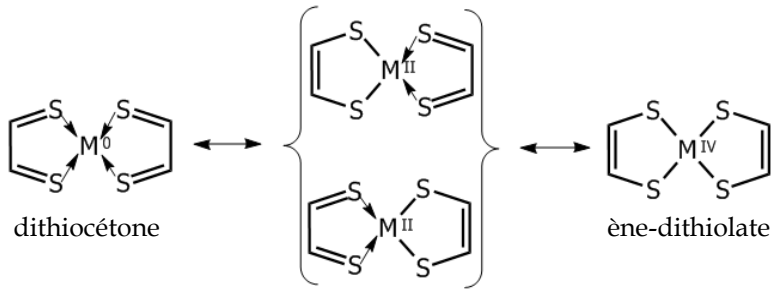


Schéma 21. Différentes formes limites de la structure électronique d'un complexe carré plan dithiolène

Due à cette spécificité électronique, les ligands dithiolènes sont décrits comme « non innocents » où les orbitales π du ligand interagissent avec les orbitales dπ du métal résultant en des orbitales frontières à caractère mixte ligand-métal. Ainsi un grand nombre d'études sur ces composés ont été menées dans le but de comprendre et de contrôler le comportement redox de ce type de complexes. Cette particularité électronique mène également à d'autres centres d'intérêt. En effet, la recherche sur les complexes métalliques de dithiolates s'étend dans des domaines variés tels que les matériaux possédant des propriétés optiques[89] et électromagnétiques,[90] les senseurs chimiques[91] ou encore la chimie bioinorganique.[92]

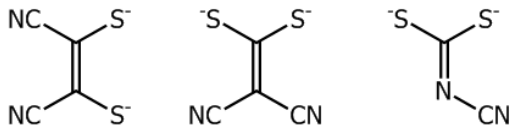
D'une manière générale les ligands 1,2- dithiolates et leurs dérivés présentent peu ou pas de luminescence. A l'inverse, une émission peut être observée pour les complexes métalliques formés à partir de ces ligands, provenant principalement d'un état à transfert de charge. La transition radiative au sein des complexes homoleptiques, incorporant deux ligands 1,2-dithiolates identiques, est, en général, issue d'un état MLCT ou alors d'un état venant à la fois de la HOMO métal-dithiolate et de la LUMO π* dithiolate. Par ailleurs, dans le cas des complexes hétéroleptiques, la nature de l'émission est déterminée par l'énergie de l'orbitale π* du second ligand.

Un grand nombre de recherches ont porté sur la structure électronique, la spectroscopie, les propriétés redox et la conductivité des complexes homoleptiques bis(1,2-dithiolène) de métaux de transition d^8.[93] Les prototypes de cette classe de composés sont le $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ (mnt = cis-1,2-dicyano-1,2-éthylènedithiolate) et son analogue au Pt (II). Langford *et al.*[94] décrit l'état excité du $[Pt(mnt)_2]^{2-}$ comme un ^{3}MLCT avec un temps de vie d'environ 10 ns dans l'acétonitrile (un temps de vie plus court dans l'eau est observé) tandis que le temps de vie de l'état excité du complexe de Ni décroît plus vite. L'émission de ce complexe est cependant très faible ($\phi = 10^{-5}$, $\lambda_{max} = 775$ nm).

La combinaison des dithiolates avec des ligands diimine chélatants au sein de complexes carré plan de métaux de transition d^8 donne lieu à la formation d'un état

unique à caractère de transfert de charge. Ces complexes ont par conséquent été l'objet d'un grand nombre de recherches ces dernières années. Les complexes Pt(diimine)(dithiolate) sont parmi les premiers exemples de complexes carré plan de métaux de transition à présenter de la luminescence en solution à température ambiante. Eisenberg *et al.*[91b,95] décrit la luminescence en solution à température ambiante de complexes Pt(diimine)(dithiolate) où la diimine peut être une 2,2'-bipyridine, une phénantroline ou des dérivés alkyle ou aryle-substitués et où les dithiolates sont représentés par des ligands mnt, *i*-mnt (2,2-dicyano-1,1-éthylènedithiolate) ou ecda (éthyl-2-cyano-3,3-di(thiolato)acrylate). Il apparaît que l'émission est plus structurée pour les complexes 1,2-dithiolate que pour les 1,1-dithiolates. De plus, ces derniers présentent une dépendance en température (déplacement vers les énergies plus basses en descendant en température et apparition d'une nouvelle bande à plus haute énergie en dessous de 90 K). L'origine de la transition n'est cependant pas bien déterminée.

Les premiers dithiolènes rapportés dans la littérature incorporent des ligands azotés, offrant ainsi un second pôle de coordination en plus du groupement dithiolate (*schéma 22*). Cependant, ce n'est que récemment que le pouvoir coordinant de ce pôle azoté a été exploité.[96] La grande probabilité d'obtenir de nouvelles structures de coordination en exploitant la complexation à la fois des atomes de souffre et des atomes d'azote a récemment stimulé la préparation d'un certain nombre de ligands dithiolène possédant un pôle azoté de plus en plus sophistiqué, allant d'un groupement pyridine, à une phénantroline ou encore un diazafluorène.[97]



mnt *i*-mnt cdc

Schéma 22. Premiers dithiolates décrits portant un deuxième pôle de coordination azoté : cis-1,2-dicyano-1,2-éthylènedithiolate (mnt), 1,1-dicyano-2,2-éthylènedithiolate (*i*-mnt) et N-cyanodithiocarbimate (cdc).

Peu de complexes cyclométallés avec des ligands ène-dithiolates ont été rapportés dans la littérature.[98] Il nous a ainsi semblé intéressant de combiner les propriétés redox particulières des ligands ène-dithiolates et les propriétés optiques de leurs complexes avec celles des complexes cyclométallés. Le ligand apporte ainsi une information supplémentaire par sa structure électronique spécifique, en plus de son rôle d' « espaceur », et peut posséder un second pôle de coordination permettant la formation d'assemblages hétérométalliques.

4.c Ligands pontants : pyridine ortho-substituée

Les ligands pontants sont également susceptibles de former une brique de construction intéressante pour l'élaboration séquentielle d'architectures hétérométalliques. De plus, la présence d'au moins deux centres métalliques à courte distance peut induire des propriétés supplémentaires par interaction directe d'un centre avec l'autre.[99] L'exemple le plus simple est celui des espèces dinucléaires, dont les centres métalliques peuvent être rapprochés à l'aide d'un ligand pontant et induire ainsi une éventuelle interaction. Une autre possibilité est l'interaction directe d'un métal avec son voisin pouvant aller jusqu'à former une liaison, sans l'intervention d'un ligand. C'est, par exemple, ce que décrit Yamaguchi *et al*. pour un dimère de platine III.[100] Chaque platine est coordiné à deux 2-phénylpyridine ainsi qu'à un chlorure en position équatoriale. La liaison Pt-Pt complète la sphère de coordination autour de chaque centre métallique (*figure 10*). Il est intéressant de noter ici que le degré d'oxydation de chaque platine au sein de ce complexe n'est pas très courant et est souvent décrit comme un intermédiaire réactionnel lors de l'oxydation de centres platine II en platine IV.[101]

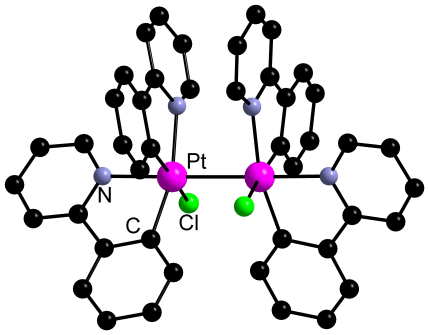


Figure 10. Structure cristalline du complexe $[Pt(ppy)_2Cl]_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

La présence d'un ligand pontant pour la formation de dimère est tout de même plus courante. L'exemple le plus fréquent est celui des roues à aubes pontées par des groupements carboxylate. Ce type d'architecture est connu pour un grand nombre de métaux de transition avec un ordre de liaison variant de 0 pour les dimères de cuivre II à 4 pour des dimères de molybdène IV. Les carboxylates ne sont cependant pas les seuls ligands à former de tels assemblages. Par exemple, Bhargava *et al*.[102] a étudié un complexe dinucléaire de platine II ponté par quatre ligands phosphorés : le dimère $[Pt_2(\mu\text{-pop})_4]^{4-}$ (μ-pop = μ-pyrophosphite) (*schéma 23*). Ce complexe présente des propriétés électrochimiques telles que sa réaction avec $[NO](BF_4)$ forme l'espèce $[Pt_2(\mu\text{-pop})_4(NO)]^{3-}$. Ce composé contient deux centres platine électroniquement non équivalents. L'un des centres est carré plan tandis que

l'autre adopte une géométrie pyramidale à base carrée, l'ion nitrosyle complétant sa sphère de coordination.

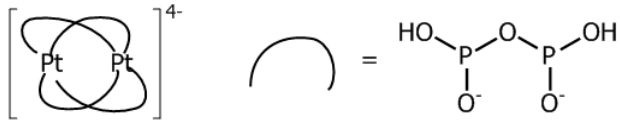
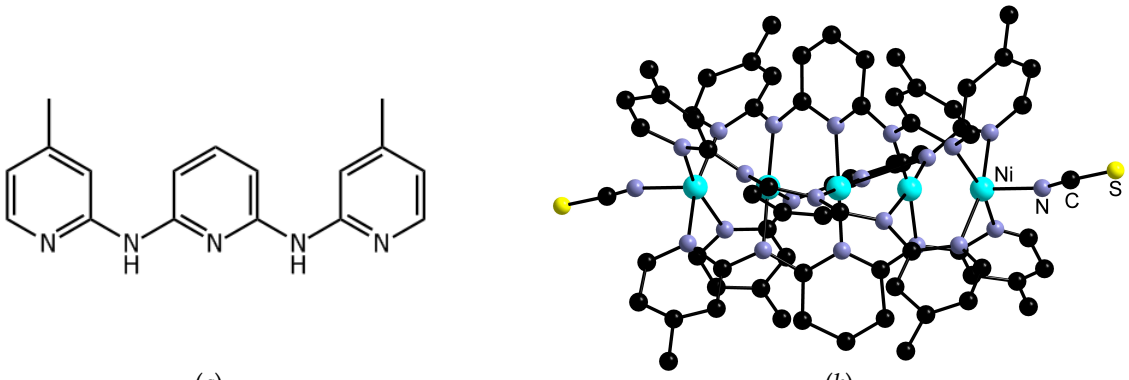


Schéma 23. Représentation schématique du dimère de platine II $[Pt_2(\mu\text{-pop})_4]^{4-}$.

Peng *et al*. décrit des systèmes de plus haute nucléarité (chaînes métalliques tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta- et nona-nucléaires)[103] incorporant différents métaux de transition tels que le Cr, le Co, le Cu, le Ru ou le Rh et possédant des propriétés électrochimiques et/ou magnétiques particulières. Les ions métalliques sont le plus souvent au degré d'oxydation II mais il existe des chaînes avec d'autres états d'oxydation. La charge est alors compensée par la présence d'anion en position axiale. Un exemple de ce type de système est illustré sur la *figure 11*.[104] Il s'agit d'une chaîne pentanucléaire de nickel II pontée par le ligand N,N'-di(4-méthylpyridin-2-yl)pyridine-2,6-diamine (dmpdda) ; des ligands thiocyanate occupent les positions axiales de la chaîne. En raison d'une gène stérique entre les atomes d'hydrogène de deux groupements pyridyl voisins, les quatre ligands s'enroulent en forme d'hélice autour des cinq ions métalliques. Les deux formes d'hélice (M et P) sont présentes sur chaque complexe mais ici un seul type est représenté pour plus de clarté.



(*a*) (*b*)

Figure 11. Représentation schématique du ligand dmpdda (*a*) et structure aux rayons X de la chaîne pentanucléaire de nickel (*b*). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Il existe deux types d'ions nickel II au sein de ce complexe. En ne considérant aucune liaison Ni-Ni, les atomes de nickel II au centre de la chaîne sont bas spin et de géométrie carrée plane, tandis que les atomes de nickel terminaux sont haut spin et de géométrie pyramidale à base carrée. Une étude magnétique confirme ces états de spin ainsi que l'absence de liaison Ni-Ni.

Plus récemment Peng *et al.* a étendu son travail à des chaînes dites de « nouvelle génération » utilisant cette fois-ci des ligands pontants de type oligo-α-

naphtyridylamine.[105] Ces chaînes ne compensent plus la charge positive des ions métalliques induisant une réduction du complexe vers un état à valence mixte. Ceci permet d'augmenter considérablement la conductance de ces composés.

Les composés polynucléaires pontés présentés jusqu'alors sont tous liés par quatre ligands identiques. L'utilisation non plus d'un seul type de ligand mais de deux conduit à des architectures différentes. La *figure 12* représente un tel assemblage. Ce dimère de palladium II cyclométallé est ponté par des groupements acétates faisant apparaître une distance Pd-Pd de 2,866(26) Å. La géométrie autour de chaque centre métallique est carrée plane, chaque palladium est coordiné à une phénylpyridine et les deux ions sont pontés entre eux par deux groupements acétate. La structure de ce composé n'a été décrite que très récemment[106] même si des analogues portant des 2-phénylpyridine substituées avaient déjà été rapportés plus tôt.

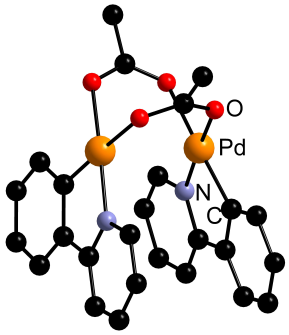


Figure 12. Structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal du dimère $[Pd(ppy)(OAc)]_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté.

Ce complexe est également connu en tant qu'intermédiaire de synthèse pour la fonctionnalisation des 2-phénylpyridine catalysée par le palladium II.[107] En effet ce composé présente l'avantage d'avoir deux sites en axial disponibles pour la complexation d'un troisième ligand, après oxydation du dimère Pd^{II}-Pd^{II} en Pd^{III}-Pd^{III}. Le degré d'oxydation +3 pour le palladium n'est cependant pas très courant.

Les ligands du type pyridine substituée en position *ortho* (*schéma 24a*) apparaissent comme de bons ligands pour la formation de ponts entre deux centres métalliques par leur analogie avec les ligands carboxylates. En effet, comme indiqué sur le *schéma 24b*, si l'on considère le 7-azaindolate comme un groupement pyridine *ortho*-substituée, ces deux familles de composés sont pontantes après déprotonation et conduisent par conséquent à des composés polymétalliques. Un exemple très connu de ce type d'assemblage est la formation de roues à aubes (paddlewheel en anglais) dont les deux ions métalliques présents sont pontés par quatre ligands. Dans le cas des carboxylates, ce motif est très courant en tant que nœud d'assemblage au sein des réseaux métallo-organiques à base de cuivre.[108b] Ce même type

d'architecture est également décrit pour le 7-azaindolate comme illustré sur les *figures 13a* et *13b*.[108b]

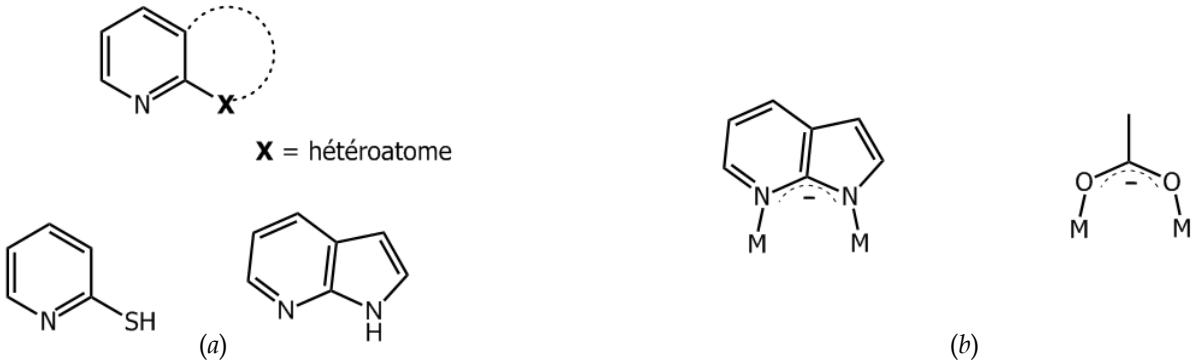


Schéma 24. Ligands pyridyle ortho-substitués (*a*) et complexation analogue de l'anion à celle du carboxylate (*b*).

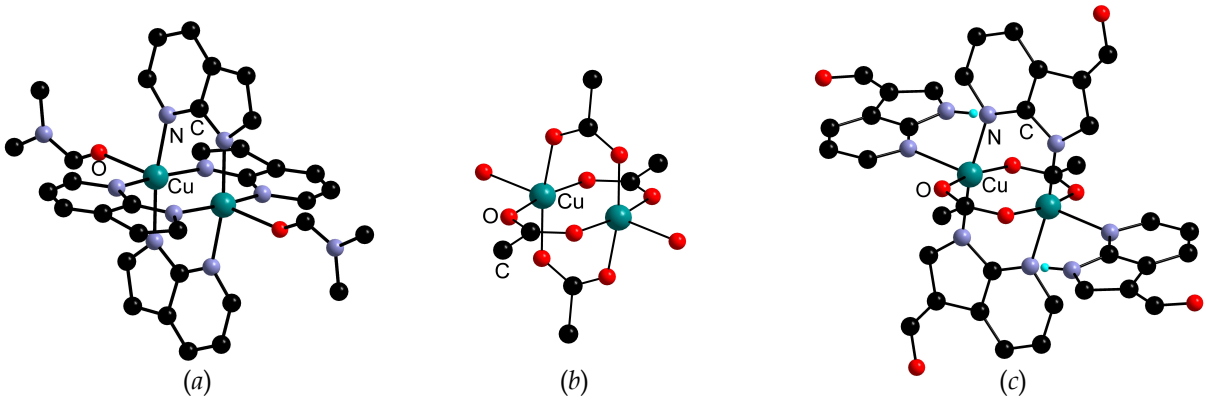


Figure 13. Structures cristallines des paddlewheel $[Cu_2(aza)_4](dmf)_2$ (*a*), $[Cu_2(OAc)_4](H_2O)_2$ (*b*) et $[Cu_2(azaCHO)_2(OAc)_2](azaHCHO)_2$ (*c*).

Cette analogie entre le 7-azaindolate et le carboxylate est également illustrée par la roue à aube mixte (*figure 13c*), dont les deux ions cuivre II sont pontés à la fois par des groupements acétate et par des 7-azaindolate-3-carboxaldéhyde (azaCHO). La sphère de coordination de chaque centre métallique est complétée par des ligands 7-azaindole-3-carboxaldéhyde non déprotonné, de telle sorte que chaque atome de Cu soit de géométrie pyramidale à base carrée. Cette structure originale a été obtenue lors de mon stage de master 2.

Le 7-azaindole pouvant ainsi être fonctionnalisé en position *3* (*schéma 25*), ce composé semble être un ligand idéal pour la formation d'espèces polynucléaires discrètes portant un second pôle de coordination en périphérie. La coordination de ce second pôle devrait, en outre, conduire à la formation de réseaux infinis.

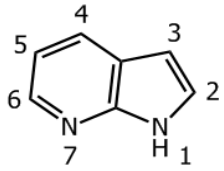


Schéma 25. Numérotation IUPAC d'un 7-azaindole.

La chimie de coordination de ce ligand n'est explorée que depuis peu, l'étude de ce composé et de ses dérivés ayant été, historiquement, plus portée sur ses applications en biologie.[109] Récemment, les propriétés de coordination ainsi que la photophysique du 7-azaindole et de ses complexes ont été rapportées par Wang *et al*.[110] Il apparaît que le 7-azaindole est un faible émetteur, en solution et à l'état solide, aux alentours de 350 nm, tandis que son anion est un luminophore bleu vif en solution ainsi qu'à l'état solide. La formation de complexes de même que la fonctionnalisation de ce ligand permet de moduler ces propriétés de luminescence.

5 Projet de recherche

Le premier chapitre traitera donc de la synthèse et de la caractérisation à l'état solide de complexes cyclométallés de palladium II, platine II et iridium III faisant intervenir un fragment dipyrrine comme ligand auxiliaire. Leurs propriétés photophysiques seront discutées ainsi que leur utilisation pour le transfert d'énergie au sein de complexes hétérodinucléaires. Le second chapitre s'articulera autour de la synthèse de complexes cyclométallés de platine et palladium II portant un ligand ène-dithiolate avec comme second pôle de coordination un diazafluorène. L'extension de ces systèmes à des espèces infinies par modification du ligand cyclométallant sera abordée dans le but d'obtenir des réseaux portant des propriétés physiques intrinsèques aux briques de construction employées. Enfin le troisième chapitre ouvrira la voie vers des briques de construction polynucléaires de platine III portant deux pôles de coordination différentiés à leurs périphérie.

---

[1] R. P. Feynman, *Engineering Science*, **1960**, *23*, 22-36.

[2] A. Hippel, *The Molecular Designing of Materials and Devices,* MIT Press: Cambridge, **1965**, vol. 4.

[3] (*a*) K. E. Drexler, *Engines of Creation: Challenges and Choices of the Last Technological Revolution,* Anchor Press: New York, **1986** ; (*b*) J. R. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, *Comprehensive Supramolecular Chemistry,* Pergamon-Elsevier: New York, **1996** ; (*c*) J. R. Sheats, P. F. Barbara, *Acc. Chem. Res*. **1999**, *32*, 191-192 ; (*d*) G. M. Whitesides, *Nature Biotechnol*., **2003,** *21*, 1161-1165 ; (*e*) H. E. Toma, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, *14*, 845-869 ; (*f*) S. J. Lee, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1710–1723 ; (*g*) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem*, **2008**, *9*, 202-220; (*h*) J. Y. Lee, O. K. Farha,

J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450–1459 ; (*i*) L. Fang, M. A. Olson, D. Benítez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 17–29 ; (*j*) R. Klajn, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2203–2237.

[4] S. Mann, *Nature*, **1993**, *365*, 499–505.

[5] M. Simard, D. Su, J. Wuest, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 4696-4698.

[6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, **1995**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

[7] E. C. Constable, *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K.D. Karlin, **1994**, vol. 42, pp. 67–138.

[8] J.-P. Sauvage (ed.) *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, **1999**, John Wiley & Sons, Inc., New-York.

[9] S. Lenninger, B. Olenuyk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853–908.

[10] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483–3537.

[11] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *38*, 369–378.

[12] *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*. Volume consacré aux réseaux métallo-organiques.

[13] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460–1494.

[14] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319–330.

[15] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334–2375.

[16] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 217–225.

[17] M. Dinca, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6766–6779.

[18] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770–818.

[19] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progress in Inorganic Chemistry*, **1997**, vol. 45 (ed. K.D.Karlin), pp. 283–391.

[20] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190–192*, 1023–1047.

[21] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6505–6507.

[22] K. W. Chapman, P. D. Southon, C. L. Weeks, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2005**, 3322–3324.

[23] (*a*) S. A. Baudron, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, M. Kurmoo, *Dalton Trans.*, **2007**, 1129–1139 ; (*b*) S. J. Garibay, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Prog. Inorg. Chem.*, **2009**, *56*, 335-378.

[24] M.W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313–323.

[25] E.C. Constable, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 842–855.

[26] E.C. Constable, A. M. W. J. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1409–1418.

[27] J.E. Beeves, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, D. J. Price, *CrystEngComm.*, **2007**, *9*, 456–459.

[28] (*a*) M. Surin, P. Samorì, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 245-249 ; (*b*) A. Ciesielski, L. Piot, P. Samorì, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, *Adv. Mat.*, **2009**, *21*, 1131-1136.

[29] (*a*) K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J.P. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry,S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 283-291 ; (*b*) I. Goldberg, *CrystEngComm.*, **2008**, *10*, 637-645 ; (*c*) E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini, *New. J. Chem.*, **2008**, *32*, 99–104.

[30] (*a*) E. Deiters, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2005**, 3906-3908; (*b*) E. Kühn, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.,* **2008**, 5104-5106.

[31] C. Paraschiv, M. Andruh, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, N. Stanica, *Dalton Trans.*, **2005**, 1195-1202.

[32] R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, *Organometallics*, **2008**, *27,* 3534–3546.

[33] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2007**, 2935-2937.

[34] T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2010**, 3508-3510.

[35] I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5507-5517.

[36] (*a*) M. B. Duriska, S. M. Neville, B. M. Moubaraki, J. D. Cashion, G. J. Halder, K. W. Chapman, C. Blade, J.-F. Létard, K. S. Murray, C. J. Kepert, S. R. Batten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2549-2552; (*b*) M. B. Duriska, S. N. Neville, J. Lu, S. S. Iremonger, J. F. Boas, C. J. Kepert, S. R. Batten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8919-8922.

[37] M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 576-623.

[38] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1544-1545.

[39] A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272-3273.

[40] M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 335-342

[41] J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917-1927.

[42] J. T. Singleton, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1837-1857.

[43] R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, **2003**, 1787-1796.

[44] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4055-4082.

[45] A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2781-2800.

[46] N. Selander, K. J. Szabo, *Dalton Trans.*, **2009**, 6267-6279.

[47] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1634-1654.

[48] A. D. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6529-6532.

[49] P. J. Dyson, G. Sava, *Dalton Trans.*, **2006**, 1929-1933.

[50] S. A. Kurzeev, A. S. Vilesov, T. V. Fedorova, E. V. Stepanova, O. V. Koroleva, C. Bukh, M. J. Bjerrum, I. V. Kurnikov, A. D. Ryabov, *Biochemistry*, **2009**, *48*, 4519-4527.

[51] J. P. Sutter, D. M. Grove, M. Beley, J.-P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J.-P. Sauvage, G. Van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1994**, *33*, 1282-1285.

[52] C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodoowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3717-3725.

[53] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *Nature*, **2000**, *406*, 970-974.

[54] I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 385-391.

[55] M. E. Thompson, P. E. Djurovich, S. Barlow, S. Marder, In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree, Eds., Elsevier : Amsterdam, The Netherlands, **2007**, Vol. 12, p. 145

[56] J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1783-1801.

[57] S. H. Wadman, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, F. Hartl, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1887-1900.

[58] J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 817–853.

[59] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 743-745.

[60] W. Baratta, P. Da Ros, A. Del Zotto, A. Sechi, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3584 –3588.

[61] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 179-184.

[62] C. M. Jensen, *Chem. Commun.*, **1999**, 2443-2449.

[63] (*a*) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 23–41; (*b*) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917–1927 ; (*c*) R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, **2003**, 1787–1796 ; (*d*) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1759–1792 ; (*e*) R. B. Bedford, C. S. Cazin, J. D. H. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2283–2321 ; (*f*) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055–4082.

[64] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2093-2126.

[65] J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 205-268.

[66] J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8609-8611.

[67] F. Neve, in *Palladacycles : Synthesis and Applications*, ed. J. Dupont, M. Pfeffer, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 285-305.

[68] M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198-2199.

[69] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 143-203.

[70] L. Wallace, G. A. Heath, E. Krausz, G. Moran, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 347-349.

[71] F.-M. Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S. Liu, Y. Chi, C. F. Shu, F.-L. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1344-1353.

[72] M. K. Nazeeruddin, R. Humphrey-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8790-8790.

[73] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704-1711.

[74] P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola, *Chem. Commun.*, **2004**, 1774-1775.

[75] J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 300-311.

[76] T. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1831-1861.

[77] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4384-4389.

[78] (*a*) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 2182-2193; (*b*) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1373-1380.

[79] (*a*) S. R. Halper, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 486–488; (*b*) S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255–15268 ; (*b*) J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg.Chem.*, **2007**, *46*, 11213–11223.

[80] D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 331-338.

[81] (*a*) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007,** *107*, 4891-4932 ; (*b*) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1184-1201.

[82] S. Atilgan, Z. Ekmekci, A. L. Dogan, D. Guc, E. U. Akkaya, *Chem. Commun.*, **2006**, 4398-4400.

[83] Q. Zheng, G. Xu, P. N. Prasas, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5812–5819.

[84] (*a*) S. Hattori, K. Ohkubo, Y. Urano, H. Sunahara, T. Nagano, Y. Wada, T. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 15368–15375 ; (*b*) S. Erten-Ela, M. D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3299–3302.

[85] (*a*) M. Galletta, S. Campagna, M. Quesada, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **2005**, 4222-4224 ; (*b*) M. Galletta, F. Puntoriero, S. Campagna, C. Chioboli, M. Quesada, S. Goeb, R. Ziessel, *J. Phys.Chem. A*, **2006**, *110*, 4348-4358.

[86] G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, *2*, 72-80.

[87] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809-812.

[88] K. D. Karlin, E. I. Stiefel (eds), *Dithiolene Chemistry, Synthesis, Properties and Applications, Progress in Inorganic Chemistry*, **2004**, *52*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

[89] (*a*) C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, C. A. S. Hill, A. E. Underhill, *J. Appl. Phys.*, **1992**, *71*, 512-514 ; (*b*) A. E. Underhill, C. A. S. Hill, C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, *217*, 7-12 ; (*c*) C. A. S. Hill, A. Charlton, A. E. Underhill, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, A. I. Karaulov, S. N. Oliver, S. V. Kershaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 587-594 ; (*d*) S. D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 440-450 ; (*e*) C.-T. Chen, S.-Y. Liao, K.-J. Lin, L.-L. Lai, *Adv. Mater.*, **1998**, *4*, 334-338 ; (*f*) M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *208*, 115–137.

[90] (*a*) P. T. Manoharan, J. H. Noordik, E. de Boer, C. P. Keijzers, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 1980-1989 ; (*b*) P. Kuppusamy, P. T. Manoharan, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *118*, 159-163 ; (*c*) P. Cassoux, L. Valade, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *110*, 115-160 ; (*d*) M. Fourmigué, C. Lenoir, C. Coulon, F. Guyon, J. Amaudrut, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4979-4985 ; (*e*) Y. S. J. Veldhuizen, N. Veldman, A. L. Spek, C. Faulmann, J. G. Haasnoot, J. Reedjik, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 140-147.

[91] (*a*) J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *97*, 47-64 ; (*b*) J. M. Bevilacqua, J. A. Zuleta, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 258-266 ; (*c*) S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1949-1960 ; (*d*) S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9211-9214 ; (*e*) S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3311-3316.

[92] (*a*) S. K. Das, P. K. Chaudhury, D. Biswas, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9061-9070 ; (*b*) L. Kilpatrick, K. V. Rajagopalan, J. Hilton, N. R. Bastian, E. I. Stiefel, R. S. Pilato, T. G. Spiro, *Biochemistry*, **1995**, *34*, 3032-3039 ; (*c*) S. K. Das, D. Biswas, R. Maiti, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1387-1397 ; (*d*) J. P. Donahue, C. R. Goldsmith, U. Nadiminti, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12869-12881.

[93] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *106*, 171-203.

[94] L. Persaud, C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3562-3567.

[95] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8916-8917.

[96] (*a*) L. N. Dawe, J. Miglioi, L. Turnbow, M. L. Taliaferro, W. W. Shum, J. D. Bagnato, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, A. M. Arif, M. Fourmigué, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7530-7539 ; (*b*) O. Jeannin, J. Delaunay, F. Barrière, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9763-9770 ; (*c*) A. M. Madalan, N. Avarvari, M. Fourmigué, R. Clérac, L. F. Chibotaru, S. Clima, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 940-950 ; (*d*) O. Jeannin, R. Clérac, T. Cauchy, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10656-10661.

[97] S. Rabaça, M. Almeida, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1493-1508.

[98] (*a*) P.-I. Kvam, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **1995**, *49*, 313-324 ; (*b*) P.-I. Kvam, M. V. Puzyk, V. S. Cotlyr, J. Songstad, K. P. Balashev, *Acta Chem. Scand.*, **1996**, *50*, 6-11 ; (*c*) M. A. Mansour, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4625-4632 ; (*d*) K. Kubo, M. Nakano, H. Tamura, G.-E. Matsubayashi, N. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *669*, 141-148 ; (*e*) Y. Suga, M.

Nakano, H. Tamura, G.-E. Matsubayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1877-1883 ; (*f*) K. Kubo, A. Nakao, Y. Ishii, R. Kato, G.-E. Matsubayashi, *Synth. Met.*, **2005**, *153*, 425-428 ; (*g*) K. Kubo, A. Nakao, Y. Ishii, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, K. Yakushi, G.-E. Matsubayashi, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5495-5502.

[99] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms*, 3rd ed., **2005**, Springer Science and Business Media, Inc.

[100] T. Yamaguchi, O. Kubota, T. Ito, *Chem. Lett.*, **2004**, 190-191.

[101] G. Bandoli, P. A. Caputo, F. P. Intini, M. F. Sivo, G. Natile, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 10370-10376.

[102] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, A. M. Bond, V. Bansal, C. M. Forsyth, S.-X. Guo, S. H. Privér, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2593–2604.

[103] (*a*) S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M.-H. Yang, M.-K. Leung, S.-M. Peng., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 250-251 ; (*b*) Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, S.-M. Peng., *Chem. Commun.*, **1999**, 1667-1668 ; (*c*) S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, *209*, 80-83 ; (*d*) C.-Y. Yeh, Y.-L. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4096-4098 ; (*e*) C.-K. Kuo, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng. *Dalton Trans.*, **2005**, 3696-3701 ; (*f*) C.-H. Chien, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, J.-M. Fang, S.-M. Peng., *Dalton Trans.*, **2006**, 2106-2113.

[104] C.-X. Yin, J. Su, F.-J. Huo, R.-H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-M. Peng, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 2974-2982.

[105] I. P.-C. Liu, W.-Z. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **2009**, 4323-4331.

[106] M. Kim, T. J. Taylor, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6332–6333.

[107] D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17050–17051.

[108] (*a*) S.-M. Peng, Y.-N. Lin, *Acta Cryst.*, **1986**, *C42*, 1725-1731 ; (*b*) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257-1283.

[109] (*a*) M. H. Fisher, G. Schwartzkopf Jr., D. R. Hoff, *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 1168-1171 ; (*b*) M. Négrerie, S. M. Bellefeuille, S. Whitham, J. W. Petrich, R. W. Thornburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7419-7421 ; (*c*) C. N. Hodge, P. E. Aldrich, Z. R. Wasserman, C. H. Fernandez, G. A. Nemeth, A. Arvanitis, R. S. Cheeseman, R. J. Chorvat, E. Ciganek, T. E. Christos, P. J. Gilligan, P. Krenitsky, E. Scholfield, P. Strucely, *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*, 819-832 ; (*d*) S. R. Walker, E. J. Carter, B. C. Huff, J. C. Morris, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3080-3098.

[110] S.-B. Zhao, S. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3142- 3156.

Chapitre I

Table des matières

1.1 Synthèse des dipyrrines dpmCN et dpmmesityl 47

1.2 Complexes cyclométallés de Pt et Pd 48

1.2.a Caractérisation structurale en phase cristalline 49

1.2.b Propriétés optiques d'absorption et d'émission 50

1.3 Complexes cyclométallés d'Ir 53

1.4 Complexes cyclométallés d'Ir portant une pyridine à leur périphérie 57

1.4.a Détermination directe, en phase cristalline et en solution, de l'influence des méthyles en position ortho 57

i. Caractérisation structurale en phase cristalline 58

ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission 59

1.4.b Réaction avec un second centre métallique possédant des propriétés optiques : transfert énergétique 61

i. Caractérisation structurale en phase cristalline 64

ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission 65

*1.4.c En essayant d'augmenter le taux de sensibilisation : **dpmpyMe$_2$OH** et complexes d'aluminium 73*

1.5 Systèmes multimétalliques 75

*1.5.a Vers un cœur polynucléaire : utilisation des **dpmCOOH** et **dpmaza** 75*

*1.5.b Vers des systèmes étendus : **dpm(COOH)$_2$** 81*

1.6 Conclusion et perspectives 83

La recherche de nouveaux émetteurs parmi les composés de coordination est un sujet d'intérêt actuel.[1] En particulier, la modulation des longueurs d'onde d'absorption et d'émission, le temps de vie des états excités et le rendement quantique sont de première importance. Ces paramètres peuvent être ajustés par le choix du centre métallique et des ligands environnants. Dans cet objectif, les dipyrrines,[2] connues depuis les années 1920,[3] mais qui ont connu un regain d'intérêt avec la synthèse de leurs dérivés α,β-non-substitués par Dolphin[4] et Lindsey,[4] sont une famille de ligands séduisante. En effet, elles peuvent être fonctionnalisées en position *5* par une grande variété de groupements. De plus, leur forme déprotonnée agi comme un chélate monoanionique et forme des complexes avec une grande variété de centres métalliques. Ces caractéristiques permettent la conception et la synthèse de dérivés portant un second centre de coordination en plus du chélate bipyrrolique. En utilisant ces ligands, il est dès lors possible d'envisager une construction séquentielle d'architectures hétérométalliques.[5,6] Enfin, un autre aspect clé associé aux dipyrrines est leur propension à générer des complexes luminescents. L'exemple le plus connu de composés luminescents à base de dipyrrines est celui des BODIPY (dipyrrine de bore difluoré (*Schéma 1*)) découverts par Treibs et Kreuzer en 1968[7] et développés pour leur fluorescence intense (rendement quantique de fluorescence généralement supérieur à 0,70 modulé par les substituants en positions *meso*, α et/ou β-pyrroliques).[8]

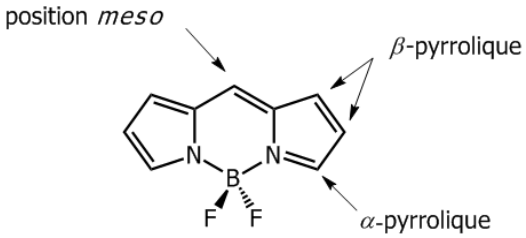


Schéma 1. Représentation schématique d'un squelette de BODIPY

Outre ces complexes de bore difluoré, de récents exemples de complexes homoleptiques luminescents de Zn^{II} ou de Ga^{III} et In^{III} ont été rapportés. Lindsey[9] décrit la luminescence de complexes tétraédriques homoleptiques de Zn^{II} incorporant la 5-mésityldipyrrine (dpmmesityl) et la 5-phényldipyrrine (dpmphenyl). Pour ces deux complexes, le maximum de l'émission apparaît à 500 nm pour une excitation à 485 nm. De plus, le complexe [Zn(dpmmesityl)$_2$] possède un rendement quantique de 0,36 et le temps de vie de l'état excité est de 3 ± 1 ns tandis que le [Zn(dpmphenyl)$_2$] a un rendement quantique de 0,007 et un temps de vie de l'état excité de 90 ± 10 ps. Le complexe [Zn(dpmmesityl)$_2$] est donc un meilleur émetteur que le [Zn(dpmphenyl)$_2$]. Cette augmentation de luminescence est attribuée à la limitation de la rotation entre la partie mésityle et le squelette de la dipyrrine

(axe **R** – dipyrrine) induite par les méthyles en position ortho (*Schéma 2*), diminuant ainsi les voies de désexcitation non-radiative.

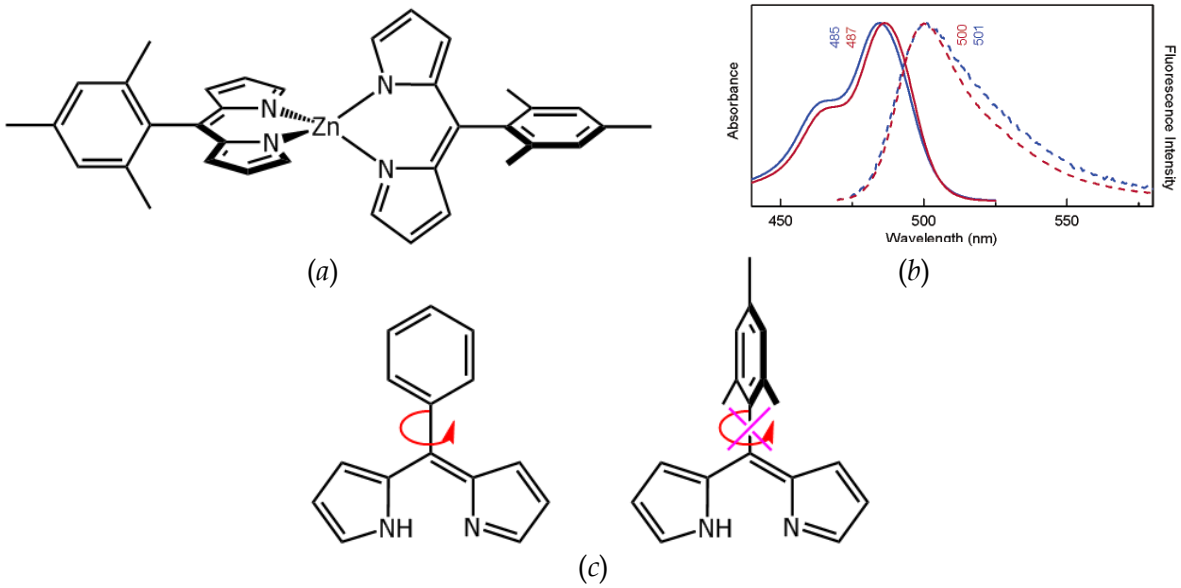


Schéma 2. (*a*) [Zn(dpmmesityl)$_2$]
(*b*) Spectres d'absorption (-) et de fluorescence (- - -) obtenus pour une excitation à 480 nm pour le [Zn(dpmphényl)$_2$] (en bleu) et le [Zn(dpmmesityl)$_2$] (en rouge) en solution dans le toluène à température ambiante
(*c*) Rotation libre et bloquée autour de l'axe **R** – dipyrrine

De son côté, Cohen[10] décrit les propriétés structurales et optiques des complexes octaédriques de Ga^{III} et In^{III} incorporant cette même 5-mésityldipyrrine (*Figure 1*). En solution dans l'hexane et à température ambiante, ces complexes produisent une lumière verte sous excitation UV avec un rendement quantique de luminescence de 0,024 et 0,074 pour les complexes de gallium et indium respectivement. Le temps de vie de leur état excité est de l'ordre de la nanoseconde (τ = 3,747 ± 0,009 ns pour le Ga^{III} et τ = 1,929 ± 0,012 ns pour l'In^{III}).

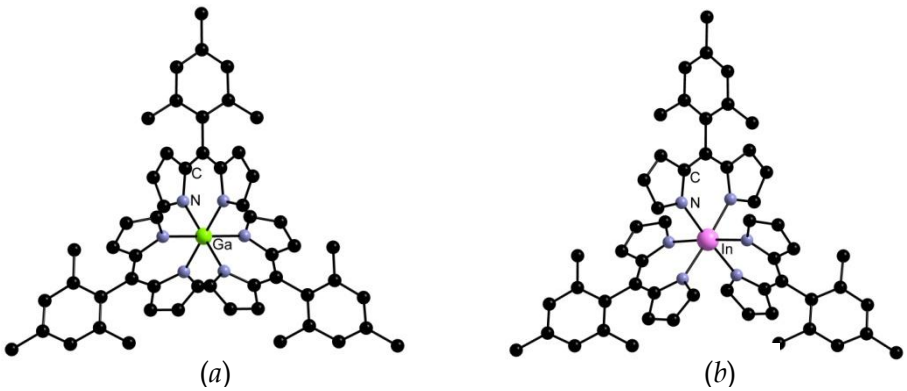


Figure 1. Structure RX des complexes de Ga^{III} (*a*) et In^{III} (*b*).
Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

A l'inverse, peu de complexes hétéroleptiques luminescents incorporant un ligand dipyrrine ont été décrits.[11,12] Bien que la combinaison de dipyrrines avec des

fragments cyclométallés pour former de telles espèces hétéroleptiques semble pertinente, elle reste jusqu'alors presque inexplorée. En effet, en parallèle à ce travail, le groupe de Thompson[12] a rapporté le complexe [Ir(ppy)$_2$(dpmmesityl)] (ppy = 2-phénylpyridine) comme un complexe luminescent possédant un maximum d'émission à 677 nm en solution dans le 2-méthyltétrahydrofurane, à température ambiante, attribuée à de la phosphorescence. Ce complexe pourrait être, à priori, incorporé dans des dispositifs opto-électronique organique de type OLED (diodes électroluminescentes organiques). En effet, les fragments organométalliques cyclométallés sont connus pour leurs propriétés de luminescence et, en particulier, pour leur phosphorescence due à leur nature organométallique et à la présence d'un métal lourd,[13,14,15] comme décrit en introduction. De plus, les fragments du type [(ppy)M]$^+$ (M = Pt^{II}, Pd^{II}) offrent deux sites vacants en *cis* pour la coordination et possèdent une seule charge positive. Ainsi, il paraît intéressant de préparer des complexes neutres en combinant les dipyrrines aux fragments cyclométallées de Pt et Pd et d'étudier leurs propriétés structurales et optiques.

1.1 Synthèse des dipyrrines dpmCN et dpmmesityl

Les dipyrrines ont été découvertes en 1924 par Fischer *et al.*[3] avec la dipyrrine nommée alors chlorhydrate de bis-[2,4-diméthyl-3-acide propionique-pyrryl]-méthène (*schéma 3*). Elles ont ensuite connu un regain d'intérêt au début des années 1990 par la synthèse décrite simultanément par Lindsey[4] et Dolphin[4] pour l'obtention de dipyrrométhanes α,β-non-substitués. Dans le cas le plus courant, la synthèse de ces dérivés bipyrroliques non oxydés se fait par condensation de l'aldéhyde, portant le groupement adéquat, sur le pyrrole. Certaines réactions sont catalysées à température ambiante par des acides de Lewis (TFA, CAN, $InCl_3$, …). D'autres ont lieu en chauffant le mélange à 85 °C.

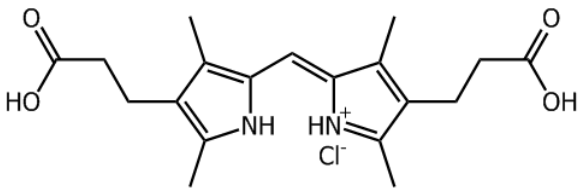


Schéma 3. Première dipyrrine synthétisée par Fischer et al.

Les dipyrrométhanes obtenus sont alors oxydés en dipyrrines par addition de DDQ en solution dans le benzène. Deux techniques de purification de ces dipyrrines existent dans la littérature. Soit le mélange réactionnel issu de l'oxydation est directement mis en présence d'un sel métallique en milieu basique pour obtenir des complexes homoleptiques ou hétéroleptiques correspondant, soit la dipyrrine est

isolée par purification sur support chromatographique. La méthode « one-pot » a largement été employée par Cohen *et al.* pour former des complexes de Cu^{II}, Zn^{II}, Co^{III}, In^{III}, Ga^{III}, etc… Lindsey a cependant décrit une purification de dipyrrines par addition de triéthylamine lors de la chromatographie sur colonne du mélange réactionnel, permettant ainsi de faire migrer, presque en front, la dipyrrine, permettant ainsi de séparer efficacement des impuretés générées lors de l'oxydation.

Lors de ce travail de thèse toutes les dipyrrines utilisées ont été préalablement purifiées et isolées en raison de la plus grande stabilité de ces composés par rapport à leurs précurseurs. La plupart des dipyrrines synthétisées ici sont décrites dans la littérature. Cependant, suivant le mode opératoire décrit par Lindsey pour la dipyrrine dpmmesityl, leur oxydation a été réalisée dans le THF et non dans le benzène afin de limiter la toxicité de cette réaction. Le *schéma 4* retrace le chemin réactionnel menant aux dipyrrines **dpmCN**[16] (dpmCN = 5-benzonitriledipyrrine) et **dpmmesityl**[16] (dpmmesiyl = 5-mesityledipyrrine).

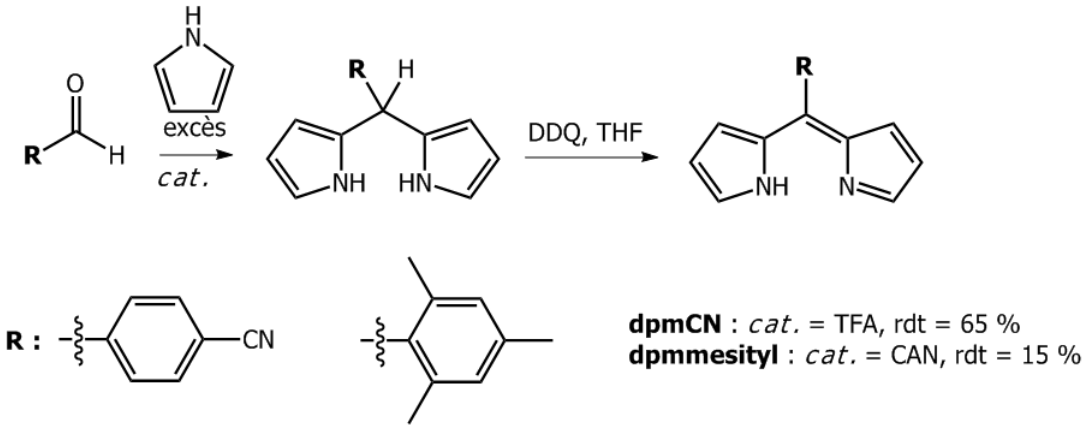


Schéma 4. Schéma réactionnel de formation des dipyrrines **dpmCN** et **dpmmesityl**

1.2 Complexes cyclométallés de Pt et Pd

Les complexes **1** à **4** de formule [M(ppy)(dpmmesityl)] et [M(ppy)(dpmCN)] (M = Pt, Pd) ont été synthétisés avec des rendements allant de 73 à 98 %. Ils sont obtenus par la réaction, en présence de triéthylamine (NEt_3), des dipyrrines **dpmmesityl** et **dpmCN** avec soit le $[(ppy)Pd(OAc)]_2$[17] soit le $[(ppy)Pt(NCMe)_2](SbF_6)$ généré *in situ* par la réaction de deux équivalents de $AgSbF_6$ avec $(Bu_4N)[(ppy)PtCl_2]$[13] dans l'acétonitrile (*schéma 5*). Les composés **1** (77 %), **2** (91 %), **3** (98 %), et **4** (73 %) ont été isolés par chromatographie sur colonne et sont stables à l'air en phase solide pendant plusieurs jours. Cependant une décomposition lente à la lumière et à l'air a été observée par spectroscopie d'absorption et par la RMN du ^1H.

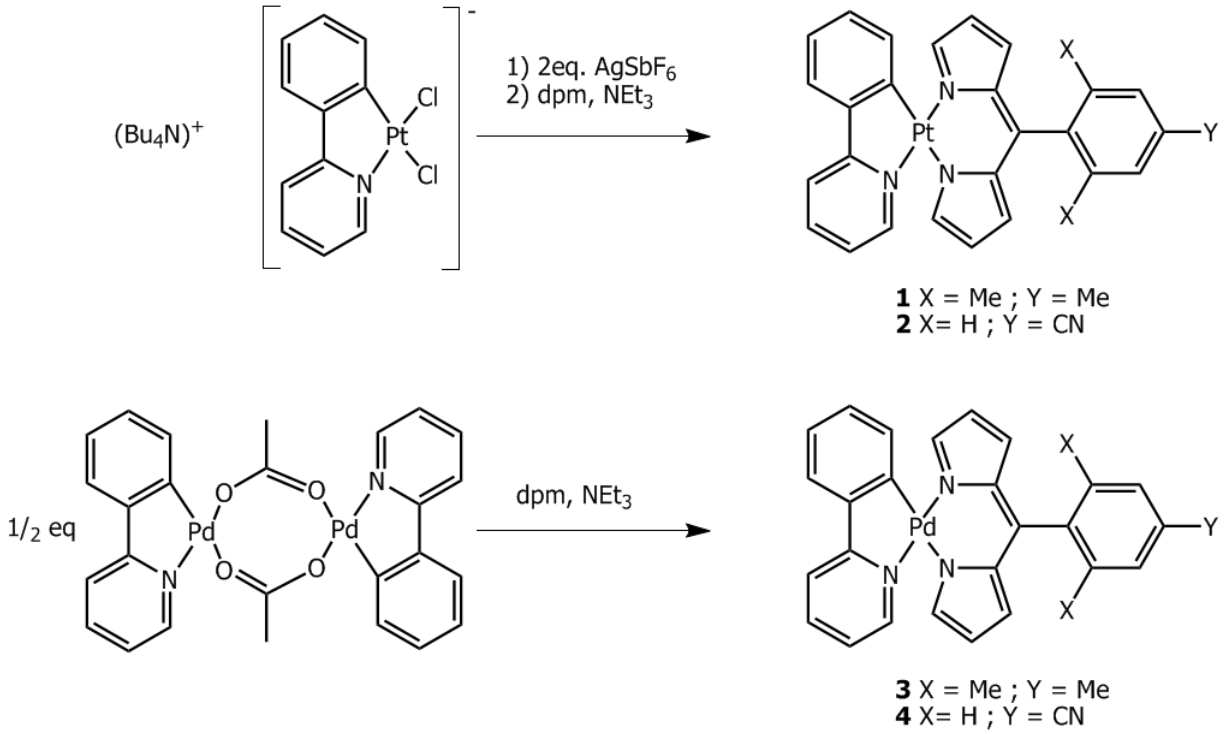
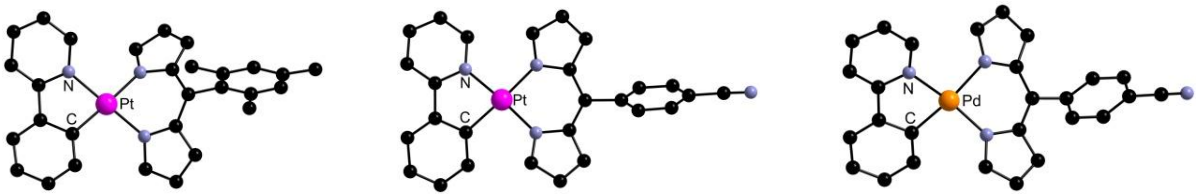


Schéma 5. Schéma réactionnel de formation des complexes **1**-**4**.

1.2.a Caractérisation structurale en phase cristalline



(*a*) (*b*) (*c*)

Figure 2. Structures cristallines des complexes de Pt **1** (*a*) et **2** (*b*), et du complexe de Pd **4** (*c*). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Des monocristaux des composés **1**, **2** et **4** ont été obtenus par évaporation lente d'acétone (**1**) ou par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de chloroforme (**2** et **4**) puis caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal (*Figure 2*). Malheureusement, pour le complexe **3**, seuls des cristaux mâclés ont pu être obtenus à ce jour. Cependant, des recherches préliminaires indiquent un *iso*morphisme entre **1** et **3**.

Le complexe **1** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$ avec une molécule en position générale (*Figure 2a*). A notre connaissance, ceci représente la première caractérisation structurale d'un complexe de platine incorporant un ligand dipyrrine. La géométrie autour du centre métallique est carré plane avec une

distance Pt-C de 2,014(7) Å et des distances Pt-N_{ppy} et Pt-N_{dpm} de 2,029 (6), 2,027 (6) et 2,091 (6) Å respectivement. Il est à noter cependant que les deux cycles pyrroliques ne sont pas coplanaires mais tournés l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de 43,7°. Une telle distorsion du ligand a été observée récemment pour des complexes homoleptiques de Co^{III}.[6,18]Le fragment mésityle et le chélate de la dipyrrine sont presque perpendiculaires (angle dièdre de 85,9°) dû à la présence des deux méthyles en position *ortho*. L'arrangement dans l'espace ne montre aucune courte distance Pt···Pt.

Le complexe **2** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ (*Figure 2b*). La géométrie autour du platine est similaire à celle observée pour **1** (distance Pt-C de 2,021(5) Å et des distances Pt-N de 2,027(4), 2,045(4) et 2,047(4) Å). Encore une fois, le chélate de la dipyrrine montre une distorsion, légèrement moindre, avec un angle dièdre de 28,8° entre les deux unités pyrroliques.

De façon surprenante, même si le complexe de palladium **4** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, il n'est pas *iso*structural à son analogue au Pt **2** (*Figure 2c*). La géométrie autour du Pd dévie du carré plan avec chacune des unités pyrroliques localisée de part et d'autre du plan défini par le cation métallique et le ligand ppy (angle dièdre de seulement 10,4° entre les deux cycles à 5). La distance Pd-C de 1,983(2) Å est plus courte que les trois distances Pd-N_{ppy} et Pd-N_{dpm} de 2,050(2), 2,118(2) et 2,017(2) Å respectivement. Comme attendu, en l'absence de fonctionnalisation des positions *ortho* du cycle aromatique, l'angle dièdre entre le benzonitrile périphérique et le chélate de la dipyrrine est plus petit pour **2** et **4** (63,5 et 54,6° respectivement) que pour **1** (*vide supra*) (*Figure 3*).

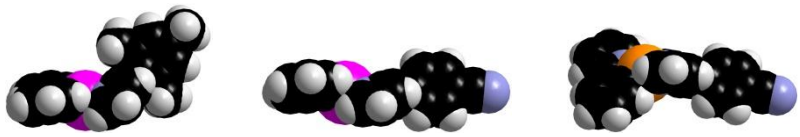


Figure 3. Représentation des complexes **1**, **2** et **4** avec les rayons de van der Waals

1.2.b Propriétés optiques d'absorption et d'émission

Les mesures photophysiques ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Professeur Luisa De Cola, à Münster, où j'ai séjourné à trois reprises au cours de ma thèse.

Les données photophysiques des complexes **1** à **4** dans le dichlorométhane, (solution fluide à température ambiante, matrice solide à 77 K) sont rassemblées dans le *tableau 1*. Les spectres d'absorption de ces composés sont présentés *figure 4*.

	Absorption	Emission 298 K			Emission 77 K	
Complexe	λ_{max} (nm) (log ε)	λ (nm) (rel. int.)	Φ	τ (μs)	λ (nm) (rel. int.)	τ (μs)
1	273 (4.21), 284 (4.22), 334 (3.94), 434 (4.02), 508 (4.27)	703 (1), 768 (0.56)	0.013 ± 0.002	18 ± 2	685 (1), 754 (0.56)	30 ± 3
2	270 (4.48), 306 (4.24), 449 (4.19), 503 (4.32)	710	/	/	727 (1), 782 (0.91)	40 ± 3
3	263 (4.27), 314 (3.93), 400 (3.78), 496 (4.63)	693	/	/	678 (1), 744 (0.34)	0.32 ± 0.03
4	263 (4.40), 304 (4.20), 404 (3.78), 497 (4.58)	702	/	/	728 (1), 781 (0.46)	0.30 ± 0.03

Tableau 1. Données spectrales d'absorption et d'émission à température ambiante et 77 K des complexes **1** à **4** en solution dans le dichlorométhane

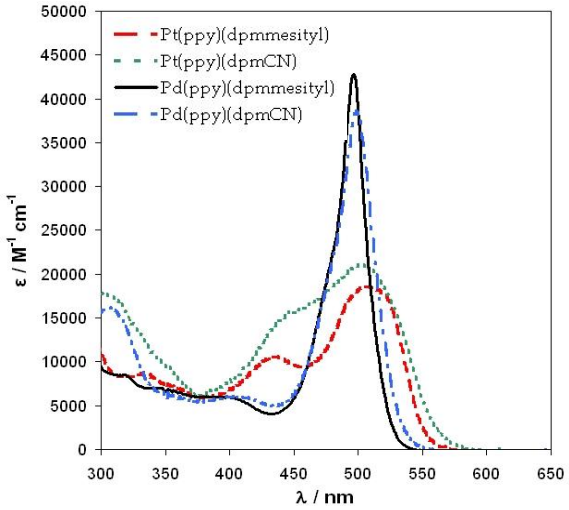


Figure 4. Spectres d'absorption électronique dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes **1** à **4**

Ces quatre complexes présentent une forte bande d'absorption entre 460 et 500 nm, comme rapporté précédemment pour d'autres complexes métalliques de dipyrrines.[2,9-11,16a,19] Ces bandes sont attribuées à une transition π-π* de la partie dipyrrine. La dépendance au métal peut être observée en comparant les spectres des complexes **1** et **2** avec ceux de **3** et **4**. En fait, alors que la bande centrée autour de 500 nm est présente pour tous les complexes, celle à 430 nm est uniquement présente pour les composés contenant l'ion Pt^{II}. Une telle observation peut être attribuée à une transition de transfert de charge du métal vers le ligand qui est favorisée par le plus bas potentiel d'oxydation du Pt^{II} par rapport au Pd^{II}.

La luminescence des complexes **1** à **4** est plutôt faible, même à 77 K où tous les complexes présentent deux bandes caractéristiques d'émission correspondant à une transition vibronique progressive venant d'un seul et même état excité. En fait, chaque pair de bandes vibroniques donne lieu à un seul spectre d'excitation et ne présente qu'un seul temps de vie de l'état excité (*figure 5*).

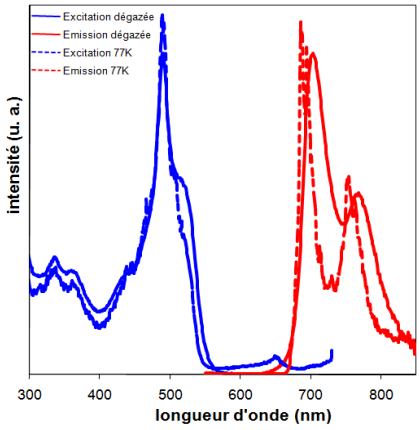
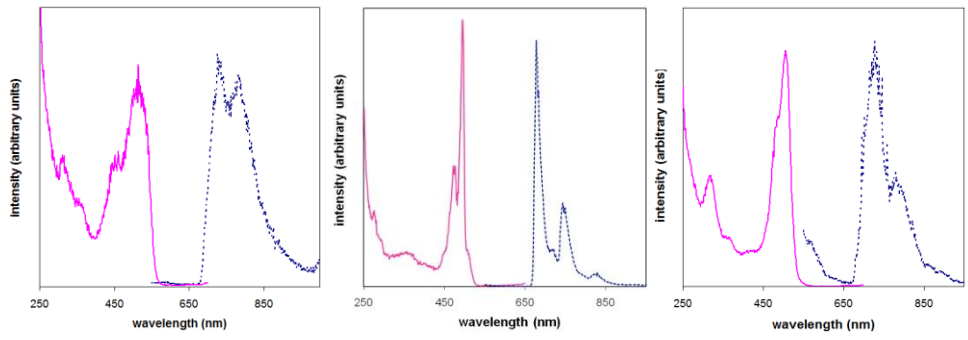


Figure 5. Spectres d'émission (en rouge) et d'excitation (en bleu) du complexe **1** dans le dichlorométhane, à 293 K (trait plein) et 77 K (trait pointillé)

L'émission des complexes de Pt **1** et **2** est plus importante que celle de leurs analogues de Pd **3** et **4**, signifiant que les complexes de Pd possèdent des constantes radiatives plus faibles et un taux plus important de désactivation non-radiative. En effet, les temps de vie de l'état excité sont de deux ordres de grandeur plus élevés pour le Pt que pour le Pd (*tableau 1*). Cette observation peut être expliquée par la distorsion de part et d'autre du plan montrée plus haut pour les complexes de Pd, donnant lieu ainsi à des états excité d-d centrés sur le métal de basse énergie, et fournissant un chemin de désactivation non-radiative efficace.

Le complexe **1** est le meilleur émetteur et ses spectres d'excitation et d'émission ont peu être mesurés à la fois à température ambiante et à 77 K, comme décrit sur la *figure 5*. La progression vibronique est dans ce cas mieux résolue, comparée aux autres complexes (*figure 6*). Elle est due au manque de libre rotation imposée par les méthyles du groupement mésityle ; ceux-ci encombrent la rotation autour du chélate de la dipyrrine, comme pour les complexes [Zn(dpmmesityl)$_2$], [Ga(dpmmesityl)$_3$] et [In(dpmmesityl)$_3$].[9,10]



a *b* *c*

Figure 6. Spectres d'excitation (en rose) et d'émission (en bleu) des complexes **2** (*a*), **3** (*b*) et **4** (*c*) dans le dichlorométhane, à 77 K

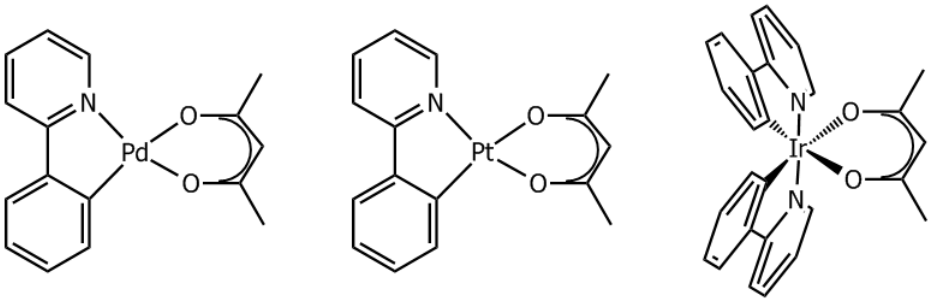
Le rendement quantique de luminescence plutôt faible, les longueurs d'onde d'émission, la progression vibronique et le long temps de vie de l'état excité (même à température ambiante, en solution dégazée) pointent vers un état excité triplet centré sur le ligand, localisé sur l'unité dipyrrine. De plus, à température ambiante et à 77 K, les spectres d'émission présentent presque la même allure et la même gamme d'énergie. Une telle absence de déplacement hypsochrome confirme la présence d'un état excité sans caractère à transfert de charge. Dû à la faiblesse de l'émission des complexes **2** à **4**, les rendements quantiques de ces composés n'ont pu être déterminés.

Quatre nouveaux complexes cyclométallés de Pt et Pd coordinés simultanément à une 2-phénylpyridine et à une dipyrrine ont donc été synthétisés et caractérisés. Dans cette série de complexes, les dérivés de platine présentent une luminescence plus importante. Comme précédemment démontré, la limitation de la rotation autour de l'axe **R**–dipyrrine imposée par le groupement mésityl, augmente l'intensité d'émission.

De nouvelles dipyrrines fonctionnalisées dont la rotation autour de l'axe **R**–dipyrrine est bloquée ainsi que leur assemblage à des complexes cyclométallés portant un atome métallique octaédrique ont alors été conçus et synthétisés.

1.3 Complexes cyclométallés d'Ir

A l'image des complexes cyclométallés avec comme ligand auxiliaire un acétylacétonate (acac), l'usage d'un centre métallique iridium III nous a semblé être un bon compromis pour la formation de composés luminescents portant un second pôle de coordination. Les dipyrrines se comportent en effet, d'un point de vue structural, de la même manière que les acac puisque tous deux forment un chélate monoanionique en milieu basique. Or des complexes de palladium II, platine II et iridium III portant à la fois des groupements 2-phénylpyridine et un ligand acac ont été décrits dans la littérature (*schéma 6*).[20] Il s'avère que la luminescence observée de ces espèces est principalement due à des transitions centrées sur le ligand cyclométallant, mettant peu l'accent sur le ligand auxiliaire acétylacétonate. L'émission du complexe d'iridium est même tout à fait comparable à celle du composé trischélate *fac*-Ir(ppy)$_3$ (λ_{em} = 494 nm à 77 K (matrice solide alcoolique), Φ = 0,38, τ = 1,9 µs à température ambiante, en solution dans l'acétonitrile).[21a]



λ_{em} = *461 nm à 77 K*
τ = *138 µs à 77 K*
Φ = /

λ_{em} = 486 nm (*480 nm à 77 K*)
τ = 2,6 µs (*9 µs à 77 K*)
Φ = 0,15

λ_{em} = 516 nm
τ = 1,6 µs (*3,2 µs à 77 K*)
Φ =0,34

Schéma 6. Représentation des complexes Pd(ppy)(acac), Pt(ppy)(acac) et Ir(ppy)$_2$(acac). Les données photophysiques sont prises en solution dans le 2-MeTHF pour les complexes de Pt^{II} et Ir^{III} tandis que celles du Pd^{II} sont prises dans le CH_2Cl_2.

Le rendement quantique accru du complexe Ir(ppy)$_2$(acac) en comparaison à ses analogues au Pt^{II} et Pd^{II} nous a incité à utiliser ce centre métallique pour la suite de ce travail, même si l'émission observée pour ces composés portant un acac comme ligand auxiliaire ne semble pas provenir du même état excité que pour les complexes cyclométallés de dipyrrine.

Les complexes d'iridium[21] sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés photophysiques. La configuration électronique 5*d*^{6} du cation Ir^{III} confère à ces complexes octaédriques un grand espacement Δ entre les états t_{2g} et e_g (en comparaison avec des métaux 3*d*, par exemple). Cet espacement est bien sûr modulé par les ligands coordinés au métal et ce sont les ligands cyclométallants qui jouent le plus grand rôle selon la série spectrochimique.[21a] Ainsi, une grande plage de longueurs d'onde émises peut être atteinte rendant ces complexes d'Ir^{III} cyclométallés très attrayants.[12,22] De plus, les complexes précurseurs d'iridium portant deux ligands ppy possèdent formellement une charge positive et deux sites vacants en *cis* donnant lieu, par leur réaction avec des ligands dipyrrines, à des complexes neutres. De tels complexes ont ainsi été préparés et les propriétés structurales, électrochimiques et optiques de certains ont été étudiées.

Les complexes **5** et **6**, de formule [Ir(ppy)$_2$(dpm)], ont été synthétisés par réaction, en présence de triéthylamine, du précurseur [Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$[23] et des dipyrrines correspondantes, au reflux du 2-éthoxyéthanol (*schéma 7*). Les composés **5** (90 %) et **6** (99 %) ont été isolés par chromatographie sur colonne et sont stables à l'air en phase solide.

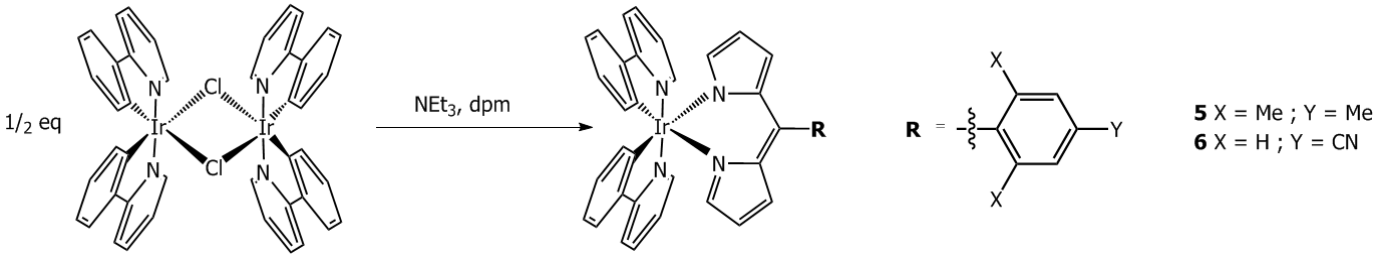


Schéma 7. Schéma réactionnel de formation des complexes **5** et **6**.

Des monocristaux de ces deux composés ont été obtenus, soit par évaporation lente d'acétone dans le cas du complexe **6** soit par évaporation lente de dioxane pour le complexe **5**. Ces deux composés cristallisent dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 mais ne sont pas *iso*structuraux. En effet, Le complexe **5** cristallise avec une molécule de complexe et trois molécules de dioxane en position générale tandis que **6** cristallise avec, en position générale, une molécule d'acétone et une molécule de complexe. Les structures cristallines (*figure 7*) de ces deux composés mettent bien en évidence la structure octaédrique de ces complexes avec deux ligands ppy et un ligand dipyrrine coordinés à l'iridium central. Les distances Ir-C sont de 2,016(6) et 2,016(5) Å pour **5** et 2,010(5) et 2,021(5) Å pour le composé **6**. Les distances Ir-N_{ppy} sont également très proches pour **5** et **6** (2,036(5), 2,044(5), 2,052(4) et 2,042(4) Å respectivement). Enfin les distances Ir-N_{dpm} sont un peu plus longues que les distances Ir-N_{ppy} mais toujours similaires entre **5** et **6** (2,121(4), 2,126(6), 2,139(5) et 2,131(4) Å respectivement).

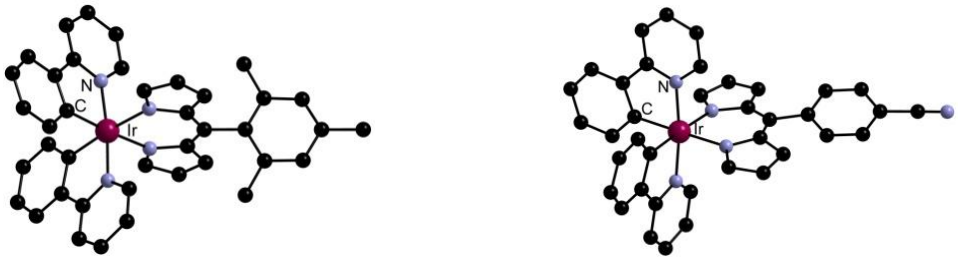


Figure 7. Structures aux rayons X des complexes **5** et **6**. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvants ont été omis pour plus de clarté.

Le groupe d'espace *P*-1 est un groupe centrosymétrique. En conséquence, dans chacune des ces deux structures, les deux énantiomères Δ et Λ possibles pour de tels complexes octaédriques sont présents. Du fait de la géométrie octaédrique du centre métallique, peu de torsion s'exerce sur le chélate à base de dipyrrine ainsi l'angle dièdre entre les deux unités pyrroliques varie de 2,45° pour **5** à 8,49° pour **6**. De plus, comme attendu, on peut mesurer un angle dièdre de 76,9° entre le phényl et le chélate de la dipyrrine pour le complexe **6** tandis que pour le composé **5**, par la présence de groupements méthyles en *ortho*, cet angle s'approche de 90° (81,8°).

Le composé **5** ayant été décrit dans la littérature par le groupe de Thompson[12] en parallèle à ce travail, l'étude optique de ces composés n'a pas été approfondie. Cependant, les résultats préliminaires obtenus pour l'émission de ces composés nous ont permis de valider notre approche : les complexes d'iridium semblent être de meilleurs émetteurs que leurs analogues au platine et palladium. En effet, l'émission de ces deux composés a pu être observée à température ambiante, en solutions dégazées dans le dichlorométhane, à l'inverse des composés **2**, **3** et **4**. De plus, Thompson décrit le composé **5** avec un rendement quantique de phosphorescence de 0,099 et un temps de vie de l'état excité de 6,3 µs laissant apparaître l'intérêt de cette classe de composés.

Bien que le composé **6** possède comme second site de coordination un nitrile, aucun composé hétérobimétallique n'a pu être isolé par diffusion liquide/liquide de différents sels de cuivre II en tube de cristallisation ni par réaction à reflux. En effet un autre exemple, récemment obtenu au laboratoire,[24] montre que malgré la présence de groupements benzonitriles disponibles en périphérie d'un complexe homoleptique de dipyrrine, l'association avec un cation Ag^+ peut se faire préférentiellement par une interaction Ag-π au niveau de l'un des cycles pyrroliques plutôt que sur ces sites azotés.

Il est donc envisagé, pour la suite de ce travail, de faire réagir ce nitrile avec une cystéine[25] pour ainsi obtenir un complexe d'iridium portant à sa périphérie un groupement chiral à base d'acide carboxylique qui, par la présence du carboxylate en milieu basique, devrait être plus coordinant (*schéma 8*).

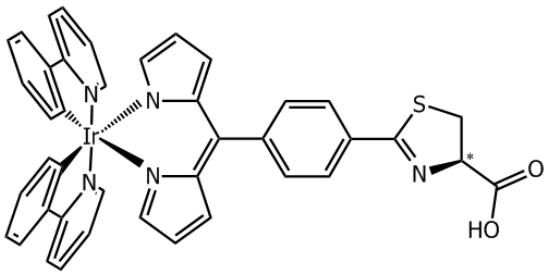


Schéma 8. Molécule envisagée à partir du complexe **6**.

Dans un premier temps, le groupement secondaire de coordination a simplement été changé pour faciliter la coordination d'un second centre métallique. C'est dans cette optique que les dipyrrines **dpmpy** et **dpmpyMe$_2$** ont été synthétisées.

1.4 Complexes cyclométallés d'iridium III portant une pyridine en périphérie

1.4.a Détermination directe, en phase cristalline et en solution, de l'influence des méthyles en position ortho

Les composés **dpmpy** et **dpmpyMe$_2$** sont des dipyrrines portant respectivement une pyridine et une 3,5-lutidine comme second pôle de coordination.

La dipyrrine **dpmpy** a été préparée selon la voie de synthèse classique à partir de la pyridine 4-carboxaldéhyde et du pyrrole à chaud. Le dipyrrométhane ainsi formé est oxydé en dipyrrine par ajout de DDQ,[26] avec un rendement global de 25 %.

La dipyrrine **dpmpyMe$_2$** a également été synthétisée à partir du 3,5-diméthyl*iso*nicotinaldéhyde et du pyrrole puis oxydation du dipyrrométhane par la DDQ. Cependant le 3,5-diméthyl*iso*nicotinaldéhyde n'est pas commercial et a donc été synthétisé selon le chemin réactionnel décrit sur le *schéma 9*. La 3,5-lutidine de départ est protégée par formation du groupement N-oxyde en présence d'eau oxygénée afin de nitrer la position *para* de cette lutidine.[27] Ce composé est alors bromé par addition du bromure d'acyle avant d'être déprotégé en présence de $TiCl_4$ et $LiAlH_4$.[27] La 4-bromo-3,5-lutidine est alors lithiée en présence de *n*-butyllithium afin d'obtenir l'aldéhyde.[28] La formation du dipyrrométhane est alors conduite dans les conditions standards, par réaction de l'aldéhyde dans le pyrrole en présence de TFA. Ce dipyrrométhane étant très instable, il n'a pu être isolé et le mélange réactionnel, après évaporation de l'excès de pyrrole, est mis à réagir avec la DDQ pour la formation de la dipyrrine **dpmpyMe$_2$**. Le rendement global de cette synthèse multi-étapes est d'environ 0,2 %.

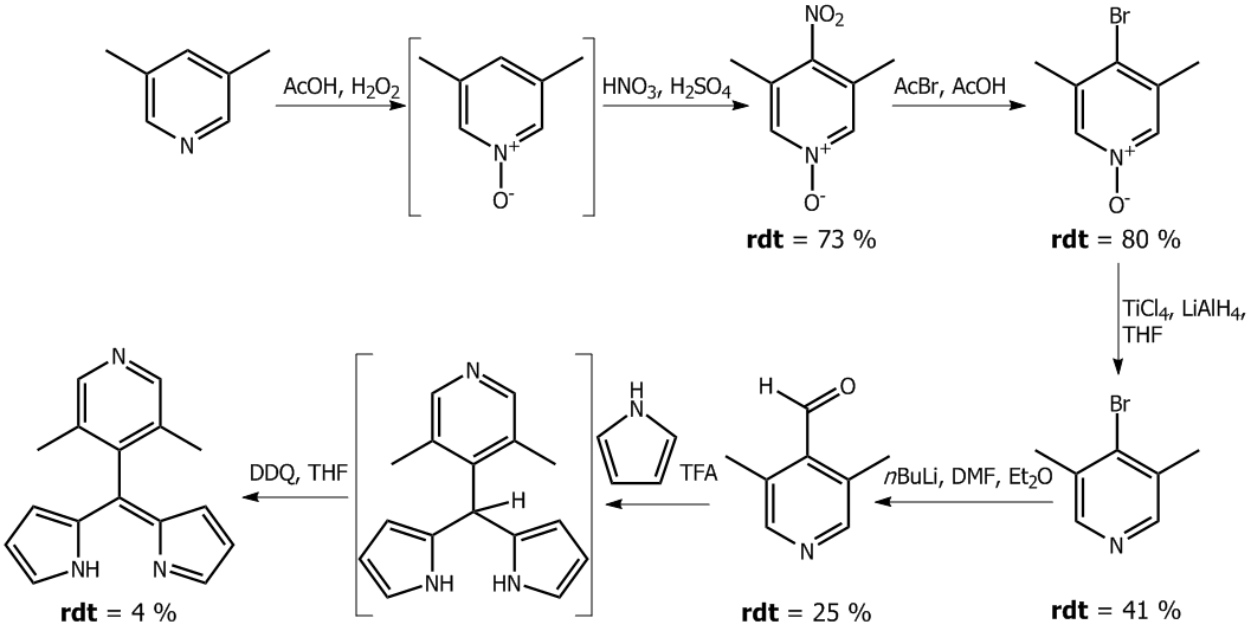
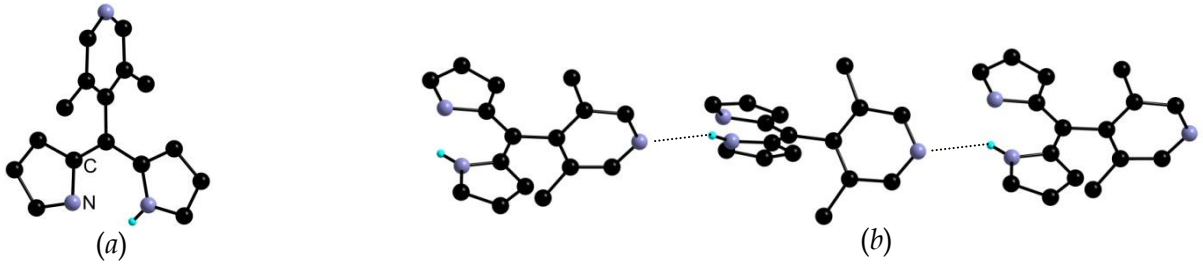


Schéma 9. Schéma réactionnel de formation de la dipyrrine dpmpyMe$_2$.

i. Caractérisation structurale en phase cristalline

Des cristaux de la dipyrrine **dpmpyMe$_2$** ont été obtenus par évaporation lente de chloroforme. La structure de ce composé a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal ; malheureusement, les cristaux étant de mauvaise qualité, la structure obtenue n'est que préliminaire. Elle permet cependant de rendre compte de l'empilement de ce composé à l'état solide (*figure 8*). Une liaison hydrogène entre le NH pyrrolique et l'azote du groupement pyridyl est ainsi mise en évidence.



(*a*) (*b*)

Figure 8 : Structure cristalline de la dipyrrine **dpmpyMe$_2$** (*a*) ainsi que l'assemblage par liaison hydrogène faible (*b*). Les CH ont été omis pour plus de clarté.

La réaction des dipyrrines **dpmpy** et **dpmpyMe$_2$** avec le dimère d'iridium $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ dans le 2-éthoxyéthanol, en présence de triéthylamine, permet d'obtenir les complexes $Ir(ppy)_2(dpmpy)$ **7** et $Ir(ppy)_2(dpmpyMe_2)$ **8** avec des rendements de 71 % et 83 % respectivement.

La diffusion lente de vapeurs de *n*-pentane dans une solution concentrée du composé **7** dans le chloroforme a permis d'obtenir des monocristaux. Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. Le cristal est composé de deux molécules de **7** en position générale (*figure 9*). La géométrie autour de l'iridium est octaédrique avec des distances moyennes Ir-C de 2,008 Å, Ir-N_{ppy} de 2,042 Å et Ir-N_{dpm} de 2,134 Å.

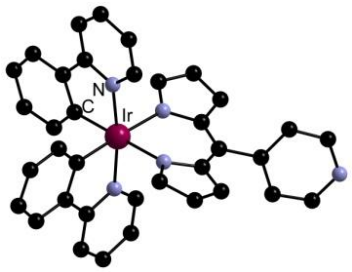


Figure 9. Structure cristalline du complexe **7**.
Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le composé **8** cristallise par diffusion de vapeurs de diéthyle éther dans une solution concentrée de dioxane. La structure cristalline, obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal, présente une molécule du composé **8** en position générale et une molécule de dioxane (*figure 10*). Ce complexe cristallise dans le groupe

d'espace triclinique *P*-1. La géométrie autour de l'iridium est octaédrique et les distances Ir-C (2,022(4) Å et 2,011(3) Å), Ir-N_{ppy} (2,031(3) Å et 2,052(3) Å) et Ir-N_{dpm} (2,125(3) Å et 2,137(4) Å) sont similaires à celles observées pour le complexe **7**. Cependant il est à noter une différence au niveau des angles de torsion entre le groupement pyridyl et le chélate de la dipyrrine. En effet, comme attendu, cet angle est de 67,2° pour l'$Ir(ppy)_2(dpmpy)$ tandis qu'il se rapproche de 90° pour le complexe **8** (85,4°).

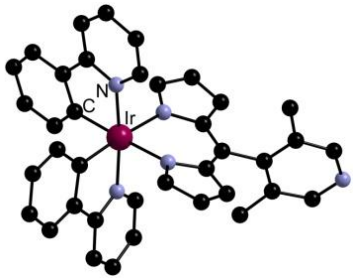


Figure 10. Structure cristalline du complexe **8**.
Les atomes d'hydrogène ainsi que la molécule de dioxane ont été omis pour plus de clarté.

La *figure 11* représente ces deux complexes en tenant compte des rayons de van der Waals. La gène stérique occasionnée par la présence des méthyles est bien mise en évidence, permettant de visualiser la limitation de la rotation autour de l'axe pyridyl-dipyrrine.

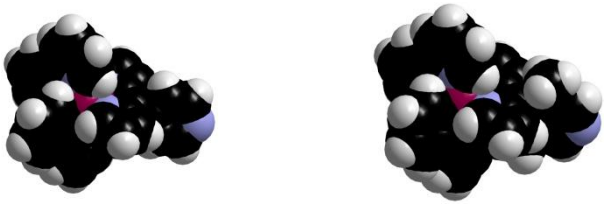


Figure 11. Représentation des complexes **7** et **8** avec les rayons de van der Waals

ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission

Les données optiques d'absorption et d'émission de ces deux composés dans le dichlorométhane (solution fluide aérée et dégazée à température ambiante, matrice solide à 77 K) sont rassemblées dans le *tableau 2*.

Ces deux complexes d'Ir^{III} présentent une bande intense d'absorption à 485 nm, comme les complexes de Pt^{II} et Pd^{II} précédents, attribuée à une transition π-π* de la partie dipyrrine. La bande d'absorption aux alentours de 270 nm correspond à une transition π-π* centrée sur le ligand ppy.

Complexe	Absorption	Emission 298 K aérée			Emission 298 K dégazée			Emission 77 K
	λ_{max} (nm, log ε)	λ_{max}	Φ*	τ (µs) (χ^2)	λ_{max}	Φ*	τ (µs) (χ^2)	λ_{max}
7	268 (4,70), 484 (4,61)	718	0,0012	0,12 (1,08)	719	0,0016	0,176 (1,09)	707, 765
8	266 (4,59), 485 (4,59)	692, 753	0,0065	0,40(1,07)	693, 752	0,0289	1,82 (1,12)	675, 740

Tableau 2. Données spectrales d'absorption et d'émission à température ambiante et 77 K des complexes **7** et **8** en solution dans le dichlorométhane
* les rendements quantiques de luminescence ont été mesurés par rapport au $Ru(bipy)_3Cl_2$[29] en solution dégazée dans l'acétonitrile.

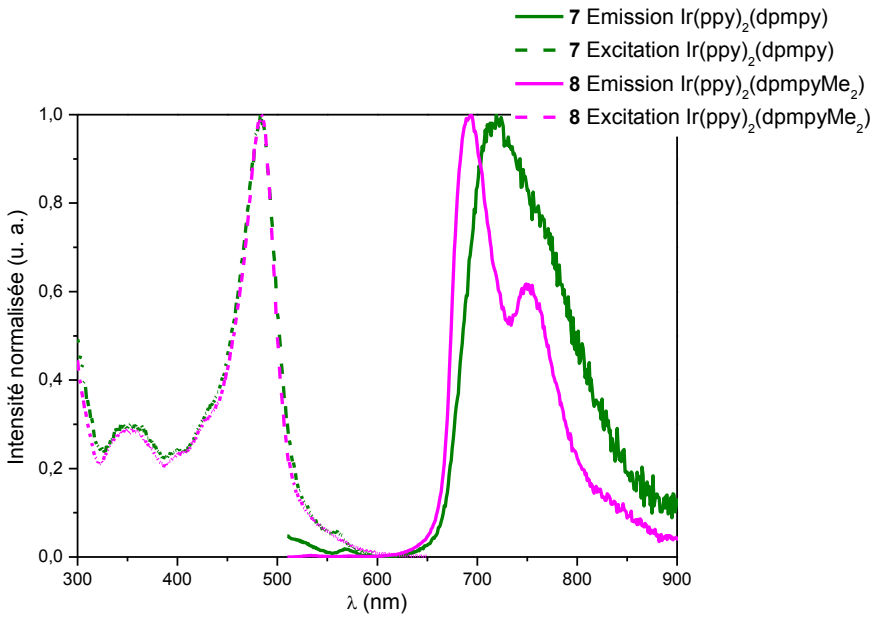


Figure 12. Superposition des spectres d'excitation et d'émission des composés **7** et **8**, en solution dégazée dans le dichlorométhane.

La *figure 12* montre que pour une excitation similaire (à 485 nm), la bande d'émission de **8** est plus structurée que celle de **7**. Par ailleurs, comme dans le cas des complexes de platine et palladium étudiés précédemment, la présence des méthyles en *ortho* de la pyridine permet d'augmenter la luminescence du complexe d'iridium **8** par rapport à **7**. En effet, ceux-ci, en limitant la rotation autour de l'axe **R**-dipyrrine, induisent une diminution de la désexcitation non radiative de l'état excité. Ainsi le temps de vie de l'état excité de **8** est de 1,82 µs tandis que **7** possède un temps de vie beaucoup plus court (176 ns) en solutions dégazées. Les rendements quantiques de luminescence sont également éloquents : 0,16 % pour **7** contre 2,89 % pour **8**, en solutions dégazées.

Le rendement quantique de luminescence plutôt faible, les longueurs d'onde d'émission, la progression vibronique (pour **8**) et le long temps de vie de l'état excité

pointent vers un état excité triplet centré sur le ligand, localisé sur l'unité dipyrrine, comme c'était le cas pour les complexes **1-4** de platine II et palladium II.

Même s'il est vrai que ce ne sont pas des émetteurs très efficaces, il a ainsi été démontré que les complexes cyclométallés d'iridium III portant une dipyrrine fonctionnalisée comme ligand auxiliaire pouvaient émettre de la lumière aux alentours de 750-850 nm après irradiation à 485 nm. Ainsi, la coordination d'un second centre métallique possédant des propriétés optiques appropriées (émission autour de 480 nm ou absorption vers 800 nm) pourrait donner lieu à un transfert d'énergie d'un centre métallique sur le second.

1.4.b Réaction avec un second centre métallique possédant des propriétés optiques : transfert énergétique

Le transfert d'énergie entre une molécule excitée «donneur» D* et une molécule «accepteur» A est un processus bimoléculaire de désactivation du donneur si A et D sont deux molécules distinctes ou monomoléculaire si A et D sont deux fragments d'une même molécule. Ce transfert d'énergie implique à la fois une extinction, ou « quenching », de la luminescence de D et une photosensibilisation de A.

$$D + h\nu \rightarrow D^*$$

$$D^* + A \rightarrow A^* + D$$

Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états D* et A, à condition toutefois que l'énergie de D* soit supérieure à celle de A*, et qu'il y ait conservation du spin. De plus, la constante de vitesse du transfert (k'_{ET}) doit être supérieure à la constante radiative (k_r) du donneur. Les transferts d'énergie possibles sont résumés comme suit :

$$^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$$

$$\text{Ou bien } {}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^3D + {}^3A^*$$

Après le transfert, le donneur retournera toujours à l'état fondamental. Cette désexcitation peut avoir lieu selon un mécanisme radiatif, le transfert d'énergie la succédant se faisant par réabsorption, par l'accepteur, du photon émis par le donneur. Ce processus en deux étapes est souvent appelé « transfert trivial » :

$$D^* \rightarrow D + h\nu \text{ puis } h\nu + A \rightarrow A^*$$

Dans le cas de transferts d'énergie non radiatifs, deux mécanismes sont principalement admis dans la littérature :[30] le transfert de type Dexter qui met en jeu un échange d'électron et le transfert de type Förster impliquant une interaction dipôle-dipôle. Tandis que le transfert électronique nécessite un recouvrement orbitalaire entre D et A, le transfert par interaction dipôle-dipôle a lieu à travers l'espace. Ainsi, l'énergie peut être transférée sur plusieurs dizaines d'Angström lors d'un transfert de type Förster. L'efficacité de ces deux types d'échange est notamment fonction du recouvrement du spectre d'émission du donneur avec le spectre d'absorption de l'accepteur. Un récapitulatif de ces deux types de transfert énergétique est présenté sur le *schéma 10*.

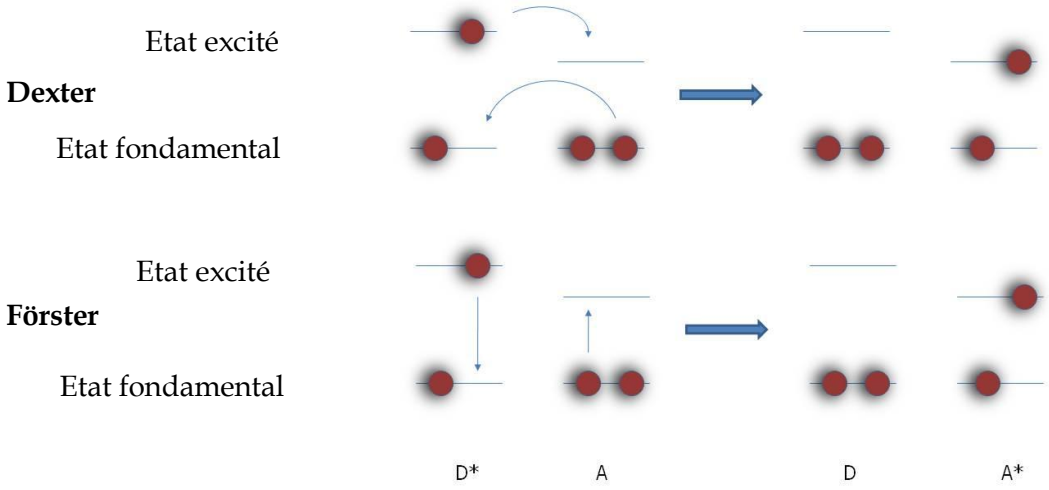


Schéma 10. Mécanismes de transfert d'énergie d'un donneur D vers un accepteur A par échange électronique (Dexter) et par intéraction dipolaire (Förster).

Les transferts d'énergie au sein de systèmes multichromophoriques[31a] sont particulièrement étudiés car ils interviennent dans des domaines de grand intérêt tels que la catalyse (photosynthèse artificielle par exemple)[31b,c] ou les sondes luminescentes (effet d'antenne pour accéder à la luminescence des lanthanides par exemple).[31d]

En particulier, dans le processus de photosynthèse, l'absorption de la lumière est suivie d'un transfert d'énergie vers le centre réactionnel où a lieu la séparation de charges. L'énergie chimique de départ est alors utilisée pour oxyder l'eau en même temps qu'a lieu la réduction des protons. Ces réactions sont catalysées par des enzymes, le complexe Mn_4Ca dans le photosystème II pour l'oxydation de l'eau et l'hydrogénase pour la réduction des protons. Le grand défi actuel des chimistes est de reproduire ces réactions catalytiques de production d'O_2 et H_2 à partir de l'eau, dans des conditions douces et non polluantes, comme c'est le cas dans la nature.

Par ailleurs, les transferts d'énergie sont aussi à la base de l'utilisation des lanthanides comme sondes luminescentes. En effet, les lanthanides sont émetteurs aux travers de transitions f-f. Ces transitions étant interdites selon les règles de Laporte, les coefficients d'extinction molaires associés sont très faibles et l'absorption directe d'un photon est alors peu efficace. La méthode couramment employée afin de peupler l'état excité de ces métaux est l'emploi d'un ligand organique ayant un haut coefficient d'absorption molaire. Les lanthanides ont donc besoin d'antennes, comme dans le cas de la photosynthèse, capable de leur transférer de l'énergie, pour émettre de la lumière. La luminescence des lanthanides est très intéressante puisqu'elle a lieu à des énergies basses (longueurs d'onde dans le proche infra-rouge et l'infra-rouge) et permet donc une utilisation de ces sondes dans les milieux biologiques (IRM par exemple), l'émission des lanthanides ayant lieu dans le domaine de transparence des tissus biologiques.

Les complexes **7** et **8** forment, par réaction avec le précurseur [Pt(dppy)(dmso)] (dppy = 2,6-diphénylpyridine, dmso = diméthylsulfoxyde) dans le dichlorométhane, les complexes dinucléaires **9** et **10** présentés *schéma 11*. Ce complexe précurseur de platine II présente un intérêt d'une part structural puisqu'il possède un site de coordination disponible et que la complexation d'une pyridine permet la formation d'une espèce neutre. D'autre part, les propriétés photophysiques décrites pour l'analogue Pt(dppy)(py-*t*Bu) (py-*t*Bu = 4-*tert*-butylpyridine) semble intéressantes pour un éventuel transfert d'énergie de ce fragment vers la partie iridium III. En effet, il est décrit que le complexe Pt(dppy)(py-*t*Bu)[32] possède trois maxima d'émission à 484 nm, 520 nm et 622 nm après excitation à 350 nm, en matrice solide formée par un mélange méthanol/éthanol 1/5 en volume à 77 K. A 520 nm, le temps de vie de l'état excité est de 16 µs (il est de 2,2 µs à 622 nm). Il a également été rapporté que le complexe Pt(dppy)(py)[33] présente un maximum d'émission à 485 nm à température ambiante dans le dichlorométhane en solution dégazée.

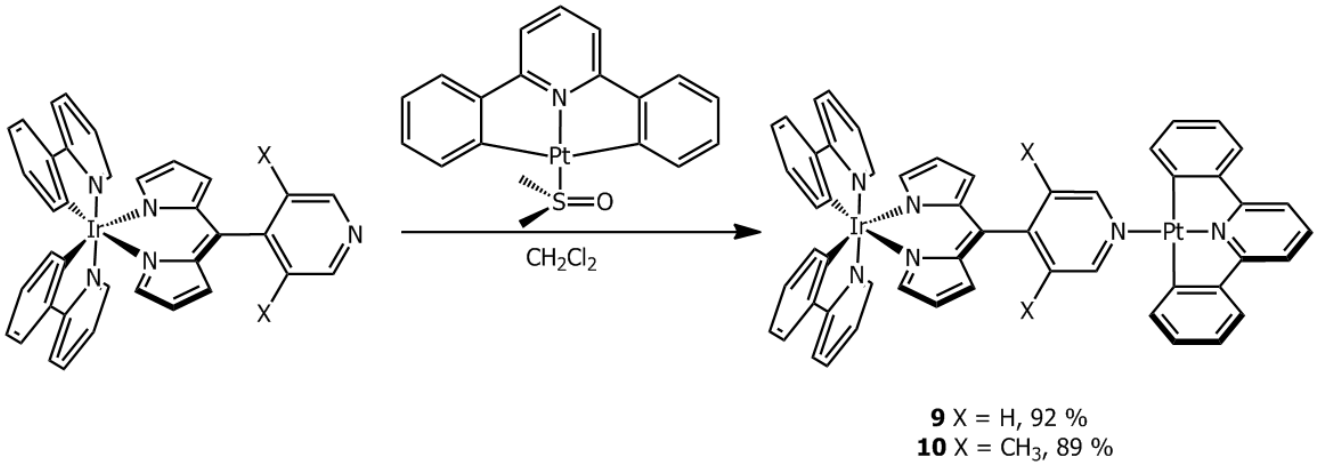


Schéma 11. Formation des complexes dinucléaires **9** et **10**.

Le composé **11**, nommé Pt(dppy)(py), a été obtenu par réaction du même précurseur [Pt(dppy)(dmso)] avec de la pyridine. Ce composé a été synthétisé pour servir de complexe modèle lors de l'étude photophysique des complexes dinucléaires **9** et **10**.

i. Caractérisation structurale en phase cristalline

Des monocristaux des complexes **9** et **11** ont été obtenus.

Le composé **11** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *C*2/c (*figure 13a*) avec une molécule en position générale. La géométrie autour du Pt est carré plane ; le plan contenant le ligand 2,6-diphénylpyridine ainsi que le platine est à 66,84 ° du plan de la pyridine (py). La distance Pt-N_{dppy} est plus courte que la distance Pt-N_{py} (1,967(3) Å contre 2,019(2) Å respectivement) et la distance Pt-C est de 2,055(2) Å.

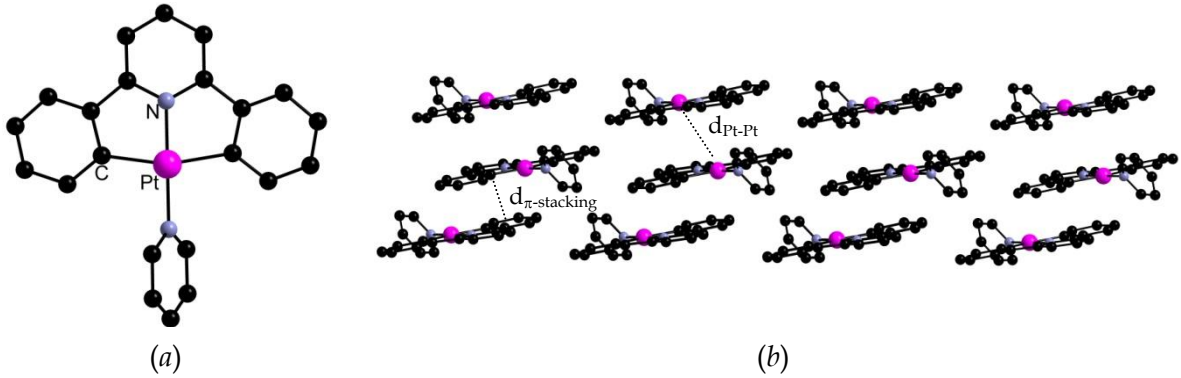


Figure 13. Structure aux rayons X du complexe **11** (*a*) et arrangement dans l'espace par π-stacking (*b*). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

L'arrangement dans l'espace présenté sur la *figure 12b* montre une interaction faible de type π-stacking entre les molécules dans le cristal. En effet il est à noter une distance de 3,909 Å entre le centre d'une pyridine de la dppy et le centre de sa plus proche voisine tandis que la distance Pt-Pt la plus courte est de 6,710 Å environ.

Quant au complexe **9**, l'évaporation lente de chloroforme a permis l'obtention de cristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 avec une molécule de **9** et trois molécules de chloroforme en position générale. La structure cristalline est présentée *figure 14*.

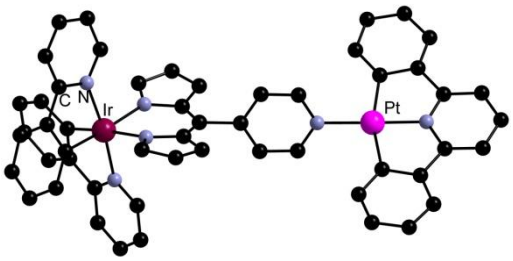


Figure 14. Structure radiocristallographique du complexe **13**.
Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

Les distances Ir-C, Ir-N_{ppy} et Ir-N_{dpm} sont similaires à celles du complexe **7** (2,025(6), 2,015(4), 2,042(3), 2,040(3), 2,121(3) et 2,134(4) Å respectivement). L'angle entre le plan moyen contenant le chélate de la dipyrrine et la pyridine en position *5* est de 88,00°. La géométrie autour du Pt est carré plane avec des distances Pt-N_{py} de 2,025(3) Å, Pt-N_{dppy} de 1,965(3) Å et Pt-C de 2,054(4) et 2,054(5) Å. L'angle entre le plan formé par le fragment Pt(dppy) et la pyridine de la dipyrrine est de 61,87°.

ii. Propriétés optiques d'absorption et d'émission

Bien que les propriétés photophysiques de **11** aient été mentionnées par von Zelewsky,[33] aucune étude complète de ce composé n'a été décrite. La luminescence de ce composé a alors été caractérisée en solution aérée et dégazée ainsi qu'en matrice solide, à 77K, dans le dichlorométhane. Son spectre d'absorption, mesuré en solution dans le dichlorométhane, présente deux maxima, λ = 280 et 349 nm, attribués à une transition π-π^* ainsi qu'à une faible transition ^{1}MLCT respectivement. Les données photophysiques sont rassemblées dans le *tableau 3*. En solution dégazée, à température ambiante, une bande d'émission, large, est observée autour de 500 nm. Le temps de vie de l'état excité correspondant est assez long (τ = 6,42 μs) et le rendement quantique est faible (ϕ = 0,1%) ce qui évoque une transition d'un état triplet centrée sur le ligand. En solution aérée ce complexe de platine II n'est pas émetteur. De plus, à 77K, la formation d'excimères (λ = 630 nm) est observée. Le complexe **11** ne peut donc pas être pris comme modèle pour l'analyse des complexes dinucléaires **9** et **10** à basse température.

Les bandes d'absorption des composés **9** et **10** présentent à la fois les caractéristiques des composés **7** et **8** respectivement et celles du composé **11** (*figure 15*, *tableaux 3* et *4*). En effet les transitions électroniques des complexes **9** et **10** peuvent être expliquées comme une superposition des deux transitions π-π^* provenant du fragment iridium (l'une centrée sur la dipyrrine avec un maximum de 480 nm, l'autre centrée sur les ppy avec un maximum à 270 nm) ainsi que de la transition π-π^* centrée sur le ligand tridentate avec une faible transition ^{1}MLCT, originaires du fragment platine.

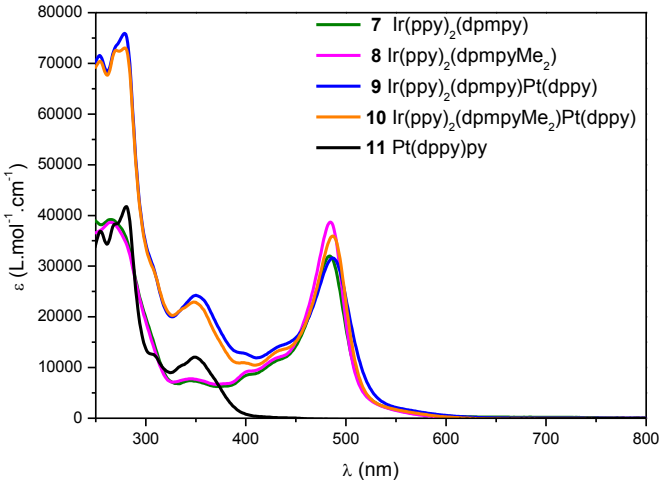


Figure 15. Spectres d'absorption électronique dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes **7**, **8**, **9**, **10** et **11**

Les données spectrales d'absorption et d'émission du complexe dinucléaire **10**, comparées aux valeurs obtenues pour les complexes modèles **8** et **11,** sont rassemblées dans le *tableau 3*. La *figure 16* compare les différents spectres d'émission obtenus pour ces trois complexes avec des solutions équimolaires, après excitation à 370 nm.

Complexe	Absorption	Emission 298 K aérée			Emission 298 K dégazée		
	λ_{max} (nm, log ε)	λ_{max}	Φ*	τ (µs) (χ^2)	λ_{max}	Φ	τ (µs) (χ^2)
11	280 (4.62), 349 (4.09)	x	x	x	490, 521	0.0010[a]	6,42(1,04)
8	266 (4,59), 485 (4,59)	692, 753	0,0065	0,40 (1,07)	693, 752	0,0289[b]	1,82 (1,12)
10	255 (4.86), 277 (4.87), 346 (4.38), 486 (4.57)	707, 762	x	0,32 (1,09) (sur Ir)	520 (faible), 705, 760	à 760 nm : 22 % sensibilisation à 520 nm : 90 % extinction	à 705 nm : 0,835 (1,04) à 525 nm : $6,29.10^{-3}$ (1,03)

Tableau 3. Données spectrales d'absorption et d'émission à température ambiante du complexe **10** en solution dans le dichlorométhane et comparaison avec les complexes **8** et **11**.

[a] rendement quantique de luminescence mesuré par rapport à $Ir(ppy)_2(pic)$[34] en solution dégazée dans le dichlorométhane.

[b] rendement quantique de luminescence mesuré par rapport au $Ru(bipy)_3Cl_2$[29] en solution dégazée dans l'acétonitrile.

Le complexe **10** possède trois maxima d'émission, à 520, 705 et 760 nm. La bande de plus haute énergie correspond à l'émission du fragment platine, émission très faible en intensité par rapport à la seconde bande, structurée (maxima à 705 et 760nm), correspondant à la composante iridium (*figure 16*). Le temps de vie (*tableau 3*) de cette transition est également très court (τ' = 6,29 ns) en comparaison au temps

de vie de l'état excité de son complexe de référence, **11** (τ = 6,42 µs). Ces deux observations tendent à démontrer la présence d'un transfert d'énergie du fragment Pt vers l'Ir.

Un léger décalage du maximum d'émission aux alentours de 700 nm est à noter entre **8** et **10** ($\Delta\lambda \approx 10$ nm), vraisemblablement dû à un couplage électronique entre le donneur et l'accepteur, au sein du complexe dinucléaire.

Les trois bandes d'émission du composé **10** proviennent principalement d'états triplet centrés sur les ligands, d'après les longs temps de vie et la progression vibronique observés. Un certain degré de mélange avec un état triplet MLCT favorise ces transitions autrement interdites par le spin. Cette analyse est tout à fait cohérente avec l'étude des deux complexes de référence **8** et **11** décrite plus haut.

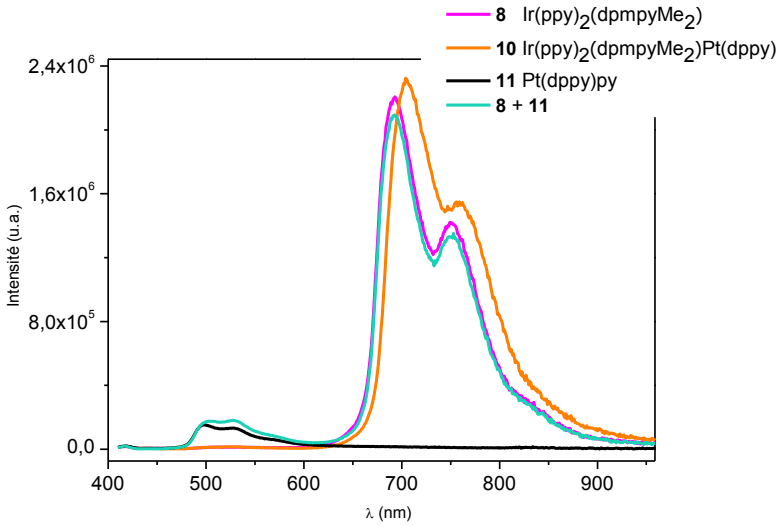


Figure 16. Comparaison des spectres d'émission des composés **8**, **10** et **11** obtenus avec des solutions équimolaires dégazées dans le dichlorométhane.

La *figure 16* présente la comparaison entre des solutions équimolaires (c = 1,0345.10^{-5} M) des complexes **8**, **10** et **11** ainsi qu'une solution mélange 1/1 de **8** + **11.** Cette dernière solution permet de contrôler la présence de processus intermoléculaires pouvant interférer avec le processus intramoléculaire recherché au sein du système dinucléaire **10**. Ces solutions étant équimolaires et analysées en même temps (même échauffement de la lampe, etc…) les intensités d'émission peuvent être directement comparées. Ainsi, il apparaît que, par excitation à 370 nm, la luminescence centrée sur le fragment platine II (vers 520 nm) de **10** s'éteint par rapport à **11**. A l'inverse, l'émission de la partie iridium III (700 nm) de **10** est exaltée en comparaison au complexe précurseur **8**.

Les pourcentages d'extinction et de sensibilisation peuvent être calculés selon les *équations 1a* et *1b* respectivement.

$$\%\phi_{extinction} = 1 - \frac{I_D^{'}}{I_D} \qquad (a)$$

$$\%\phi_{sensibilisation} = \frac{\phi_A^{'} - \phi_A}{\phi_A} \qquad (b)$$

Equation 1. Pourcentage du transfert d'énergie par extinction (*a*) et par sensibilisation (*b*).

Le pourcentage d'extinction, *équation 1a*, prend en considération la transition centrée sur le fragment platine, c'est-à-dire le donneur. Il correspond à la différence d'intensité du donneur entre le mélange équimolaire de **8** + **11** (ou aucun transfert d'énergie n'a lieu) et le complexe dinucléaire **10**, par rapport à l'intensité de cette composante dans le mélange équimolaire. Le taux de sensibilisation, *équation 1b*, correspond à l'exaltation de la transition centrée sur l'iridium, l'accepteur. Il tient compte de la différence d'intensité de l'accepteur entre le complexe dinucléaire **10** et le mélange équimolaire **8** + **11**, par rapport à cette même intensité dans le mélange équimolaire. Ce pourcentage est également corrigé par les absorbances.

Par ces formules, un pourcentage d'extinction d'environ 90 % a été calculé pour une sensibilisation d'environ 20%. Ceci indique qu'un transfert d'énergie, même faible, a lieu de la partie Pt (II) au fragment Ir (III).

Une autre méthode pour calculer le pourcentage d'extinction est de passer non plus par les intensités de luminescence mais par les temps de vie de l'état excité centrée sur le donneur (*équation 2b*). Ainsi, un taux de 99 % d'extinction est calculé (puisque τ_D = 6,42 µs et τ'_D = 6,23.10^{-3} µs).

Ces deux résultats devraient être identiques or ce n'est pas le cas. Une explication à cela peut venir d'un couplage électronique au sein du système dinucléaire **10**, c'est-à-dire que l'accepteur et le donneur de la molécule ne se comportent pas comme deux espèces indépendantes. Cela est en effet illustré par un déplacement vers les énergies plus faibles du maximum d'émission ($\Delta\lambda \approx 10$ nm) de l'accepteur mentionné plus haut. Cette différence ainsi que le taux de sensibilisation de seulement 20 % peuvent être expliqués en revenant à la définition du rendement quantique Φ, en fonction des constantes radiative (k_r), non-radiative (k_{nr}) et de transfert énergétique (k_{ET}) (*équation 2*).

$$\%\phi_{extinction} = 1 - \frac{\phi_D^{'}}{\phi_D} = 1 - \frac{k_r^{'}(k_r + k_{nr})}{k_r(k_r^{'} + k_{nr}^{'} + k_{ET}^{'})} \qquad (a)$$

$$\%\tau_{extinction} = 1 - \frac{\tau_D^{'}}{\tau_D} = 1 - \frac{k_r + k_{nr}}{k_r^{'} + k_{nr}^{'} + k_{ET}^{'}} \qquad (b)$$

Equation 2. Pourcentage d'extinction de l'intensité de luminescence (*a*) et pourcentage d'extinction du temps de vie de l'état excité (*b*). Φ et τ correspondent au rendement quantique et au temps de vie pour le donneur seul (**11**) tandis que Φ′ et τ′ correspondent à ces même valeurs pour le composé dinucléaire.

Ainsi, si la constante k'_r (système dinucléaire) est égale à la constante k_r (complexe de référence), alors le taux d'extinction calculé en fonction de l'intensité de luminescence (*équation 2a*) est identique au pourcentage d'extinction en fonction du temps de vie (*équation 2b*). Cependant, si k'_r est supérieur à k_r, alors l'extinction du temps de vie sera plus importante que celle de l'intensité. Et inversement, si k_r est supérieur à k'_r alors l'intensité de luminescence sera plus affectée par le quenching que le temps de vie (*équation 3*).

$$\text{si } k_r = k_r' \text{ alors } \%\tau_{extinction} = \%\phi_{extinction}$$
$$\text{si } k_r < k_r' \text{ alors } \%\tau_{extinction} > \%\phi_{extinction}$$
$$\text{si } k_r > k_r' \text{ alors } \%\phi_{extinction} > \%\tau_{extinction}$$

Equation 3. Influence des pourcentages de quenching en fonction de l'intensité et en fonction du temps de vie par les constantes radiatives du donneur (k_r) et de l'espèce donneur-accepteur (k'_r).

Or, lorsque l'*équation 1a* est utilisée pour calculer les taux d'extinction, il est implicitement défini que les constantes radiative et non radiative sont inchangées entre l'espèce mononucléaire et le système dinucléaire, ce qui ne semble pas correct compte tenu des calculs précédents. De plus, si les constantes de vitesse ne sont pas identiques, le taux de sensibilisation doit également être erroné.

En effet, le temps de vie de l'état excité du fragment iridium (dans le complexe **10**) est plus court que celui de **8** laissant supposer que les constantes k_r et k_{nr} au sein de ces deux systèmes ne sont pas identiques. En effet, si les temps de vie des espèces **8** et **10** sont différents (à 705 nm), alors la somme des constantes radiative et non radiative du complexe **8** (k_r et k_{nr}) doit être différente de la somme des constantes radiative et non radiative de **10** (k'_r et k'_{nr}), comme cela est détaillé par l'*équation 4*.

$$\tau_A \neq \tau'_A \Leftrightarrow \frac{1}{k_r + k_{nr}} \neq \frac{1}{k_r' + k_{nr}'} \Leftrightarrow k_r + k_{nr} \neq k_r' + k_{nr}'$$

Equation 4. Différence entre le temps de vie de l'état excité de **8** (τ_A) et celui de **10** (τ'_A).

Une mesure du rendement quantique intrinsèque au fragment iridium, en excitant sélectivement à 485 nm, du composé **10** avec pour référence le composé **8**, devrait permettre, à l'aide également du temps de vie, de déterminer ces constantes de vitesse ainsi que le taux de sensibilisation correct. La mesure est actuellement en cours.

Une étude similaire a été réalisée pour le composé **9**. Les propriétés photophysiques des composés **7**, **9** et **11** en solutions aérées et dégazées dans le dichlorométhane à température ambiante sont rassemblées dans le *tableau 4*.

Complexe	Absorption	Emission 298 K aérée			Emission 298 K dégazée		
	λ_{max} (nm, log ε)	λ_{max}	Φ*	τ (μs) (χ^2)	λ_{max}	Φ	τ (μs) (χ^2)
11	280 (4,62), 349 (4,09)	x	x	x	490, 521	0.0010[a]	6,42 (1,04)
7	268 (4,70), 484 (4,61)	718	0,0012	0,121 (1,08)	717	0,0016[b]	0,176 (1,09)
9	254 (4,82), 279 (4,84), 350 (4,37), 487 (4,47)	x	x	x	520 745	x	à 705 nm : 0,169 (1,07) à 525 nm : $8,77.10^{-3}$ (67%), $2,96.10^{-3}$ (33%) (1,10)

Tableau 4. Données spectrales d'absorption et d'émission à température ambiante du complexe **9** en solutions aérée et dégazée dans le dichlorométhane et comparaison avec les complexes **7** et **11**.

[a] rendement quantique de luminescence mesuré par rapport à $Ir(ppy)_2(pic)$[34] en solution dégazée dans le dichlorométhane.

[b] rendement quantique de luminescence mesuré par rapport au $Ru(bipy)_3Cl_2$[29] en solution dégazée dans l'acétonitrile.

Le complexe dinucléaire **9** présente deux bandes d'émission, à 520 nm et à 745 nm. Comme précédemment, la bande de plus haute énergie correspond à l'émission du fragment Pt tandis que la transition électronique à 745 nm représente l'émission de la partie iridium. Le temps de vie de la composante Pt est biexponentielle tandis que le temps de vie de l'état excité centré sur le fragment iridium est presque inchangé entre le composé **9** et son complexe de référence **7** (*tableau 4*).

A nouveau, les bandes d'émission de **9** (à λ = 520 et 745 nm) sont attribuées à des états triplet centrés sur les ligands en raison des longs temps de vie. Un certain degré de mélange avec un état triplet MLCT favorise ces transitions autrement interdites par le spin.

Un couplage électronique est également décelé dans le système dinucléaire **9** par un déplacement vers le rouge du maximum d'émission (Δλ = 28 nm). De façon surprenante, le temps de vie du fragment iridium ne semble pas affecté.

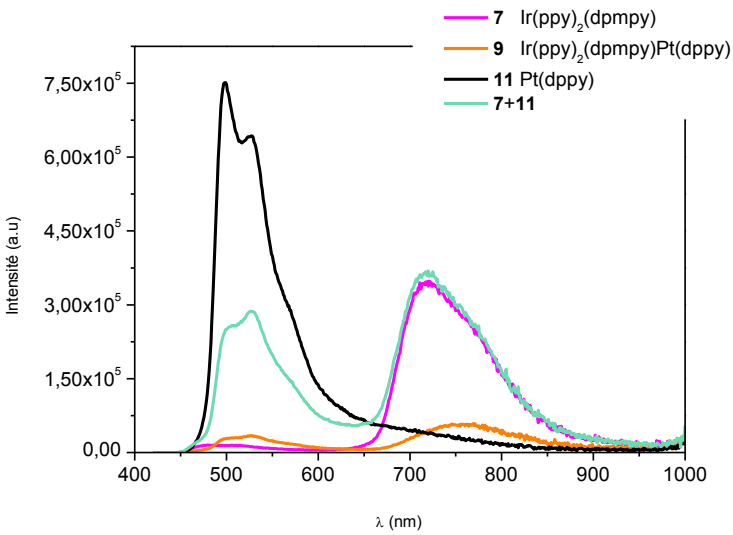


Figure 17. Comparaison des spectres d'émission des composés **7**, **9** et **11** obtenus avec des solutions équimolaires après excitation à 370 nm.

La *figure 17* présente les spectres d'émission des composés **7**, **9** et **11** ainsi que le spectre d'émission d'une solution mélange **7** + **11**, toutes ces solutions étant équimolaires (c = 1,0345.10^{-5} M). Deux points importants sont à noter : la courbe de la solution mélange ne se superpose pas aux courbes de **7** et **11**, de plus l'intensité de luminescence du complexe dinucléaire **9** est très inférieure, tant à 520 nm qu'à 745 nm, à celles des complexes modèles.

Ainsi, l'utilisation de l'*équation 1b* mène à un taux de sensibilisation négatif. Ceci peut également être une conséquence du couplage électronique au sein du système dinucléaire. Cependant, le temps de vie de l'état excité centré sur l'accepteur reste inchangé.

Si les temps de vie des espèces **7** et **9** sont identiques (à 705 nm), alors la somme des constantes radiative et non radiative du complexe **7** (k_r et k_{nr}) doit être égale à la somme des constantes radiative et non radiative de **9** (k'_r et k'_{nr}), comme cela est détaillé par l'*équation 5*.

$$\tau_A = \tau'_A \Leftrightarrow \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k'_r + k'_{nr}} \Leftrightarrow k_r + k_{nr} = k'_r + k'_{nr}$$

Equation 5. Equivalence entre le temps de vie de l'état excité de **7** (τ_A) et celui de **9** (τ'_A).

Le taux de sensibilisation négatif implique que le rendement quantique intrinsèque du fragment iridium dans le système **9**, ϕ'_A, soit plus faible, en comparaison à **7**, ϕ_A. Il en résulte également des restrictions au niveau des constantes de vitesse. En effet, comme le montre la mise en commun des *équations 5* et *6*, la

constante radiative de **9** (k'_r) est alors inférieure à celle de **7** (k_r), et inversement pour les constantes non radiatives (*équation 7*).

$$\%\phi_{sensibilisation} < 0 \Leftrightarrow \frac{\phi'_A - \phi_A}{\phi'_A} < 0$$

$$\phi'_A - \phi_A < 0 \Leftrightarrow \frac{k'_r}{k'_r + k'_{nr}} < \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Equation 6. Conséquence du taux de sensibilisation négatif sur les rendements quantiques de **7** (ϕ_A) et **9** (ϕ'_A).

$$k'_r < k_r \text{ car } k_r + k_{nr} = k'_r + k'_{nr}$$

Equation 7. Mise en commun des *équations 5* et *6*.

Si la constante non radiative du complexe **9** est plus importante que celle de **7**, comme nous venons de le voir, alors le processus dominant au sein de ce système dinucléaire est un processus non radiatif, expliquant la forte diminution de luminescence observée par rapport au complexe mononucléaire **7**.

La mesure de ces constantes de vitesse est actuellement en cours, afin de vérifier ces hypothèses.

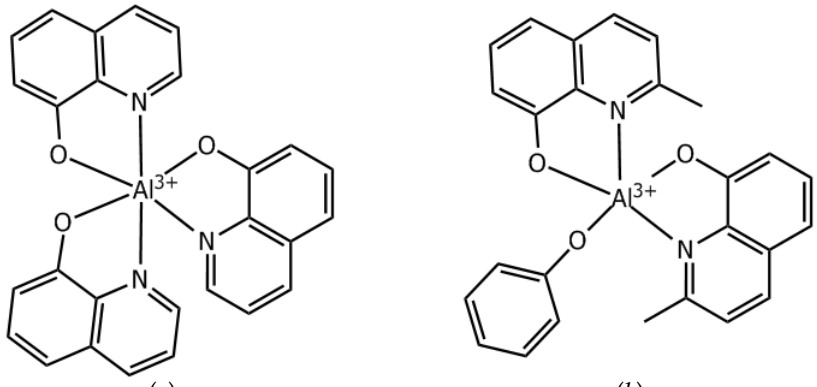
La mesure du rendement quantique intrinsèque au fragment iridium, en excitant sélectivement à 485 nm, du composé **9** avec pour référence le composé **7**, devrait permettre, à l'aide également du temps de vie, de déterminer ces constantes de vitesse.

Le mécanisme de transfert entrant en jeu au sein de systèmes **7** et **9** est vraisemblablement de type Dexter (par échange d'électrons) puisque les deux centres métalliques sont liés par un connecteur conjugué. De plus, l'observation d'un certain degré de couplage électronique entre les centres métalliques renforce cette conjecture.

Bien qu'un transfert d'énergie ait été observé, sa quantification n'est pas encore définitive en raison d'un couplage électronique inattendu dans les systèmes dinucléaires. Ce couplage semble tout de même moins influencer le système méthylé. Aux vues de ces résultats, les groupements méthyles en position *ortho* paraissent nécessaire à la fois pour observer une luminescence correcte (cf. Φ et τ) et pour avoir un transfert énergétique efficace.

*1.4.c En essayant d'augmenter le taux de sensibilisation : **dpmMe$_2$OH** et complexes d'aluminium*

Le transfert énergétique mis en évidence dans le système précédent n'est efficace qu'avec un faible taux de transfert positif. Ce taux de sensibilisation pourrait être amélioré par un sensibilisateur plus efficace c'est-à-dire ayant un rendement quantique de luminescence supérieur à celui du Pt(dppy)(py) **11**, donc supérieur à 0,1 %. En effet, même si la luminescence liée à la composante Pt^{II} est presque éteinte, ce fragment étant peu luminescent les voies de désexcitation non radiatives sont nombreuses. Les complexes d'aluminium liés à des 8-hydroxyquinoléines apparaissent alors comme de bons candidats. En effet, l'exemple de l'$Al(q)_3$ (q= 8-hydroxyquinoléine) est le plus cité (*schéma 12a*). Ce complexe qui possède un rendement quantique de luminescence de 17,1 % et un temps de vie de l'état excité de 15,38 ns,[35] est utilisé, en autre, à des fins commerciales dans des systèmes de type OLED. Un analogue à ce complexe homoleptique est le complexe $Al(q')_2$(phenol) (q' = 2-méthylquinoléin-8-olate) dont la sphère de coordination autour de l'aluminium contient deux ligands dérivés de la 8-hydroxyquinoléine et un phénol (*schéma 12b*). Ce complexe hétéroleptique possède également des propriétés photophysiques intéressantes[36] (rendement quantique de fluorescence de 40 % pour une émission vers 500 nm). Ainsi la synthèse d'une nouvelle dipyrrine portant un 2,6-diméthylephénol a été mise en œuvre afin d'étudier un éventuel transfert de la partie aluminium sur le fragment iridium.

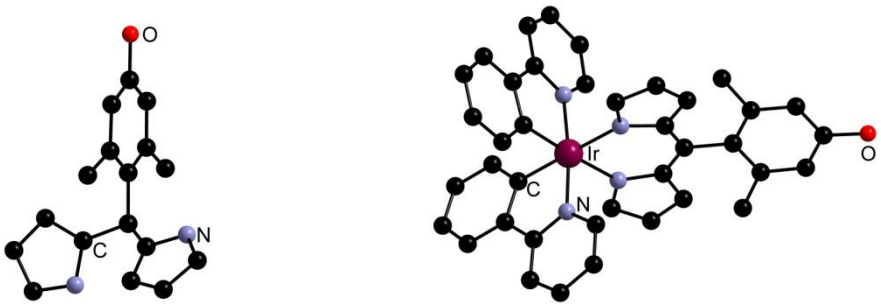


(*a*) (*b*)

Schéma 12. Représentation schématique des complexes *mer*-$Al(q)_3$ (*a*) et $Al(q')_2$(phénol) (*b*).

La **dpmMe$_2$OH** a donc été synthétisée à partir du 4-hydroxy-2,6-diméthyl-benzaldéhyde commercial *via* la formation du dipyrrométhane. Cette synthèse a été réalisée en suivant la procédure classique décrite par Lindsey *et al*[4] avec de l'acide trifluoroacétique comme catalyseur. L'oxydation par la DDQ de ce dipyrrométhane, dans le THF, conduit à la formation de la dipyrrine **dpmMe$_2$OH** avec un rendement global de 27 %. La réaction, en présence de triéthylamine, de cette dipyrrine avec le précurseur d'iridium $[Ir(ppy)_2(Cl)]_2$ permet d'isoler le complexe $Ir(ppy)_2$(dpmMe$_2$OH) **12** avec un rendement de 83 %.

Des monocristaux du dipyrrométhane ainsi que du complexe d'iridium ont été obtenus soit par évaporation lente de chloroforme, pour le dipyrrométhane, soit par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution concentrée de **12** dans le dioxane (*figure 18*).



(*a*) (*b*)

Figure 18. Structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal du 4-hydroxy-2,6-diméthyl-dipyrrométhane (*a*) et du complexe **12** (*b*). Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

Le dipyrrométhane cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique avec une molécule en position générale.

La structure cristalline du composé **12** compte deux molécules de complexe et quatre molécules de dioxane en position générale. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique. Les distances moyennes Ir-C sont de 2,014 Å, Ir-N_{ppy} de 2,038 Å et Ir-N_{dpm} de 2,132 Å. L'angle antre le phénol et le chélate de la dipyrrine est de 88,3° tandis que les deux cycles pyrroliques sont presque coplanaires (angle de 6,01°).

La réaction du complexe d'iridium **12** avec de l'aluminium tris-*iso*propoxyde et la 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine a été mise en œuvre selon les conditions décrites par Yamamoto *et al.*[37] Cependant, les résultats obtenus jusqu'alors ne nous permettent pas d'affirmer que le produit obtenu est bien celui désiré : la RMN du ^{1}H semble plutôt indiquer que la coordination de l'hydroxyde **12** sur l'aluminium n'a pas eu lieue. En effet le ratio quinoléine/**12** observé est supérieur au ratio de 2/1 attendu sans qu'une troisième espèce ne soit détectable par la spectroscopie RMN (les signaux correspondant aux protons portés par le phényle, en positions *ortho* et *méta* du groupement hydroxyde, devraient être déplacés dans le complexe dinucléaire attendu par rapport à **12**, de même que les signaux correspondant au méthyle porté par la quinoléine).

La brique de construction incorporant la 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine posant des problèmes synthétiques, une alternative peut être envisagée. En effet, le complexe présenté sur le *schéma 13* a été décrit dans la littérature comme possédant un maxima d'émission à 480 nm après excitation à 363 nm quel que soit le phénol en position axiale sur le complexe d'aluminium.[38a] Le rendement quantique de

luminescence n'est pas précisé, cependant, pour une autre système similaire où le phénol appartient à un ligand 4'-(4-hydroxyphényl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, le rendement quantique reporté est de 14 %.[38b]

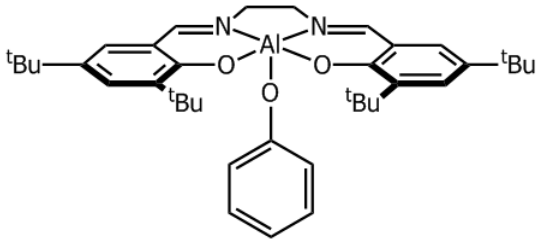


Schéma 13. Représentation schématique du complexe Al(salen) présentant des propriétés optiques interessantes pour jouer le rôle de donneur d'énergie au complexe **12**.

1.5 Systèmes multimétalliques

Nous venons de voir l'utilisation de systèmes binucléaires pour le transfert d'énergie. L'introduction d'un second centre métallique peut cependant apporter une autre propriété que celle déjà observée au sein de notre brique de construction, la luminescence afin d'obtenir des entités multifonctionnelles discrètes ou infinies. Ainsi, diverses tentatives de formation de complexes hétérométalliques avec des briques de construction magnétiques (Mn) ou présentant des propriétés électrochimiques intéressantes (Cu, Co) ont été réalisées avec comme briques luminescentes les complexes **13** $Ir(ppy)_2(dpmCOOH)$, portant donc un acide benzoïque à sa périphérie et **14** $Ir(ppy)_2(dpmaza)$ portant un 7-azaindole comme second pôle de coordination.

*1.5.a Vers un cœur polynucléaire : utilisation des **dpmCOOH** et **dpmaza**.*

L'utilisation d'acides carboxyliques pour la formation de cœurs polymétalliques a été rendue très attractive par Yaghi *et al.*[39] avec la mise en évidence de réseaux poreux métallo-organiques. En effet les sommets de ces pores peuvent être constitués de tétraèdres de zinc $[Zn_4O]^{6+}$ dont chaque atome de Zn^{II} est relié à son voisin par des carboxylates. D'autres cœurs polymétalliques pontés par des carboxylates apparaissent comme nœuds au sein des MOFs. Les roues à aubes sont en particulier très présentes dans les réseaux poreux à base de cuivre.[40, 41] Bien que ce nœud d'assemblage soit très courant dans le cas des réseaux métallo-organiques poreux, ces architectures sont le plus souvent homométalliques et, par définition, infinies. Peu d'exemples de systèmes discrets hétérométalliques incorporant une roue à aubes de cuivre sont décrits dans la littérature.[42] Même si plusieurs systèmes pontés par des acides carboxyliques portants un groupement ferrocène ont été

rapportés,[42a,d] les autres exemples comportent tous un complexe voire un cluster de cobalt en périphérie formant ainsi des espèces hexa-,[42c] déca-[42e] ou encore tétradécanucléaires.[42b]

La dipyrrine **dpmCOOMe** a été préparée de façon similaire aux autres dipyrrines décrites plus haut, en accord avec les travaux publiés sur celle-ci.[43,5d] Par réaction du méthyl-4-formylbenzoate, dans le pyrrole, en présence de TFA en quantité catalytique, le dipyrrométhane correspondant est isolé puis oxydé à l'aide de DDQ. La dipyrrine est alors isolée avec un rendement global de 29 % (*schéma 14*).

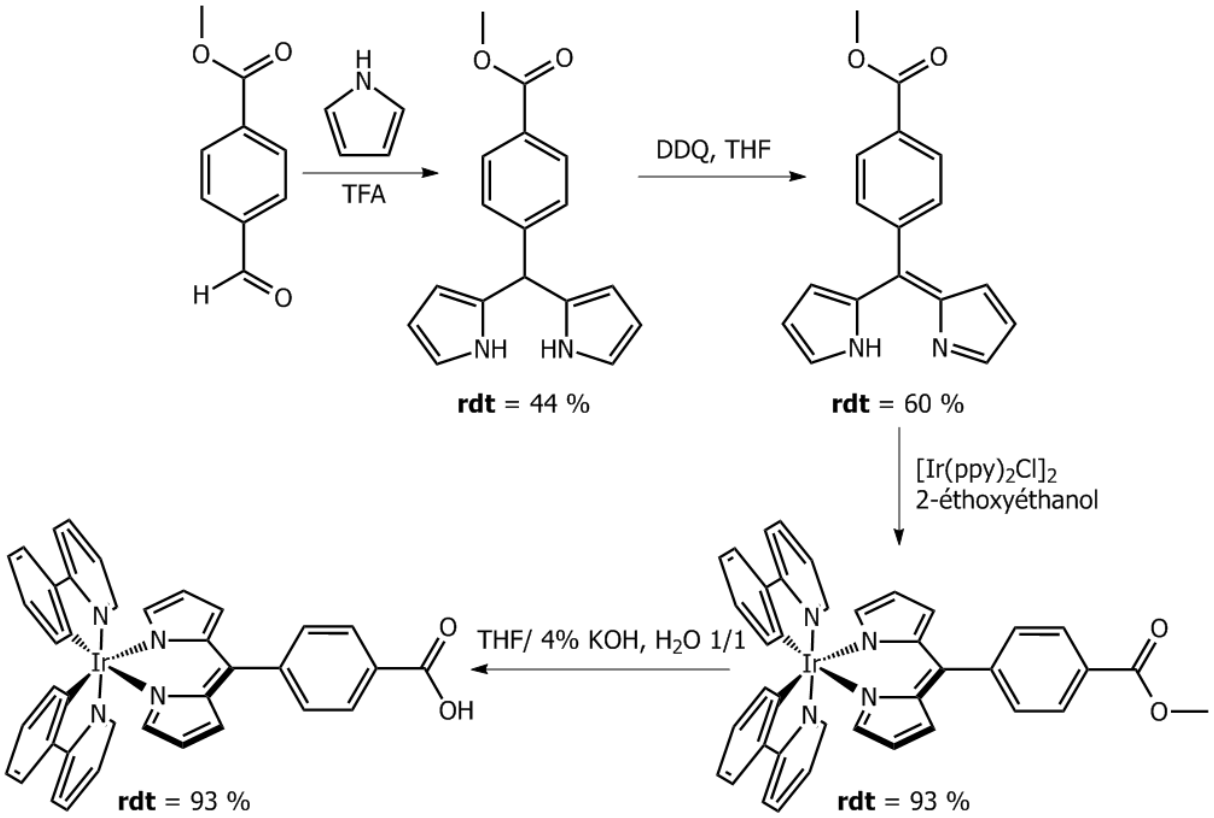


Schéma 14. Voie de synthèse du complexe **13** à partir du méthyl-4-formylbenzoate.

Le complexe [Ir(ppy)$_2$(dpmCOOH)] **13** résulte de la saponification de l'ester **13a**, lui-même synthétisé de façon analogue aux complexes d'iridium III précédents. Le complexe **13a** est obtenu avec un rendement de 93 % et est ensuite saponifié dans un mélange 1/1 THF/4 % KOH dans H_2O pour donner le complexe **13** avec 93 % de rendement. Des cristaux ont été obtenus pour ces deux complexes, soit par diffusion de vapeurs de *n*-pentane dans le chloroforme pour l'ester **13a** soit par diffusion de vapeurs de *n*-pentane dans le THF pour l'acide **13**. Ils cristallisent tous deux dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique avec deux molécules en position générale (**13a**) ou une molécule de complexe et une molécule de THF (**13**) (*figure 19*).

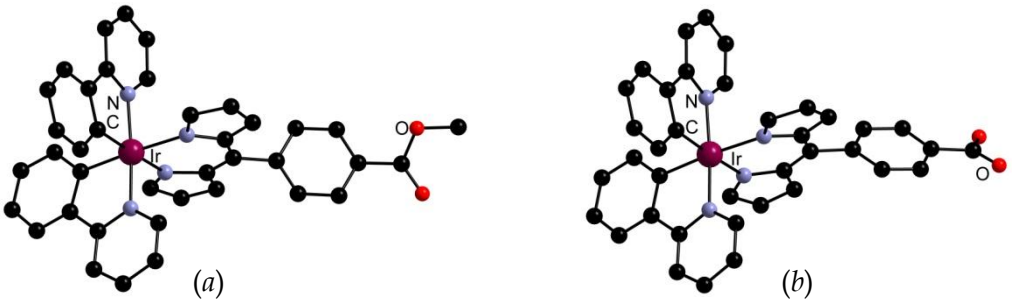


Figure 19. Structures radiocristallographiques des complexes **13a** (*a*) et **13** (*b*). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés. De plus, une seule des deux molécules indépendantes de **13a** est représentée.

Pour ces deux composés, les distances moyennes Ir-C sont de 2,019 Å, Ir-N_{ppy} de 2,046 Å et Ir-N_{dpm} de 2,139 Å. De façon surprenante, alors qu'on s'attendrait à voir apparaître un dimère par liaison hydrogène entre deux molécules de [Ir(ppy)$_2$(dpmCOOH)], comme c'est le cas pour d'autres complexes de dipyrrines portant un acide carboxylique,[5d,11a,43,44] le complexe **13** forme une liaison hydrogène ($d_{O\text{-}O}$ = 2,632 Å, $\alpha_{OH\ldots O}$ = 161,3°) avec une molécule de THF comme illustré sur la *figure 20*.

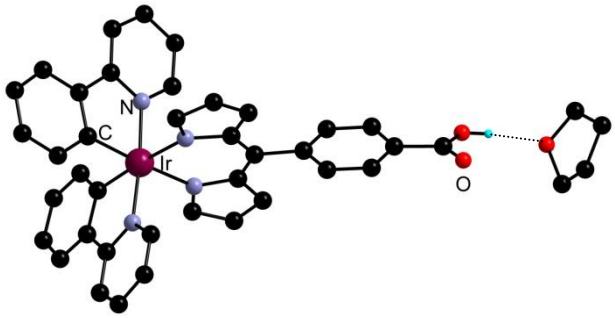


Figure 20. Représentation de la liaison hydrogène entre une molécule d'[Ir(ppy)$_2$(dpmCOOH)] et une molécule de THF.

L'étude par voltampérométrie cyclique du complexe **13**, en solution dans la DMF en présence de 0,1 M $TBAPF_6$ à une vitesse 100 $mV.s^{-1}$, montre une réduction réversible à -1,93 V par rapport au couple Fc/Fc^+ ainsi qu'une oxydation irréversible à +0,51 V *vs* Fc/Fc^+.

La réaction du composé **13** avec l'acétate de cuivre donne lieu à la formation de la roue à aubes [Ir(ppy)$_2$(dpmCOO)]$_4$Cu$_2$ **14**. Ce composé peut être obtenu sous forme cristalline par diffusion liquide/liquide de l'acétate de cuivre en solution dans le méthanol, dans une solution du complexe **13** dans la DMF. La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis d'obtenir la structure de la roue à aube (*figure 21*). Cette structure a été résolue en utilisant la commande SQUEEZE en raison d'un trop grand désordre des différents solvants présents. La distance Cu-Cu est de 2,627(3) Å, distance similaire à celle observée par van Niekerk *et al*[45] pour l'acétate de

cuivre monohydraté $[Cu_2(OAc)_4].(H_2O)$ (2,64 Å). De façon surprenante, il est à noter que les quatre fragments iridium ne se trouvent pas dans la même configuration absolue. En effet seuls trois centres iridium présentent la même chiralité (mêmes énantiomères) permettant ainsi d'observer les formes $\Lambda_3\Delta$ ou $\Lambda\Delta_3$ dans le cristal.

Ce composé n'est malheureusement pas suffisamment stable en solution pour être caractérisé. Le diagramme de diffraction sur poudre nous montre, malgré une faible cristallinité due à une désolvatation partielle, que tous les cristaux formés par cette méthode correspondent à une seule phase du composé **13**. De plus, l'analyse par spectroscopie infra rouge présente un déplacement de la bande de vibration ν_{CO} de 1708 cm^{-1} pour le composé **13** à 1669, 1662 et 1654 cm^{-1} pour **14**.

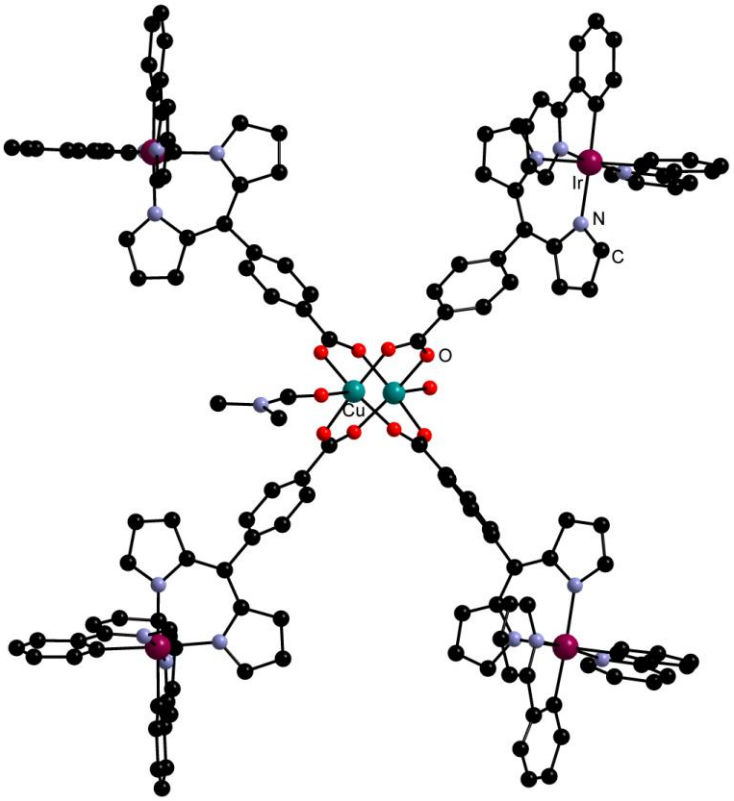


Figure 21. Structure aux rayons X du complexe **14** sous la forme $\Lambda_3\Delta$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Dans le but d'augmenter la robustesse de cette architecture, la diffusion d'une solution d'acétate de cuivre dans un mélange de complexe d'iridium **13** avec de la 4,4'-bipyridine a été menée. Les monocristaux obtenus à ce jour par cette méthode ne comportent malheureusement que le paddlewheel précédent. Par ailleurs, la diffusion d'acétate de cuivre en solution dans la pyridine dans une solution du complexe **13** dans le THF ne mène pas à la formation du paddlewheel attendu dont les deux positions axiales seraient occupées par des groupements pyridyles mais engendre la formation du complexe $[Ir(ppy)_2(dpmCOO)]_2Cu(py)_3$ **15**. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c (*figure 22*).

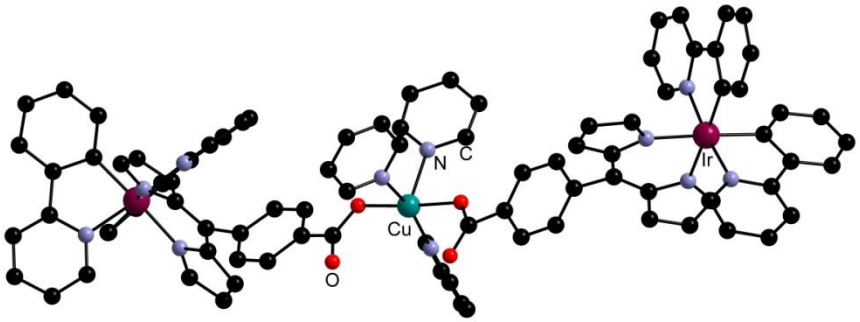


Figure 22. Structure radiocristallographique du complexe trinucléaire **15**. Les atomes d'hydrogène et le solvant ne sont pas représentés pour plus de clarté.

La molécule se trouve sur un plan de symétrie, ne laissant apparaître qu'une demi-molécule du complexe et une molécule de THF en position générale. En raison d'un trop grand désordre, la commande SQUEEZE a été utilisée pour les autres molécules de solvant. Le centre cuivre II est coordiné à trois groupements pyridyl ainsi qu'à deux atomes d'oxygène provenant du groupement acide carboxylique de **13**. Ainsi, la géométrie autour de l'ion cuivre est pyramidale à base carrée, cette base carrée étant formée par les deux atomes d'oxygène situés en *trans* l'un de l'autre et par deux atomes d'azote des groupements pyridyl (nommés N_{base} en opposition à N, l'atome d'azote de la pyridine placée au dessus de ce plan). La distance Cu-O est de 1,960(6) Å tandis que la distance Cu-N_{base} est de 2,036(10) Å. La distance Cu-N est plus longue (2,249(11) Å).

Une autre dipyrrine, incorporant un 7-azaindole en tant que groupement secondaire, a été synthétisée également dans le but de former des assemblages discrets possédants un cœur polynucléaire. Le 7-azaindolate est connu dans la littérature pour ne pas chélater mais ponter des métaux entre eux de la même façon que les carboxylates. Un exemple que l'on peut citer est la formation d'un tétraèdre de zinc dont les atomes de zinc sont pontés par le 7-azaindolate (*figure 23*). Une étude à l'état solide ainsi que les propriétés photophysiques en solution de ce complexe ont été décrites.[46]

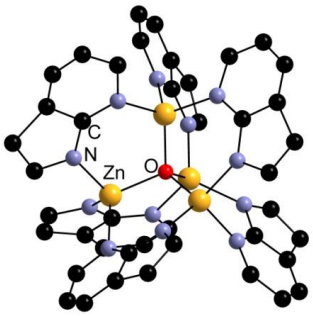


Figure 23. Structure aux rayons X du complexe $[Zn_4O(aza)_6].CH_2Cl_2.H_2O$ (aza = 7-azaindolate). Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvants ont été omis pour plus de clarté.

Ce complexe émet vers 450 nm après excitation aux alentours de 300 nm, en solution dans l'acétonitrile. Le temps de vie de l'état excité est de 0,1 µs et le rendement quantique de luminescence est de 17 %. Il est décrit que cette émission lumineuse résulte d'une transition interdite, sans caractère à transfert de charge, de type $4S_{\sigma}$-p_{π}. La caractérisation en phase cristalline d'un complexe similaire de cobalt II, de formule $[Co_4OL_6]$ (L = 7-azaindolate), a également été décrite[47] ainsi qu'une étude magnétique.[48]

Ainsi il nous a semblé intéressant de synthétiser un tel tétraèdre avec un 7-azaindolate fonctionnalisé par un complexe d'iridium-dipyrrine. C'est dans ce but que le complexe **16** a été synthétisé, à partir du 7-azaindole. La première étape de synthèse de l'aldéhyde se fait en présence d'héxaméthylènetétramine et permet d'obtenir l'aldéhyde par une réaction de Duff.[49] Cet aldéhyde est ensuite condensé avec le pyrrole en présence de TFA à chaud, donnant lieu au dipyrrométhane correspondant. L'oxydation de ce dernier, en présence de DDQ dans le THF, nous a permis d'isoler la dipyrrine **dpmaza** avec un rendement global de 21 % (*schéma 15*).

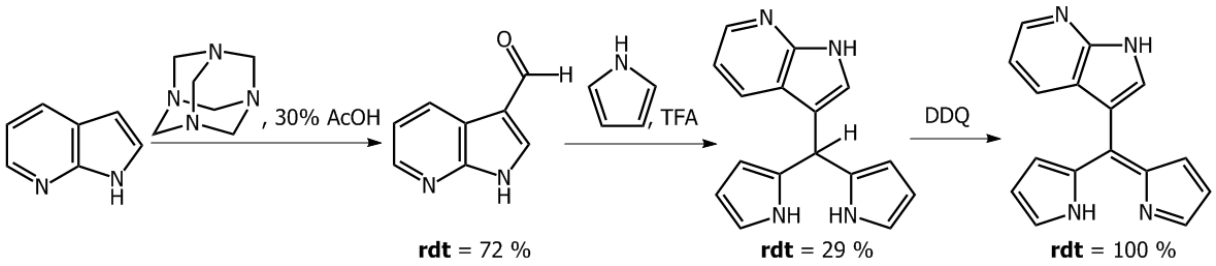


Schéma 15. Schéma réactionnel de formation du **dpmaza**.

Le complexe $Ir(ppy)_2(dpmaza)$ **16** est obtenu par réaction du complexe d'iridium précurseur avec la **dpmaza**, dans le 2-éthoxyéthanol, à 150 °C, de façon similaire aux complexes d'iridium présentés précédemment. Le rendement de cette étape est de 73 %.

Des monocristaux sont obtenus par diffusion de vapeurs de *n*-pentane dans une solution concentrée dans le $CHCl_3$ (*figure 24a*). L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal montre que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 avec une molécule du complexe **16** et quatre molécules de chloroforme en position générale. Les distances Ir-C sont de 2,008(8) et 2,015(8) Å, les distances Ir-N_{ppy} sont de 2,044(6) et 2,037(6) Å et les distances Ir-N_{dpm} sont de 2,131(7) et 2,134(7) Å. L'angle dièdre entre les deux cycles pyrroliques est de 4,58° tandis que l'angle entre le chélate de la dipyrrine et le 7-azaindole est de 54,7°. Cette structure permet également de mettre en évidence l'auto-complémentarité du 7-azaindole *vis-à-vis* de la liaison hydrogène (d_{NH-N} = 2,887 Å) (*figure 24b*), comme cela a été observé par Dmitry Pogozhev pour une dipyrrine similaire, portant un connecteu de type phényl entre le groupement 7-azaindole et le groupement dipyrrine.[18b]

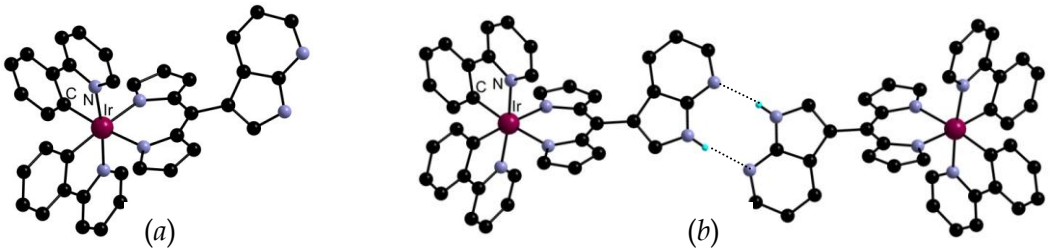


Figure 24. (*a*) Structure aux rayons X du complexe **16**. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté. (*b*) Représentation de la liaison hydrogène entre deux molécules voisines.

Un essai pour former une architecture tétraédrique avec du zinc a été réalisé selon les conditions réactionnelles décrites par Che *et al*,[46] cependant la poudre obtenue n'a pu être pleinement caractérisée en raison de sa faible solubilité. Il serait possible d'envisager la formation de cette espèce par voie solvothermale, cette méthode étant souvent utilisée pour la formation des MOFs.[41]

Le complexe **16** peut être employé par la suite pour la formation de complexes tétranucléaires Ir_2Rh_2 par la coordination de l'azaindole en axial d'un paddlewheel de rhodium ponté par des groupements acétates. Ce mode de reconnaissance entre l'azaindole et ce dimère de rhodium a été récemment décrit, au laboratoire.[50] L'utilisation de ce métallaligand **16** pour la formation de dimère de platine peut également être envisagée, cet aspect sera discuté dans chapitre III.

*1.5.b Vers des systèmes étendus : **dpm(COOH)$_2$**.*

Une autre approche pour aller vers des systèmes possédant plus de deux centres métalliques est de construire des architectures infinies. Cependant, la position du second pôle de coordination présent sur les dipyrrines jusque là utilisées ne permet que la formation d'assemblages discrets (*schéma 16)*.

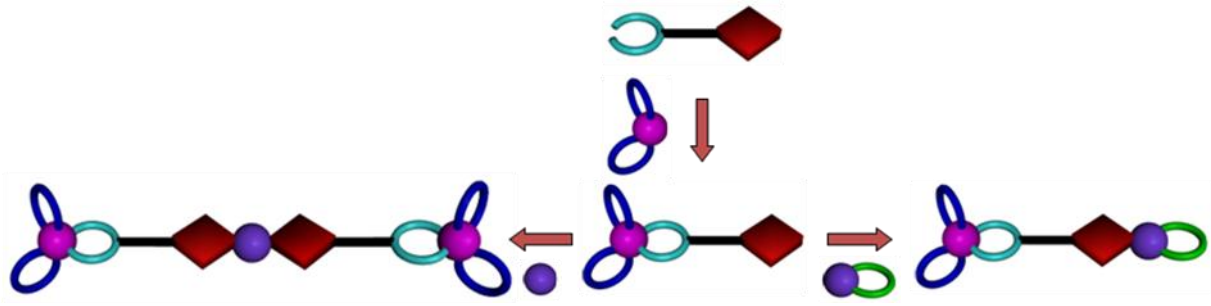


Schéma 16. Formation séquentielle d'assemblages discrets hétérométalliques

Une possibilité pour pallier ce problème serait de fonctionnaliser les 2-phénylpyridine en position *para* du phényle, par exemple, et créer ainsi un troisième pôle de coordination. Cette voie est actuellement explorée au laboratoire par Patrick

Larpent dans le cadre de son stage M2 avec comme groupements tertiaires soit des nitriles, soit des acides carboxyliques (*figure 25*).

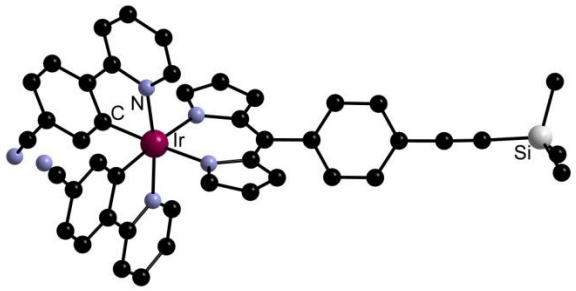


Figure 25. Exemple d'une structure aux rayons X d'un complexe de type [Ir(ppy**R**)$_2$(dpm)] synthétisé par Patrick Larpent ([Ir(ppyCN)$_2$(dpmCCSiMe$_3$)]).

Une autre voie pour aller vers des systèmes étendus est d'utiliser des dipyrrines fonctionnalisées avec deux pôles divergents. Ceci est rendu possible par la formation de dipyrrines à l'aide d'aldéhydes substitués non plus en *para* de la fonction aldéhyde mais en *méta*. La dipyrrine **dpm(COOEt)$_2$** a ainsi été synthétisée selon le schéma réactionnel présenté *schéma 17*.

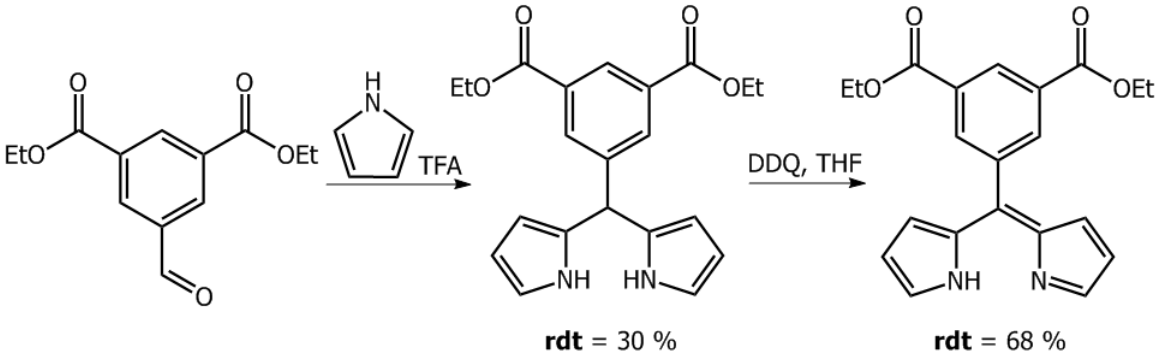


Schéma 17. Schéma réactionnel de formation de la dipyrrine **dpm(COOEt)$_2$**.

Le complexe d'iridium correspondant à cette dipyrrine a été synthétisé de façon similaire aux précédents complexes d'iridium présentés ici, par réaction de la dipyrrine avec le complexe [Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$ précurseur, en présence de triéthylamine dans le 2-éthoxyéthanol à 150 °C. Le composé **17a** a ainsi été isolé avec un rendement de 87 % puis saponifié pour obtenir le complexe **17** désiré, avec un rendement de 43 %. Ces deux complexes ont été obtenus sous forme de monocristaux, par évaporation lente d'un mélange chloroforme/*n*-pentane pour **17a** et par diffusion de vapeurs d'eau dans une solution de DMSO pour le complexe **17**. Ces deux composés cristallisent dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 avec respectivement une molécule de complexe et une molécule de chloroforme en position générale ou une molécule de complexe et une molécule de DMSO (en raison d'un trop grand désordre la commande SQUEEZE a été utilisée pour les autres molécules de solvants) (*figure 26*).

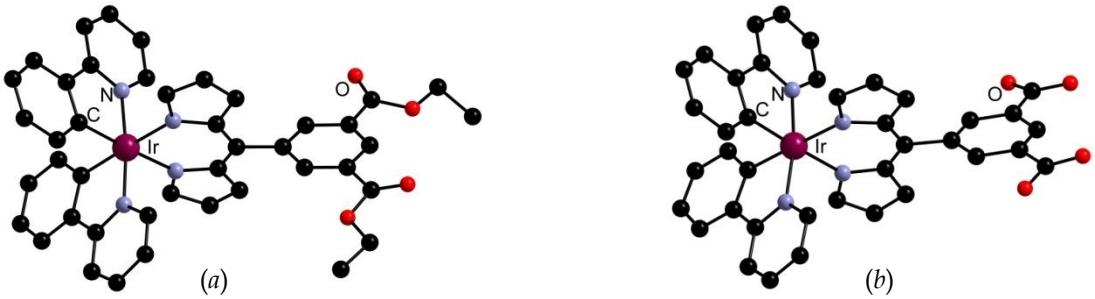


Figure 26. Structure aux rayons X du complexe d'iridium diester **17a** (*a*) et du complexe diacide carboxylique **17** (*b*). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les distances moyennes Ir-C et Ir-N_{dpm} pour le complexe **17a** sont similaires à celles mesurées pour le composé **17** (2,023 Å et 2,139 Å *vs* 2,028 Å et 2,137 Å). La distance moyenne Ir-N_{ppy} est légèrement plus longue pour le diester que pour le diacide (2,051 Å pour **17a** et 2,027 Å pour **17**). L'angle entre le phényle et le chélate de la dipyrrine est voisin de 65° pour ces deux complexes (69,35° pour **17a** et 64,55° pour **17**). Une liaison hydrogène est observée entre l'un des groupements acide carboxylique du composé **17** et la molécule de DMSO comme le montre la *figure 27* ($d_{O\text{-}O}$ = 2,553 Å, $\alpha_{OH\ldots O}$ = 165,88°).

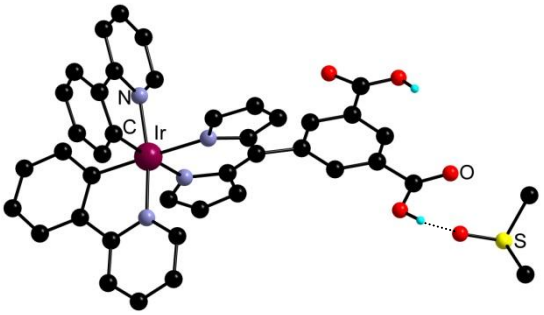


Figure 27. Représentation de la liaison hydrogène entre un groupement acide carboxylique de **17** et la molécule de DMSO présente dans le cristal. Les CH ne sont pas représentés pour plus de clarté.

La présence des deux groupements acide carboxylique à environ 120° l'un de l'autre devrait favoriser la formation d'architectures étendues par la coordination d'un second centre métallique. Cependant, malgré plusieurs essais par diffusion liquide/liquide ou par synthèses solvothermales avec des sels de cuivre II, zinc II, nickel II ou cobalt II, aucun matériel cristallin hétérométallique n'a, jusqu'alors, pu être isolé.

1.6 Conclusion et perspectives

Le *schéma 18* résume les différents résultats obtenus à l'aide des ligands de la famille des dipyrrines.

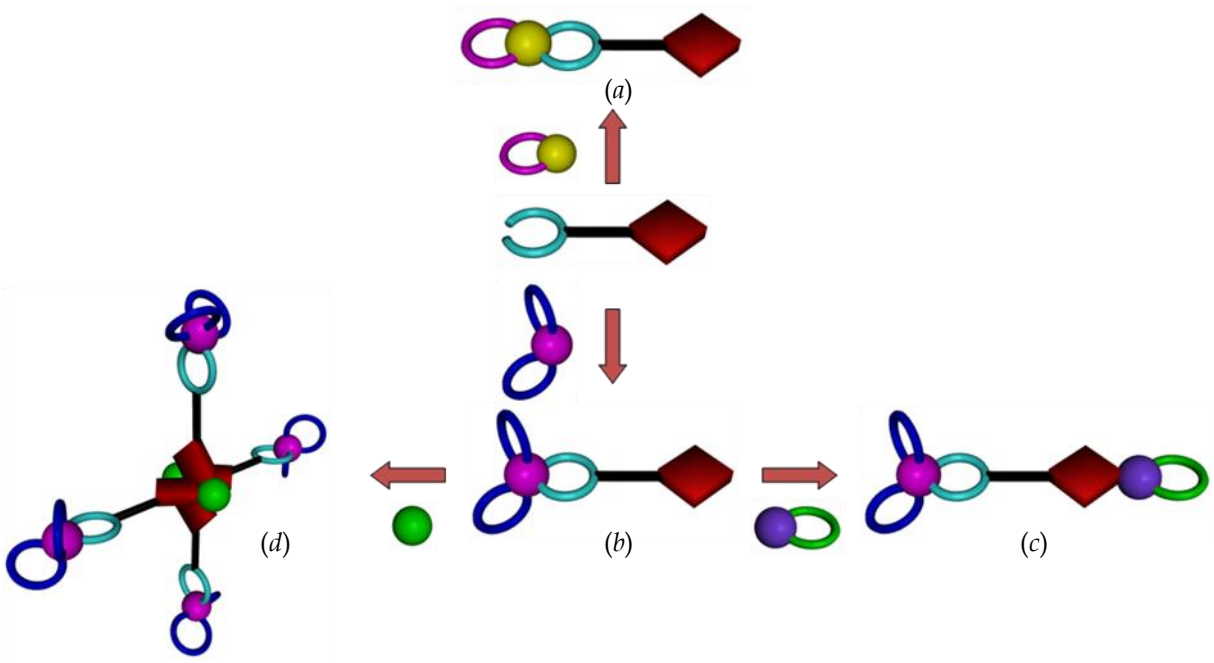


Schéma 18. Représentation schématique des complexes obtenus à partir des ligands de la famille des dipyrrines : complexes carré plans de Pt et Pd (*a*), complexe octaédrique d'Ir (*b*), complexe dinucléaire Ir/Pt (*c*) et complexe hexanucléaire Ir_4/Cu_2 (*d*).

L'utilisation des dipyrrines comme ligands ditopiques pour la formation séquentielle d'assemblées hétérométalliques pouvant présenter une synergie entre les deux centres métalliques a été mise en évidence. La présence de méthyles en position *ortho* a permis d'exalter la luminescence de complexes carré plans de platine et de palladium ainsi que des complexes octaédriques d'iridium. De plus, le couplage électronique entre l'accepteur et le donneur, dans le cas des espèces dinucléaires Ir/Pt, semble moins intense pour le système méthylé, rendant possible le transfert d'énergie.

Le ligand dipyrrine a également été employé pour la formation d'un complexe hexanucléaire hétérobimétallique Ir_4/Cu_2. Les propriétés de ce complexe n'ont cependant pu être analysées en raison de son instabilité en solution.

La formation d'architectures étendues avec cette famille de ligands est désormais envisagée selon deux voies distinctes. La première approche consiste à positionner le groupement secondaire sur les positions *méta* (plutôt que la position *para*) du phényl porté par la dipyrrine, apportant ainsi non plus un mais deux sites secondaires de coordination. L'autre possibilité est de fonctionnaliser le ligand cyclométallant apportant ainsi un troisième pôle de coordination. Le *schéma 19* illustre ces deux ouvertures.

(*a*) (*b*)

Schéma 19. Deux voies envisagées pour l'extension de ces systèmes à des réseaux infinis : (*a*) par la position des groupements coordinants sur la dipyrrine ou (*b*) par la présence d'un troisième pôle de coordination, sur le ligand cyclométallant.

---

[1] *Photofunctional Transition Metal Complexes* (ed. Yam, V. W. W.) Structure and Bonding; Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, vol. 123.

[2] T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1831-1861.

[3] H. Fischer, M. Schubert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1924**, *57*, 610-617.

[4] (*a*) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 2182-2193 ; (*b*) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1373-1380.

[5] (*a*) S. R. Halper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 486-488 ; (*b*) D. L. Murphy, M. R. Malachowski, C. F. Campana, S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, **2005**, 5506-5508 ; (*c*) S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255-15268 ; (*d*) S. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen, S. G. Telfer, *Chem. Commun.*, **2007**, 4881-4883.

[6] (*a*) D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2007**, 2252-2254; (*b*) D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 766-768.

[7] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *718*, 208-223.

[8] (*a*) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891-4932 ; (*b*) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1184-1201.

[9] (*a*) L. Yu, K. Muthukumaran, I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6629-6647 ; (*b*) I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2664-2665.

[10] (*a*) V. S. Thoi, J. R. Stork, D. Magde, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10688-10697 ; (*b*) J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11213-11223.

[11] (*a*) S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 13-15 ; (*b*) J. M. Sutton, E. Rogerson, C. J. Wilson, A. E. Sparke, S. J. Archibald, R. W. Boyle, *Chem. Commun.*, **2004**, 1328-1329.

[12] (*a*) M. E. Thompson, C. Borek, K. Hanson, P. Djurovich, Y. Sun, S. Forrest, U.S. Pat. Appl. 2008/0061681 A1 Mar 13, **2008** ; (*b*) K. Hanson, A. Tamayo, V. V. Diev, M. T. Whited, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6077-6084.

[13] C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans, A. J. Frank, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *97*, 193-208.

[14] J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 205-268.

[15] F. Neve, in *Palladacycles: Synthesis and Applications* (Eds. J. Dupont, M. Pfeffer), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp 285-305.

[16] (*a*) S. J. Vigmond, M. C. Chang, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 2455-2458; (*b*) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344 ; (*c*) K. Muthukumaran, S. H. H. Zaidi, L. Yu, P. Thamyongkit, M. E. Calder, D. S. Sharada, J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2005**, *9*, 745-759.

[17] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Reese, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *182*, 93-100.

[18] (*a*) S. A. Baudron, D. Salazar-Mendoza, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 1245-1254 ; (*b*) D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2238-2244.

[19] (*a*) M. Bröring, C. D. Brandt, J. Bley-Escrich, J. P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 910-917; (*b*) Q. Miao, J.–Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **2009**, 2541-2543.

[20] (*a*) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704-1711 ; (*b*) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3055-3066 ; (*c*) I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *J. Luminescence*, **2002**, *96*, 249-259 ; (*d*) M. Ghedini, T. Pugliese, M. La Deda, N. Godbert, I. Aiello, M. Amati, S. Belviso, F. Lelj, G. Accorsi, F. Barigelletti, *Dalton Trans.*, **2008**, 4303–4318.

[21] (*a*) D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum press, New-York, **1994** ; (*b*) L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 143-203 ; (*c*) J. A. G. Williams, A. J. Wilkinson, V. L. Whittle, *Dalton Trans.*, **2008**, 2081-2099.

[22] (*a*) H. J. Bolink, E. Coronado, S. G. Santamaria, M. Sessolo, N. Evans, C. Klein, E. Baranoff, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, **2007**, 3276-3278 ; (*b*) H.-C. Su, H.-F. Chen, F.-C. Fang, C.-C. Liu, C.-C. Wu, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3413-3419

[23] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6647-6653.

[24] D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2007**, 2252-2254.

[25] A. Zamri, M. A. Abdallah, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 249-256.

[26] Dipyrrométhane : D. Gryko, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000,** *65,* 2249-2252; Dipyrrine : J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11213-11223.

[27] V. Diemer, H. Chaumeil, A. Defoin, A. Fort, A. Boeglin, C. Carré, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1767–1776.

[28] A. G. Arvanitis, J. D. Rodgers, A. P. Combs, R. B. Sparks, D. J. Robinson, J. S. Fridman, K. Vaddi, Tetracyclic Inhibitors of Janus Kinases, Pat. WO 2007/038215 A1 Apr 5, **2007**.

[29] K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 2697-2705.

[30] (*a*) J. R. Lackowivz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, second edition, Kluwer Academic / Plenum publishers, **1999**. (*b*) B. Valeur, *Molecular fluorescence Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.

[31] (*a*) S. Welter, F. Lafolet, E. Cecchetto, F. Vergeer, L. De Cola, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, *6*, 2417-2427 ; (*b*) C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W. Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 456-468 ; (*c*) A. Mangnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundström, L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1899-1909 ; (*d*) S. V. Eliseevaa, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 189–227.

[32] G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, R. J. Deeth, W. Errington, J. P. Rourke, *Organometallics*, **2000,** *19,* 1355-1364

[33] M. Maestri, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1991,** *111*, 117-123.

[34]B. Beyer, C. Ulbricht, D. Escudero, C. Friebe, A. Winter, L. Gonzalez, U. S. Schubert, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5478-5488.

[35] M. Albrecht, M. Fiege, O. Osetska, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 812-824.

[36] C. Pérez-Bolivar, V.A. Montes, P. Anzenbacher Jr., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9610-9612.

[37] T. Iijima, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 5016–5023.

[38] (*a*) K. Y. Hwang, M. H. Lee, H. Jang, Y. Sung, J. S. Lee, S. H. Kim, Y. Do, *Dalton Trans.*, **2008**, 1818-1820 ; (*b*) J. O. Huh, M. H. Lee, H. Jang, K. Y. Hwang, J. S. Lee, S. H. Kim, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2008**, 6566-6568.

[39] (*a*) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, *295*, 469-472 ; (*b*) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, *300*, 1127-1129 ; (*c*) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5666-5667.

[40] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257-1283.

[41] *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*. Volume consacré aux réseaux métallo-organiques.

[42] (*a*) M. Rowen Churchill, Y. –J. Li, D. Nalewajek, P. M. Schaber and J. Dorfman, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2684-2687 ; (*b*) M. A. Bañares, L. Dauphin, X. Lei, W. Cen, M. Shang, E. E. Wolf and T. P. Fehlner, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 553-561 ; (*c*) I. N. Polyakova, V. S. Sergienko, A. L. Poznyak and O. G. Ellert, *Zh. Neorg. Khim.*, **1997**, *42*, 1653-1659 ; (*d*) Y. Xu, H. X. Wang, Y. Fu, M. P. Song and Y. J. Wu, *Chin. Chem. Lett.*, **2005**, *16*, 883-885 ; (*e*) V. Calvo-Pérez, A. Vega and E. Spodine, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1953-1960.

[43] C. Brückner, Y. Zhang, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 279-286.

[44] J. D. Hall, T. M. McLean, S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 437-445.

[45] J. Van Niekerk, F. Schoning, *Acta Crystallogr.*, **1953**, *6*, 227-232.

[46] C.-F. Lee, K.-F. Chin, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 467-470.

[47] S.-M. Peng, Y.-N. Lin, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1986**, *42*, 1725-1731.

[48] R. W. Brookes, R. L. Martin, *Aust. J. Chem.*, **1975**, *28*, 1363-1366.

[49] A. J. Verbiscar, *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 149-152.

[50] D. Pogozhev, thèse de l'Université de Strasbourg, juillet **2010**.

Chapitre II

Table des matières

2.1 Travaux antécédents réalisés au laboratoire 94

2.1.a Synthèse des complexes du type $[M(L_{11})_2]^{2-}$. 94

2.1.b Synthèse des complexes de type $[M(L_{12})_2]^{2-}$. 95

2.1.c Systèmes hétérométalliques 96

2.2 Complexes mononucléaires cyclométallés de Pt^{II} et Pd^{II} : synthèse et caractérisation 98

2.2.a Synthèse des complexes 18 à 21 98

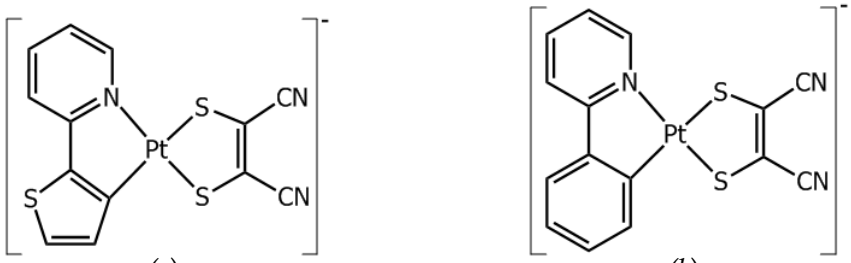
2.2.b Caractérisation à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal 99

2.2.c Propriétés optiques et électrochimiques 101

2.3 Un premier pas vers des réseaux incorporant les ligands dithiolates et un ligand cyclométallant 104

2.4 Conclusion et perspectives 109

Comme cela a été mentionné en introduction, les complexes incorporant les ligands dithiolates sont particulièrement étudiés en raison de leurs propriétés optiques et électrochimiques particulières. Cependant, peu d'exemples de complexes cyclométallés incorporant un ligand dithiolate ont été rapportés dans la littérature. Kvam *et al.* a décrit la synthèse[1] puis les propriétés électrochimiques et optiques[2] de complexes du type $[Pt(C^N)(mnt)]^-$ avec C^N = 2-phénylpyridine ou 2-(2'-thienyl)pyridine (*schéma 1*). Ces composés présentent une réduction centrée sur le ligand vers -2,40 V par rapport au Fc/Fc^+, attribuée au transfert d'électron vers une orbitale π* localisée sur le ligand cyclométallé. A l'inverse, le processus d'oxydation observé est quasi-réversible et attribué à un processus centré sur le ligand dithiolate.



(*a*) (*b*)

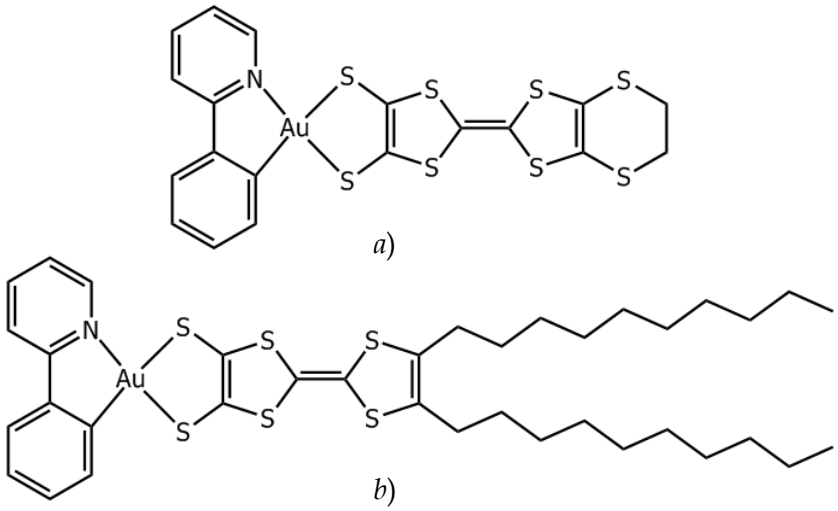
*Schéma 1.*Complexes cyclométallés de Pt ^{II} avec un ligand mnt : (*a*) $[Pt(tpy)(mnt)]^-$ et (*b*) $[Pt(ppy)(mnt)]^-$.

Le complexe $[Pt(tpy)(mnt)]^-$ émet à 668 nm, à température ambiante, en solution dans la DMF avec un long temps de vie (τ = 1,4 μs) tandis que l'analogue avec la phénylpyridine n'émet qu'à l'état solide, à 298 K, à 663 nm. L'état excité est attribué à un état à transfert de charge similaire à celui des complexe Pt(diimine)(mnt) mais avec une orbitale LUMO à caractère π* venant du ligand cyclométallant.

D'autres complexes de platine II de type $[Pt(ppy)(S\text{-}S)]^-$, (S-S) représentant un ligand dithiolate, ont été décrits plus récemment par Matsubayashi *et al.*[3] Ces composés s'oxydent à des potentiels variant de -0,27 à 0,02 V par rapport à Ag/Ag^+. Cette gamme de potentiel peut être atteinte par des oxydants chimiques tels que le TCNQ ou l'I_2 ce qui a permis l'obtention des complexes neutres [Pt(ppy)(S-S)]. L'oxydation impliquée est centrée sur le ligand dithiolate.

De plus, des complexes d'or III cyclométallés ont été étudiés[4] pour leur caractère *iso*-électronique aux complexes de platine II diimine dithiolate. Cependant, contrairement à ces derniers, les complexes d'or III ne sont pas luminescents. Ils possèdent néanmoins des propriétés redox intéressantes liées à la présence du ligand dithiolate. En effet, Matsubayashi *et al.*[4b] a observé un potentiel d'oxydation variant de -0,06 V à +0,20 V (*vs* Ag/Ag^+) pour les complexes $[Au(ppy)(C_8H_4S_8)]$ et $[Au(ppy)(C_{10}\text{-}C_6S_8)]$ (*schéma 2*) et ainsi il est parvenu à oxyder ces deux composés par voie chimique, soit par l'utilisation de TCNQ soit par celle d'I_2. Les complexes oxydés obtenus se comportent comme des conducteurs à température ambiante avec

une conductivité électrique de $2{,}0.10^{-2}$ et $4{,}0.10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ mesurée sur des pastilles compactes.



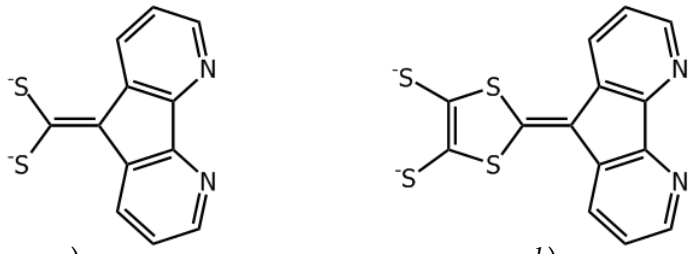
a)

b)

Schéma 2. Complexes cyclométallés d'or III incorporant un ligand dithiolate : *a*) [Au(ppy)($C_8H_4S_8$)] et *b*) [Au(ppy)(C_{10}-C_6S_8)].

2.1 Travaux antécédents réalisés au laboratoire

Des ligands 1,1- et 1,2-dithiolates, L_{11} et L_{12}, portant à leur périphérie un groupement 4,5-diazafluorène (*schéma 3*) ont été synthétisé au laboratoire. Les deux pôles de coordination sont ainsi différentiés à la fois par la nature des atomes (N vs S) et par la charge (neutre vs anionique).



a) *b*)

Schéma 3. Ligands L_{11} (*a*) et L_{12} (*b*).

La synthèse de ces ligands ainsi que certains complexes a été mise au point au laboratoire.

2.1.a Synthèse des complexes du type $[M(L_{11})_2]^{2-}$.[5]

La lithiation du 4,5-diazafluorène, préparé selon une méthode décrite dans la littérature,[6] par un équivalent de LDA (lithium diisopropylamide) et la réaction avec du CS_2, suivie par un traitement avec du 3-bromopropionitrile permet l'obtention du composé L_{11} diprotégé **A** (*schéma 4*). Cependant, le rendement de cette synthèse est très faible (8 %) et un sous produit est également isolé lors de cette réaction, le ligand

monoprotégé **B**. Le produit **B** résulte de la protection du tautomère de L_{11}. De façon surprenante, en présence de l0 équivalents de LDA, seul le composé **B** est isolé avec un bon rendement (67 %). La déprotection du composé **A** par traitement à basse température par l'hydroxyde de tétraalkylammonium, n'a pas permis d'isoler proprement le ligand dianionique désiré. La formation de complexes homoleptiques a tout de même été rendue possible par la déprotection *in situ* puis ajout du sel métallique. Néanmoins, le plus haut rendement obtenu pour la formation de **B** laisse apparaître ce dernier comme un précurseur plus adapté. Ainsi, la formation d'un certain nombre de complexes métalliques peut être envisagée selon cette méthode « one-pot ».

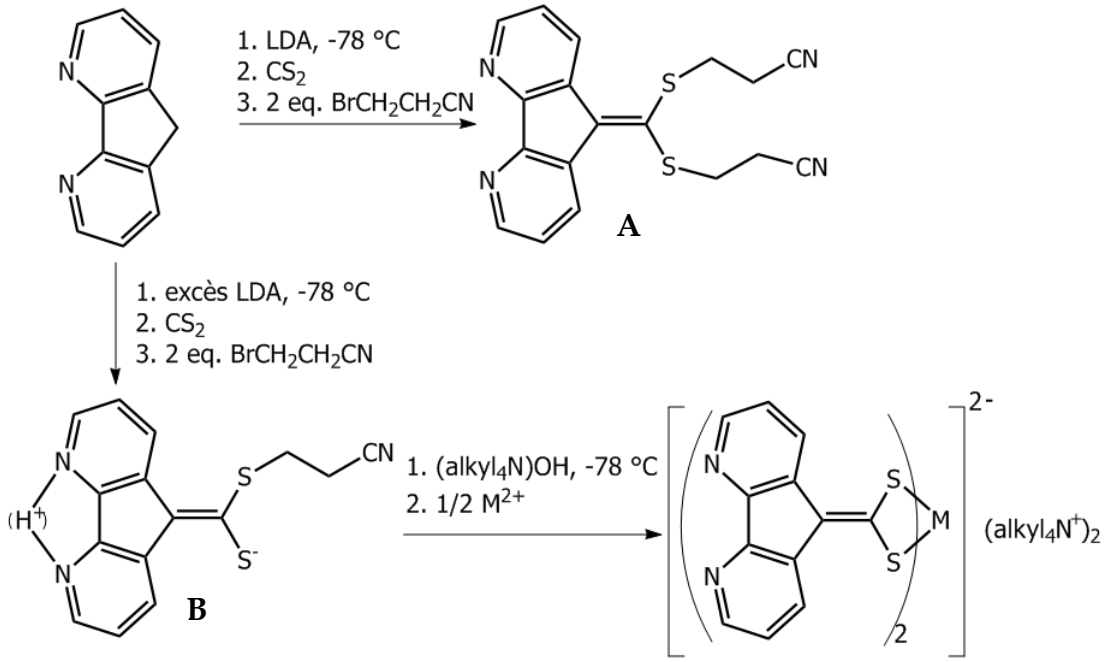


Schéma 4. Schéma réactionnel de formation du ligand L_{11} puis de ses complexes homoleptiques.

2.1.b Synthèse des complexes de type $[M(L_{12})_2]^{2-}$.[7]

Le ligand L_{12} a été préparé sous sa forme diprotégée par un couplage au triméthyle phosphite de la 4,5-diazafluorènone[6] avec le composé soufré **C** (*schéma 5*).[8] Comme dans le cas du composé L_{11}, la déprotection de L_{12} a lieu *in situ*, par addition de l'hydroxyde de tétraalkylammonium à basse température, suivie de sa coordination à un centre métallique.

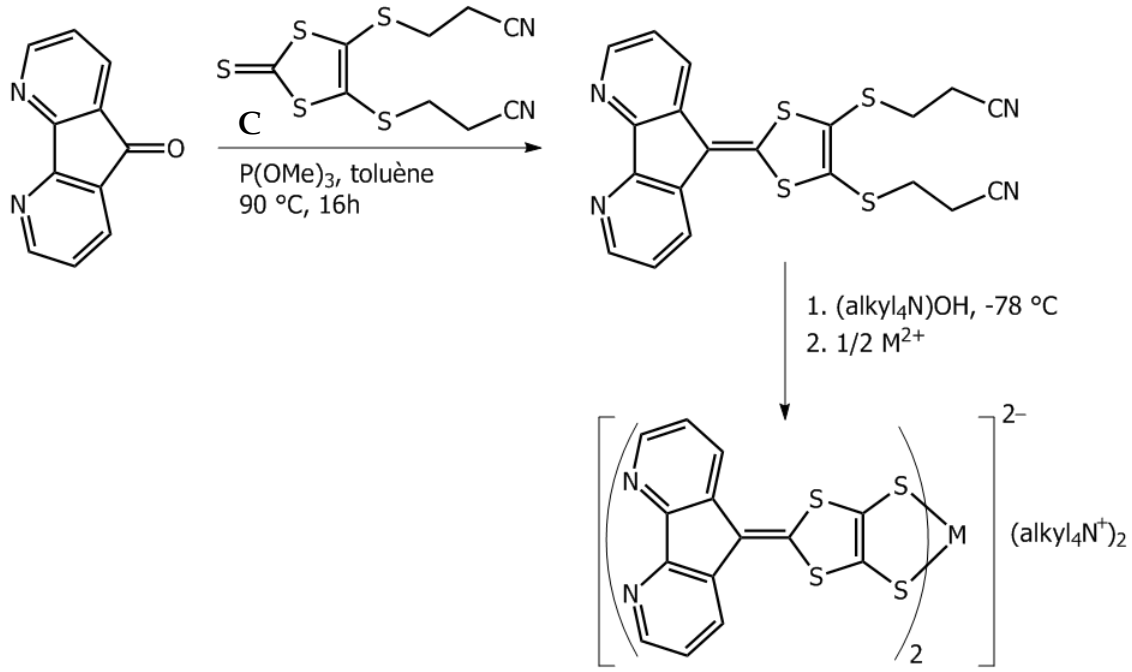


Schéma 5. Formation du ligand L_{12} et de ses complexes homoleptiques.

2.1.c *Systèmes hétérométalliques*

Par réaction du ligand L_{11} avec des sels de Ni (II), Pd (II), Zn (II) ou Hg (II), des complexes mononucléaires homoleptiques ont pu être isolés.[5] La présence des groupements diazafluorène en périphérie des complexes de Ni et Pd a permis l'obtention de systèmes infinis par formation d'un nœud Na_2DMSO_5. Ce réseau résulte de la diffusion liquide/liquide de thiocyanate de sodium en solution dans l'acétonitrile, dans une solution concentrée de complexe dans le DMSO (*figure 1*).

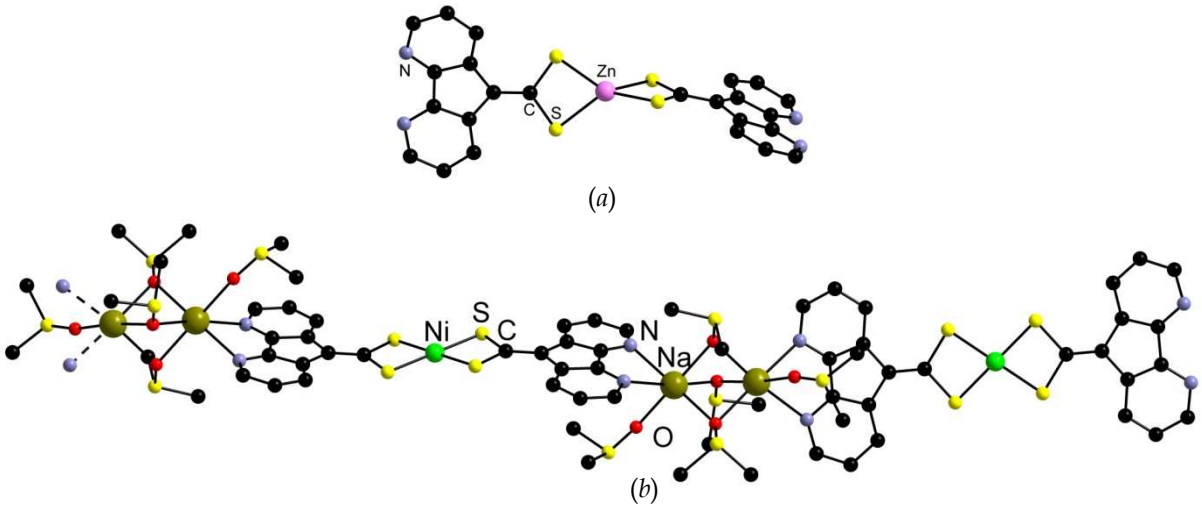


Figure 1. Complexes mononulcéaire (*a*) et réseau infini (*b*) formés par l'utilisation du ligand L_{11}.

Par ailleurs, l'utilisation des ligands L_{12} pour la formation d'architectures étendues a également été démontrée.[7] La mise en présence de ce ligand avec des sels de Ni (II) ou Hg (II) conduit à la formation de complexes mononucléaires. Une étude du complexe mononucléaire de nickel par voltampérométrie cyclique, en solution dans la DMF, met en évidence deux vagues d'oxydation réversibles (E_{ox}^1 = -0,68 V *vs* Fc/Fc^+ et E_{ox}^2 = -0,34 V *vs* Fc/Fc^+) tandis que le complexe de mercure ne présente que des oxydations irréversibles. De plus, les bas potentiels d'oxydation du complexe de nickel suggèrent que ce dernier pourrait être intéressant pour la formation de matériaux conducteurs neutres.

Un réseau monodimensionnel a été isolé, dans le cas du complexe de mercure, par diffusion liquide/liquide de thiocyanate de sodium en solution dans l'acétonitrile, dans une solution concentrée de complexe dans le DMSO. Les ions Na^+ jouent alors le rôle de connecteurs. Comme lors de l'utilisation du ligand L_{11}, ce nœud se présente sous la forme d'un dimère Na_2DMSO_5 (*figure 2*).

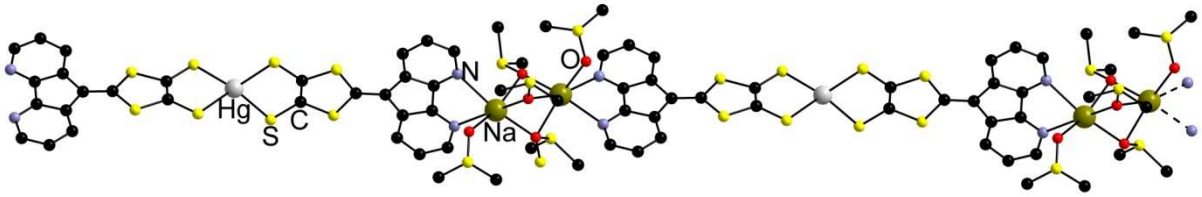


Figure 2. Réseau monodimensionnel $[Hg(L_{12})_2](Na_2DMSO_5)$. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Bien que Na^+ ne soit pas un métal de transition, les réseaux obtenus sont une preuve de la viabilité de la stratégie séquentielle employée pour la préparation de systèmes hétérobimétalliques. De plus, des systèmes discrets hétérométalliques incorporant deux métaux de transition différents ont été isolés. Un premier exemple, le $Pd[(L_{11})Ni(cyclen)]_2$, résulte de la réaction d'un complexe homoleptique de Pd, le $[Pd(L_{11})_2]^{2-}$, avec un complexe coiffé de Ni, le $[Ni(cyclen)]^{2+}$ (*figure 3*).[5]

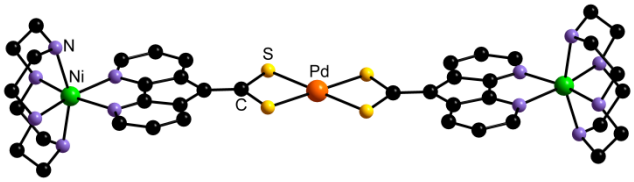


Figure 3. Structure cristalline du complexe $Pd[(L_{11})Ni(cyclen)]_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les autres systèmes rapportés sont des macrocycles obtenus par la formation préalable de complexes hétéroleptiques de type [(dppp)ML] (dppp = bis(diphénylphosphino)propane ; M = Pt, Pd ; L = L_{11}, L_{12}).[9] Les composés mononucléaires sont alors mis en présence de sels de cuivre ou d'argent pour donner

lieu à des complexes discrets tétranucléaires (*figure 4*). Ces macrocycles présentent une interaction d^8-d^{10} mise en évidence par une distance Cu – M (ou Ag – M) inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

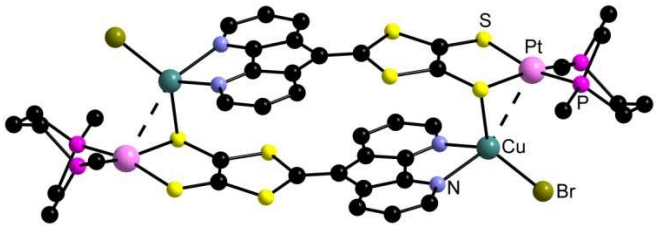


Figure 4. Exemple d'un macrocycle, le [(dppp)Pt(L_{12})Cu(Br)]. Les atomes d'hydrogène ainsi que les phényles sur le ligand dppp ont été omis pour plus de clarté.

Suite à ces résultats, l'utilisation de ces ligands comme briques de construction pour la formation d'architectures possédant des propriétés physiques particulières a ainsi été mise en œuvre. Une première approche dans ce sens s'est tournée vers des systèmes potentiellement luminescents grâce à l'utilisation de centres métalliques coiffés : les complexes cyclométallés de platine (II) et palladium (II).

2.2 Complexes mononucléaires cyclométallés de Pt^{II} et Pd^{II} : synthèse et caractérisation

*2.2.a Synthèse des complexes **18** à **21***

Des complexes cyclométallés de platine II et palladium II ont été préparés suivant le chemin réactionnel décrit ci-dessus. Par réaction des ligands L_{11} ou L_{12} avec les précurseurs $[Pt(ppy)Cl]_2$ et $[Pd(ppy)(OAc)]_2$ décrits dans le chapitre précédent, en présence d'hydroxyde de tétraalkylammonium, à -78 °C dans le THF, les complexes $[Pt(ppy)L_{11}](Et_4N)$ (**18**), $[Pd(ppy)L_{11}](Et_4N)$ (**19**), $[Pt(ppy)L_{12}](Bu_4N)$ (**20**) et $[Pd(ppy)L_{12}](Et_4N)$ (**21**) ont été isolés avec des rendements de 61 %, 71 %, 80 % et 62 % respectivement (*schéma 6*).

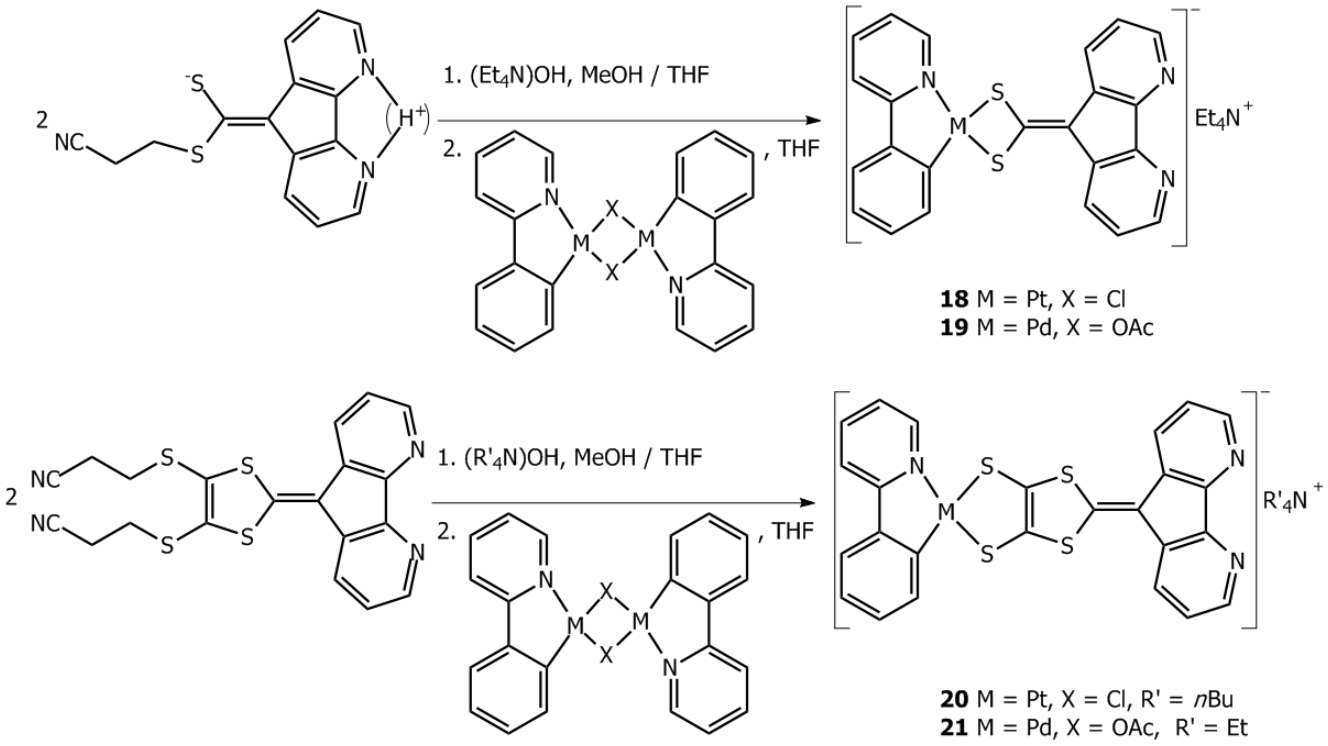


Schéma 6. Schéma réactionnel de formation des complexes **18**, **19**, **20** et **21**.

2.2.b Caractérisation à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal

Des monocristaux des quatre complexes ont été obtenus soit par diffusion lente de vapeurs d'Et_2O dans une solution de CH_3CN (**18** et **19**) soit par diffusion de vapeurs d'Et_2O dans une solution de DMF (**20**) ou encore par évaporation lente de DMSO (**21**). Les composés **18** et **19** sont *iso*structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Le complexe **21** cristallise également dans ce groupe d'espace tandis que **20** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pna2_1$. La géométrie autour du centre métallique est parfaitement carrée plane. Le *tableau 1* détaille toutes les distances métal-carbone, métal-azote, métal-soufre située en *trans* du carbone et métal-soufre au sein des complexes **18** à **21**.

Complexe	M-C	M-N	M-S_{trans}	M-S
18	2,003 (3)	2,040 (2)	2,372 (1)	2,283 (1)
19	2,023 (4)	2,053 (4)	2.3642(11)	2.2879(11)
20	2,022 (4)	2,038 (3)	2 ,324 (1)	2,302 (1)
21	2,020 (4)	2,056 (3)	2,370 (1)	2,280 (1)

Tableau 1. Récapitulatif des distances M-C, M-N, M-S_{trans} et M-S, en Å, au sein des complexes **18** à **21**.

Les composés **18** et **19** étant *iso*structuraux (*figure 5*), seul **18** est décrit ci-après. Ce complexe cristallise avec une molécule de complexe en position générale. Les distances Pt-N et Pt-C (2,040 (2) et 2,003 (3) Å sont respectivement plus longue et plus

courte que celles observées pour les complexes [Pt(ppy)(dpm)] **1** et **2** du chapitre précédent. Les distances Pt-S sont de 2,283 (1) et 2,372 (1) Å rendant bien compte de l'effet *trans* exercé par la liaison Pt-C (la liaison en *trans* du carbone est la plus longue). Il est à noter que malgré une géométrie bien respectée autour du centre métallique, la phénylpyridine et le diazafluorène forment un angle de 16,49 °.

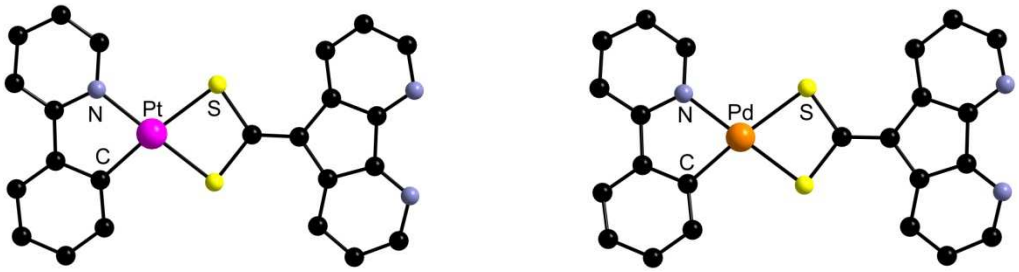


Figure 5. Structure obtenue par diffraction des rayons X des complexes **18** et **19**. Les atomes d'hydrogène ainsi que les cations ont été omis pour plus de clarté.

Le composé **20** cristallise avec une paire d'anion et de cation en position générale (*figure 6*). La distance Pt-N est du même ordre que pour **18** et **19** (2,038 (3) Å) tandis que la distance Pt-C est plus longue : 2,022 (4) Å. L'effet *trans* est toujours visible au sein de ce complexe même s'il est moins marqué : distance Pt-S_{trans} = 2,324 (1) Å et Pt-S = 2,302 (1) Å. L'anion est parfaitement plan.

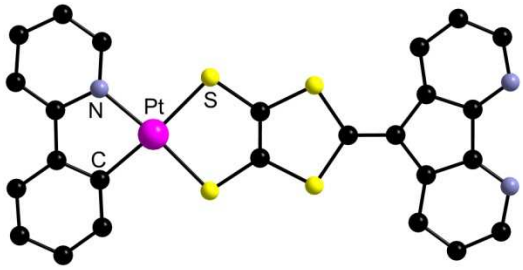


Figure 6. Structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe **20**. Les atomes d'hydrogène ainsi que le cation ont été omis pour plus de clarté.

Enfin le complexe **21** cristallise avec une paire d'ion en position générale (*figure 7*). L'anion est plan et les distances Pd-C et Pd-N sont globalement plus longues que pour les trois composés précédents (2,020 (4) Å et 2,056 (3) Å respectivement). La distance Pd-S en *trans* de la liaison métal carbone est plus longue (2,370 (1) Å) que la seconde liaison Pd-S (2,280 (1) Å).

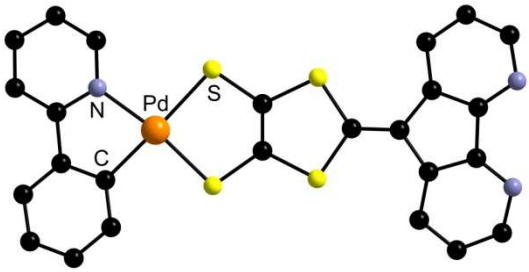


Figure 7. Structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe **21**. Les atomes d'hydrogène ainsi que le cation ont été omis pour plus de clarté.

2.2.c *Propriétés optiques et électrochimiques*

L'étude des complexes **18** et **19** par spectroscopie UV/visible révèle la présence de trois maxima d'absorption pour chacun des deux composés (*tableau 1*). La *figure 8* présente une superposition des deux spectres UV/visible dans le CH_2Cl_2. Il est à noter que le maximum de la bande d'absorption dans le visible est déplacé de $\Delta\lambda$ = 23 nm entre **18** et **19**. Cette bande, qui est attribuée à une transition à transfert de charge du métal vers le ligand, comme cela a été observé pour d'autres complexes portant un ligand 1,1-ènedithiolate,[5] possède un coefficient d'extinction molaire plus important pour le complexe de platine que son analogue au palladium. Cette observation est sans doute liée à la différence de potentiels d'oxydation entre le complexe de platine et le complexe de palladium.

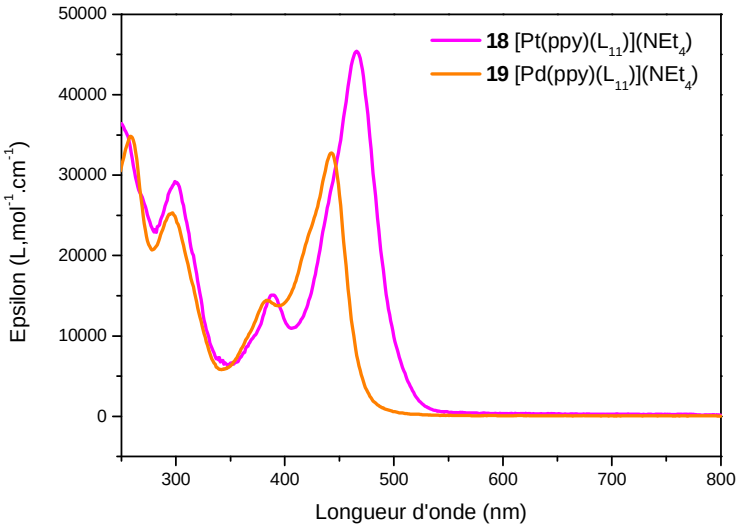


Figure 8. Spectres UV/visible, dans le CH_2Cl_2, des complexes **18** et **19**.

La comparaison des propriétés optiques d'absorption des complexes **20** et **21** est présentée sur la *figure 9*.

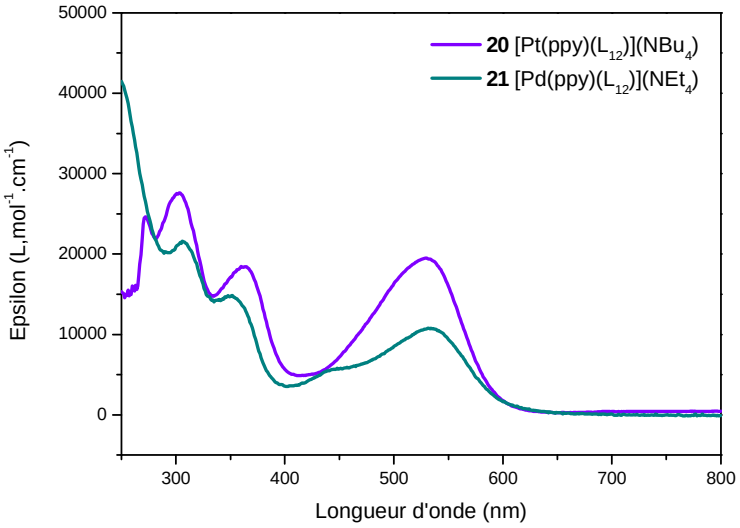


Figure 9. Spectres UV/visible des complexes **20** et **21**, en solution dans le dichlorométhane.

Les trois maxima d'absorption du complexe de palladium **21** possèdent un coefficient d'extinction molaire inférieur à ceux de **20**. De plus, au sein de ce système, aucun déplacement important entre les maxima d'absorption n'est observé dans le visible, cependant l'apparition d'une bande supplémentaire dans l'UV (à 272 nm) est à noter pour le complexe **20**. Cette bande semble également présente pour le composé **21** mais elle est déplacée vers des énergies plus grandes ($\lambda < 250$ nm), se retrouvant en dessous des longueurs d'onde observables dans le dichlorométhane.

A l'état solide, ces composés ne présentent aucun signe d'instabilité. Cependant, ils semblent s'oxyder en solution, à la lumière, comme le montre la superposition de deux spectres UV/visible du complexe **20** [Pt(ppy)L_{12}](nBu$_4$N) sur la *figure 10*. Le premier spectre a été enregistré tout de suite après la préparation de l'échantillon tandis que cette solution a été exposée deux heures à la lumière avant l'enregistrement du second spectre. La dégradation observée est assimilée à une oxydation en raison des faibles potentiels d'oxydation de ces complexes.

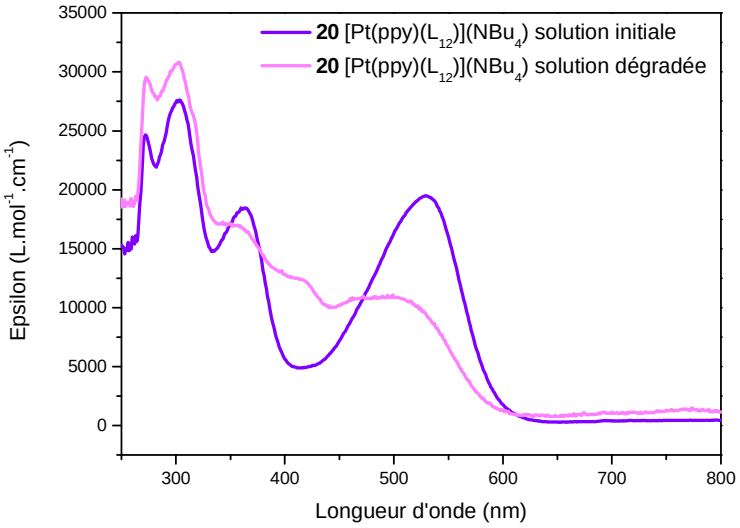


Figure 10. Superposition de spectres UV-visible montrant la dégradation du complexe **20**, à la lumière, en solution dans le dichlorométhane.

En effet, les potentiels d'oxydation de ces quatre composés ont été mesurés par voltampérométrie cyclique, en solution dans le dichlorométhane. La *figure 11* présente le voltampérogramme obtenu pour le complexe **20**. Ce potentiel, de $E_{1/2}$ = -0,52 V, a été mesuré par rapport au couple Fc/Fc^+ avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$.

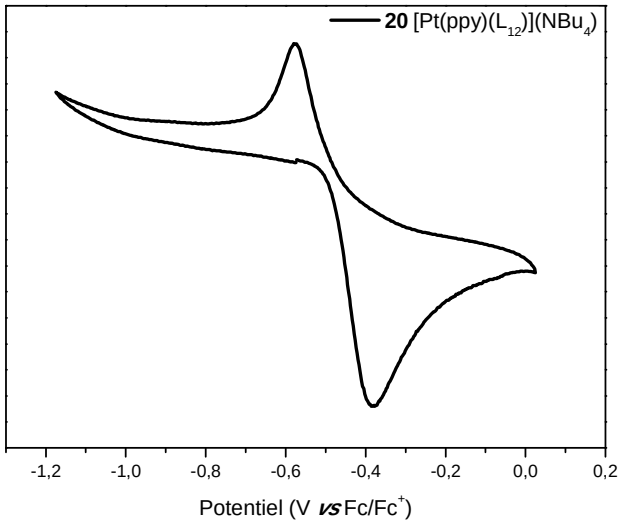


Figure 11. Voltampérogramme mesuré dans le CH_2Cl_2 pour le composé **20**, par rapport au ferrocène, en présence de 0,1 M $TBAPF_6$.

Le complexe **21** présente une vague d'oxydation réversible, analogue à celle observée pour le complexe **20**, à un potentiel de $E_{1/2}$ = -0,50 V vs Fc/Fc^+.

L'étude par voltampérométrie cyclique des complexes **18** et **19**, en solution dans le dichlorométhane avec 0,1 M de $TBAPF_6$ en sel de fond, ne présentent qu'une vague irréversible d'oxydation à E_{ox} = 0,00 V et E_{ox} = 0,10 V respectivement, par rapport au couple Fc/Fc^+. Cette irréversibilité est présente quelle que soit la vitesse de balayage (100 $mV.s^{-1}$, 200 $mV.s^{-1}$ ou 500 $mV.s^{-1}$).

Le *tableau 2* résume les propriétés optiques et électrochimiques mesurées dans le dichlorométhane pour ces quatre complexes.

Complexe	Absorption (nm, log ε)	Potentiel d'oxydation (V *vs* Fc/Fc^+)
18	299 (4,46), 389 (4,18), 466 (4,66)	E_{ox} = 0,00
19	297 (4,32), 383 (4,16), 443 (4,51)	E_{ox} = 0,10
20	272 (4,39), 303 (4,44), 360 (4,26), 529 (4,29)	$E_{1/2}$ = -0,52
21	306 (4,33), 351 (4,17), 531 (4,03)	$E_{1/2}$ = -0,50

Tableau 2. Résumé des propriétés optiques et électrochimiques de complexes **18**, **19**, **20** et **21**.

Les propriétés optiques d'émission de ces complexes n'ont pas pu être étudiées faute de temps. Elles constituent néanmoins la prochaine étape, avant la formation d'architectures hétérométalliques.

2.3 Un premier pas vers des réseaux incorporant les ligands dithiolates et un ligand cyclométallant

Dans le but d'étendre ces systèmes à des architectures infinies, l'un des ligands doit posséder des sites divergents supplémentaires. L'une des approches possible est d'employer non plus une phénylpyridine mais un ligand cyclométallant divergent. La 2,2'-bipyridine est un ligand qui peut répondre à cette attente. En effet Zucca *et al*.[10] décrit la synthèse de complexes cyclométallés de platine II liés à la 2,2'-bipyridine. Ainsi, un complexe dinucléaire de platine II a été isolé. Il incorpore une bipyridine comme connecteur entre les deux centres métalliques et la sphère de coordination de chaque atome de platine est complétée par une triphénylphosphine et un chlorure, comme illustré sur la *figure 12*.

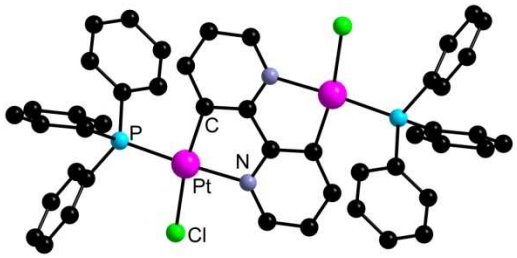


Figure 12. Structure cristallographique du complexe $(bpy)[Pt(PPh_3)Cl]_2$ décrit par Zucca *et al*.

Cependant cette coordination de la 2,2'-bipyridine est particulière et engendre, par conséquent, des difficultés synthétiques. En effet ce ligand est bien plus connu et exploité pour ses capacités à former un chélate neutre par coordination des deux atomes d'azote sur un même centre métallique.[11,12]

Dans le même esprit, la 2,6-diphénylpyrimidine est apparue comme un ligand idéal permettant la coordination de deux centres métalliques. Deux exemples dans la littérature rapportent ce type de complexes. Steel *et al*.[13] a montré que des complexes mononucléaires de palladium II et dinucléaires de Pd pouvaient être isolés, avec un acétylacétonate pour compléter la sphère de coordination de chaque palladium (*figure 13a-b*). La structure cristalline du complexe dinucléaire est également décrite (*figure 13c*), présentant un angle Pd^C_1^Pd de 90,16° et un angle C_{11}^C_1^C_{11} de 70,81°. Cette molécule est parfaitement plane avec une géométrie carrée plane autour de chaque palladium.

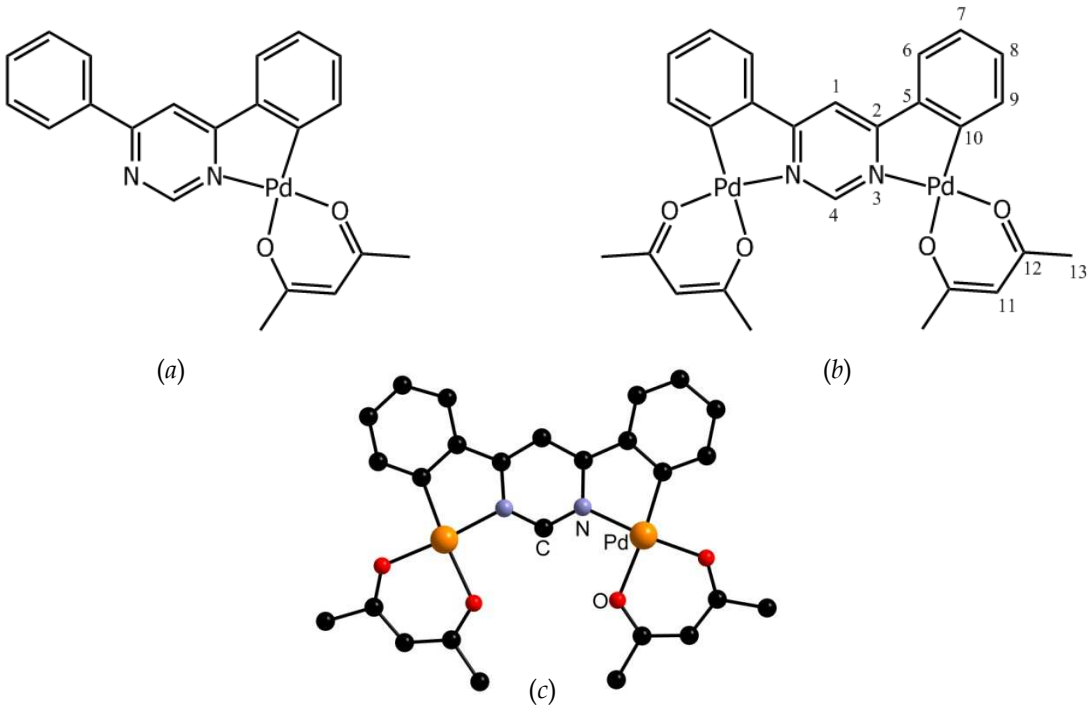


Figure 13. Schéma des complexes mononucléaire (*a*) et dinucléaire (*b*) ainsi que la représentation de la structure monocristalline du complexe dinucléaire (*c*). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Un autre exemple, décrit par Djukic *et al*.,[14] présente des complexes dinucléaires de manganèse dont le composé (dppym)[$Mn(CO)_4$]$_2$ est illustré sur le *schéma 7*. Ce complexe réagit avec le diphényldiazométhane pour former un arrangement de type « triple-decker » entre les phényles et la pyrimidine.

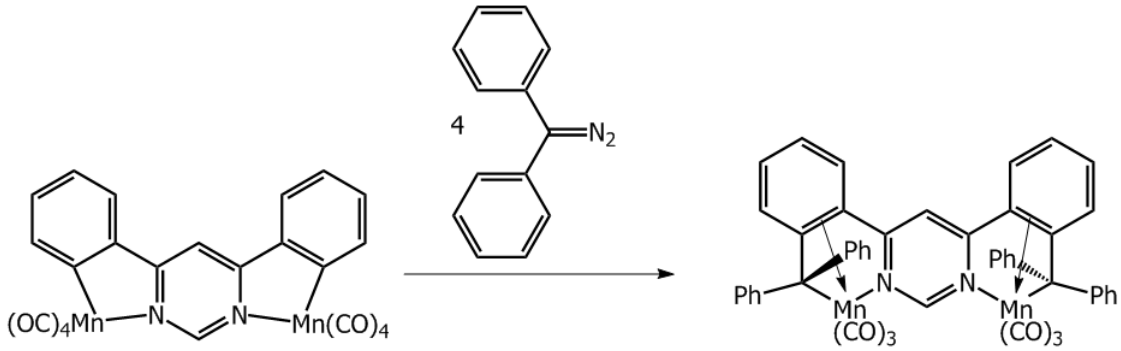


Schéma 7. Schéma réactionnel pour la formation de l'arrangement « triple-decker » à partir du complexe (dppym)[$Mn(CO)_4$]$_2$.

L'étude du complexe « triple-decker » par voltampérométrie cyclique montre trois vagues réversibles de réduction dont les deux premières (-1,24 et -1,52 V *vs* ECS) sont attribuées à la formation successive du radical-anion puis du dianion. La troisième vague, à -1,91 V vs ECS, n'a, quant à elle, pas été attribuée.

Ces deux exemples étayent l'hypothèse que les complexes cyclométallés de la diphénylpyrimidine peuvent être intéressants à la fois d'un point de vue structural et d'un point de vue électrochimique. Nos efforts se sont ainsi portés sur la synthèse de tels composés palladés portant le ligand L_{12} comme ligand auxiliaire.

La synthèse du complexe précurseur de palladium a été décrite par Steel *et al*..[13] Sa réaction avec le ligand L_{12} préalablement déprotégé à l'aide de l'hydroxyde de tétrabutylammonium permet l'obtention du complexe dinucléaire (dppym)[Pd(L_{12})]$_2$(nBu$_4$N)$_2$ **22** portant deux groupements diazafluorène à se périphérie (*schéma 8*).

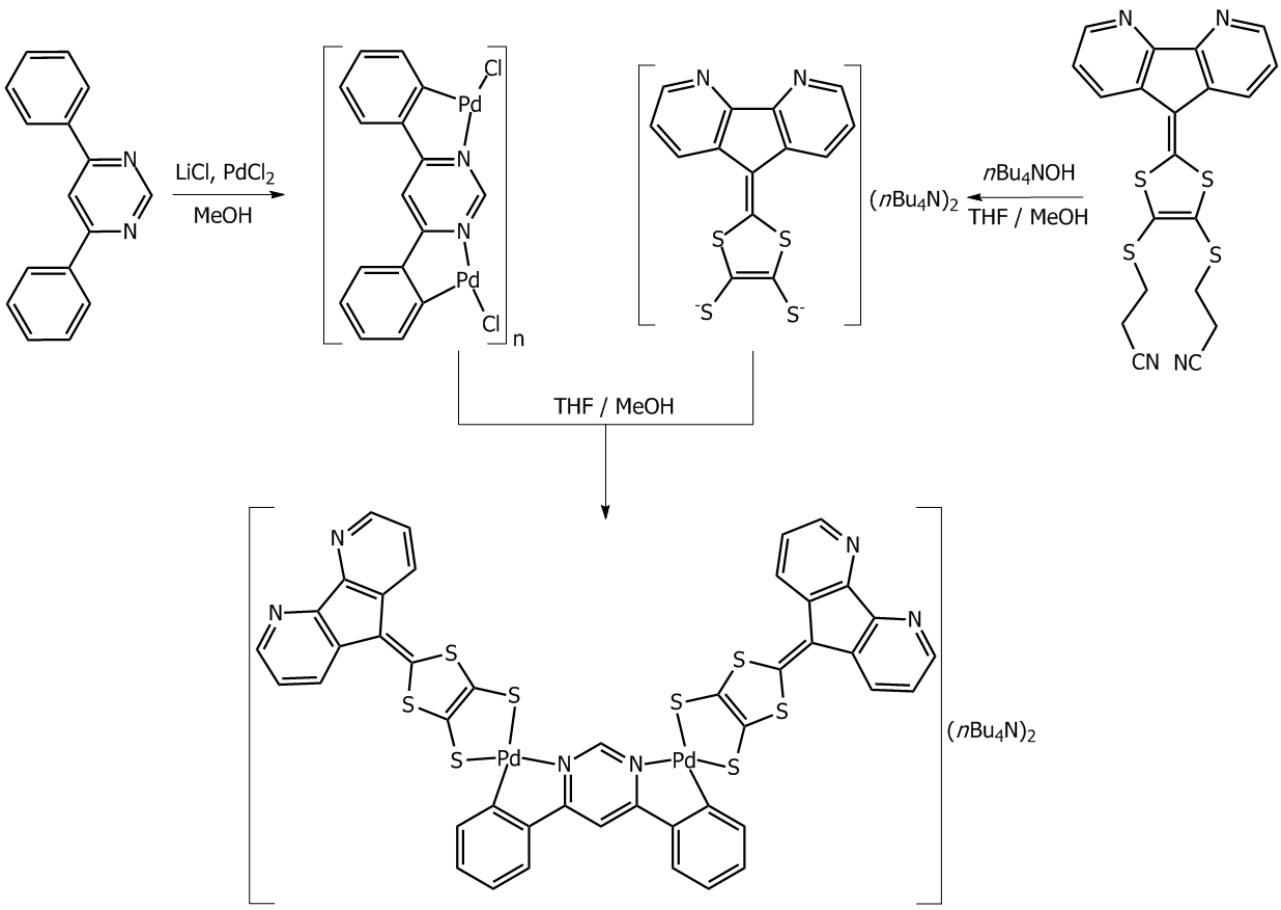


Schéma 8. Formation du complexe (dppym)[Pd(L_{12})]$_2$(nBu$_4$N)$_2$ **22**.

Un changement de couleur du violet vers le brun est observé lorsque le composé (dppym)[Pd(L_{12})]$_2$(nBu$_4$N)$_2$ est laissé en solution aérée, à la lumière, dans la diméthylformamide ou le dichlorométhane. En effet, de même que les complexes mononucléaires, ce composé présente un bas potentiel d'oxydation, de $E_{1/2}$ = -0,53 V par rapport au ferrocène, en solution dans le dichlorométhane, en présence de 0,1 M de $TBAPF_6$. La présence d'une seule vague d'oxydation suggère que les deux centres métalliques sont indépendants. Les trois maxima d'absorption (λ = 529 nm (log ε = 4,63 nm), 347 nm (log ε = 4,80), 313 nm (log ε = 4,89 nm)) observées dans le dichlorométhane sont également similaires aux bandes d'absorption mesurées pour le complexe mononucléaire **21**. Les coefficients d'extinction molaire sont, cependant, supérieurs pour **22** par rapport à **21**, comme le montre la superposition de leurs spectres UV/visible (*figure 14*).

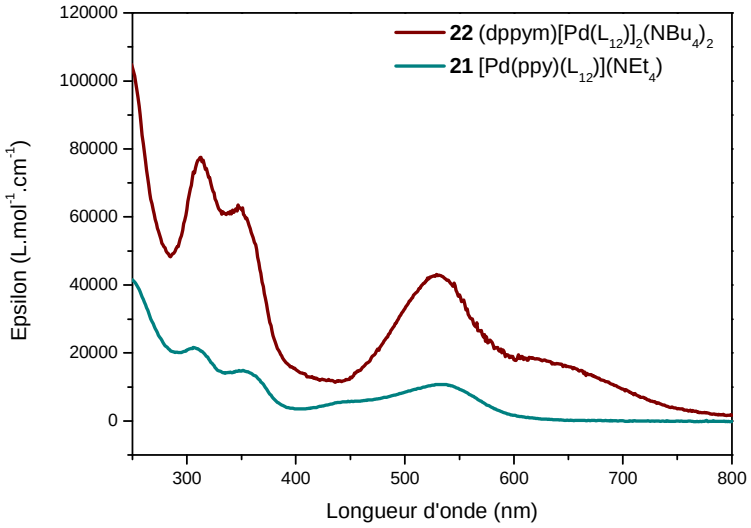


Figure 14. Spectres UV/visible de **21** et **22** mesurés dans le CH_2Cl_2.

Des monocristaux de ce composé ont été obtenus par diffusion de vapeurs d'éther dans une solution concentrée dans la DMF, à l'abri de la lumière. Ces cristaux ne sont cependant pas d'excellente qualité et ne permettent d'obtenir qu'une structure préliminaire (*figure 15*). Un angle d'environ 51° entre les groupements diazafluorène est néanmoins observable. De plus, les ligands L_{12} se situent dans deux plans différents, espacés d'un angle d'environ 17°. Cette orientation particulière des deux pôles secondaires de coordination suggère la formation de réseaux en hélice par la réaction d'un second centre métallique.

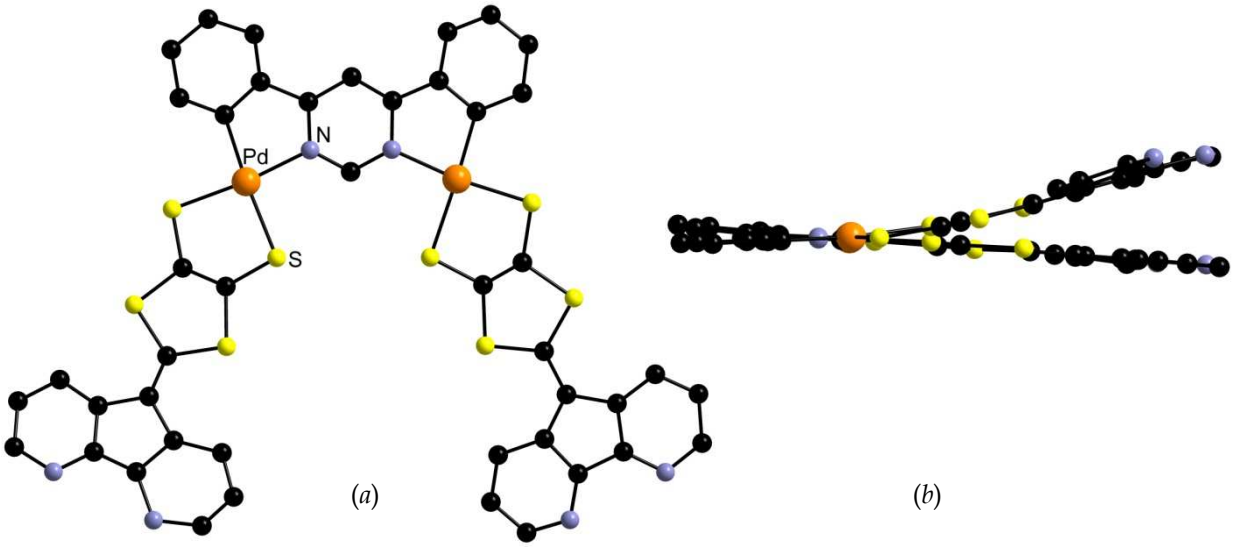


Figure 15. Structure aux rayons X du composé **22**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté de même que les cations tétrabutylammonium.

Des tentatives de formation de l'analogue au platine II de ce composé ont été réalisées. Cependant le précurseur au platine, non décrit dans la littérature, n'a pu

être isolé pur rendant la purification du complexe (dppym)[Pt(L_{12})]$_2$(nBu$_4$N)$_2$ difficile. Une analyse par RMN du ^{1}H du mélange obtenu indique que l'espèce souhaitée est présente mais impure.

2.4 Conclusion et perspectives

Des complexes mononucléaires de platine II et palladium II ont pu être isolés et caractérisés en solution et à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal. Les propriétés optiques de ces complexes restent à explorer. Le bas potentiel d'oxydation des complexes **20** et **21** permet d'envisager leur oxydation par un oxydant chimique tel que le TCNQ (tétracyano-1,4-benzoquinone) tandis que le les composés **18** et **19** possèdent un potentiel suggérant une possible oxydation par la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone). Les caractéristiques des nouveaux complexes ainsi formés pourraient alors être étudiées.

Dans le but d'aller vers des systèmes étendus, le ligand cyclométallant ppy a été remplacé par le ligand dppym. Le complexe de palladium II ainsi obtenu porte désormais deux pôles secondaires 4,5-diazafluorène à sa périphérie. Ce dernier résultat laisse entrevoir les suites à apporter à ce travail. D'autres complexes peuvent être synthétisés : en particulier le complexe (dppym)[Pd(L_{11})]$_2$(alkyl$_4$N)$_2$ portant le ligand L_{11} comme ligand auxiliaire ainsi que les analogues au platine II. La seconde étape de formation de systèmes hétérométalliques est bien évidemment en cours, cependant jusqu'alors aucun composé cristallin n'a pu être obtenu. Les propriétés optiques du complexe discret **22** restent à explorer.

Une autre approche vers la formation d'architectures étendues serait de modifier le fragment 4,5-diazafluorène en un groupement fluorène portant le second pôle de coordination en position 2 et 7.[15] Le second pôle de coordination devient alors divergent, en forme de T. Un exemple des molécules envisagées est présenté sur le *schéma 9*.

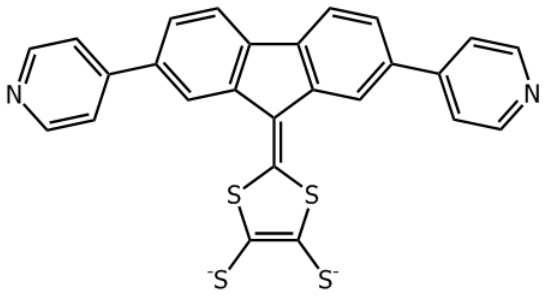


Schéma 9. Exemple de ligand envisagé pour la conception d'architectures étendues hétérométalliques.

Le *schéma 10* illustre un récapitulatif des perspectives envisagées ci-dessus, une fois les mesures photophysiques réalisées sur les complexes mononucléaires, pour la formation de réseaux hétérométalliques.

Schéma 10. Résumé des perspectives : (*a*) insertion d'un troisième pôle de coordination au niveau du fragment diazafluorène, (*b*) formation de réseaux par coordination d'un second centre métallique sur le complexe possédant deux sites de coordination.

[1] P.-I. Kvam, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **1995**, *49*, 313-324.

[2] P.-I. Kvam, M. V. Puzyk, V. S. Cotlyr, J. Songstad, K. P. Balashev, *Acta Chem. Scand.*, **1996**, *50*, 6-11.

[3] Y. Suga, M. Nakano, H. Tamura, G.-E. Matsubayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1877-1883.

[4] a) M. A. Mansour, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4625-4632 ; b) K. Kubo, M. Nakano, H. Tamura, G.-E. Matsubayashi, N. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *669*, 141-148 ; c) K. Kubo, A. Nakao, Y. Ishii, R. Kato, G.-E. Matsubayashi, *Synth. Met.*, **2005**, *153*, 425-428 ; d) K. Kubo, A. Nakao, Y. Ishii, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, K. Yakushi, G.-E. Matsubayashi, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5495-5502.

[5] S. A. Baudron, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, M. Kurmoo, *Dalton Trans.*, **2007**, 1129-1139.

[6] M. J. Plater, S. Kemp, E. Lattmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 971-979.

[7] S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5260-5262.

[8] T. K. Hansen, J. Becher, T. Jorgensen, K. S. Varma, R. Khedekar, M. P. Cava, *Org. Synth.*, **1996**, *73*, 270.

[9] S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2008**, 4558-4560.

[10] A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2150-2159.

[11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley : New York, **1988**, 348-350.

[12] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590.

[13] G. B. Caygill, R. M. Hartshorn, P. J. Steel, *J. Org. Chem.*, **1990**, *382*, 455-469.

[14] (a) J.-P. Djukic, C. Michon, D. Heiser, N. Kyritsakas-Gruber, A. de Cian, K. H. Dötz, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2107-2122 ; (b) J.-P. Djukic, C. Michon, Z. Ratkovic, N. Kyritsakas-Gruber, A. de Cian, M. Pfeffer, *Dalton Trans.*, **2006**, 1564-1573.

[15] X. Zeng, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. Gigon, B. Urasinska-Wojcik, G. J. Ashwell, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 130-136.

Chapitre III

Table des matières

3.1 Résultats obtenus par l'utilisation de dérivés du ligand 7-azaindole 116

3.1.a Synthèse du ligand 117

3.1.b Complexation 117

3.1.c Influence du groupement en position 3 122

3.1.d Influence du métal sur l'oxydation de ce type de dimère 123

3.1.e Vers des assemblages hétérométalliques 125

3.2 Extension, le long de l'axe Pt-Pt, du système $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$ 127

3.2.a Ligand thiocyanate 128

3.2.b Ligands de type pyridyle 129

3.2.c Ligand dipyrrine 131

3.3 Conclusion et perspectives 132

Comme cela a déjà été mentionné en introduction, les dérivés du 7-azaindole[1] ont en premier lieu été étudiés pour leurs applications en biologie et en médecine. En effet, le squelette du 7-azaindole a été incorporé dans des inhibiteurs de plusieurs protéines kinases,[2] de la corticolibérine[3] et de la gonadolibérine,[4] dans des antihistaminiques[5] et des dérivés de la dopamine,[6] ou encore dans des analogues de mélatonine,[7] de staurosporine[8] et rebeccamycine.[9] Cependant, les 7-azaindole sont également connus en science des matériaux comme des chromophores fluorescents. En effet, le 7-azaindolate présente une forte luminescence dans le bleu, néanmoins son utilisation directe est fortement limitée par sa sensibilité à l'air et à l'eau. La coordination de cet anion à un cation métallique permet de s'affranchir de cette sensibilité fournissant ainsi une unité de construction luminescente potentielle pour une utilisation en science des matériaux et en particulier pour les dispositifs électroluminescents.[10,1b]

Dans le but de former des métallamacrocycles polynucléaires et des complexes cages possédant des propriétés de photoluminescence pour une éventuelle application en détection chimique, Che *et al*.[11] décrit la synthèse ainsi que les propriétés photophysiques d'un dimère de platine II cyclométallé ponté par des groupements 7-azaindolate (*schéma 1*). Ce complexe montre une émission à température ambiante ainsi qu'à 77 K et à l'état solide avec un maximum d'émission vers 520 nm. Le temps de vie de l'état excité est de 0,29 µs pour un rendement quantique de luminescence très faible, de 0,00045, en solution dégazée dans le dichlorométhane.

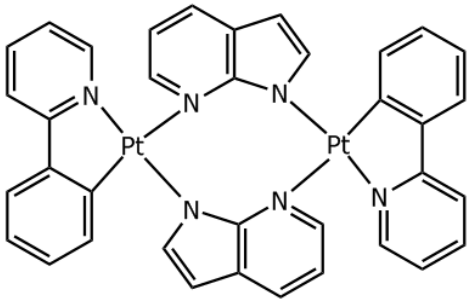


Schéma 1. Représentation schématique du [Pt(ppy)(µ-aza)]$_2$ proposée par Che *et al*.

Un autre exemple d'espèces dimèriques de platine II a été exploré par Kato *et al*. incorporant une 2-thiopyridine (2-pyt) comme ligand pontant.[12a] Le complexe de platine II est ponté par deux ligands 2-pyt et chaque centre métallique est coordiné à une 2-phénylpyridine. L'ion Pt^{II} adopte ainsi une géométrie carré plane. Ce dimère présente une courte distance Pt-Pt de 2,8491(4) Å suggérant une forte interaction électronique. Cette distance peut, de plus, être réduite par l'oxydation des centres Pt(II) en Pt(III) formant ainsi une liaison de 2,6150(8) Å (*schéma 2*). L'oxydation de ce dimère conduit également à une extinction de la luminescence observée pour

l'espèce Pt^{II}-Pt^{II}. Le potentiel d'oxydation, de E_{ox} = 0,58 V vs ENH dans CH_3CN, correspond à une oxydation à deux électrons selon un processus irréversible.

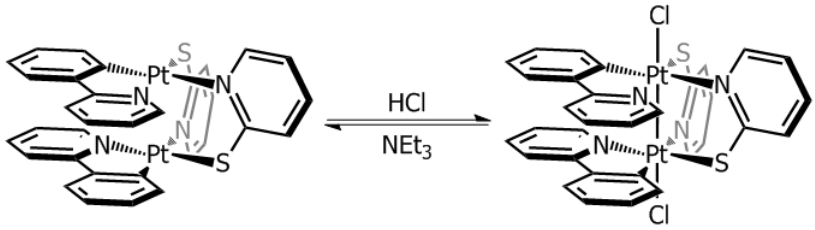


Schéma 2. Oxydation de $[Pt^{II}(ppy)(2\text{-pyt})]_2$ en $[Pt^{III}(ppy)(2\text{-pyt})Cl]_2$.

Le degré d'oxydation +3 des ions platine n'est pas très courant même si plusieurs systèmes ont été décrits à ce jour.

Bien que Che *et al.* n'ait pu obtenir de caractérisation par la diffraction des rayons X, il est probable que leur système avec des ligands 7-azaindolate présente une analogie structurale avec ce dimère ponté par deux ligands 2-thiopyridine.

Notre étude des systèmes dimèriques s'est ainsi articulée autour de ces deux exemples : les architectures dimèriques pontées par des 7-azaindole possèdent-elles des points communs avec celles pontées par les ligands 2-thiopyridine ? En quoi le ligand pontant influence-t-il les propriétés redox ainsi que photophysiques du complexe ? Ainsi la stratégie séquentielle employée jusqu'alors s'est déclinée autour de ce type d'assemblage (*schéma 3*) : première étape de formation du complexe dinucléaire par coordination du pôle primaire (7-azaindolate) puis utilisation des deux pôles secondaires divergents pour la complexation d'un second ion métallique et la formation de réseaux.

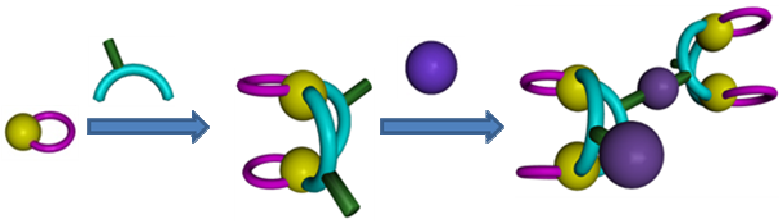


Schéma 3. Stratégie séquentielle pour la formation d'architectures étendues hétérobimétalliques.

3.1 Résultats obtenus par l'utilisation de dérivés du ligand 7-azaindole

Dans un premier temps, le ligand 3-cyano-7-azaindole nous est apparu comme intéressant par la simplicité synthétique conduisant à sa formation à partir du 7-azaindole commercial. La présence de deux pôles de coordination différentiés, l'azaindole d'une part et le nitrile d'autre part, permet d'employer la même stratégie séquentielle qu'auparavant.

3.1.a Synthèse du ligand

Cette synthèse en trois étapes permet d'obtenir le 3-cyano-7-azaindole (**azaCN**) avec un rendement global de 11 % (*schéma 4*).

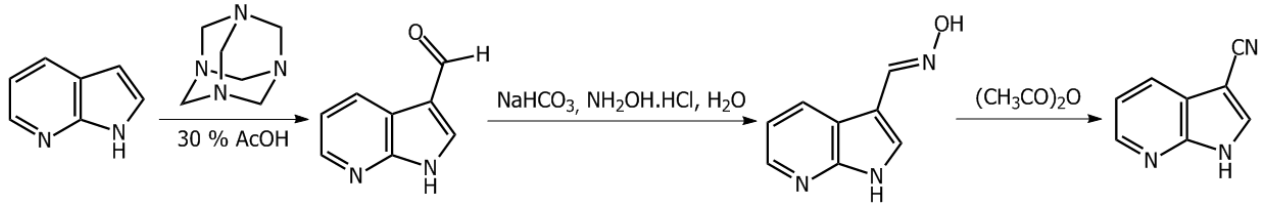


Schéma 4. Schéma réactionnel de formation du ligand 3-cyano-7-azaindole.

La formation de l'aldéhyde fait intervenir une réaction de Duff produisant le 7-azaindole-3-carboxaldéhyde avec un rendement de 65 %.[13] L'oxime est alors obtenue par attaque nucléophile de l'hydroxylamine sur l'aldéhyde, avec un rendement de 33 %. Enfin, sa déshydratation avec l'anhydride acétique permet d'isoler le 3-cyano-7-azaindole avec un rendement de 50 %.[14] Lors de cette étape de déshydratation de l'oxime, un produit secondaire se forme, l'oxime O-acétyle, ce qui permet d'expliquer en partie le rendement modéré de cette synthèse.

3.1.b Complexation

La réaction du précurseur de platine $[Pt(ppy)Cl_2](NBu_4)$ avec le sel de sodium du 3-cyano-7-azaindolate conduit à la formation du dimère **23**, qui après chauffage dans le chloroforme s'oxyde en son analogue chloré **23a**.

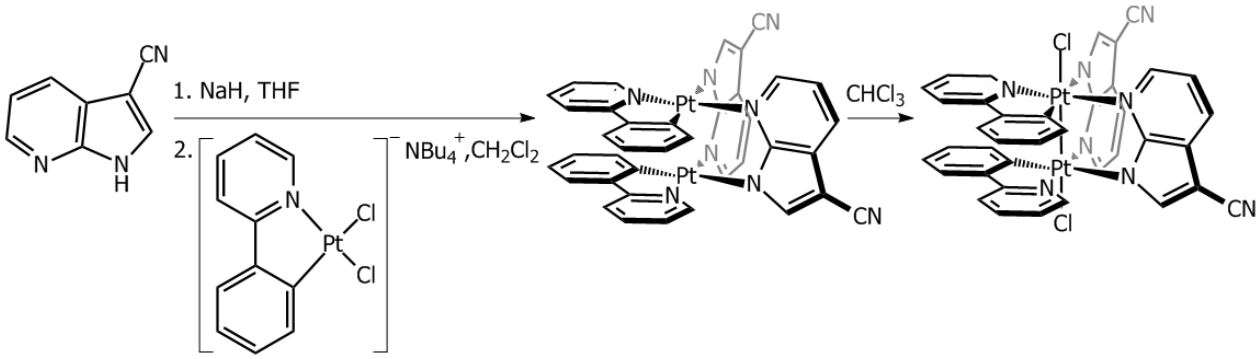
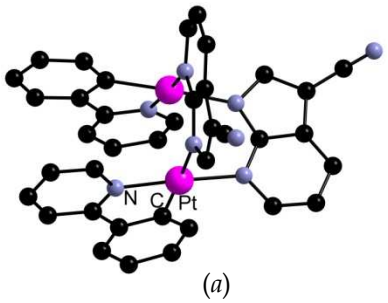


Schéma 5. Voie de synthèse du composé **23** et de son analogue oxydé **23a**.

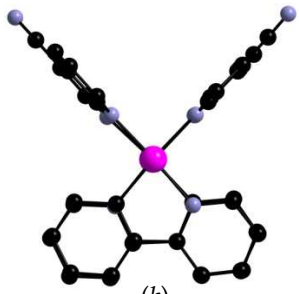
Le composé **23** étant insoluble dans les solvants usuels, la poudre orange obtenue n'a pas pu être caractérisée en solution. La structure cristalline du complexe **23** a cependant pu être résolue grâce à l'obtention d'un monocristal après recristallisation à chaud dans la DMF. Malgré plusieurs nouvelles tentatives pour isoler une quantité appréciable de ce matériel cristallin, la non-reproductibilité de cette purification nous a empêchés de caractériser correctement le composé **23**.

Néanmoins, après chauffage dans le chloroforme, puis diffusion liquide/liquide de cyclohexane dans une solution de chloroforme, des cristaux du dimère de platine III **23a** sont obtenus.

Le dimère de platine II **23** cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. La géométrie autour de chaque ion métallique est carré plane avec une ppy coordinée ainsi que deux ligands **azaCN** connectants ces deux centres (*figure 1*). La distance Pt-Pt est de 2,9840(6) Å et les distances moyennes Pt-C, Pt-N_{ppy} et Pt-N_{aza} sont de 2,007 Å, 2,014 Å et 2,076 Å respectivement. La vue selon l'axe Pt-Pt (*figure 1b*) montre que les deux ligands ppy sont en conformation éclipsée (angle de torsion moyen entre ces deux ligands : 2,13°). De plus, ce dimère présente une interaction faible de type π-stacking entre les ligands ppy de deux molécules voisines ($d_{p\text{-stacking}}$ = 3,514 Å) (*figure 1c*). Entre deux dimères, un arrangement par π-stacking est également observé *via* les ligands **azaCN** ($d_{\pi\text{-stacking}}$ = 3,327 Å). Cette interaction est renforcée par la présence d'une interaction CH-π entre le carbone *C4* d'un ligand et le centre du cycle pyrrolique voisin (d = 3,491 Å, *figure 1d*) ; les deux dimères mis en jeu sont liés entre eux par un centre d'inversion. Aucune interaction Pt-Pt intermoléculaire n'est présente : la distance intermoléculaire la plus courte entre deux atomes de platine est de 4,827 Å.



(*a*)


(*b*)

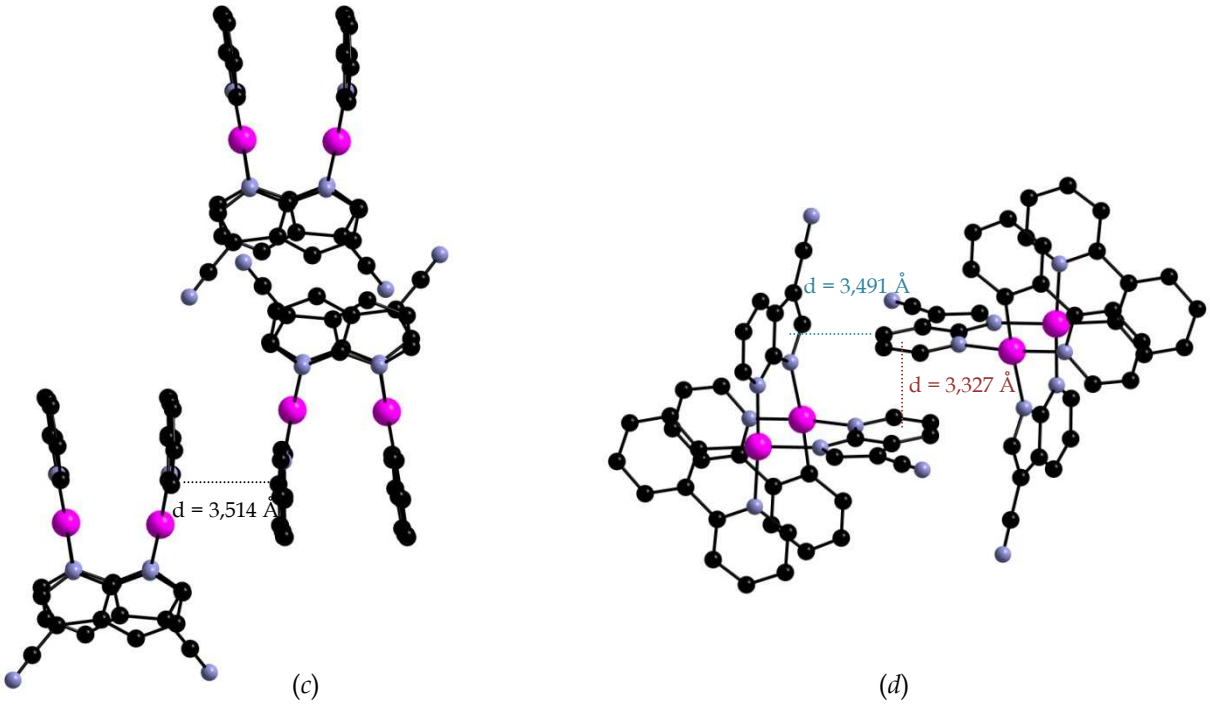
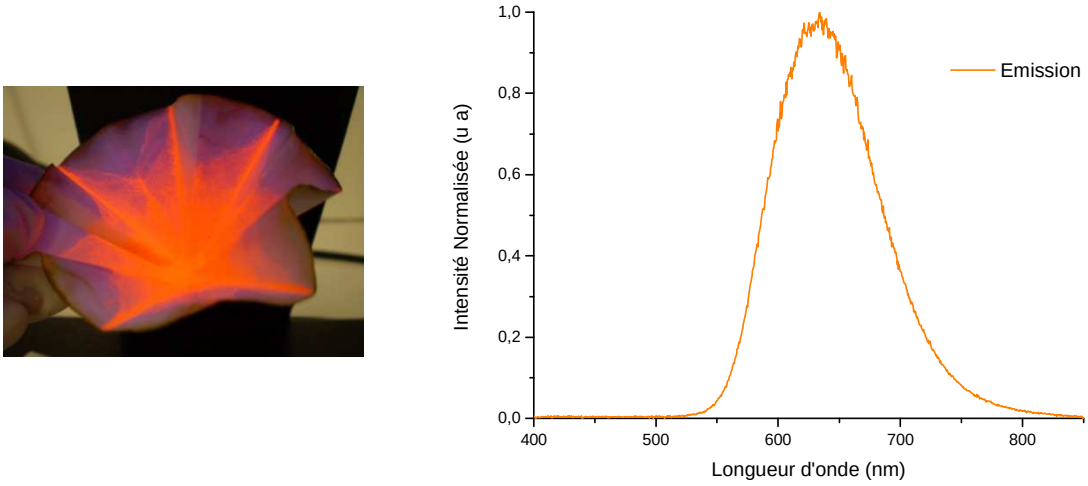


Figure 1. Structure aux rayons X du complexe **23** (*a*) vue le long de l'axe Pt-Pt (*b*) et arrangement dans l'espace du dimère (*c*). Zoom sur les interactions intermoléculaires via le fragment **azaCN** (*d*). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

La poudre orange obtenue n'a pas été caractérisée plus en avant du fait de son insolubilité dans les différents solvants usuels. Ce composé est luminescent comme l'illustre la *photo 1* montrant cette poudre placée sous une lampe UV avec une irradiation à 365 nm. Le spectre d'émission de ce composé, à l'état solide, présente une large bande dont le maximum se trouve autour de 630 nm, après excitation à 342 nm. Cette bande est tout à fait comparable (allure et longueur d'onde) à celle observée par Kato *et al*. pour le dimère de platine II $[Pt(ppy)(2\text{-pyt})]_2$ (λ_{exc} = 500 nm, λ_{em} = 641 nm), le déplacement de Stokes étant moindre dans le cas de ce dernier.

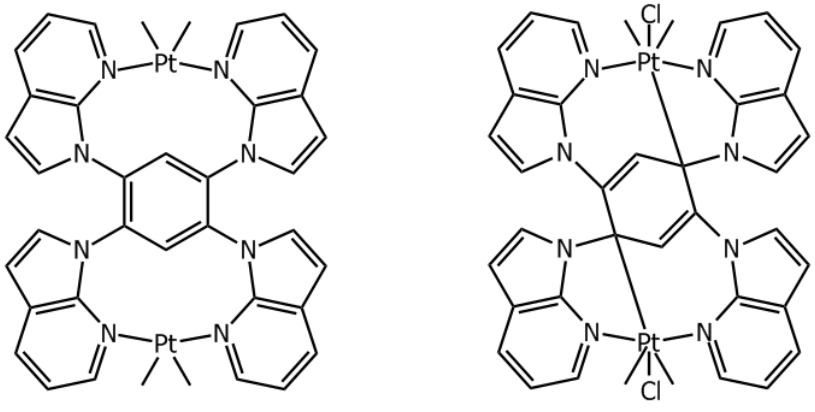


(*a*) (*b*)

Photo 1. (*a*) Photo de la poudre orange obtenue par réaction du 3-cyano-7-azaindolate de sodium avec le précurseur de platine $[Pt(ppy)Cl_2](NBu_4)$, placée sous une irradiation à 365 nm. (*b*) Spectre d'émission à l'état solide, à température ambiante, obtenu après excitation à 342 nm.

Après solubilisation de ce produit orange dans le chloroforme, le composé **23a** est obtenu. Ce produit est désormais soluble dans les solvants usuels, cependant, son spectre RMN du ^1H est large et ne permet pas une identification claire par cette méthode spectroscopique.

L'oxydation du dimère de platine II en dimère de platine III qui se produit en présence de solvants chlorés rappelle le système de Wang *et al*.[15] où le complexe de platine présenté sur le *schéma 6* est capable de désaromatiser, de façon réductrice, un cycle benzénique substitué, grâce à l'action conjointe des deux centres platine II. Cette désaromatisation a lieu en même temps que l'activation d'une liaison C-Cl, à température ambiante, lorsque ce complexe est traité par du chloroforme. L'espèce



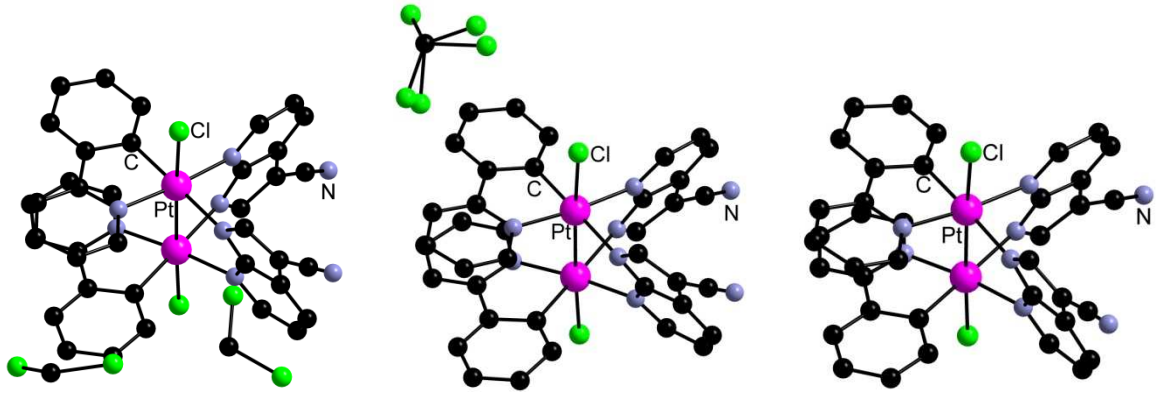
(*a*) (*b*)

Schéma 6. Représentation schématique, dans le plan, du complexe de platine II (*a*) capable de rompre une liaison C-Cl d'une molécule de chloroforme menant à la désaromatisation du cycle benzénique (*b*).

dinucléaire de platine III, résultant de l'abstraction d'un atome de chlore venant du chloroforme par le platine II, est proposé comme l'intermédiaire clef responsable de la désaromatisation précédemment citée. D'autres systèmes sont également développés pour tenter de mieux comprendre le phénomène.[16]

Des monocristaux du composé **23** ont été obtenus à partir de plusieurs systèmes solvant/contre solvant donnant lieu à plusieurs solvates différents (*figure 2*). Par rapport au dimère de platine II présenté ci-dessus, la sphère de coordination de chaque atome de platine est complétée par un ligand chlorure. De plus la distance Pt-Pt est raccourcie formant une liaison de longueur 2,639 Å, en accord avec une distance Pt^{III}-Pt^{III}.[17] La géométrie autour de chaque centre métallique est désormais octaédrique.

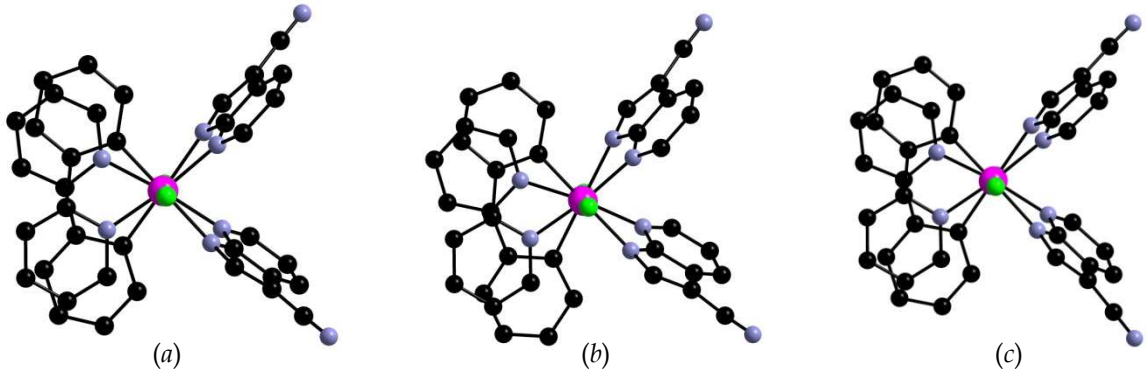
Le solvate **23a**.$(CH_2Cl_2)_2$ est obtenu par diffusion de vapeurs d'éther dans une solution concentrée dans le dichlorométhane et cristallise avec une molécule du complexe ainsi que deux molécules de dichlorométhane en position générale, dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. **23a**.$(CHCl_3)$ est quant à lui présent avec une molécule de complexe (placée sur un centre d'inversion) ainsi qu'une molécule de chloroforme. Ce solvate est obtenu par diffusion liquide/liquide d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ dans l'éthanol dans une solution du complexe dans le chloroforme lors d'un essai de complexation du centre Zn^{2+} au niveau du groupement nitrile du complexe **23a**. Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *P*bcn. Sur la *figure 2* seule une molécule de chloroforme est représentée, la seconde étant cristallographiquement équivalente à la première, par le centre d'inversion. Enfin la structure **23a** est obtenue par diffusion liquide/liquide d'une solution éthanolique de $ZnCl_2$ dans une solution du complexe dans le chloroforme, également lors d'un essai de formation d'architecture hétérométallique. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ avec une molécule du complexe en position générale.



(*a*) (*b*) (*c*)

Figure 2. Structures cristallines des solvates **23a**.$(CH_2Cl_2)_2$ (*a*), **23a**.$(CHCl_3)$ (*b*) et **23a** (*c*). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

En regardant ces solvates le long de l'axe Pt-Pt (*figure 3*), il est aisé de remarquer que bien que les ligands ppy soient tous en conformation décalée (contrairement à ce qui était observé pour le dimère de platine II), différentes positions d'une ppy par rapport à l'autre existent au sein de ces structures. En effet l'angle de torsion moyen entre les ligands ppy et les deux atomes de platine est de 19,26° pour **23a**.$(CH_2Cl_2)_2$, 28,87° pour **23a**.$(CHCl_3)$ et 21,11° pour **23a**.



(*a*) (*b*) (*c*)

Figure 3. Structures cristallines des solvates **23a**.$(CH_2Cl_2)_2$ (*a*), **23a**.$(CHCl_3)$ (*b*) et **23a** (*c*), vues le long de l'axe Pt-Pt. Les atomes d'hydrogène ainsi que les solvants ne sont par représentés.

La formation de ce dimère de platine ainsi que son oxydation en présence d'un solvant chloré rappelle le système ponté par des ligands 2-thiopyridine de Kato. Il suggère que le complexe $[Pt(ppy)(aza)]_2$ rapporté par Che *et al.* présente vraisemblablement la même structure. Cependant, il a pu observer la luminescence de ce complexe en solution dans le dichlorométhane ce qui, dans notre système, conduirait également à l'oxydation et à la probable extinction de la luminescence du dimère **23**. La question de l'influence du groupement nitrile en position *3* du 7-azaindole sur le potentiel d'oxydation de ce composé devient dès lors légitime.

3.1.c Influence du groupement en position 3

Pour tenter de répondre à cette question, les ligands 3-tricyanovinylène-7-azaindole (**azaTCV**) et 3-pyrimidine-7-azaindole (**azapym**) ont été synthétisés. L'**azaTCV** est synthétisé de façon similaire à son analogue 3-tricyanovinylèneindole.[18] La réaction du tétracyanoethéylène avec l'azaindole, à chaud dans le benzène, en présence de pyridine, permet l'obtention du ligand désiré avec un rendement de 75 % (*schéma 7*).

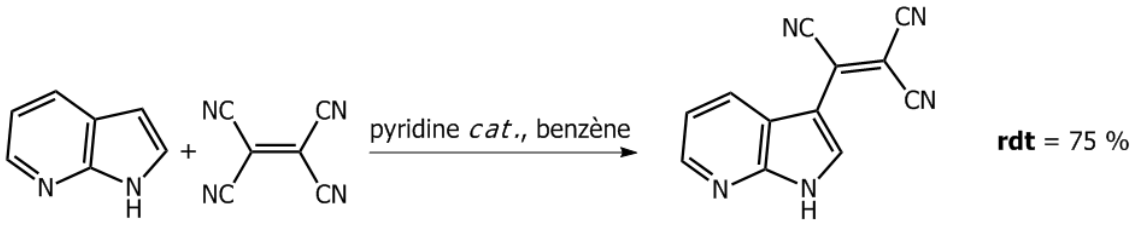


Schéma 7. Chemin réactionnel pour la formation du ligand **azaTCV**.

La synthèse du ligand **azapym** a été décrite dans la littérature.[19] Ce composé a également été synthétisé au laboratoire lors de la thèse de D. Pogozhev,[20] rendant le précurseur N-protégé disponible au laboratoire. Ainsi, seule l'étape de couplage a été réalisée lors de ce travail (*schéma 8*).

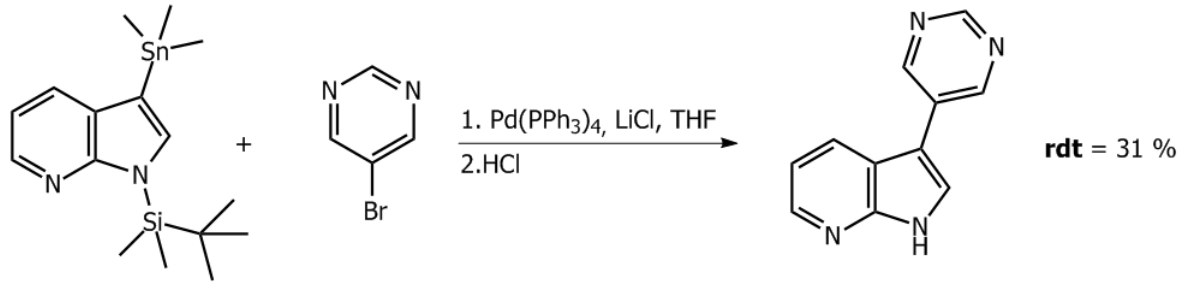


Schéma 8. Couplage de type Stille catalysé au palladium permettant d'obtenir le ligand **azapym**.

S'il est vrai que la substitution en position *3* influence le potentiel d'oxydation du dimère de platine II, et étant donné qu'avec un hydrogène en cette position le dimère s'oxyde moins facilement qu'avec un nitrile,[11] le dimère portant le tricyanovinylène devrait s'oxyder le plus facilement tandis que celui avec la pyrimidine devrait se situer entre le 7-azaindole et l'**azaCN**. Dans le but de vérifier cette hypothèse, ces deux ligands 7-azaindole substitués ont été placés en présence du précurseur de platine $[Pt(ppy)Cl_2](NBu_4)$, après déprotonation par l'hydrure de sodium. Contrairement à la réaction menant au composé **23**, tout le mélange réactionnel reste en solution. Ceci devrait permettre une caractérisation plus complète de ces espèces. Cependant, la réaction avec l'**azaTCV** donne une huile jaune-verte dont l'analyse par spectroscopie RMN du ^1H révèle la présence d'impuretés. Ce produit ne semble pas stable sur supports chromatographiques, limitant les possibilités de purification. La réaction du complexe de platine précurseur avec l'**azapym** donne, quant à elle, une poudre jaune-orange dont la RMN du ^1H présente des signaux larges inexploitables. La migration lors de la chromatographie sur couche mince ne montre qu'une seule tache suggérant la présence d'une seule espèce. Une analyse par spectrométrie de masse est actuellement en cours pour tenter d'identifier le composé formé.

3.1.d Influence du métal sur l'oxydation de ce type de dimère

La nature du centre métallique est également un facteur influençant le potentiel d'oxydation d'un composé. Ceci a déjà été observé notamment par la comparaison entre les complexes de platine **18** et **20** et les complexes de palladium **19** et **21** (chapitre précédent). Le précurseur de palladium cyclométallé $[Pd(ppy)(OAc)]_2$ a donc été employé pour la synthèse de dimères pontés par les dérivés du 7-azaindole. De plus, il a été déjà mentionné en introduction que le complexe

précurseur forme lui-même un dimère dont les centres métalliques sont connectés *via* des groupements acétate, impliquant une interaction Pd-Pd (d_{Pd-Pd} = 2,866(26) Å).

Des monocristaux jaunes du complexe **24**, de formulation $[Pd(ppy)(azaCN)]_2$, ont ainsi été obtenus, de même qu'une poudre amorphe blanche, par diffusion de vapeurs d'éther dans une solution concentrée dans le chloroforme. La structure obtenue est présentée sur la *figure 4*. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 avec une molécule de complexe en position générale.

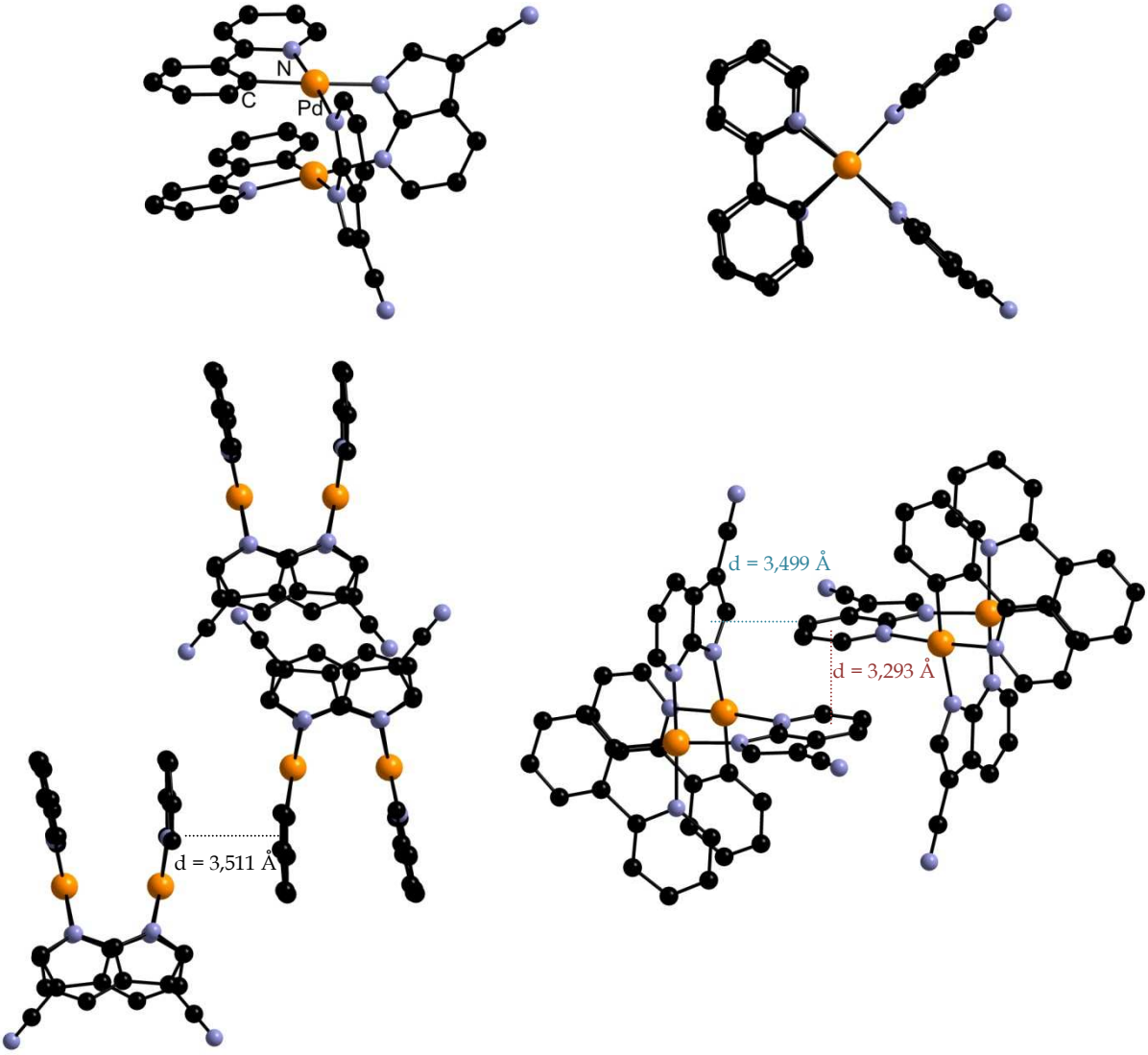


Figure 4. Structure aux rayons X du complexe **24** (*a*) vue le long de l'axe métal-métal (*b*) et arrangement dans l'espace du dimère (*c*). Zoom sur les interactions intermoléculaires via le fragment **azaCN** (*d*). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Ce cristal est *iso*structural au complexe **23**, laissant apparaître les mêmes interactions faibles ainsi qu'une distance Pd-Pd de 2,9592(8) Å, proche de la distance Pt-Pt dans le composé **23**. Il est cependant à noter que malgré un essai de recristallisation à chaud dans le chloroforme, ce complexe ne s'est pas oxydé. Ce

composé n'a malheureusement pu être séparé de la poudre blanche présente dans l'échantillon malgré plusieurs essais de recristallisation à chaud (DMF, chloroforme) ou par différence de solubilité (précipitation au cyclohexane ou à l'éther, lavage à l'eau).

3.1.e Vers des assemblages hétérométalliques

Au cours du chapitre I, une brique de construction à base d'iridium et portant un groupement 7-azaindole à sa périphérie a été décrite. Ce composé, nommé **16**, peut être employé, au même titre que les 7-azaindole précédents, pour la formation de dimères de platine II. Un complexe tétranucléaire hétérobimétallique bouché serait ainsi généré à cette étape. La synthèse de ce nouveau composé à alors été entreprise, selon les conditions réactionnelles employées pour la synthèse du complexe **23**, pour générer in situ l'azaindolate de sodium avant d'ajouter le complexe précurseur de platine $[Pt(ppy)Cl_2](NBu_4)$. Le composé rouge obtenu après chromatographie sur colonne d'alumine n'a pu être caractérisé par RMN du ^1H, les signaux observés étant larges. Malgré plusieurs tentatives de cristallisations par diffusion de vapeurs, aucun matériel cristallin n'a pu être isolé. La différence des rapports de rétention frontaux entre le composé **16** et ce produit rouge montre cependant la formation d'un nouveau composé. Ainsi, cette étude mériterait d'être approfondie éventuellement par des essais de fonctionnalisation le long de l'axe Pt-Pt menant à des assemblages infinis, en considérant que le composé formé possède bien une architecture similaire au complexe **23**.

Concernant le dimère de platine III **23a**, le second pôle de coordination présent sur le ligand 7-azaindolate a été mis à profit pour des essais de formation d'architectures hétérométalliques. Cependant, malgré de nombreux essais avec différents sels métalliques et dans différents systèmes de solvants, seul des solvates du complexe **23a** de départ ont été isolés comme nous l'avons vu précédemment avec les composés **23a**.(CH_2Cl_2) et **23a**.$(CHCl_3)$. La diffusion du sel de fer II $Fe(SCN)_2$ en solution dans l'éthanol dans une solution du dimère chloré dans le chloroforme a néanmoins donné un résultat intéressant. Des monocristaux du complexe $[Pt(ppy)(azaCN)]_2(SCN)_2$ **23b** ont été obtenus et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce résultat suggère que ces complexes dimériques sont particulièrement thiophile, en plus d'être facilement oxydables.

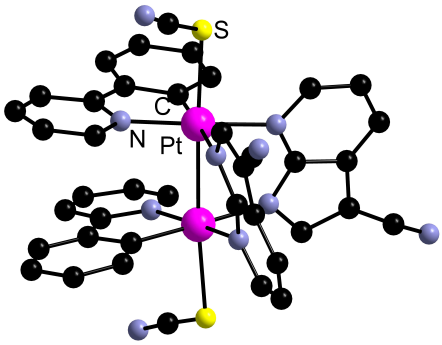


Figure 5. Structure cristalline du composé **23b** obtenue par réaction du composé **23a** avec $Fe(SCN)_2$. Les atomes d'hydrogène ainsi que les solvants ne sont pas représentés.

La réaction directe du complexe **22** avec deux équivalents de thiocyanate de sodium est actuellement en cours dans le but de former le complexe **22b** à dessein et d'en étudier ses propriétés.

L'affinité du platine III pour le ligand thiocyanate par rapport au chlorure a permis d'envisager la formation de réseaux non plus uniquement par la fonctionnalisation du ligand mais également par la coordination d'un ligand ditopique le long de l'axe métal-métal. Ces seconds ligands, dits « axiaux », ont été élaborés avec pour premier pôle de coordination un thiol.

La stratégie employée par la suite diffère donc de celle de départ, utilisant l'axe métal-métal comme site de greffage du second pôle de coordination. Par ailleurs, aux vues des difficultés synthétiques à obtenir des complexes purs pontés par les 7-azaindolate fonctionnalisés, cette nouvelle stratégie (*schéma 9*) a été étudiée à partir du complexe $[Pt(ppy)(2\text{-pyt})]_2$ décrit par Kato.

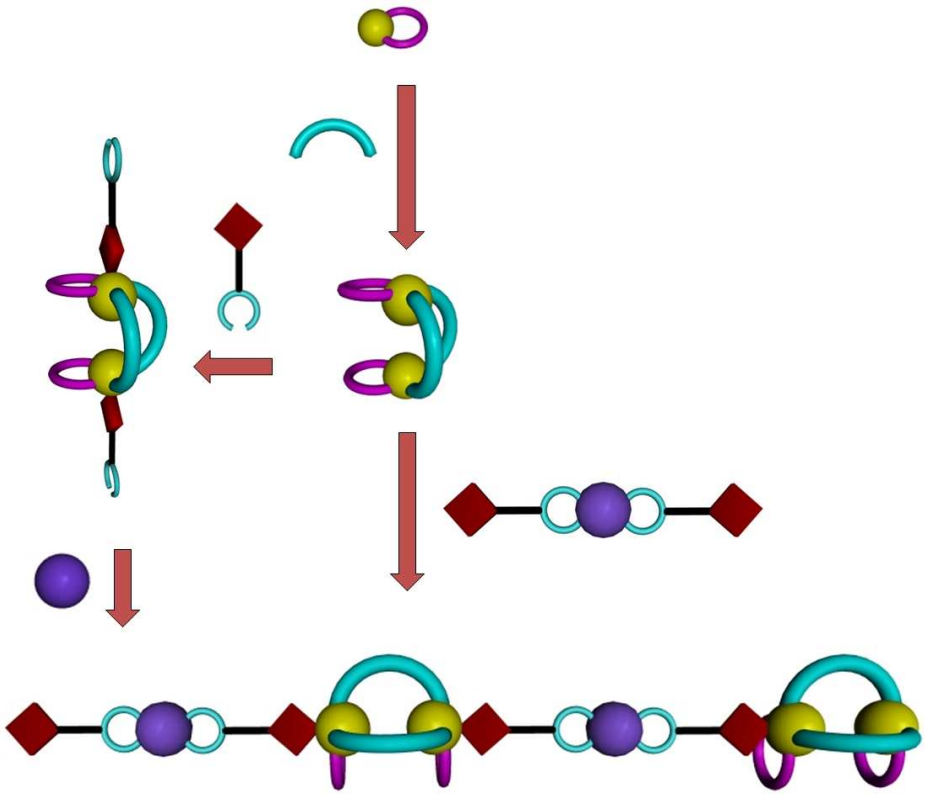


Schéma 9. Deux différentes approches pour la construction séquentielle de réseaux hétérométalliques le long de l'axe métal-métal : par coordination d'un complexe portant deux sites de coordination disponibles ou par coordination d'un ligand ditopique suivie de la complexation de son second pôle.

3.2 Extension, le long de l'axe Pt-Pt, du système $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$

En plus de l'oxydation du dimère de platine II $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$ en dimère de platine III chloré $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)Cl]_2$, Kato *et al*. a montré que l'ajout d'un excès de 2-thiopyridine lors de la réaction de formation du complexe dinucléaire engendrait également l'apparition d'un dimère de platine III, de même que l'ajout de deux équivalents de 2-pyt après formation du dimère. Ce composé, de formulation $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)_2]_2$, se compose alors de deux ligands 2-thiopyridine bidentates connectant les ions platine III ainsi que de deux 2-thiopyridine monodentates, le long de l'axe Pt-Pt (*schéma 10*).[12b]

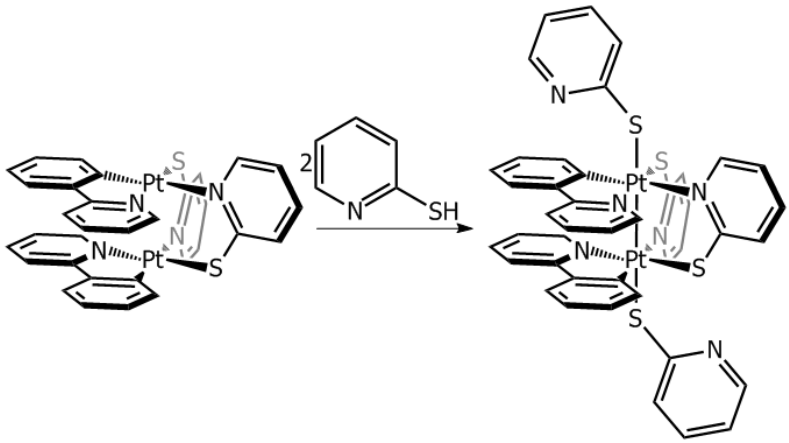


Schéma 10. Formation du complexe dinucléaire $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)_2]_2$ à partir de $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$.

Ce résultat suggère que la fonctionnalisation par un ligand soufré, le long de l'axe Pt-Pt, est possible, de façon similaire à ce qui a été observé pour le complexe **23b**. Ainsi le composé $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$ **25** a été synthétisé selon le mode opératoire décrit dans la littérature, par réaction, en présence de triéthylamine, du ligand 2-pyt avec le complexe de platine II $[Pt(ppy)Cl_2](NBu_4)$ (*schéma 11*). Le complexe **25** est alors obtenu avec un rendement de 99 %.

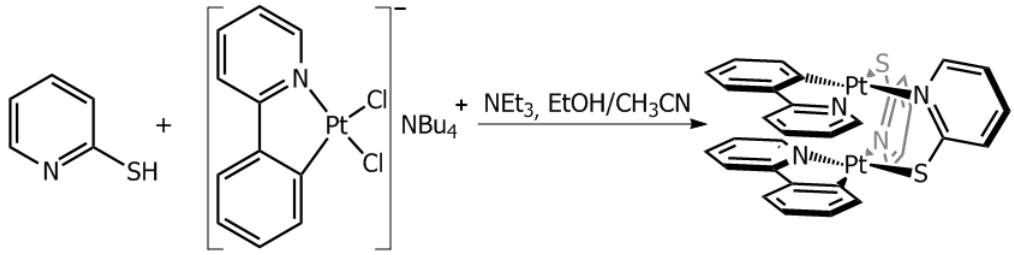


Schéma 11.Formation de $[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$.

3.2.a Ligand thiocyanate

La réaction de **25** avec le thiocyanate de potassium permet l'obtention du composé **25a** avec un rendement de 76 %. Par recristallisation à chaud dans l'acétonitrile des cristaux ont été obtenus. Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1 avec une molécule de complexe et une molécule d'acétonitrile en position générale.

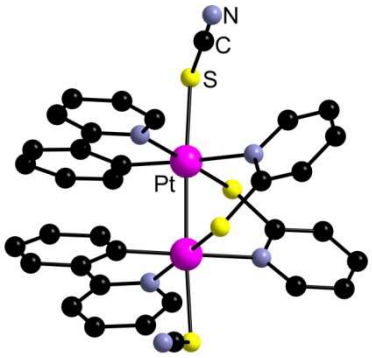


Figure 7. Structure cristalline du complexe **25a**. Les atomes d'hydrogène ainsi que la molécule de solvant ne sont pas représentés pour plus de clarté.

La distance Pt-Pt est de 2.63680(15) Å et l'angle de torsion entre les deux ligands ppy est de 33,06°. Dans le solide, les complexes dinucléaires s'arrangent par π-stacking entre deux ppy de molécules voisines (3,326 Å entre ces deux plans). De même que pour les trois complexes décrits par Kato, l'azote de la pyridine se situe en *trans* de la liaison Pt-C. Ce complexe a également été caractérisé par RMN du ^{1}H.

Les essais de formation d'assemblages hétérométalliques par coordination de métaux de transition tels que Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} ou encore Mn^{II} n'ont à ce jour donnés aucun résultat.

3.2.b Ligands de type pyridyle

Toujours à dessein de former des espèces infinies le long de l'axe platine-platine, d'autres ligands ditopiques ont été employé. Le plus simple d'entre eux est la 4-thiopyridine (4-pyt), isomère de la 2-thiopyridine utilisée par Kato, mais qui, par la présence de l'azote en *para* du thiol plutôt qu'en *ortho*, apporte un second site de coordination accessible.

i) 4-thiopyridine

Par réaction du complexe dinucléaire de platine II **25** avec deux équivalents du ligand 4-pyt, le complexe **25b** est obtenu avec 86 % de rendement. Des monocristaux ont cru par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution concentrée dans le dichlorométhane. Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *C*2/c avec une molécule de complexe et un dichlorométhane en position générale (*figure 8*).

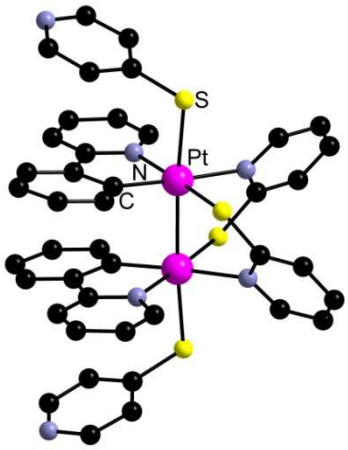


Figure 8. Structure cristalline du complexe dinucléaire **25b**. Les atomes d'hydrogène et la molécule de solvant ne sont pas montrés par soucis de clarté

De façon analogue aux précédentes structures, la distance Pt-Pt est de 2.6633(3) Å, l'angle de torsion entre les deux ligands ppy est de 30,46° et l'azote du ligand 2-pyt est coordiné au platine III en *trans* de la liaison Pt-C.

En plus de cette identification à l'état solide, le complexe **25b** a été caractérisé en solution par RMN du ^{1}H. Cependant, malgré de nombreuses tentatives de formation d'espèces hétérométalliques par diffusion liquide/liquide en tube de cristallisation, aucun nouveau matériel cristallin n'a pu être isolé à ce jour.

ii) 4'-thio-[2,2':6',2'']-terpyridine

L'extension à un ligand terpyridyle a alors été entreprise d'une part pour son analogie avec le ligand pyridyle et parce que la présence de ce tris-chélate permet d'accroître le pouvoir coordinant de cette famille de ligand. Le ligand, nommé **terpySH**, a alors été synthétisé en accord avec les données de la littérature,[21] par réaction de la 4'-chloro-[2,2':6',2'']-terpyridine, en présence de KOH, avec NaSH. Ce composé est obtenu avec un rendement d'environ 97 % mais n'est pas très stable en solution, s'oxydant en un dimère lié par une liaison S-S.

Sa réaction avec le complexe **25** est immédiate. Un solide rouge, insoluble dans les solvants usuels, apparaît. Cette insolubilité a empêché toute caractérisation de l'espèce formée ainsi que son utilisation pour l'obtention d'architectures hétérométalliques.

Une alternative serait de pré-former un complexe métallique de type M(**terpyS**)$_2$ qui serait ensuite mis en présence du composé **25** par diffusion liquide/liquide en tube de cristallisation. Cette approche n'a pu être mise en œuvre faute de temps.

3.2.c Ligand dipyrrine

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, le ligand dipyrrine est apparu comme un composé très « malléable » c'est-à-dire pouvant posséder un grand nombre de groupements à sa périphérie, par la fonctionnalisation de la position *5*. De plus ce ligand forme des complexes stables avec un grand nombre de centres métalliques.[22] La formation d'une dipyrrine portant un thiophényl a alors été entreprise (*schéma 12*).

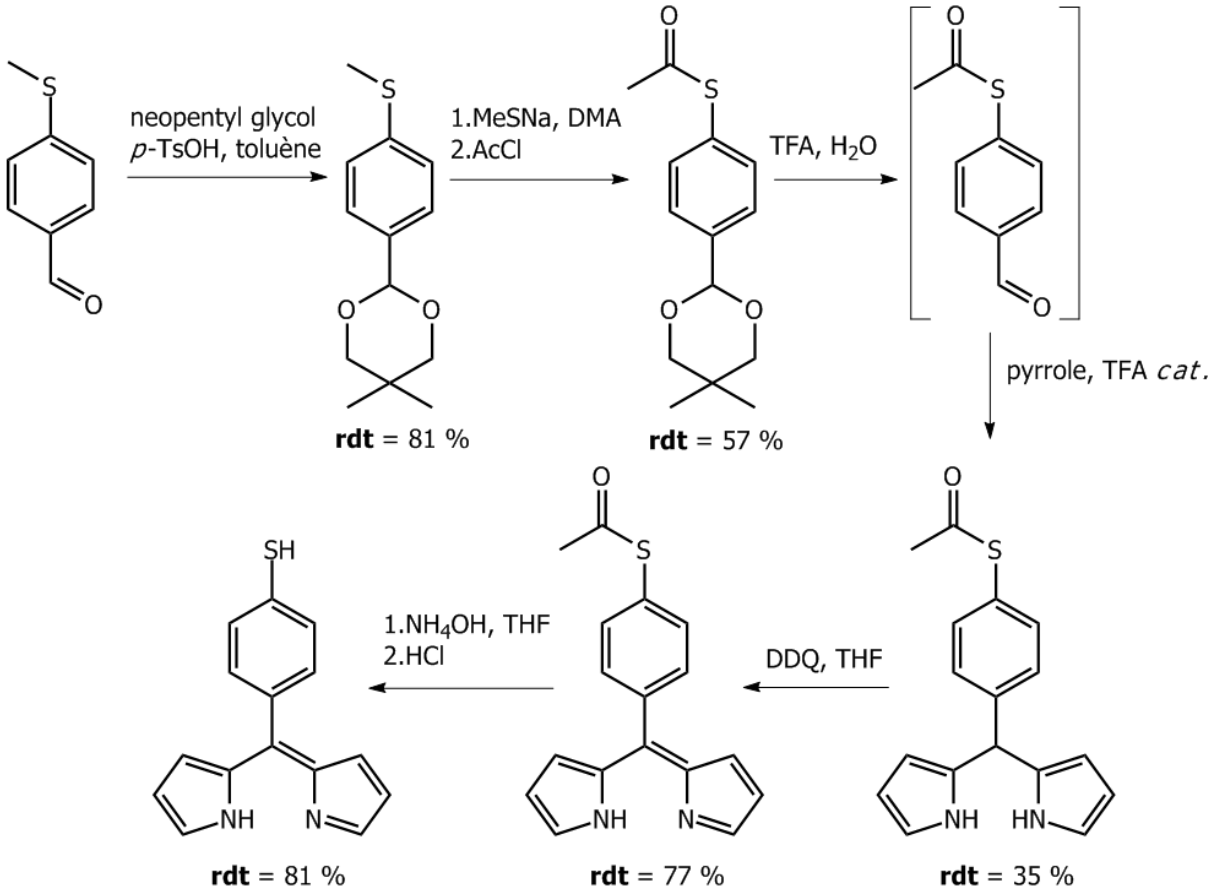


Schéma 12. Voie de synthèse pour la formation du ligand **dpmSH**.

La formation du dipyrrométhane a été décrite par Lindsey *et al*..[23] Le 4-(méthylthio)benzaldéhyde est d'abord protégé par formation d'un acétal cyclique puis le thiol est acétylé. L'aldéhyde est alors déprotégé pour permettre sa réaction avec le pyrrole. Le dipyrrométhane obtenu est alors oxydé par la DDQ formant la dipyrrine protégée. Par réaction avec de l'ammoniaque acqueux suivi par un traitement à l'acide chlorhydrique la dipyrrine **dpmSH** est isolée avec un rendement global de 10 %.

Deux voies sont alors envisagées. Soit des complexes de type M(**dpmS**)$_2$ sont isolés avant de réagir, par diffusion liquide/liquide, avec le complexe **25**. Soit le ligand est d'abord coordiné au composé **25** avant d'être placé en présence de différents sels métalliques par diffusion liquide/liquide. Ce travail est actuellement en cours.

3.3 Conclusion et perspectives

Un nouveau dimère de platine II, ponté par un 3-cyano-7-azaindole, a été synthétisé, et son oxydation en dimère de platine III a été révélée par la structure aux rayons X sur monocristal. Cette famille de composés semble ainsi posséder des potentiels d'oxydation accessibles, les rendant intéressants. Cependant, la faible solubilité de ce système a limité sa caractérisation. Actuellement, la généralisation de cet assemblage est étudiée, par l'utilisation de ligands 7-azaindole fonctionnalisés par une pyrimidine ou un tricyanovinylène. Leur purification reste à améliorer afin de pouvoir en étudier les propriétés électrochimiques et optiques. Par la suite, une grande variété de ligands 7-azaindole fonctionnalisés en position *3* peut être envisagée, du carboxylate pour la coordination puis la sensibilisation de lanthanides aux groupements mésogènes pour la formation de cristaux liquides luminescents.

Une extension du système déjà décrit dans la littérature, dont les ions platine II sont pontés par des ligands 2-thiopyridine, a été réalisée, par coordination de divers ligands soufrés le long de l'axe platine-platine. Cette fonctionnalisation conduit à la formation de dimères de platine III, par une oxydation chimique générée par l'introduction de ces ligands soufrés.

Que ce soit par la présence du nitrile en position *3* du 7-azaindole ou du second pôle de coordination le long de l'axe Pt-Pt, divers essais de formations d'architectures étendues hétérométalliques ont été mis en œuvre, sans succès à ce jour. Une fois que les systèmes discrets auront été mieux compris et caractérisés (spectroscopie RMN, spectroscopie d'absorption et d'émission UV-visible, électrochimie), la formation d'espèces infinies hétérométalliques deviendra la priorité. Le *schéma 13* rappelle les différentes voies envisagées dans ce but.

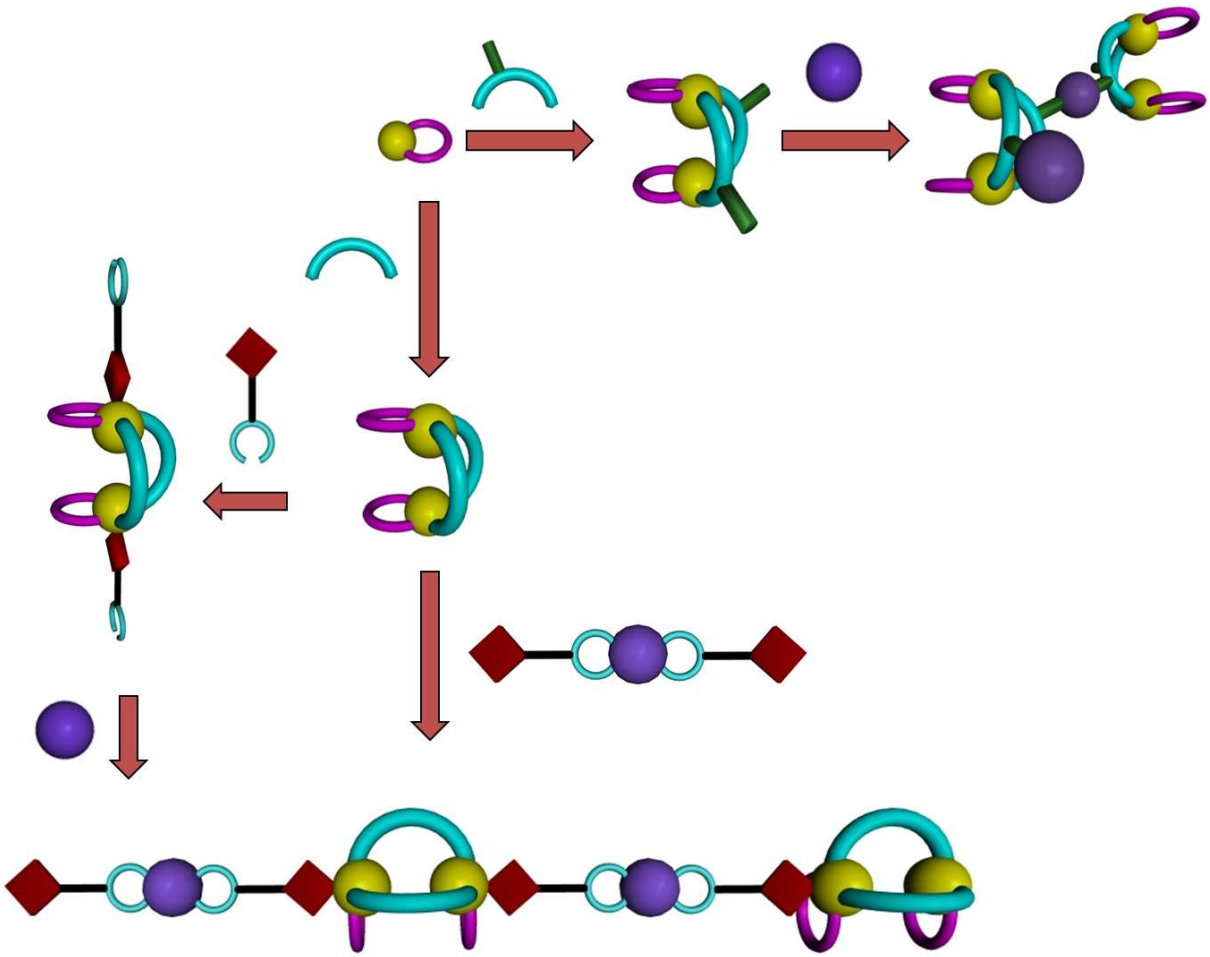


Schéma 13. Rappel des différentes voies envisagées pour la synthèse de réseaux hétérométalliques.

[1] (*a*) F. Popowycz, S. Routier, B. Joseph, J.-Y. Mérour, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1031–1064 ; (*b*) S.-B. Zhao, S. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3142–3156.

[2] (*a*) H.-C. Zhang, H. Ye, B. R. Conway, C. K. Derian, M. F. Addo, G.-H. Kuo, L. R. Hecker, D. R. Croll, J. Li, L. Westover, J. Z. Xu, R. Look, K. T. Demarest, P. Andrade-Gordon, B. P. Damiano, B. E. Maryanoff, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, *14*, 3245-3250 ; (*b*) H. Schirok, R. Kast, S. Figueroa-Pérez, S. Bennabi, M. J. Gnoth, A. Feurer, H. Heckroth, M. Thutewohl, H. Paulsen, A. Knorr, J. Hütter, M. Lobell, K. Münter, V. Geiß, H. Ehmke, D. Lang, M. Radtke, J. Mittendorf, J.-P. Stasch, *ChemMedChem*, **2008**, *3*, 1893-1904.

[3] C. N. Hodge, P. E. Aldrich, Z. R. Wasserman, C. H. Fernandez, G. A. Nemeth, A. Arvanitis, R. S. Cheeseman, R. J. Chorvat, E. Ciganek, T. E. Christos, P. J. Gilligan, P. Krenitsky, E. Scholfield, P. Strucely, *J. Med. Chem.*, **1999,** *42,* 819-832.

[4] F. Ujjainwalla, T. F. Walsh, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6441–6445.

[5] S. Fonquerna, M. Miralpeix, L. Pagès, C. Puig, A. Cardús, F. Antón, D. Vilella, M. Aparici, J. Prieto, G. Warrellow, J. Beleta, H. Ryder, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, *15*, 1165-1167.

[6] (*a*) J. J. Kulagowski, H. B. Broughton, N. R. Curtis, I. M. Mawer, M. P. Ridgill, R. Baker, F. Emms, S. B. Freedman, R. Marwood, S. Patel, S. Patel, C. I. Ragan, P. D. Leeson, *J. Med. Chem.*, **1996,** *39,* 1941-1942 ; (*b*) S.-J. Oh, K. C. Lee, S.-Y. Lee, E. K. Ryu, H. Saji, Y. S. Choe, D. Y. Chi, S. E. Kim, J. Lee, B.-T. Kim, *Bioorg. Med. Chem.*, **2004**, *12*, 5505-5513.

[7] C. Larraya, J. Guillard, P. Renard,V. Audinot, J. A. Boutin, P. Delagrange b, C. Bennejean, M.-C. Viaud-Massuard , *Eur. J. Med. Chem.*, **2004**, *39*, 515-526.

[8] S. Routier, N. Ayerbe, J.-Y. Mérour, G. Coudert, C. Bailly, A. Pierré, B. Pfeiffer, D.-H. Caignard, P. Renard, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 6621-6630.

[9] (*a*) B. Hugon, B. Pfeiffer, P. Renard, M. Prudhomme, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4607-4611 ; (*b*) S. Messaoudi, F. Anizon, B. Pfeiffer, R. Golsteyn, M. Prudhomme, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 4643-4647 ; (*c*) S. Messaoudi, F. Anizon, B. Pfeiffer, M. Prudhomme, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 7304-7316.

[10] (*a*) Q. Wu, J. A. Lavigne, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5248-5254 ; (*b*) S. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *215*, 79-98 ; (*c*) W.-L. Jia, D.-R. Bai, T. McCormick, Q.-D. Liu, M. Motala, R.-Y. Wang, C. Seward, Y. Tao, S. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 994-1006 ; (*d*) W.-L. Jia, R.-Y. Wang, D. Song, S. J. Ball, A. B. McLean, S. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 832-842.

[11] S.-W. Lai, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, S.-M. Che, C.-M. Peng, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3991-3997.

[12] (*a*) T. Koshiyama, A. Omura, M. Kato, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1386-1387 ; (*b*) T. Koshiyama, M. Kato, *Acta Cryst.*, **2005**, *C61*, m173-m176.

[13] A. J. Verbiscar, *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 149-152.

[14] M. M. Robison, B. L. Robison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1247-1251.

[15] D. Song, K. Sliwowski, J. Pang, S. Wang, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4978-4983.

[16] (*a*) R. Tan, P. Jia, Y. Rao, W. Jia, A. Hadzovic, Q. Yu, X. Li, D. Song, *Organometallics*, **2008**, 27, 6614-6622 ; (*b*) R. Tan, D. Song, *Dalton Trans.*, **2009**, 9892-9897

[17] K. Umakoshi, I. Kinoshita, A. Ichimura, S. Ooi, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3551-3556.

[18] W. E. Noland, W. C . Kuryla, R. F. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 6010-6017.

[19] M. Alvarez, D. Fernandez, A. Joule, *Synthesis*, **1999**, *4*, 615-621.

[20] D. Pogozhev, thèse de l'Université de Strasbourg, juillet **2010**.

[21] (*a*) E. C. Constable, B. A. Hermann, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, L. J. Scherer, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1475-1481 ; (*b*) Q. Wang, P. Day, J.-P. Griffiths, H. Nie, J. D. Wallis, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1790-1800.

[22] T. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1831-1861.

[23] D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999,** *64,* 8635-8647.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, l'utilisation d'une stratégie séquentielle pour former des assemblages hétérométalliques fonctionnels, reposant sur l'emploi conjoint d'un ligand cyclométallant et d'un ligand possédant deux pôles de coordination différentiés a été développée. Ainsi, des métalloligands ont pu être préparés et les propriétés de luminescence de certains de ces composés ont pu être étudiées. Ces nouvelles briques de construction présentent un site de coordination disponible à leur périphérie qui a été mis à profit dans une seconde étape par coordination d'un second centre métallique menant à des espèces hétérobinucléaires discrètes pouvant présenter une propriété de transfert d'énergie.

Le premier chapitre s'est articulé autour de ligands de la famille des dipyrrines associés à un ligand cyclométallant, la 2-phénylpyridine. L'étude des complexes mononucléaires de platine II et palladium II a révélé une stabilité limitée de ces espèces à la lumière et à l'air ainsi qu'une émission faible mais structurée du complexe Pt(ppy)(dpmmesityl). Les trois autres complexes étudiés ne présentent pas, ou peu de luminescence, suggérant, en plus de l'effet d'atome lourd du centre platine II, une influence des groupements méthyles en position *ortho*. La stabilité du système a été améliorée par l'emploi d'un centre métallique octaédrique, l'iridium III. Une étude préliminaire de la luminescence des composés $Ir(ppy)_2$(dpmmesityl) et $Ir(ppy)_2$(dpmCN) a suggéré également la nécessité de bloquer l'axe **R**-dipyrrine par la présence de groupements en position *ortho*. Les essais de formation d'architectures hétérométalliques à partir du complexe $Ir(ppy)_2$(dpmCN) n'ayant pu aboutir, une fonctionnalisation post-synthétique du groupement nitrile est envisagée, soit par la formation d'un groupement acide carboxylique chiral, soit par la réaction d'un azoture permettant de générer un groupement tétrazole.

Afin de vérifier définitivement l'influence des groupements méthyles en position *ortho* sur la luminescence de ces complexes, les composés $Ir(ppy)_2$(dpmpy) et $Ir(ppy)_2$($dpmpyMe_2$) ont été synthétisés. Leur réaction avec un complexe bouchon de platine II cyclométallé a, de plus, permis l'obtention de complexes hétérobimétalliques discrets. L'étude photophysique des quatre composés a révélé l'importance de la gène stérique apportée par les méthyles en position *ortho* à la fois pour observer une luminescence plus intense du complexe mononucléaire et pour avoir un transfert énergétique efficace au sein des systèmes hétérobimétalliques Ir/Pt. La quantification du transfert d'énergie est actuellement en cours. Une amélioration de ces systèmes est envisagée par l'emploi d'un second centre métallique possédant un rendement quantique supérieur à celui du fragment Pt(dppy)(py) utilisé.

Par l'utilisation d'une dipyrrine portant un groupement acide carboxylique comme second site de coordination, un complexe hétérobimétallique hexanucléaire de type roue à aube a été isolé à l'état cristallin. Les propriétés de ce complexe n'ont pu être analysées en raison de son instabilité en solution. Par la suite, il peut être envisagé de généraliser ce type d'assemblages à différents métaux de transition comme le rhodium, le molybdène ou encore le tungstène, qui sont connus pour former également ce type de motifs binucléaires.

Le *schéma 1* résume les différents résultats obtenus à l'aide des ligands de la famille des dipyrrines.

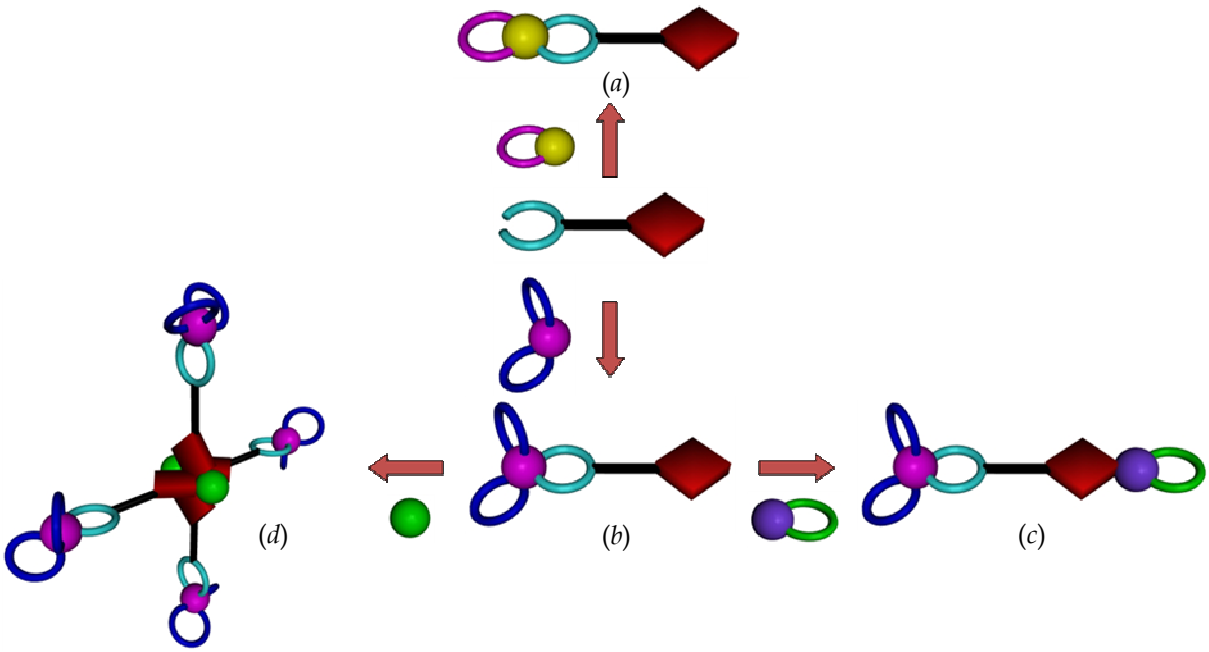


Schéma 1. Représentation schématique des complexes obtenus à partir des ligands de la famille des dipyrrines : complexes carré plans de Pt et Pd (*a*), complexe octaédrique d'Ir (*b*), complexe dinucléaire Ir/Pt (*c*) et complexe hexanucléaire Ir_4/Cu_2 (*d*).

Les espèces discrètes présentant des propriétés physiques spécifiques pouvant être assimilées à des composés modèles pour la formation de réseaux fonctionnels, des perspectives menant à la formation d'architectures étendues sont considérées. Deux voies sont notamment possibles : positionner le groupement secondaire sur les positions *méta* (plutôt que la position *para*) du phényl en position *5* de la dipyrrine apportant ainsi non plus un mais deux sites secondaires de coordination. L'autre possibilité est de fonctionnaliser le ligand cyclométallant apportant ainsi un troisième pôle de coordination. Le *schéma 2* illustre ces deux ouvertures.

(*a*) (*b*)

Schéma 2. Deux voies envisagées pour l'extension de ces systèmes à des réseaux infinis : (*a*) par la position des groupements coordinants sur la dipyrrine ou (*b*) par la présence d'un troisième pôle de coordination, sur le ligand cyclométallant.

Au cours du second chapitre, nous nous somme intéressés à des ligands du type ène-dithiolate fonctionnalisés par un groupement 4,5-diazafluorène. Ces ligands, dont le premier pôle de coordination se comporte comme un chélate dianionique, ont permis l'obtention de complexes hétéroleptiques mononucléaires discrets de platine II et palladium II. L'étude de leurs propriétés électrochimiques révèle une oxydation irréversible pour les complexes $[Pt(ppy)(L_{11})]^-$ et $[Pd(ppy)(L_{11})]^-$ tandis que les composés $[Pt(ppy)(L_{12})]^-$ et $[Pd(ppy)(L_{12})]^-$ possèdent une vague d'oxydation réversible, en accord avec les données de la littérature concernant ces ligands. De plus, le bas potentiel d'oxydation de ces deux derniers complexes laisse envisager leur oxydation par des oxydants chimiques tels que la DDQ ou le TCNQ. Bien sûr, la formation d'espèces hétérobimétalliques par la coordination d'un second centre métallique au niveau du groupement diazafluorène constitue la prochaine étape, de même que l'étude des propriétés photophysiques de ces composés.

Un premier pas vers des architectures étendues composées de complexes cyclométallés et de ligands ène-dithiolate a été entrepris avec l'utilisation de la 2,6-diphénylpyrimidine comme ligand cyclométallant. Le composé $(dppym)[Pd(L_{12})]_2(NBu_4)_2$ a ainsi été isolé. Ce complexe ne présente qu'une seule vague d'oxydation, à un potentiel similaire à celui de son analogue $[Pd(ppy)(L_{12})](NEt_4)$, suggérant que les deux centres métalliques sont indépendants. A l'état solide, la disposition des deux groupements diazafluorène mise en avant par la diffraction des rayons X sur monocristal, laisse apparaître la possibilité de former des réseaux en hélice par la coordination d'un second centre métallique.

Une seconde approche pour aller vers des réseaux hétérométalliques est également envisagée en fonctionnalisant les ligands-ènedithiolate avec des groupements fluorène substitués en position *2* et *7*. Ces nouveaux ligands pourraient alors porter deux groupements pyridyle (ou encore acide benzoïque) divergents comme second site de coordination.

Le *schéma 3* illustre un récapitulatif des voies envisagées ci-dessus, pour la formation de réseaux hétérométalliques avec les ligands ène-dithiolate, après avoir étudié les propriétés photophysiques des complexes discrets.

Schéma 3. Résumé des perspectives : (*a*) insertion d'un troisième pôle de coordination au niveau du fragment diazafluorène, (*b*) formation de réseaux par coordination d'un second centre métallique sur le complexe possédant deux sites de coordination.

Lors du dernier chapitre, des complexes dinucléaires discrets cyclométallés dont les centres métalliques sont pontés par des 7-azaindolate ou des 2-pyridinethiolate, ont été présentés.

L'étude préliminaire réalisée sur les espèces incorporant le ligand 7-azaindole fonctionnalisé présente cette brique de construction comme très attractive par ses propriétés redox et photophysiques. Bien que l'électrochimie de ce système n'ait pas encore été étudiée, ce complexe semble s'oxyder facilement menant à des dimères de platine III par la coordination de ligands chlorure le long de l'axe platine-platine. De plus, l'espèce Pt^{II}-Pt^{II} est luminescente à l'état solide. Enfin, la position *3* du 7-azaindole pouvant être fonctionnalisée, une grande variété de groupement peut être envisagée pour la formation ultérieure d'assemblages hétérométalliques incorporant cette brique de construction.

Les propriétés électrochimiques et optiques du système ponté par les ligands 2-thiopyridine sont décrites dans la littérature. En raison des similitudes de ce système avec les dimères pontés par les ligands 7-azaindole, il a été utilisé comme modèle dans le but d'aller vers des polymères de coordination. Ainsi, l'oxydation du dimère de platine II par coordination de ligands soufrés, le long de l'axe platine-platine, conduit à des espèces portant deux seconds pôles de coordination divergents, le long de cet axe. La coordination d'un second centre métallique sur ces sites est actuellement en cours.

L'amélioration des conditions de synthèse permettant d'obtenir les dimères pontés par des 7-azaindole fonctionnalisés pur et de façon reproductible devient désormais une priorité dans le but d'en étudier les propriétés électrochimiques et optiques. Le *schéma 4* rappelle les différentes voies envisagées ensuite pour la

formation d'architectures étendues par la coordination d'un centre métallique soit *via* le second pôle de coordination du ligand pontant, soit le long de l'axe platine-platine.

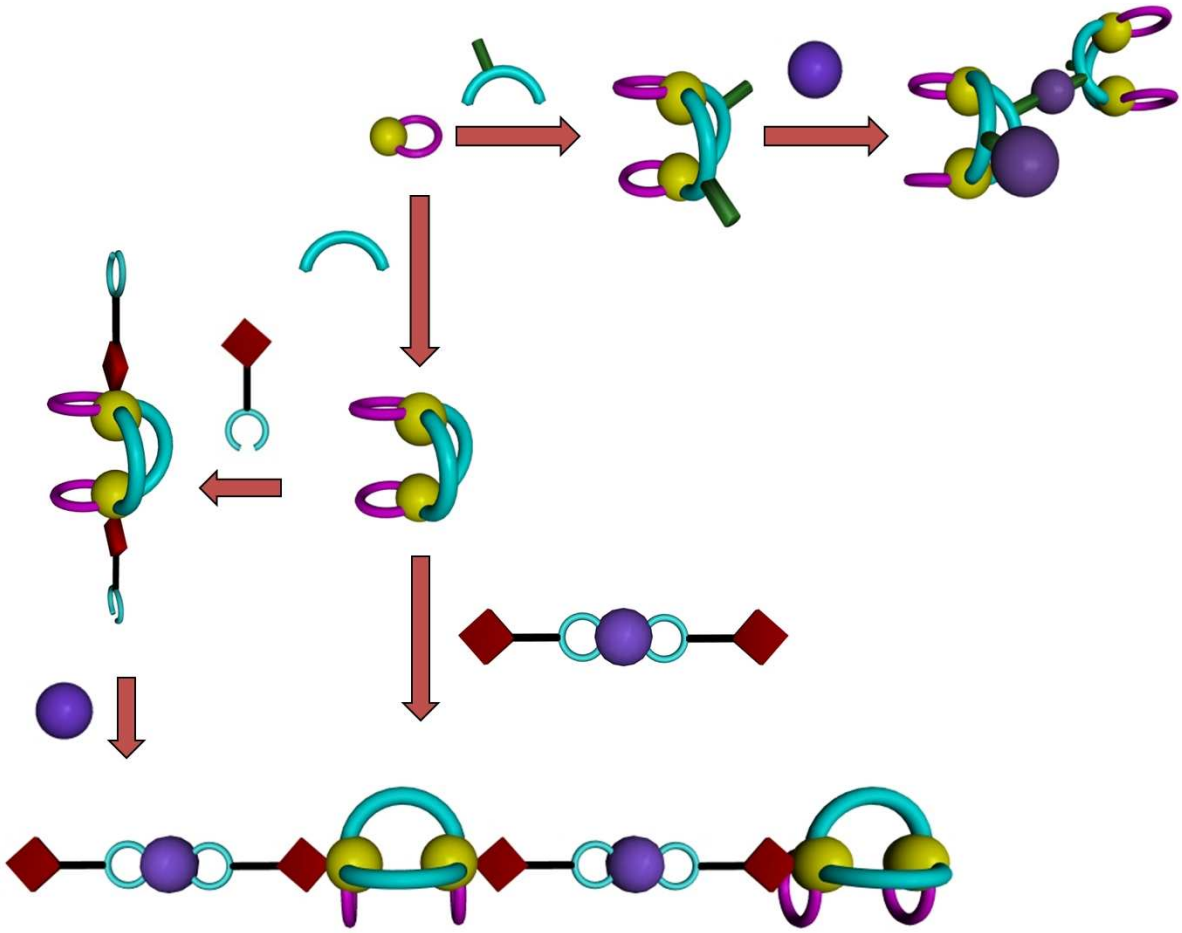


Schéma 4. Rappel des différentes voies envisagées pour la synthèse de réseaux hétérométalliques.

Partie Expérimentale

Abréviations :

Å : Angström
acac : acétylacétonate
acacCN : 3-cyanoacétylacétonate
CAN : Nitrate de Cérium et d'Ammonium
cat : quantité catalytique
°C : degré Celcius
CCM : Chromatographie sur couche mince
δ : déplacement chimique
DDQ : 2,3-dichloro-4,6-dicyanoquinone
DMF : diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxide
ES : spectrométrie de masse electrospray
ϕ : rendement quantique
g, mg : gramme, milligramme
hfac : hexafluoroacétylacétonate
Hz, MHz : Hertz, mégaHertz
IR : infrarouge
K : Kelvin
k_r, k_{nr}, k_{ET} : constantes radiative, non radiative, de transfert énergétique
mL : millilitre
mol : mole
MLCT : transfert de charge du métal vers le ligand
m/z : rapport masse/charge
nm : nanomètre
TfO^- : triflate
RMN : résonnance magnétique nucléaire
τ : temps de vie
TCNQ : tétracyano-1,4-benzoquinone
THF : tétrahydrofurane
UV : ultraviolet
ppm : partie par million

Solvants et appareillages

1. Solvants analytiques et solvants anhydres

a) Solvants analytiques

Acétone (Fluka - 99,9 %)
Acétonitrile (Riedel de Haën – 99,5 %)
Benzène (Riedel-de Haën – 99,7 %)
Chloroforme (Riedel de Haën – 99,8 %)
Dichlorométhane (Fluka – 99,9 %)
N,N-Diméthylformamide (Fluka – 99,8 %)
Diméthylsulfoxide (Riedel de Haën – 99,5 %)
Triéthylamine (Fluka – 99 %)
1,4-Dioxane (Acros – 99 %)
Ethanol (Merck – 99,9 %)
2-Ethoxyéthanol (Aldrich – 99 %)
n-Hexane (Aldrich – 95 %)
Méthanol (Carlo Erba – 99,9 %)
Pyridine (Aldrich – 99 %)
Tétrahydrofurane (Prolabo – 99,9 %)

b) Solvants techniques

Acétate d'éthyle (SDS – 99,8 %)
Acétone (Carlo Erba – 99,8 %)
Chloroforme (Carlo Erba – 99 %)
Cyclohexane (SDS – 99,8 %)
n-Pentane (SDS – 95 %)
Dichlorométhane (SDS – 99,95 %)
Diéthyle éther (SDS – 99,7 %)
Ethanol (Carlo Erba – 96,2 %)
Méthanol (Carlo Erba – 99,9 %)

c) Solvants anhydres

THF distillé sur sodium et benzophénone
DMF séchée sur tamis moléculaire et conservée sous argon
Dichlorométhane distillé sur P_2O_5
2-Ethoxyéthanol séché sur tamis moléculaire et conserve sous argon

2. Supports chromatographiques

a) Chromatographie sur colonne

Silice : Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm), Merck 9385
Alumine : Aluminiumoxide 90 (0,063-0,2 mm), Merck 1076

b) Chromatographie sur couche mince

Silice : Polygram Sil G/UV_{254} (Macherey-Nagel, 805021)
Alumine : Polygram Alox G/UV_{254} (Macherey-Nagel, 805021)

3. Appareils et services

a) RMN

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été réalisés sur un spectromètre Brucker AC 300 (300 MHz) ou sur un spectromètre Bruker AC 400 (400 MHz) à 298 K au service de RMN de l'institut de chimie à Strasbourg.

La référence interne correspond au signal du solvant non deutéré.

Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne, puis entre parenthèses :

- Nombre de protons impliqués
- Multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, ddd : doublet de doublet dédoublé, t : triplet, …, m : multiplet)
- Constante de couplage en Hertz, s'il y a lieu)

b) Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectromètre Shimadzu FTIR-8400S sur cristal de Germanium.

c) Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été réalisées au Service de Microanalyse à Strasbourg.

d) Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés au Service de Spectrométrie de Masse de l'ISIS à Strasbourg puis au Service de Spectrométrie de Masse de l'institut de chimie de Strasbourg.

e) Radiocristallographie

La diffraction des rayons X sur monocristal a été effectuée dans notre laboratoire sur un diffractomètre X8apex, radiation MoKα graphite monochromatique.

f) Analyses Photophysiques

Les spectres UV-visible ont été mesurés sur un spectromètre UV-visible Uvikon-XL à température ambiante en solution ou bien sur un spectromètre UV-visible-IR Varian Cary 5000 double faisceau avec correction de la ligne de base.

Les spectres d'émission stationnaires ont été enregistrés sur un spectromètre HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 équipé d'une lampe à arc au Xénon à 450 W, de monochromateurs double-grille pour l'excitation et l'émission (2.1 $nm.mm^{-1}$ dispersion; 1200 $grooves.mm^{-1}$), et d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928 ou d'un détecteur TBX-4-X single-photon-counting. Les spectres d'émission et d'excitation ont été corrigés par rapport à l'intensité de la source (lampe et grille) et la réponse spectrale de l'émission (détecteur et grille) en utilisant les courbes standards de correction.

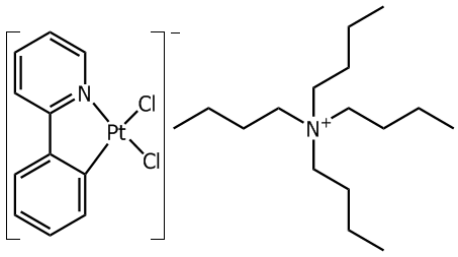
Les mesures résolues en temps jusqu'à ~5 µs ont été réalisées en utilisant l'option de comptage de photon unique corrélé au temps (TCSPC) sur un Fluorolog 3. Une nanoled (λ = 431 nm; largeur à mi-hauteur FWHM < 750 ps) avec une fréquence de répétition entre 10 kHz et 1 MHz a été utilisée pour exciter l'échantillon. La source d'excitation est montée

directement sur le compartiment échantillon à 90° du monochromateur d'émission double grille (2,1 $nm.mm^{-1}$ dispersion; 1200 $grooves.mm^{-1}$) et collectée par un détecteur TBX-4-X single-photon-counting. Les photons collectés au niveau du détecteur sont corrélés à l'impulsion lumineuse par un convertisseur temps-amplitude (TAC). Les signaux sont collectés en utilisant un module de comptage de photons IBH DataStation Hub et l'analyse des données est réalisée par l'utilisation du logiciel DAS6 (HORIBA Jobin Yvon IBH). Le test d'ajustement, « *goodness of fit* », est estimé en minimisant la fonction chi-carré réduite (χ^2) et par le contrôle visuel des résidus pondérés. Pour les temps de vie des états excités supérieurs à 5 µs, différentes conditions expérimentales ont été utilisées, en équipant le Fluorolog 3 d'un module de phosphorescence FL-1040 avec une lampe flash au Xénon 70 W (largeur à mi-hauteur FWHM = 3 ms) à fréquence de flash variable (0,05–25 Hz). Les signaux sont enregistrés sur un détecteur TBX-4-X single-photon-counting et collectés avec une carte MCS (*multichannel scaling single-photon counting*) dans le module de comptage de photons IBH DataStation Hub. L'analyse de données est réalisée comme précédemment.

Les rendements quantiques d'émission ont été mesurés en utilisant la méthode de Demas et Crosby[1] avec pour référence le $Ru(bpy)_3Cl_2$ en solution dans l'acétonitrile dégazée ($\phi = 0,06$)[2] ou l'$Ir(ppy)_2$(picolinate) en solution dans le dichlorométhane dégazé ($\phi = 0,29$).[3] Tous les solvants employés sont de qualité spectroscopique. Les échantillons dégazés ont été préparés par la technique de congélation-pompage-décongélation. Les mesures à basse température (77 K) ont été réalisées dans des tubes en quartz de 5 mm de diamètre placés dans un Dewar en quartz rempli d'azote liquide.

1. J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 7262-7270.
2. K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **1982**, *55*, 2697-2705.
3. B. Beyer, C. Ulbricht, D. Escudero, C. Friebe, A. Winter, L. Gonzalez, U. S. Schubert, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5478-5488.

Complexes de Départ

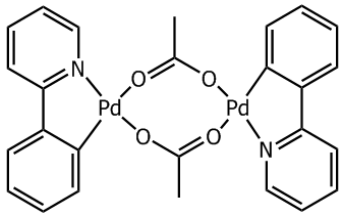


Références : N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5105-5111; P.-I. Kvam, J. Songstag, *Acta Chem. Scandinavica*, **1995**, *49*, 313-324.

[Pt(ppy)Cl](Bu$_4$N) : Le K_2PtCl_4 (407 mg, 9,80.10^{-4} mol) est solubilisé dans l'eau degazée (4 mL) avant d'ajouter la 2-phénylpyridine (140 µL, 9,80.10^{-4} mol) dans le 2-éthoxyéthanol sec (12 mL). Cette solution est chauffée à 80 °C, sous argon, pendant 46 heures. Après refroidissement dans un bain de glace, de l'eau distillée est ajoutée et le précipité jaune-vert est centrifugé, lavé à l'eau, l'éthanol (30 mL) puis le dichlorométhane (30 mL). Le $[Pt(ppy)Cl]_2$ obtenu est placé dans une solution de Bu_4NCl dans le minimum de CH_2Cl_2 (2 mol de Bu_4NCl par mol de dimère). L'ajout d'éther (40 mL) permet la précipitation de **[Pt(ppy)Cl](Bu$_4$N)** sous forme d'une poudre verte (320 mg, 4,83.10^{-4} mol, 49 %).

δ_H *en ppm* (300 MHz, CD_2Cl_2) : 0,88 (12H ; t ; J = 7 ;3 Hz) ; 1,3 (8H ; m ; J = 7 ;3 Hz) ; 1,54 (8H ; m) ; 3,22 (8H ; m) ; 7,03 (3H ; m) ; 7,37 (1H ; m) ; 7,57 (1H ; m) ; 7,78 (1 H ; m) ; 7,98 (1 H ; m) ; 9,88 (1H ; m) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 13,4 ; 19,6 ; 20,0 ; 58,8 ; 117,8 ; 121,6 ; 122,2 ; 122,7 ; 129,1 ; 133,1 ; 137,1 ; 141,0 ; 144,4 ; 167,5 ; 149,9 ppm



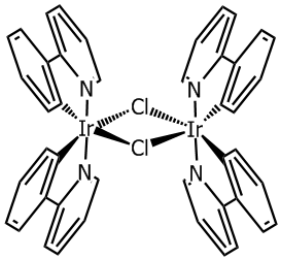
Référence : E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Reese, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *182*, 93-100.

[Pd(ppy)(OAc)]$_2$: L'**acétate de palladium** (306 mg, 1,35.10^{-3} mol) est solubilisé dans 60 mL de CH_2Cl_2 puis la **2-phénylpyridine** (1,8 mL, 12,59.10^{-3} mol) est ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures puis le solvant est évaporé sous vide et l'huile jaune

obtenue est lavée à l'éther (50 mL). La poudre jaune ainsi obtenue est filtrée et séchée sous vide pour donner le **[Pd(ppy)(OAc)]$_2$** (410 mg, 95 %).

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,26 (6H ; s) ; 6,45 (2H ; m) ; 6,78-6,93 (8H ; m) ; 7,08 (2H ; d ; J = 8,0 Hz) ; 7,37 (2H ; td ; J = 7,7 ; 1,5 Hz) ; 7,87 (2H ; d ; J = 4,8 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 24,8 ; 117,0 ; 120,9 ; 122,2 ; 123,8 ; 128,4 ; 131,8 ; 137,4 ; 144,3 ; 150,0 ; 151,9 ; 164,1 ; 181,6 ppm

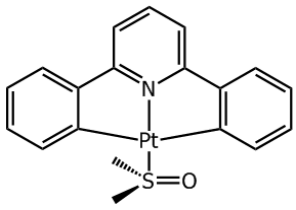


<u>Référence</u> *:* S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc*., **1984**, *106*, 6647-6653.

[Ir(ppy)$_2$(Cl)]$_2$: L'**IrCl$_3$** hydraté (388 mg, 1,30.10^{-3} mol) et la **2-phénylpyridine** (700 µL, 4,90.10^{-3} mol) sont solubilisés dans un mélange 3:1 de 2-éthoxyéthanol/H_2O dégazée (40 mL) puis placés au reflux pendant 19 heures. Après retour à température ambiante, le précipité jaune est filtré et lavé à l'EtOH (60 mL) pour donner le **[Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$** sous la forme d'une poudre jaune (540 mg, 77%).

δ_H en ppm (300 MHz, CD_2Cl_2) : 5,87 (4H ; dd ; J = 7,8 ; 0,9 Hz) ; 6,60 (4H ; td ; J= 7,5 ; 1,4 Hz) ; 6,78-6,84 (8H ; m) ; 7,55 (4H ; dd ; J = 7,7 ; 1,4 Hz) ; 7,79 (4H ; m) ; 7,94 (4H ; m) ; 9,24 (4H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, CD_2Cl_2) : 118,7 ; 121,4 ; 122,6 ; 123,6 ; 129,0 ; 130,3 ; 136,6 ; 144,0 ; 144,8 ; 151,5 ; 168,0 ppm

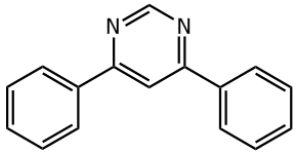


<u>Référence</u> *:* J. P. Rourke, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1355-1364.

Pt(dppy)dmso : La **diphénylpyridine** (476 mg, $2{,}06.10^{-3}$ mol) est solubilisée dans l'acide acétique (400 mL) puis une suspension de **K_2PtCl_4** (560 mg, $1{,}35.10^{-3}$ mol) dans l'acide acétique (100 mL) est ajoutée. Après bullage d'argon pendant 30 minutes, le mélange est placé à 100 °C, sous argon, pendant 23 jours. Le chauffage est alors augmenté à 120 °C et de la diphénylpyridine (301 mg, $1{,}30.10^{-3}$ mol) est ajoutée. Après 5 jours, le mélange revient doucement à température ambiante puis le précipité est centrifugé, lavé à l'eau (2 x 50 mL), à l'acétone (2 x 50 mL) puis à l'éther (50 mL). Le solide jaune ainsi obtenu est placé dans 2 mL de DMSO puis cette suspension est placée à 140 °C jusqu'à solubilisation (température maintenue toute la nuit). Après retour lent à température ambiante, 5 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est centrifugé. Le solide est alors lavé à l'eau (100 mL) puis extrait au CH_2Cl_2 (100 mL) et la phase organique est séchée sur $MgSO_4$. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2) pour donner le **Pt(dppy)dmso** (193 mg, $3{,}84.10^{-4}$ mol) sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 28 %.

δ_H en ppm (300 MHz, CD_2Cl_2) : 3,60 (6H ; s) ; 7,11 (2H ; td ; J=7,5 ; 1,3 Hz) ; 7,22-7,33 (4H ; m) ; 7,48 (2H ; dd ; J=7,6 ; 1,1 Hz) ; 7,64 (1H ; t ; J=8,0 Hz) ; 7,71-7,82 (2H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, CD_2Cl_2) : 48,2 ; 115,0 ; 124,3 ; 124,7 ; 130,5 ; 136,3 ; 141,3 ; 149,7 ; 166,3 ; 166,8 ppm

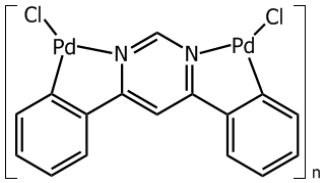


Référence : F. L. Qing, R. Wang, B. Li, X. Zheng, W.D. Meng, *J. Fluorine Chem.*, **2003**, *120*, 21-24.

Diphénylpyrimidine : Le **3,5-pyrimidine** (1 g, $6{,}73.10^{-3}$ mol), le **$Pd(PPh_3)_4$** (290 mg, mol) et l'**acide phénylboronique** (1,87 g, $2{,}51.10^{-4}$ mol) sont solubilisés dans 50 mL de toluène sec puis 20 mL d'une solution aqueuse de **Na_2CO_3** (4,24 g, $1{,}35.10^{-3}$ mol) sont ajoutés. Le mélange est placé à 100 °C, sous argon, pendant 20 heures. Après retour lent à température ambiante, le mélange est extrait avec 3 x 50 mL de CH_2Cl_2 puis la phase organique est lavée à l'eau (150 mL), avec une solution aqueuse de NaCl saturée (150 mL) puis séchée sur $MgSO_4$. Le mélange est purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,71). La **diphénylpyrimidine** (1,30 g, $5{,}59.10^{-3}$ mol) est obtenue sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 83 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 7,52-7,57 (6H ; m) ; 8,08 (1H ; d ; J = 1,3 Hz) ; 8,12-8,16 (4H ; m) ; 9,32 (1H ; d ; J = 1,3 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 112,9 ; 127,2 ; 129,0 ; 131,0 ; 137,0 ; 152,2 ; 164,7 ppm



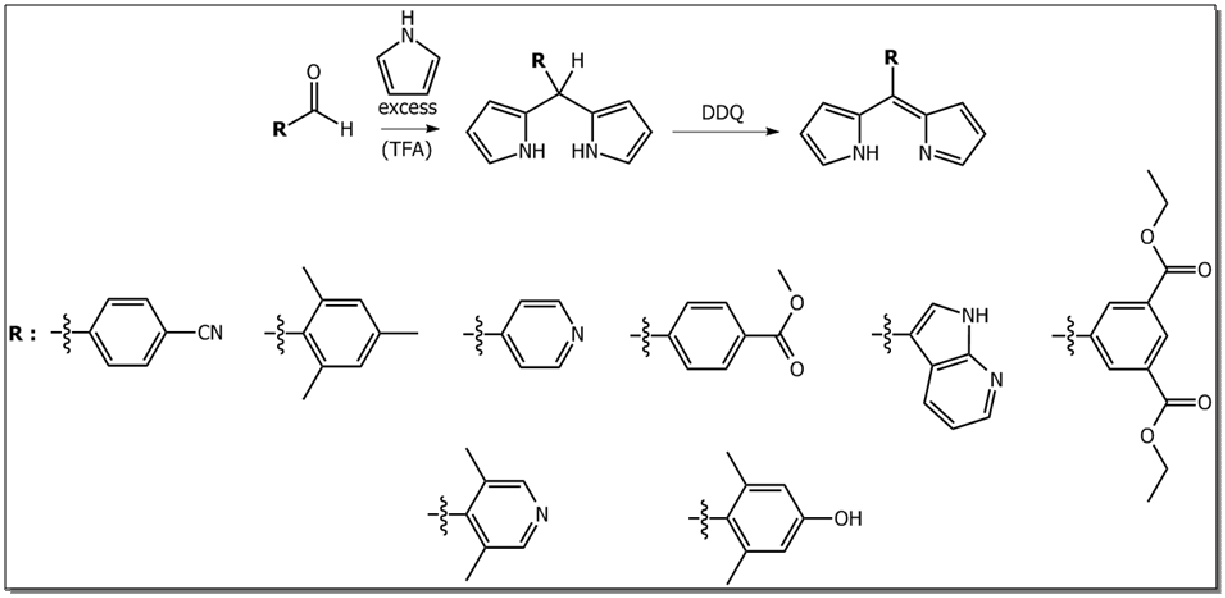
<u>*Référence*</u> *:* G. B. Caygill, R. M. Hartshorn, P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, 455-469.

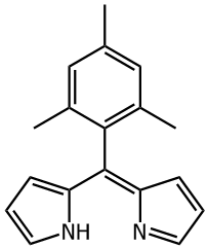
Siamois Pd : Une suspension de **LiCl** (115 mg, $2{,}71.10^{-3}$ mol) et de **$PdCl_2$** (150 mg, $8{,}46.10^{-4}$ mol) dans 20 mL de MeOH est portée à reflux (90 °C) pendant 2 heures. La solution devient progressivement rouge limpide. Une fois le mélange de retour à 30 °C, le solide noir en suspension est filtré et la diphénylpyrimidine (99 mg, $4{,}26.10^{-4}$ mol), en solution dans 20 mL de MeOH, est ajoutée au filtrat. Ce mélange est agité, à température ambiante, pendant 36 heures. Le précipité jaune ainsi formé est filtré et lavé au MeOH (50 mL) pour donner le polymère palladé (187 mg, $3{,}64.10^{-4}$ mol) avec un rendement de 86 %.

Non caractérisé, obtenu de la même manière que décrit dans la littérature.

Chapitre I

I] Les dipyrrines





dpmmesityl :

Référence : K. Muthukumaran, S. H. H. Zaidi, L. Yu, P. Thamyongkit, M. E. Calder, D. S. Sharada, J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2005**, *9*, 745-759.

5-mesityl dipyrrométhane : Le **mésitaldéhyde** (3,45 mL, $23{,}39.10^{-3}$ mol) est solubilisé dans le **pyrrole** (47 mL, $677{,}43.10^{-3}$ mol), préalablement filtré sur Al_2O_3, puis cette solution est dégazée avant l'ajout de CAN (937 mg, $1{,}71.10^{-3}$ mol). Ce mélange est agité, sous flux d'argon, pendant 1h10 puis le pyrrole est évaporé à sec. L'huile obtenue est mise en suspension dans 100 mL d'AcOEt, filtrée sur coton, lavée avec 100 mL d'une solution de NaOH à 0,1 M puis lavée avec 3 x 100 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis chromatographiée sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2/toluène, 1/1). Le mélange obtenu est précipité au cyclohexane puis ce précipité est centrifugé et lavé au pentane (100 mL). Le **5-mésityldipyrrométhane** (1,77 g, $6{,}69.10^{-3}$ mol) est obtenu avec un rendement de 29 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,07 (6H ; s) ; 2,28 (3H ; s) ; 5,93 (1H ; s) ; 6,01 (2H ; m) ; 6,18 (2H ; q ; J = 2,9 Hz) ; 6,66 (2H ; m) ; 6,87 (1H ; s) ; 7,93 (2H ; br) ;

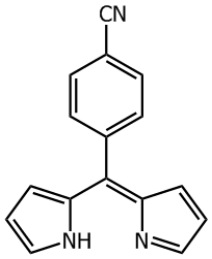
dpmmesityl : A une solution de **5-mésityldipyrrométhane** (1,77 g, $6{,}69.10^{-3}$ mol) dans le THF (30 mL), est ajoutée, lentement, une solution de **DDQ** (1,54 g, $6{,}78.10^{-3}$ mol) dans le THF (20 mL). L'agitation, à température ambiante, est maintenue pendant 4 heures puis le mélange est évaporé à sec. La purification par deux chromatographies sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2 + quelques gouttes NEt_3, puis Al_2O_3, CH_2Cl_2/cyclohexane, 1/3) permet l'obtention de la **dpmmesityl** (920 mg, $3{,}51.10^{-3}$ mol) avec un rendement de 52 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$ + 1 goutte NEt_3) : 2,06 (6H ; s) ; 2,32 (3H ; s) ; 6,31 (2H ; dd ; J = 4,2 ; 1,3 Hz) ; 6,35(2H ; dd ; J = 4,2 ; 1,3 Hz) ; 6,88 (2H ; s) ; 7,57 (2H ; m) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 19,9 ; 21,1 ; 117,6 ; 127,3 ; 127,8 ; 133,4 ; 136,6 ; 137,4 ; 140,7 ; 141,0 ; 143,4 ppm

Analyse élémentaire : $C_{18}H_{18}N_2(CHCl_3)_{1/4}$ (292,19 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 75,02 H 6,30 N 9,59 Trouvée C 74,82 H 6,03 N 9,28



dpmCN :

<u>*Référence*</u> *:* B. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391-1396.

5-benzonitrile dipyrrométhane : Le **pyrrole** (102,2 g, 1,52 mol) est filtré sur Al_2O_3, dégazé sous un flux d'argon puis le **4-cyanobenzaldéhyde** (5g, $38{,}16.10^{-3}$ mol) et quelques gouttes de TFA sont ajoutées. L'agitation est maintenue, à température ambiante, sous flux d'argon, pendant 45 minutes puis le mélange est évaporé à sec. Le solide obtenu est repris dans l'AcOEt (100 mL), neutralisé avec une solution à 0,1 M de NaOH (60 mL) puis lavé à l'eau distillée (3 x 20 mL) et séché sur Na_2SO_4. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2/AcOEt 95/5) le **5-benzonitrile dipyrrométhane** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle (6,8 g, $27{,}50.10^{-3}$ mol) avec 72 % de rendement.

δ_H *en ppm* (300 MHz, acétone-*d6*) : 5.60 (1H, s), 5.75 (2H, m), 6.01 (2H, m), 6.72 (2H, m), 7.41 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.70 (2H, d, J = 8.4 Hz), 9.81 (2H, br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, acétone-*d6*) : 44,0 ; 107,0 ; 107,5 ; 110,0 ; 117,4 ; 118,6 ; 129,4 ; 131,9 ; 131,9 ; 149,3 ppm

Analyse élémentaire : $C_{16}H_{13}N_3$ (247,29 g.mol^{-1})

Calculée C 77,71 H 5,30 N 16,99 Trouvée C 77,41 H 5,53 N 16,46

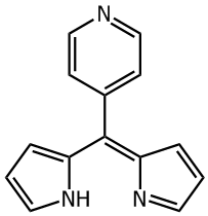
dpmCN : A une solution de **5-benzonitriledipyrrométhane** (2,63 g, 10,63.10^{-3} mol) dans le $CHCl_3$ (700 mL), refroidie dans un bain de glace, une solution de **DDQ** (2,88 g, 12,69.10^{-3} mol) dans le benzène (720 mL) est ajoutée goutte à goutte. Ce mélange est agité pendant 45 minutes puis la solution est évaporée à sec. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$ + quelques gouttes NEt_3, Rf = 0,77 (SiO_2, $CHCl_3$)), le **dpmCN** (1,3 g, 5,30.10^{-3} mol) est récupéré avec un rendement de 48 %.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,40 (2H ; dd ; J = 4,2 ; 1,5 Hz) ; 6,47 (2H ; dd ; J = 4,2 ; 1,1 Hz) ; 7,58 (2H ; dd ; J = 6,6 ; 1,8 Hz) ; 7,65 (2H ; m) ; 7,73 (2H ; dd ; J = 6,6 ; 1,8 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 112,8 ; 118,4 ; 118,5 ; 128,2 ; 131,3 ; 131,5 ; 139,0 ; 140,4 ; 141,9 ; 144,5 ppm

Analyse élémentaire : $C_{16}H_{11}N_3$ (245,28 g.mol^{-1})

Calculée C 78,35 H 4,52 N 17,13 Trouvée C 78,38 H 4,47 N 17,09



dpmpyridine :

<u>*Référence*</u> : D. Gryko, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000,** *65,* 2249-2252 ; J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11213-11223.

5-pyridyl dipyrrométhane : Le **pyrrole** (20 mL, 288,27.10^{-3} mol) est filtré sur Al_2O_3 puis le **4-pyridinecarboxaldéhyde** (1,9 mL, 20,17.10^{-3} mol) est ajouté. Cette solution est dégazée puis est portée à 85°C, sous argon, pendant 17h30. Le mélange est ensuite évaporé à sec puis chromatographié sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2 puis CH_2Cl_2/AcOEt 8/1 puis CH_2Cl_2/AcOEt 4/1). La bande jaune récupérée est lavée au CH_2Cl_2 pour obtenir le **5-pyridyl dipyrrométhane** (1,454 g, 6,51.10^{-3} mol) avec un rendement de 32 %.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 5,38 (1H ; s) ; 5,69 (2H ; s) ; 5,92 (2H ; q ; J = 2,7 Hz) ; 6,64 (2H ; m) ; 7,14 (2H ; dd ; J = 4,6 ; 1,7 Hz) ; 8,46 (2H ; dd ; J = 4,6 ; 1,7 Hz) ; 10,65 (2H ; br) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, DMSO-*d6*) : 43,2 ; 106,8 ; 107,5 ; 117,7 ; 123,8 ; 131,9 ; 149,9 ; 152,8 ppm

Analyse élémentaire : $C_{14}H_{13}N_3$ (223,28 g.mol^{-1})

Calculée C 75,31 H 5,87 N 18,82 Trouvée C 75,07 H 5,51 N 18,99

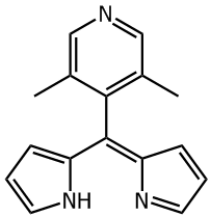
dpmpyridine : A une solution de **5-pyridyl dipyrrométhane** (700 mg, 3,13.10^{-3} mol) dans 250 mL de $CHCl_3$, refroidie dans un bain de glace, est ajoutée, goutte à goutte, une solution de **DDQ** (864 mg, 3,76.10^{-3} mol) dans le benzène (220 mL). Ce mélange est agité 1 heure à température ambiante puis évaporé à sec. La purification par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2 + 4 % MeOH + quelques gouttes NEt_3) permet d'obtenir la **dpmpyridine** (544 mg, 2,46.10^{-3} mol) avec un rendement de 78 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,41 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,5 Hz) ; 6,52 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 0,9 Hz) ; 7,41 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,7 Hz) ; 7,67 (2H ; m) ; 8,72 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,7 Hz) ;

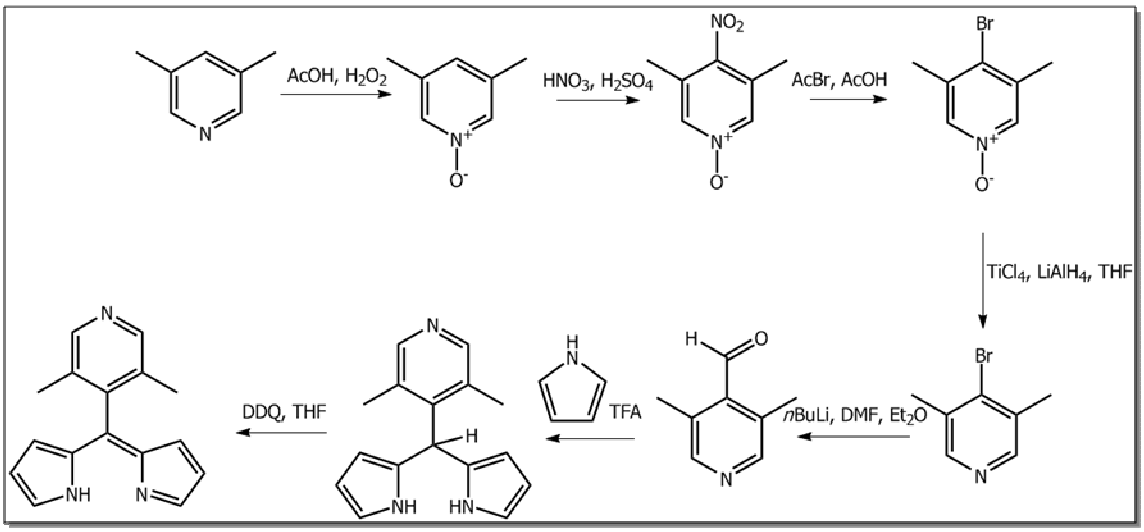
δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 118,3 ; 125,2 ; 128,2 ; 138,2 ; 140,1 ; 144,5 ; 145,2 ; 149,3 ppm

Analyse élémentaire : $C_{14}H_{11}N_3$ (221,26 g.mol^{-1})

Calculée C 76,00 H 5,01 N 18,99 Trouvée C 76,19 H 5,20 N 18,89



dpmpyridineMe$_2$:



Jusqu'à la formation de la **lutidine Br**, *référence* : V. Diemer, H. Chaumeil, A. Defoin, A. Fort, A. Boeglin, C. Carré, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1767–1776.

Formation de la **lutidine aldéhyde**, *référence* : A. G. Arvanitis, J. D. Rodgers, A. P. Combs, R. B. Sparks, D. J. Robinson, J. S. Fridman, K. Vaddi, Tetracyclic Inhibitors of Janus Kinases, Pat. WO 2007/038215 A1 Apr 5, **2007**.

lutidine N-oxyde : La **lutidine** (16,8 g, $147{,}43.10^{-3}$ mol) est solubilisée dans un mélange d'AcOH (95 mL) et d'H_2O_2 (25 mL) puis chauffée à 80°C. Après 3 heures de réaction, 33 mL d'H_2O_2 sont ajoutés puis le chauffage est maintenu pendant 15h30. Le mélange est alors évaporé à sec, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés puis ré-évaporés à sec. Na_2CO_3 est ajouté jusqu'à ce qu'il ne passe plus en solution puis 80 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. Le mélange est agité, à température ambiante, pendant 1h30 puis le solide est filtré et lavé au $CHCl_3$ (50 mL). La phase organique est concentrée puis lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4. La **lutidine N-oxyde** ainsi obtenue est utilisée telle quel pour l'étape suivante.

lutidine NO_2 N-oxyde : A la **lutidine N-oxyde** sont ajoutés lentement de l'H_2SO_4 (54 mL) puis du HNO_3 fumant (29 mL). La température est progressivement portée à 85 °C puis maintenue à cette température pendant 5 heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis versé sur 500 mL de glace. K_2CO_3 est ajouté jusqu'à formation d'un précipité. Ce précipité est alors filtré, lavé à l'eau distillée (500 mL), repris dans le CH_2Cl_2 (500 mL) puis filtré. La phase organique est évaporée à sec. La phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 (4 x 500 mL) puis séchée sur $MgSO_4$. Les deux phases organiques sont alors rassemblées et recristallisées à chaud dans le CH_3CN pour donner la **lutidine NO_2 N-oxyde** (18,58 g, $110{,}50.10^{-3}$ mol) sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 60 % par rapport à la lutidine de départ.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,31 (6H ; s) ; 7,99 (2H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 15,4 ; 129,3 ; 138,7 ; 146,4 ppm

Analyse élémentaire : $C_7H_8N_2O_3$ (168,15 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 50,00 H 4,79 N 16,66 Trouvée C 49,92 H 5,02 N 17,09

lutidine Br N-oxyde : A une solution de **lutidine NO_2 N-oxyde** (18,34 g, $109{,}07.10^{-3}$ mol) dans l'AcOH (200 mL), l'**AcBr** (130 mL, mol) est ajouté goutte à goutte, sous flux d'argon, puis cette solution est chauffée à 80 °C pendant 4h30. Le mélange est ensuite refroidi lentement à température ambiante puis est versé sur de la glace. Une solution à 10 M de NaOH est ajoutée lentement jusqu'à neutralisation. Le produit est ensuite extrait au CH_2Cl_2 (4 x 200 mL), séché sur $MgSO_4$ puis placé à la rampe à vide avant de le reprendre dans l'eau

distillée. Na_2CO_3 est ajouté jusqu'à pH = 7-8 puis le mélange est à nouveau extrait au CH_2Cl_2 et séché sur $MgSO_4$. La **lutidine Br N-oxyde** (16,79 g, $83{,}10.10^{-3}$ mol) est ainsi obtenue sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 76 %.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,33 (6H ; s) ; 7,94 (2H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 20,5 ; 125,3 ; 136,7 ; 137,3 ppm

Analyse élémentaire : C_7H_8NOBr (202,05 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 41,61 H 3,99 N 6,93 Trouvée C 40,46 H 4,04 N 6,62

lutidine Br : Le **$TiCl_4$** (8,6 mL, $78{,}44.10^{-3}$ mol) est canulé lentement dans 100 mL de THF sec puis **$LiAlH_4$** (2,16 g, $56{,}92.10^{-3}$ mol) est ajouté, sous forme solide, à la suspension jaune précédente. Le mélange hétérogène devient progressivement vert puis noir. Après environ 40 minutes d'agitation dans la glace, la **lutidine Br N-oxyde** (16 g, $79{,}19.10^{-3}$ mol) est ajoutée sous forme solide : le mélange devient progressivement marron homogène. Cette solution est alors agitée pendant 1 heure puis 200 mL d'eau distillée sont ajoutés goutte à goutte. 200 mL d'une solution de NH_4OH (35 % dans l'eau) sont ensuite ajoutés, la formation d'un solide bleu-noir est observée, puis le mélange est agité, à l'air, toute la nuit. Lorsque la suspension est devenue blanche, 200 mL d'eau distillée sont ajoutés puis cette suspension est extraite à l'Et_2O (3x600 mL). Le produit est ensuite chromatographié sur colonne (SiO_2, AcOEt/cyclohexane 3/7, Rf = 0,3) pour donner la **lutidine Br** (6 g, $32{,}25.10^{-3}$ mol) sous forme d'une huile incolore avec 41 % de rendement.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,34 (6H ; s) ; 8,19 (2H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 19,9 ; 133,4 ;137,1 ; 148,0 ppm

Analyse élémentaire : C_7H_8NBr (186,05 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 45,19 H 4,33 N 7,53 Trouvée C 45,49 H 4,56 N 7,56

lutidine aldéhyde : A une solution de **lutidine Br** (2,5 g, $13{,}44.10^{-3}$ mol) dans 40 mL d'Et_2O sec, à -78°C, ***n*-BuLi** (5,6 mL à 2,5 M dans hexane, 14.10^{-3} mol) est ajouté goutte à goutte. Lors de l'ajout, la formation d'un précipité jaune pale est observé. L'agitation à -78°C, sous flux d'argon, est maintenue pendant 1 heure puis la **DMF** sèche (7 mL, $90{,}41.10^{-3}$ mol) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange revient doucement à température ambiante puis 40 mL d'une solution aqueuse de NH_4Cl est ajoutée lentement. Ce mélange est alors extrait à l'AcOEt (3x50 mL) puis la phase organique est séchée sur Na_2SO_4. Après purification sur colonne de chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane 2/5) la **lutidine aldéhyde** (423 mg, $3{,}13.10^{-3}$ mol) est obtenue sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 23 %.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,56 (6H ; s) ; 8,44 (2H ; s) ; 10,62 (1H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 16,6 ; 132,7 ; 150,9 ; 193,1 ppm

Analyse élémentaire : C_8H_9NO (135,16 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 71,09 H 6,71 N 10,36 Trouvée C 70,72 H 6,73 N 10,03

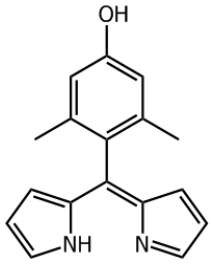
lutidine dipyrrométhane : Le **pyrrole** (4 mL, $57{,}65.10^{-3}$ mol) est filtré sur Al_2O_3 et dégazé sous un flux d'argon puis la **lutidine aldéhyde** (160 mg, $1{,}16.10^{-3}$ mol) est ajoutée ainsi que quelques gouttes de TFA. Le mélange est alors porté à 85 °C pendant 17 heures sous argon. Le pyrrole est ensuite évaporé à sec puis le mélange est repris dans l'acétate d'éthyle (150 mL), filtré, neutralisé avec une solution de NaOH 0,1 M (100 mL) puis lavé à l'eau (3 x 100 mL) et séché sur $MgSO_4$. Après purification par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,14) le **lutidine dipyrrométhane** est obtenu sous forme d'un solide blanc instable (devient violet en solution dans le $CDCl_3$) et sera donc utilisé tel quel à l'étape suivante.

dpmpyridineMe$_2$: Le **lutidine dipyrrométhane** précédent (39 mg, $1{,}55.10^{-4}$ mol) est solubilisé dans 8 mL de THF puis la **DDQ** (35 mg, $1{,}58.10^{-4}$ mol), dans 5 mL de THF est ajoutée doucement. Le mélange est alors agité 3 heures à température ambiante avant d'être évaporé à sec puis purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2 + quelques gouttes NEt_3, Rf = 0,66). La **dpmpyridineMe$_2$** (11 mg, $0{,}04.10^{-3}$ mol) est alors obtenue sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 4 % par rapport à la lutidine aldéhyde.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,12 (6H ; s) ; 6,34 (4H ; m) ; 7,63 (2H ; s) ; 8,38 (2H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 16,6 ; 118,4 ; 126,7 ; 131,6 ; 136,6 ; 139,1 ; 144,3 ; 144,4 ; 148,2 ppm

Masse exacte : $C_{16}H_{15}N_3$ (249,31 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 250,134 ([$M+H^+$], m/z attendu : 250,134)



dpm(OH-Me$_2$) :

4-hydroxy-2,6-diméthylphényl dipyrrométhane : le **4-hydroxy-2,6-diméthylbenzaldéhyde** (301 mg, $2{,}00.10^{-3}$ mol) est mis en suspension dans le pyrrole (7 mL, $100{,}00.10^{-3}$ mol), préalablement filtré et placé sous bullage d'argon) puis quelques gouttes de

TFA sont ajoutées. Immédiatement la suspension initialement jaune devient rouge limpide. L'agitation sous argon, à température ambiante, est maintenue pendant 1h45 puis le pyrrole est évaporé à sec. L'huile rouge ainsi obtenue est alors reprise dans 100 mL d'acétate d'éthyle puis lavée à la soude (100 mL, 0,1 M) et à l'eau (2 portions de 200 mL). La phase organique est ensuite séchée sur $MgSO_4$ puis chromatographiée sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2/AcOEt 90/10, Rf = 0,45). Le **4-hydroxy-2,6-diméthylphényl dipyrrométhane** (149 mg, $5{,}59.10^{-4}$ mol) est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 28 %.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,07 (6H ; s) ; 4,84 (1H ; br) ; 5,90 (1H ; s) ; 6,01-6,03 (2H ; m) ; 6,20 (2H ; q ; J=2,9 Hz) ; 6,55 (2H ; s) ; 6,68-6,70 (2H ; m) ; 7,98 (2H ; br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 20,8 ; 38,0 ; 106,5 ; 108,7 ; 116,1 ; 116,2 ; 130,0 ; 131,3 ; 139,6 ; 154,0 ppm

masse exacte : $C_{17}H_{18}N_2O$ (266,34 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^-) : 265,132 ([M-H^+], m/z attendu : 265,134)

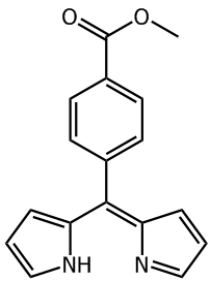
dpm(OH-Me$_2$) : Le **4-hydroxy-2,6-diméthylphényl dipyrrométhane** (100 mg, $3{,}75.10^{-4}$ mol) est solubilisé dans 4 mL THF et placé dans un bain de glace. La **DDQ** (95 mg, $4{,}18.10^{-4}$ mol) est ajoutée et l'agitation est maintenue pendant 3 heures. La solution est alors évaporée à sec puis l'huile verte-noire est chromatographiée sur colonne (SiO_2, AcOEt/Et_3N, 70/2, Rf = 0,35). Le **dpm(OH-Me$_2$)** (97 mg, 98 %) est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre jaune-verte.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,05 (6H ; s) ; 6,34 (2H ; dd ; J = 4,1 ; 1,4 Hz) ; 6,44 (2H ; dd ; J = 4,1 ; 1,4 Hz) ; 6,59 (2H ; s) ; 7,62 (2H ; t ; J=1,4 Hz) ; 9,33 (2H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 20,2 ; 114,0 ; 117,8 ; 127,7 ; 128,7 ; 138,5 ; 140,8 ; 141,2 ; 143,7 ; 155,5 ppm

Analyse élémentaire : $C_{17}H_{16}N_2O.(C_4H_8O_2)_{1/2}$ (308,37 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 74,00 H 6,54 N 9,08 Trouvée C 74,09 H 6,34 N 9,52



dpmCOOMe :

Référence : C. Brückner, Y. Zhang, S. J. Rettig, and D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 279-286 ; S. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2007**, 4881-4883.

5-methylbenzoate dipyrrométhane : Le **pyrrole** (48 mL, 691,85.10^{-3} mol) est filtré sur Al_2O_3 et dégazé puis le **méthyl-4-formylbenzoate** (3g, 18,29.10^{-3} mol) est ajouté. Quelques gouttes de TFA sont ajoutées puis la solution est agitée à température ambiante, sous argon, pendant 2h30. Le mélange est ensuite évaporé à sec, repris dans l'AcOEt (200 mL), neutralisé avec 200 mL d'une solution à 0,1 M de NaOH puis lavé avec 3 portions de 200 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis chromatographiée sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$ + 1 % MeOH). Le solide obtenu est recristallisé à chaud dans un mélange MeOH/H_2O 10/1 puis la solution est placée au réfrigérateur. Le **5-méthylbenzoate dipyrrométhane** (2,26 g, 8,06.10^{-3} mol) est ainsi obtenu sous la forme d'un solide blanc avec 44 % de rendement.

δ_H *en ppm* (300 MHz, acétone-*d6*) : 3,87 (3H ; s) ; 5,57 (1H ; s) ; 5,76 (2H ; m) ; 6,01 (2H ; q ; J = 2,9 Hz) ; 6,72 (2H ; m) ; 7,35 (2H ; dd ; J = 6,5 ; 1,9 Hz) ; 7,94 (2H ; dd ; J = 6,5 ; 1,9 Hz) ; 9,77 (2H ; br) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, acétone-*d6*) : 44,0 ; 45,4 ; 59,6 ; 106,5 ; 107,5 ; 117,3 ; 128,6 ; 129,5 ; 132,4 ; 149,0 ; 166,8,

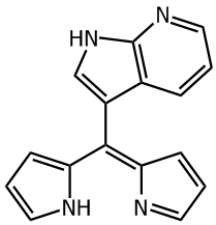
Analyse élémentaire : $C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280,32 g.mol^{-1})

Calculée C 72,84 H 5,75 N 9,99 Trouvée C 72,55 H 5,98 N 9,50

dpmCOOMe : A une solution de **5-méthylbenzoate dipyrrométhane** (1,00 g, 3,58.10^{-3} mol) dans le $CHCl_3$ (200 mL) refroidie dans un bain de glace, une solution de **DDQ** (976 mg, 4,30.10^{-3} mol) dans le benzène (100 mL) est ajoutée goutte à goutte. L'agitation, à température ambiante, est maintenue 30 minutes puis le mélange est évaporé à sec. La purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$ + quelques gouttes NEt_3) permet d'obtenir le **dpmCOOMe** (655 mg, 2,34.10^{-3} mol) sous forme d'un solide vert avec un rendement de 65 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 3,96 (3H ; s) ; 6,38 (2H ; dd ; J=4,2 ; 1,3 Hz) ; 6,52 (2H ; m) ; 7,56 (2H ; d ; J=8,0 Hz) ; 6,64 (2H ; s) ; 8,12 (2H ; d ; J=8,0 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 52,3 ; 118,0 ; 128,5 ; 128,9 ; 130,5 ; 130,8 ; 140,4 ; 140,6 ; 141,9 ; 144,1 ; 166,7 ppm



dpmaza : *synthèse de l'aldéhyde v. partie « dimères »*

7-azaindole-3-dipyrrométhane : Le **pyrrole** (20 mL, $288{,}27.10^{-3}$ mol) est filtré sur Al_2O_3 et dégazé avant d'être ajouté au **7-azaindole-3-carboxaldéhyde** (2 g, $13{,}68.10^{-3}$ mol). En présence de TFA (0,5 mL) le mélange est porté à 85°C, sous argon, pendant 4 heures. L'excès de pyrrole est ensuite évaporé à sec puis l'huile verte obtenue est lavée à l'acétate d'éthyle (3 x 40 mL) pour donner le **7-azaindole-3-dipyrrométhane** (1,2 g, $4{,}57.10^{-3}$ mol), sous la forme d'une poudre blanche, avec 33 % de rendement.

δ_H en ppm (300 MHz, acétone-*d6*) : 5,69 (1H ; s) ; 5,87 (1H ; m) ; 5,98 (2H ; q ; J = 2,8 Hz) ; 6,66 (2H ; m) ; 6,91 (1H ; dd ; J = 7,8 ; 4,6 Hz) ; 7,06 (1H ; m) ; 7,54 (1H ; dd ; J = 8,0 ; 1,5 Hz) ; 8,17 (1H ; dd ; J = 4,8 ; 1,5 Hz) ; 9,69 (2H ; br) ; 10,51 (1H ; br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, acétone-*d6*) : 35,6 ; 105,8 ; 107,2 ; 115,0 ; 116,5 ; 119,2 ; 123,4 ; 127,3 ; 133,1 ; 142,6 ; 149,2 ppm

Analyse élémentaire : $C_{16}H_{14}N_4$ (262,31 $g.mol^{-1}$)

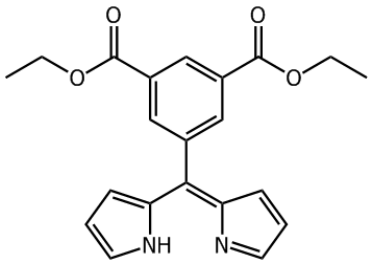
Calculée C 73,26 H 5,38 N 21,36 Trouvée C 72,78 H 5,32 N 21,29

dpmaza : Le **7-azaindole-3-dipyrrométhane** (51 mg, $0{,}19.10^{-3}$ mol) est solubilisé dans 30 mL de $CHCl_3$. Une solution de **DDQ** (56 mg, $0{,}25.10^{-3}$ mol) dans 10 mL de benzène est ajoutée goutte à goutte à la solution précédente puis l'agitation est maintenue pendant 4 heures. Le mélange est ensuite évaporé à sec puis purifié par deux chromatographies sur colonne successives : SiO_2, $CHCl_3$ + 5 % MeOH + 3 gouttes NEt_3 (Rf = 0.075) puis Al_2O_3, $CHCl_3$ + 10 % MeOH (Rf = 0,55). Le **dpmaza** (51 mg, $0{,}19.10^{-3}$ mol) est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 100 %.

δ_H en ppm (300 MHz, MeOD) : 6,57 (2H ; dd ; J = 3,9 ; 2,4 Hz) ; 6,90 (2H ; m) ; 7,11 (1H ; dd ; J = 7,8 ; 4,9 Hz) ; 7,48 (3H ; m) ; 8,27 (2H ; m) ;

δ_C en ppm pas mesurée car pas assez soluble

Masse exacte : $C_{16}H_{12}N_4$ (260,30 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 261,114 ([M-H^+], m/z attendu : 261,113)



dpm(COOEt)$_2$:

5-diéthylbenzoate dipyrrométhane : Le **diéthyl-3,5-formylbenzoate** est ajouté sous argon sous forme solide (1g, 4,00.10^{-3} mol) au **pyrrole** (10 mL) préalablement dégazé. Après ajout de quelques gouttes d'acide trifluoroacétique, le mélange est agité à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière, pendant 3 heures. Le pyrrole est ensuite évaporé sous vide. Le résidu huileux ainsi obtenu est dissous dans l'acétate d'éthyle (100 mL). Cette solution est lavée par une solution aqueuse 0,1 M de NaOH (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation sous vide, le résidu huileux brun est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH 1/1). Le **5-diéthylbenzoate dipyrrométhane** est ainsi obtenu sous la forme d'un solide beige (440 mg, 30 %).

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 1,38 (6H ; t ; J=7,2 Hz) ; 4,36 (4H ; q ; J=7,2 Hz) ; 5,53 (1H ; s) ; 5,86 (2H ; m) ; 6,15 (2H ; m) ; 6,68 (2H ; m) ; 8,08 (2H ; s) ; 8,12 (2H ; br, s) ; 8,54 (2H ; s) ;

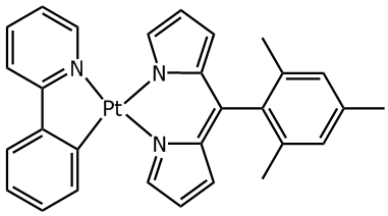
δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 14,3 ; 43,8 ; 61,5 ; 107,7 ; 108,6 ; 117,9 ; 129,2 ; 131,2 ; 131,5 ; 135,6 ; 143,4 ; 165,8 ppm

dpm(COOEt)$_2$: A une solution de **5-diéthylbenzoate dipyrrométhane** (400 mg, 1,10.10^{-3} mol) dans le THF (75 mL) maintenue dans un bain de glace, une solution de **DDQ** (258 mg, 1.10 mmol) dans le THF (75 mL) est ajoutée goutte à goutte. Après addition, le mélange est agité pendant 2 heures. Le solide brun obtenu par évaporation sous vide est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$/NEt_3 99/1). La bande migrant en front est récupérée puis purifiée à nouveau par chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$). La dipyrrine **dpm(COOEt)$_2$** est obtenue sous la forme d'un solide vert (270 mg, 68 %).

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 1,41 (6H ; t ; J = 7,2 Hz) ; 4,42 (4H ; q ; J = 7,2 Hz) ; 6,43 (4H ; m) ; 7,69 (2H ; t ; J = 1,2 Hz) ; 8,32 (2H ; d ; J = 1,7 Hz) ; 8,80 (1H ; t ; J = 1,7 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 14,3 ; 61,6 ; 118,2 ; 128,5 ; 130,7 ; 130,9 ; 135,2 ; 138,0 ; 139,3 ; 140,6 ; 144,4 ; 165,4 ppm

II] Les complexes mononucléaires



Pt(ppy)(dpmmesityl) : **1**

A une solution de [**Pt(ppy)Cl_2]TBA** (51 mg, $7{,}70.10^{-5}$ mol) dans MeCN (4 mL), $AgSbF_6$ (54 mg, $1{,}57.10^{-4}$ mol) dans MeCN (1 mL) est ajouté. Cette solution est agitée toute la nuit à température ambiante. Le AgCl formé est filtré. Le filtrat est alors ajouté à une solution de **dpmmesityl** (22 mg, $8{,}38.10^{-5}$ mol) dans $CHCl_3$ (3 mL). Après addition d'un excès de NEt_3, la solution est agitée à température ambiante pendant 5 heures. La purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2, Rf = 0.94) permet d'obtenir le **Pt(ppy)(dpmmesityl)** (36 mg, 77 %) sous forme d'une poudre rouge. Des barreaux cristallins rouges de **Pt(ppy)(dpmmesityl)** sont obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans l'acétone.

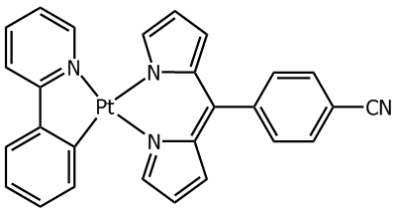
δ_H *en ppm* (300 MHz, CD_2Cl_2) : 2,11 (6H ; s) ; 2,37 (3H ; s) ; 6,44 (1H ; dd ; J = 4,3 ; 1,6 Hz) ; 6,54 (1H ; dd ; J = 4,0 ; 1,6 Hz) ; 6,58 (1H ; dd ; J= 4,3 ; 1,3 Hz) ; 6,66 (1H ; dd ; J = 4,3 ; 1,1 Hz) ; 6,96 (2H ; s) ; 7,14-7,24 (3H ; m) ; 7,33 (1H ; m) ; 7,62 (1H ; m) ; 7,79-8,03 (4H ; m) ; 8,61-8,64 (1H ; m) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, CD_2Cl_2) : 19,5 ; 20,8 ; 116,3 ; 116,9 ; 118,9 ; 121,2 ; 123,3 ; 123,4 ; 127,6 ; 128,5 ; 130,0 ; 130,3 ; 134,1 ; 134,7 ; 136,5 ; 137,1 ; 137,5 ; 138,1 ; 146,7 ; 147,0 ; 149,5 ; 149,9 ; 152,5 ; 168,2 ppm

Analyse élémentaire : $C_{29}H_{25}N_3Pt$ (610,62 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 57,04 H 4,13 N 6,88 Trouvée C 56,87 H 4,44 N 6,58

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 273 (log ε 4,21) ; 284 (4,22) ; 334 (3,94) ; 434 (4,02) ; 508 (4,27)



Pt(ppy)(dpmCN) : **2**

A une solution de [**Pt(ppy)Cl$_2$]TBA** (54 mg, 8,15.10^{-5} mol) dans le minimum de MeCN (4 mL), $AgSbF_6$ (56 mg, 1,63.10^{-4} mol) dans le minimum de MeCN (1 mL) est ajouté. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, AgCl est filtré et le filtrat est ajouté à une solution de **dpmCN** (20 mg, 8,15.10^{-5} mol) dans $CHCl_3$ (4 mL). Un excès de NEt_3 est ajouté et la solution passe immédiatement du jaune au rouge. La solution est agitée à température ambiante pendant 4 heures. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. La purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2, Rf = 0.71) permet d'obtenir **Pt(ppy)(dpmCN)** (44 mg, 91 %) sous forme d'un solide rouge. Des plaquettes rouges monocristallines de **Pt(ppy)(dpmCN)** sont obtenues par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans $CHCl_3$.

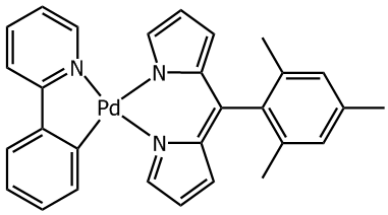
δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,51 (1H ; m) ; 6,59 (2H ; m) ; 6,72 (1H ; m) ; 7,13-7,35 (4H ; m) ; 7,58-7,67 (3H ; m) ; 7,77 (3H ; m) ; 7,89 (2H ; m) ; 8,13 (1H ; s) ; 8,58 (1H ; d ; J = 5,8 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 112,5 ; 117,4 ; 117,6 ; 118,5 ; 119,0 ; 121,2 ; 123,6 ; 123,7 ; 129,0 ; 131,0 ; 131,1 ; 131,2 ; 134,7 ; 135,9 ; 137,0 ; 138,1 ; 142,7 ; 144,7 ; 146,2 ; 148,2 ; 149,4 ; 150,8 ; 154,0 ; 168,5 ppm

Analyse élémentaire : $C_{27}H_{18}N_4Pt$ (593,55 g.mol^{-1})

Calculée C 54,63 H 3,05 N 9,44 Trouvée C 54,44 H 3,19 N 9,11

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 270 (log ε 4,48) ; 306 (4,24) ; 449 (4,19) ; 503 (4,32)



Pd(ppy)(dpmmesityl) : **3**

A une solution de **dpmmesityl** (40 mg, 1,52.10^{-4} mol) dans 3 mL de CH_2Cl_2, **[Pd(ppy)(OAc)]$_2$** (49 mg, 7,66.10^{-5} mol) dans 4 mL de CH_2Cl_2 est ajouté. Après addition de NEt_3 en excès, la solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. La purification par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2) permet d'obtenir le **Pd(ppy)(dpmmesityl)** (78 mg, 98 %) sous forme d'une poudre orange.

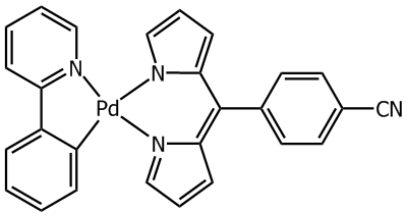
δ_H en ppm (300 MHz, CD_2Cl_2) : 2,09 (6H ; s) ; 2,35 (3H ; s) ; 6,41-6,56 (4H ; m) ; 6,94 (2H ; s) ; 7,13-7,23 (3H ; m) ; 7,33-7,36 (1H ; m) ; 7,54-7,57 (1H ; m) ; 7,75-7,91 (4H ; m) ; 8,63-8,65 (1H ; m) ;

δ_C *en ppm* (100 MHz, C_6D_6) : 20,2 ; 21,2 ; 117,9 ; 118,0 ; 118,7 ; 121,1 ; 123,4 ; 124,3 ; 128,1 ; 129,5 ; 130,3 ; 130,3 ; 136,2 ; 137,1 ; 137,2 ; 137,4 ; 137,5 ; 137,9 ; 138,8 ; 146,7 ; 147,6 ; 149,3 ; 150,6 ; 154,0 ; 160,9 ; 167,1 ppm

Analyse élémentaire : $C_{29}H_{25}N_3Pd$ (521,96 g.mol^{-1})

Calculée C 66,73 H 4,83 N 8,05 Trouvée C 66,59 H 4,91 N 8,25

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 263 (log ε 4,27) ; 314 (3,93) ; 400 (3,78) ; 496 (4,63)



Pd(ppy)(dpmCN) : **4**

Le précurseur **[Pd(ppy)(OAc)]$_2$** (39 mg, 6,10.10^{-5} mol) et la **dpmCN** (30 mg, 1,22.10^{-4} mol) sont solubilisés dans CH_2Cl_2 (3 mL). Après addition de quelques gouttes de NEt_3, la solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le complexe est lavé à l'acétone (15 mL) pour donner le **Pd(ppy)(dpmCN)** (44 mg, 73 %) sous forme d'une poudre rouge. Des aiguilles cristallines oranges de **Pd(ppy)(dpmCN)** sont obtenues par diffusion lente de pentane à une solution du composé dans le $CHCl_3$.

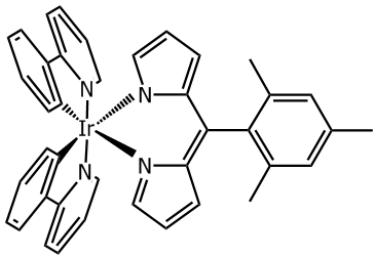
δ_H *en ppm* (300 MHz, CD_2Cl_2) : 6,53-6,67 (4H ; m) ; 7,19-7,37 (4H ; m) ; 7,61-7,71 (3H ; m) ; 7,78-7,82 (2H ; m) ; 7,87-7,89 (2H ; m) ; 7,74-8,01 (2H ; m) ; 8,67 (1H ; d ; J = 5,7 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, CD_2Cl_2) : 112,4 ; 117,5 ; 118,3 ; 118,6 ; 119,2 ; 122,0 ; 123,3 ; 124,4 ; 129,1 ; 130,9 ; 131,1 ; 131,3 ; 131,5 ; 136,2 ; 137,1 ; 138,1 ; 138,7 ; 143,7 ; 144,8 ; 146,4 ; 150,5 ; 150,8 ; 154,0 ; 159,1 ; 166,6 ppm

Analyse élémentaire : $C_{27}H_{18}N_4Pd$ (504,89 g.mol^{-1})

Calculée C 64,23 H 3,59 N 11,09 Trouvée C 63,39 H 3,59 N 11,23

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 263 (log ε 4,40) ; 304 (4,20) ; 404 (3,78) ; 497 (4,58)



$Ir(ppy)_2$(dpmmesityl) : **5**

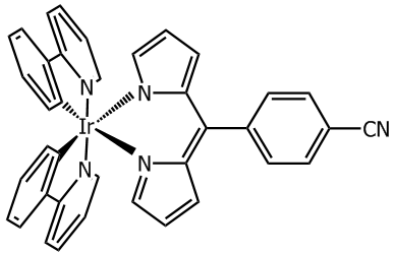
L'**$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (64 mg, $5{,}97.10^{-5}$ mol) et le **dpmmesityl** (41 mg, $1{,}56.10^{-4}$ mol) sont solubilisés dans le 2-éthoxyéthanol sec (12 mL), sous argon. Un excès de NEt_3 est ajouté et cette solution est agitée à reflux (150 °C), sous argon, pendant 15 heures. La solution est ensuite refroidie dans un bain de glace, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés puis le précipité rouge est filtré, repris dans le CH_2Cl_2 (50 mL) et séché sur $MgSO_4$. La purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2, Rf = 0,92) permet d'obtenir le **$Ir(ppy)_2$(dpmmesityl)** (82 mg, $1{,}1.10^{-4}$ mol, 90 %) sous forme d'un solide rouge. Des barreaux cristallins rouges sont obtenus par évaporation lente de dioxane.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,06 (6H ; s) ; 2,37 (3H ; s) ; 6,18 (2H ; dd ; J=4,2 ; 1,3 Hz) ; 6,41 (2H ; dd ; J=4,2 ; 1,3 Hz) ; 6,45 (2H ; dd ; J=7,6 ; 1,3 Hz) ; 6,75-6,96 (10H ; m) ; 7,58 (4H ; m) ; 7,81 (2H ; d ; J=8,0 Hz) ; 7,93 (2H ; dd ; J = 5,9 ; 1,2 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 19,8 ; 21,2 ; 117,1 ; 118,6 ; 120,7 ; 121,6 ; 123,9 ; 127,5 ; 129,6 ; 132,3 ; 133,6 ; 136,0 ; 136,2 ; 136,8 ; 144,6 ; 147,4 ; 149,6 ; 151,8 ; 156,8 ; 168,8 ppm

masse exacte : $C_{40}H_{33}N_4Ir$ (761,94 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 762,231 ($[M+H^+]$, m/z attendu : 762,233)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 279 (log ε 4,49) ; 484 (4,60)



$Ir(ppy)_2$(dpmCN) : **6**

A une solution de **dpmCN** (54 mg, $2{,}20.10^{-4}$ mol) dans 12 mL de 2-éthoxyéthanol sous argon, **$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (84 mg, $7{,}83.10^{-5}$ mol) et un excès de NEt_3 sont ajoutés. La solution est agitée à 150°C sous argon, pendant 17 heures puis refroidie à température ambiante. De l'eau distillée (20 mL) est ajoutée. Le précipité rouge ainsi formé est filtré, lavé à l'eau et purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2, Rf = 0.86). Le complexe **$Ir(ppy)_2$(dpmCN)** (115 mg, $1{,}54.10^{-4}$ mol, 99%) est obtenu sous forme d'une poudre rouge. Des aiguilles rouges cristallines sont obtenues par évaporation lente d'une solution du complexe dans l'acétone.

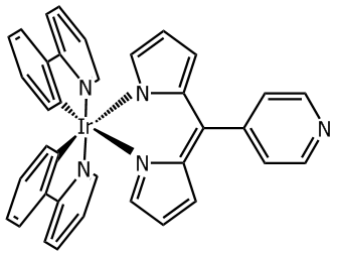
δ_H *en ppm* (300 MHz, acetone-*d*6) : 6,25 (dd ; 2H ; J = 4,3 ; 1,4 Hz) ; 6,37 (m ; 4H) ; 6,79 (4H ; m) ; 6,9 (td ; 2H ; J = 7,4 ; 1,3 Hz) ; 7,14 (ddd ; 2H ; J = 7,3 ; 5,9 ; 1,4 Hz) ; 7,64 (m ; 2H) ; 7,74-7,95 (m ; 8H) ; 8,10 (d ; 2H ; J = 8,1 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 111,9 ; 117,7 ; 118,7 ; 120,9 ; 121,9 ; 123,9 ; 129,6 ; 130,7 ; 130,9 ; 131,1 ; 132,2 ; 133,4 ; 136,1 ; 144,4 ; 144,5 ; 145,5 ; 149,4 ; 153,1 ; 156,0 ; 168,8 ppm

Analyse élémentaire : $C_{38}H_{26}N_5Ir$ (744,87 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 61,27 H 3,52 N 9,40 Trouvée C 60,82 H 3,92 N 8,90

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 279 (log ε 4,57) ; 484 (4,51)



$Ir(ppy)_2$(dpmpyridine) : **7**

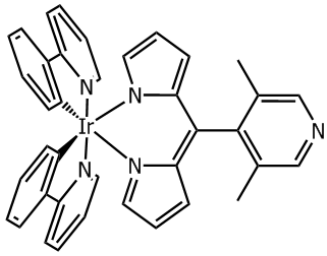
L'**$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (20 mg, $1,86.10^{-5}$ mol) et la **dpmpyridine** (11 mg, $4,85.10^{-5}$ mol) sont solubilisés dans le 2-éthoxyéthanol sec (6 mL), sous argon. Un excès de NEt_3 est ajouté et cette solution est agitée à reflux (150 °C), sous argon, pendant 17 heures. La solution est alors refroidie dans un bain de glace et 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le précipité rouge est centrifugé, repris dans le CH_2Cl_2 (40 mL) puis séché sur $MgSO_4$. La purification par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2) permet d'obtenir le **$Ir(ppy)_2$(dpmpyridine)** (19 mg, $2,63.10^{-5}$ mol, 71 %) sous forme d'une poudre rouge. Des barreaux cristallins rouges sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le $CHCl_3$.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,24 (2H ; dd ; J=4,2 ; 1,4 Hz) ; 6,40 (4H ; m) ; 6,83 (4H ; m) ; 6,92 (4H ; m) ; 7,39 (2H ; dd ; J=4,4 ; 1,6 Hz) ; 7,61 (4H ; m) ; 7,83 (4H ; m) ; 8,68 (2H ; ; dd ; J=4,4 ; 1,6 Hz)

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 117,7 ; 118,7 ; 120,9 ; 121,9 ; 123,9 ; 125,2 ; 129,6 ; 130,7 ; 132,2 ; 133,0 ; 136,1 ; 144,5 ; 144,7 ; 147,6 ; 148,7 ; 149,4 ; 153,1 ; 156,0 ; 168,8 ppm

masse exacte : $C_{36}H_{26}N_5Ir$ (720,85 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 722,189 ($[M+H^+]$, m/z attendu : 722,158)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 279 (log ε 4,50) ; 484 (4,51)



$Ir(ppy)_2(dpmpyMe_2)$: **8**

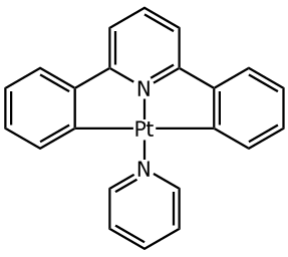
A 4 mL de 2-éthoxyéthanol sec sont ajoutés la **$dpmpyridineMe_2$** (11 mg, $4{,}41.10^{-5}$ mol), le **$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (18 mg, $1{,}38.10^{-5}$ mol) et 1 mL de NEt_3 puis cette suspension est portée à 150 °C pendant 16 heures, sous argon. Une fois à 150 °C, le mélange jaune hétérogène devient rouge limpide. Le 2-éthoxyéthanol est alors évaporé à sec puis le produit rouge obtenu est repris dans le CH_2Cl_2 (40 mL) et lavé à l'H_2O distillée (3 x 40 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis purifiée par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,45). Le complexe **$Ir(ppy)_2(dpmpyMe_2)$** (21 mg, $2{,}80.10^{-5}$ mol) est ainsi obtenu avec un rendement de 83 % sous forme d'une poudre rouge. Des aiguilles rouges monocristallines sont obtenues par diffusion d'Et_2O dans une solution du complexe dans le THF.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,08 (6H ; s) ; 6,20 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,0 Hz) ; 6,29 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,0 Hz) ; 6,42 (2H ; dd ; J = 7,5 ; 1,0 Hz) ; 6,75-7,96 (8H ; m) ; 7,59-7,65 (4H ; m) ; 7,82-7,90 (4H ; m) ; 8,34 (2H ; s) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 26,9 ; 117,8 ; 118,7 ; 120,9 ; 121,6 ; 123,9 ; 129,0 ; 129,6 ; 131,4 ; 131,7 ; 132,3 ; 136,1 ; 142,9 ; 144,5 ; 147,0 ; 147,9 ; 149,4 ; 152,7 ; 156,2 ; 168,9 ppm

masse exacte : $C_{38}H_{30}N_5Ir$ (748,96 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 750,218 ($[M+H^+]$, m/z attendu : 750,220)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 266 (log ε 4,58) ; 485 (4,57)



Pt(dppy)py : **11**

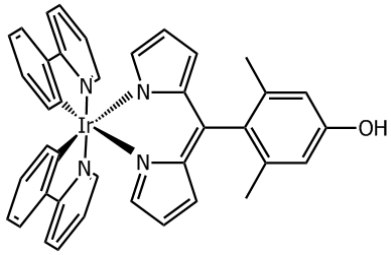
A une solution de **Pt(dppy)(dmso)** (30 mg, $5{,}97.10^{-5}$ mol) dans le $CHCl_3$ (6 mL) est ajoutée de la **pyridine** (8 µL, $9{,}89.10^{-5}$ mol). L'agitation, sous argon, à température ambiante, est maintenue pendant 14 heures. Le mélange réactionnel est évaporé à sec puis purifié par

chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,91). Le complexe **Pt(dppy)py** (22 mg, 73 %) est isolé sous la forme d'une poudre orange. Des aiguilles monocristallines oranges sont obtenues par diffusion de vapeurs de *n*-pentane dans une solution du complexe dans le $CHCl_3$.

δ_H *en ppm* (300 MHz, CD_2Cl_2) : 6,90-7,01 (2H ; m) ; 7,08 (2H ; td ; J = 1,4 ; 7,5 Hz) ; 7,18-7,33 (4H ; m) ; 7,47-7,52 (4H ; m) ; 7,58 (1H ; t ; J = 7,9 Hz) ; 7,93 (1H ; tt ; J = 1,5 ; 7,7 Hz) ; 9,07 (2H ; dt ; J = 1,5 ; 5,0 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, $CDCl_3$) : 114,3 ; 123,7 ; 123,9 ; 126,2 ; 130,4 ; 133,0 ; 136,0 ; 139,4 ; 149,4 ; 153,7 ; 168,1 ; 171,9 ppm

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 280 (log ε 4,62) ; 349 (4,09)



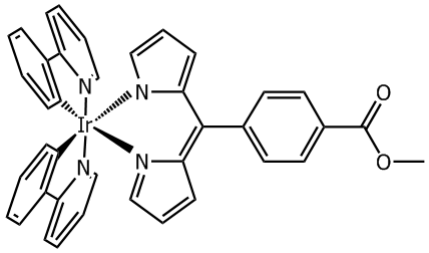
Ir(ppy)$_2$(dpmOH-Me$_2$) : 12

Le **dpmMe$_2$OH** (57 mg, 2,16.10^{-4} mol) ainsi que l'**[Ir(ppy)$_2$Cl]$_2$** (89 mg, 8,30.10^{-5} mol) sont mis en suspension dans le 2-éthoxyéthanol sec (10 mL) puis environ 2 mL d'Et_3N sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux, 150°C, sous argon, pendant 18h. Après évaporation à sec, la poudre rouge est purifiée par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2, Rf = 0,3). Le **Ir(ppy)$_2$(dpmOH-Me$_2$)** (105 mg, 1,37.10^{-4} mol) est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 83 %.

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,02 (6H ; s) ; 6,16 (2H ; dd ; J = 1,2 ; 4,2 Hz) ; 6,39-6,44 (4H ; m) ; 6,57 (2H ; s) ; 6,72 (2H ; t ; J = 1,2 Hz) ; 6,79-6,94 (6H ; m) ; 7,57-7,63 (4H ; m) ; 7,82 (2H ; d ; J = 7,8 Hz) ; 7,89 (2H ; dd ; J = 1,1 ; 5,7 Hz) ;

δ_C *en ppm* (75 MHz, DMSO-*d*6) : 20,0 ; 114,0 ; 117,9 ; 119,8 ; 121,2 ; 123,0 ; 124,7 ; 129,6 ; 129,7 ; 129,8 ; 132,1 ; 134,2 ; 137,2 ; 137,7 ; 145,1 ; 147,8 ; 149,3 ; 151,2 ; 156,7 ; 156,8 ; 168,4 ppm

masse exacte : $C_{39}H_{31}N_4OIr$ (763,92 g.mol^{-1}) m/z (ES$^+$) : 787,199 ([M+Na$^+$], m/z attendu : 787,202)



$Ir(ppy)_2(dpmCOOMe)$: **13a**

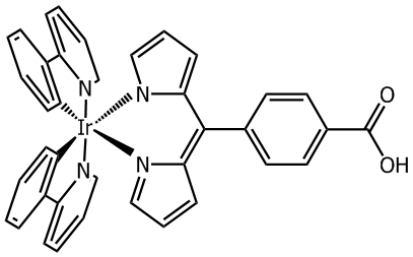
L'**$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (149 mg, $1{,}39.10^{-4}$ mol) et la **dpmCOOMe** (101 mg, $3{,}62.10^{-4}$ mol) sont solubilisés dans le 2-éthoxyéthanol sec (15 mL), sous argon. Un excès de NEt_3 est ajouté puis cette solution est agitée à reflux (150 °C), sous argon, pendant 15 heures. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. La purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2) permet d'obtenir le **$Ir(ppy)_2(dpmCOOMe)$** (202 mg, $2{,}59.10^{-4}$ mol, 93 %) sous forme d'un solide rouge. Des barreaux rouges cristallins sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le $CHCl_3$.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 3,97 (3H ; s) ; 6,25 (2H ; d ; J = 4,3 Hz) ; 6,43 (4H ; m) ; 6,82-6,96 (8H ; m) ; 7,58 (6H ; m) ; 7,81 (2H ; d ; J = 8,4 Hz) ; 7,88 (2H ; d ; J = 5,9 Hz) ; 8,11 (2H ; d ; J = 8,1 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 52,3 ; 117,4 ; 118,7 ; 120,9 ; 121,9 ; 123,9 ; 128,4 ; 129,6 ; 129,7 ; 130,5 ; 130,9 ; 132,2 ; 133,7 ; 136,1 ; 144,4 ; 144,6 ; 146,9 ; 149,5 ; 152,8 ; 156,3 ; 166,9 ; 168,7 ppm

masse exacte : $C_{39}H_{29}N_4O_2Ir$ (777,9 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 778,187 ($[M+H^+]$, m/z attendu : 778,192)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 279 (log ε 4,36) ; 484 (4,36)



$Ir(ppy)_2(dpmCOOH)$: **13**

$Ir(ppy)_2(dpmCOOMe)$ (400 mg, $5{,}14.10^{-4}$ mol) est mis en suspension dans un mélange 1/1 THF/H_2O, 4% KOH (2 mL) et agité à reflux pendant 4 heures. La solution est alors refroidie dans un bain de glace, 1 mL d'une solution de HCl (6 N) est ajouté lentement jusqu'à la formation d'un précipité rouge. Le précipité est filtré puis séché sous vide. Le

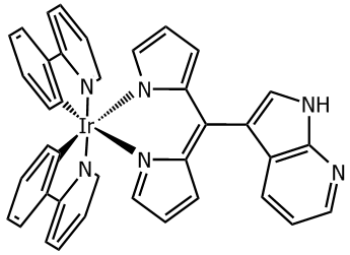
complexe est alors recristallisé en barreaux rouges-noirs par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le THF (400 mg, $4{,}78.10^{-4}$ mol, 93 %).

δ_H *en ppm* (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,23 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,3 Hz) ; 6,40 (4H ; m) ; 6,82 (4H ; m) ; 6,93 (4H ; m) ; 7,54-7,66 (6H ; m) ; 7,84 (4H ; m) ; 8,14 (2H ; d ; J = 8,3 Hz) ;

δ_C *en ppm* (100 MHz, DMSO-*d*6) : 117,4 ; 119,0 ; 120,6 ; 122,5 ; 124,0 ; 128,1 ; 129,0 ; 129,9 ; 130,5 ; 131,2 ; 131,8 ; 132,9 ; 137,0 ; 142,7 ; 144,4 ; 146,9 ; 148,5 ; 151,5 ; 155,6 ; 166,8 ; 167,7 ppm

masse exacte : $C_{38}H_{27}N_4O_2Ir,C_4H_8O$ (835,98 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 764,176 ([$M+H^+$], m/z attendu : 764,124)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 279 (log ε 4,45) ; 484 (4,47)



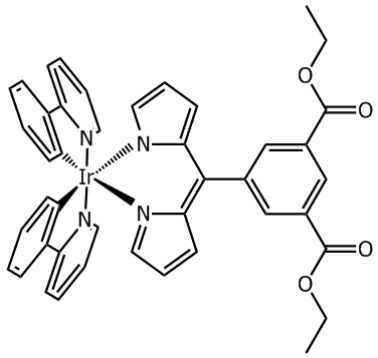
$Ir(ppy)_2$(dpmaza) : **16**

La **dpmaza** (30 mg, $1{,}15.10^{-4}$ mol) et l'**$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (47 mg, $4{,}38.10^{-5}$ mol) sont solubilisés dans 12 mL de 2-éthoxyéthanol sec, sous argon, quelques gouttes de NEt_3 sont ajoutées puis ce mélange est placé au reflux du 2-éthoxyéthanol pendant 22 heures. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite puis 25 mL d'eau sont ajoutés. Le précipité rouge est alors centrifugé, extrait au CH_2Cl_2 (30 mL) puis cette phase organique est chromatographiée sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2 + 2 % MeOH, Rf = 0,8). Le **$Ir(ppy)_2$(dpmaza)** (49 mg, $6{,}45.10^{-5}$ mol) est ainsi obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 73 %. Des plaquettes rouges monocristallines ont été obtenues par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le $CHCl_3$.

δ_H *en ppm* (300 MHz, *$CDCl_3$*) 6,20-6,24 (2H ; m) ; 6,41 (2H ; d ; J = 7,4 Hz) ; 6,72-6,95 (10H ; m) ; 7,08 (1H ; dd ; J = 7,9 ; 4,8 Hz) ; 7,61 (5H ; m) ; 7,80-7,85 (4H ; m) ; 7,89 (1H ; d ; J = 5,8 Hz) ; 8,35 (1H ; d ; J = 4,6 Hz) ; 10,73 (1H ; br) ;

Masse Exacte : $C_{38}H_{27}N_6Ir$ (759,89 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 761,200 ([$M+H^+$], m/z attendu : 761,200)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 276 (log ε 4,82) ; 369 (4,26) ; 486 (4,51)



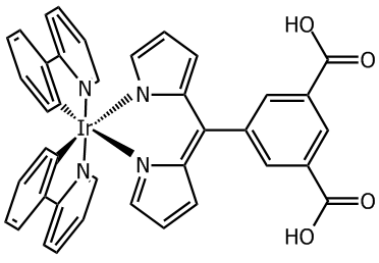
$Ir(ppy)_2(dpm(COOEt)_2)$: **17a**

La **$dpm(COOEt)_2$** (200 mg, $5{,}49.10^{-4}$ mol) ainsi que le **$[Ir(ppy)_2Cl]_2$** (295 mg, $2{,}75.10^{-4}$ mol) sont mis en suspension dans 56 mL de 2-éthoxyéthanol sec puis environ 2 mL de NEt_3 sont ajoutés. Ce mélange hétérogène jaune-orange est porté à 150 °C, sous argon, pendant 19 heures. Une fois à 150 °C la solution devient rouge homogène. La solution est ensuite évaporée à sec puis le solide rouge obtenu est lavé à l'éthanol (2 x 50 mL) puis à l'éther (2 x 50 mL). Le complexe **$Ir(ppy)_2(dpm(COOEt)_2)$** (411 mg, $4{,}76.10^{-4}$ mol) est ainsi obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 87 %.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 1,41 (6H ; t ; J = 7,1 Hz) ; 4,42 (4H ; q ; J = 7,1 Hz) ; 6,23 (2H ; dd ; J = 1,4 ; 4,3 Hz) ; 6,33 (2H ; dd ; J = 1,4 ; 4,3 Hz) ; 6,39 (2H ; dd ; J = 1,1 ; 7,5 Hz) ; 6,80-6,97 (8H ; m) ; 7,60-7,66 (4H ; m) ; 7,82-7,87 (4H ; m) ; 8,26 (2H ; d ; J = 1,6 Hz) ; 8,77 (1H ; t ; J = 1,6 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 14,1 ; 61,4 ; 117,5 ; 118,6 ; 120,8 ; 121,9 ; 123,8 ; 129,5 ; 130,1 ; 131,0 ; 132,2 ; 133,9 ; 134,8 ; 134,9 ; 136,0 ; 144,5 ; 145,4 ; 149,5 ; 152,9 ; 156,0 ; 165,6 ; 168,6 ppm

masse exacte : $C_{43}H_{35}N_4O_4Ir$ (863,99 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 887,217 ([$M+Na^+$], m/z attendu : 887,218)



$Ir(ppy)_2(dpm(COOH)_2)$: 17

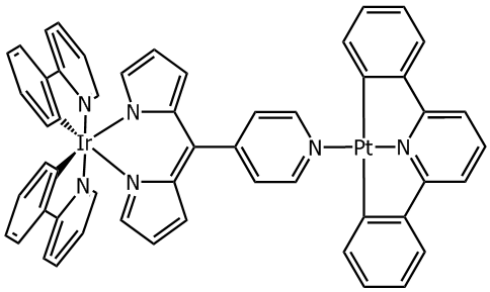
Le complexe **$Ir(ppy)_2(dpm(COOEt)_2)$** (200 mg, $2{,}37.10^{-4}$ mol) est mis en suspension dans un mélange 1/1 THF/H_2O 4 % KOH (40 mL) puis chauffé à reflux (110 °C) pendant 52 heures. La solution rouge est ensuite refroidie dans un bain de glace puis 10 mL d'une

solution à 6 M d'HCl sont ajoutés. Le précipité rouge formé est centrifugé, lavé à l'eau (3 x 50 mL) et repris dans le THF (150 mL), filtré puis le filtrat est évaporé à sec. Le **$Ir(ppy)_2(dpm(COOH)_2)$** (187 mg, $2{,}31.10^{-4}$ mol) est ainsi obtenu sous forme d'un solide rouge avec 98 % de rendement.

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,23-6,29 (6H ; m) ; 6,69 (2H ; t ; J = 1,3 Hz) ; 6,80 (2H ; td ; J = 1,2 ; 7,5 Hz) ; 6,90 (2H ; td ; J = 1,2 ; 7,5 Hz) ; 7,23 (2H ; ddd ; J = 1,2 ; 6,2 ; 7,0 Hz) ; 7,78-7,88 (6H ; m) ; 8,08 (2H ; d ; J = 1,6 Hz) ; 8,16 (2H ; d ; J = 8,1 Hz) ; 8,59 (1H ; t ; J = 1,6 Hz) ; 13,45 (2H ; br) ;

masse exacte : $C_{39}H_{27}N_4O_4Ir$ (807,85 $g.mol^{-1}$) m/z (ES^+) : 831,152 ([$M+Na^+$], m/z attendu : 831,156)

III] Les complexes hétérobinucléaires



$Ir(ppy)_2$(dpmpyridine)Pt(dppy) : 9

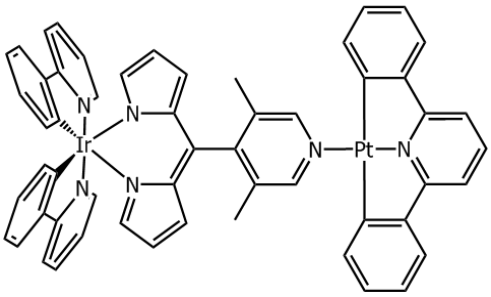
A une solution de **$Ir(ppy)_2$(dpmpyridine)** (14 mg, $1{,}94.10^{-5}$ mol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée une solution de **Pt(dppy)dmso** (10 mg, $1{,}99.10^{-5}$ mol) dans 2 mL de CH_2Cl_2. Cette solution est agitée, à température ambiante, pendant 2 semaines. Après purification par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,88) le complexe **$Ir(ppy)_2$(dpmpyridine)Pt(dppy)** (21 mg, $1{,}83.10^{-5}$ mol) est obtenu sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 92 %.

δ_H en ppm (300 MHz, CD_2Cl_2) : 6,33 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,3 Hz) ; 6,39 (2H ; dd ; J = 7 ;4 ; 1,1 Hz) ; 6,56 (2H ; dd ; J = 4,3 ; 1,1 Hz) ; 6,82-6,88 (4H ; m) ; 6,94-7,09 (8H ; m) ; 7,19-7,32 (4H ; m) ; 7, 48 (2H ; d ; J = 7,4 Hz) ; 7,54-7,60 (3H ; m) ; 7,66-7,73 (4H ; m) ; 7,88-7,91 (4H ; m) ; 9,10 (2H ; dd ; J = 5,1 ; 1,5 Hz) ;

δ_C en ppm (100 MHz, DMSO-*d*6) : 115,3 ; 117,7 ; 118,9 ; 120,7 ; 122,3 ; 122,5 ; 124,0 ; 124,3 ; 124,4 ; 124,6 ; 129,1 ; 130,1 ; 130,4 ; 131,3 ; 132,4 ; 136,1 ; 137,1 ; 142,1 ; 144,5 ; 146,3 ; 148,5 ; 148,6 ; 149,2 ; 151,8 ; 155,3 ; 165,6 ; 165,9 ; 167,8 ppm

masse exacte : $C_{53}H_{37}N_6IrPt$ (1145,20 g.mol^{-1}) m/z (ES^+) : 1146,242 ([M+Na^+], m/z attendu : 1146,244)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 254 (log ε 4,82) ; 279 (4,84) ; 350 (4,37) ; 487 (4,47)



Ir(ppy)$_2$(dpmpyMe$_2$)Pt(dppy) : 10

A une solution de **Ir(ppy)$_2$(dpmpyMe$_2$)** (12 mg, 1,60.10^{-5} mol) dans 2 mL CH_2Cl_2 est ajoutée une solution de **Pt(dppy)dmso** (9 mg, 1,79.10^{-5} mol) dans 2 mL de CH_2Cl_2. L'agitation à température ambiante est maintenue pendant 3 jours et demi puis le précipité rouge qui s'est formé est filtré. Le filtrat est purifié par colonne de chromatographie (Al_2O_3, CH_2Cl_2, Rf = 0,89). Les deux solides rouges sont alors rassemblés et le **Ir(ppy)$_2$(dpmpyMe$_2$)Pt(dppy)** est obtenu avec un rendement de 69 %.

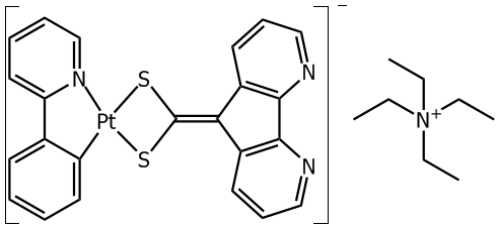
δ_H *en ppm* (300 MHz, DMSO-*d*6) 2,01 (6H ; s) ; 6,18-6,28 (6H ; m) ; 6,63 (2H ; s) ; 6,80 (2H ; t ; J = 7,4 Hz) ; 6,90 (2H ; t ; J = 7,4 Hz) ; 7,08 (2H ; t ; J = 7,4 Hz) ; 7,16-7,22 (4H ; m) ; 7,63-7,66 (4H ; m) ; 7,76-7,87 (9H ; m) ; 8,16 (2H ; d ; J = 8,2 Hz) ; 8,39 (2H ; s) ;

δ_C *en ppm* (100 MHz ; DMSO-*d*6) : 15,4 ; 115,3 ; 118,0 ; 119,0 ; 120,7 ; 122,2 ; 122,4 ; 123,8 ; 124,3 ; 124,6 ; 128,3 ; 128,8 ; 129,1 ; 130,0 ; 131,0 ; 131,4 ; 136,2 ; 137,1 ; 142,0 ; 144,5 ; 145,5 ; 147,7 ; 148,6 ; 149,2 ; 151,6 ; 155,4 ; 165,8 ; 166,0 ; 167,8 ppm

masse exacte : $C_{55}H_{41}N_6IrPt$ (1173,27 g.mol^{-1}) m/z (ES^+) : 1174,268 ([M+H^+] ; m/z attendu : 1174,275)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 255 (log ε 4,86) ; 277 (4,88) ; 346 (4,39) ; 486 (4,59)

Chapitre II



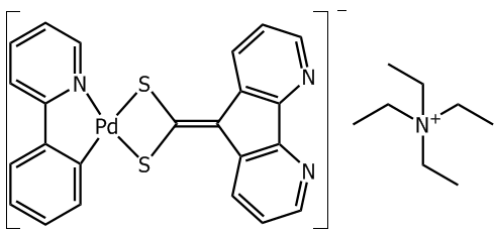
[Pt(ppy)L_{11}](NEt_4) 18 : Le ligand **L_{11}** (21 mg, 7,07.10^{-5} mol) est solubilisé dans 5 mL de THF sec puis cette solution est refroidie, sous argon, à -78 °C. Le (NEt_4)OH (1 mL, excès) est alors ajouté puis la solution remonte doucement à température ambiante. Lors de l'ajout de la base, la solution passe immédiatement du rouge au jaune. Le mélange est à nouveau placé à -78 °C puis le **[Pt(ppy)Cl]$_2$** (26 mg, 3,38.10^{-5} mol) est ajouté, en suspension dans 4 mL de THF sec avant de laisser doucement ce mélange revenir à température ambiante pendant la nuit. La solution est alors évaporée à sec puis 1,5 mL de MeOH froid sont ajoutés pour faire précipiter le produit. Après filtration, le **[Pt(ppy)L_{11}](NEt_4)** (30 mg, 4,15.10^{-5} mol) est obtenu, sous forme d'une poudre orange, avec un rendement de 61 %. Des cristaux sont obtenus par diffusion lente d'Et_2O dans une solution concentrée du complexe dans le CH_3CN.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 1,12 (12H ; tt ; J = 7,2 ; 1,8 Hz) ; 3,17 (8H ; q ; J = 7,2 Hz) ; 7,04-7,12 (2H ; m) ; 7,18-7,40 (4H ; m) ; 7,70-7,74 (1H ; m) ; 8,03-8,10 (2H ; m) ; 8,41-8,45 (2H ; m) ; 8,63 (1H ; dt ; J = 5,5 ; 1,0 Hz) ; 9,14 (1H ; dd ; J = 8,0 ; 1,5 Hz) ; 9,26 (1H ; dd ; J = 8,0 ; 1,5 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d6*) : 7,5 ; 51,8 ; 119,7 ; 120,3 ; 121,9 ; 122,3 ; 123,8 ; 124,3 ; 129,0 ; 130,1 ; 130,2 ; 132,4 ; 132,5 ; 132,6 ; 138,3 ; 144,1 ; 145,0 ; 149,2 ; 150,7 ; 151,5 ; 151,6 ; 165,8 ; 188,2 ppm

masse exacte : $[C_{23}H_{14}N_3S_2Pt]^-$ (591,58 g.mol^{-1}) m/z (ES^-) : 591,024 ($[M^-]$, m/z attendu : 591,027)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 299 (log ε 4,46) ; 389 (4,18) ; 466 (4,66)



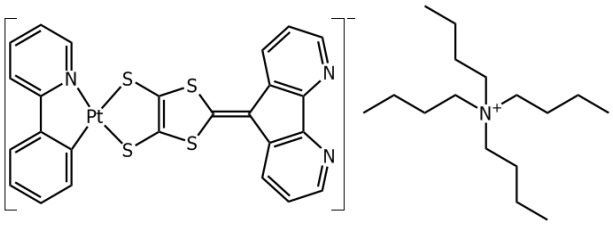
[Pd(ppy)L_{11}](NEt_4) 19 : Le ligand **L_{11}** (21 mg, 7,07.10^{-5} mol) est solubilisé dans 5 mL de THF sec puis cette solution est refroidie, sous argon, à -78 °C. Le (NEt_4)OH (1 mL, excès) est alors ajouté puis la solution remonte doucement à température ambiante. Lors de l'ajout de la base, la solution passe immédiatement du rouge au jaune. Le mélange est à nouveau placé à -78 °C puis le **[Pd(ppy)(OAc)]$_2$** (22 mg, 3,44.10^{-5} mol) est ajouté, en suspension dans 4 mL de THF sec avant de laisser doucement ce mélange revenir à température ambiante pendant la nuit. La solution est alors évaporée à sec puis 1,5 mL de MeOH froid est ajouté pour faire précipiter le produit. Après filtration, le **[Pd(ppy)L_{11}](NEt_4)** (31 mg, 4,89.10^{-5} mol) est obtenu, sous forme d'une poudre jaune, avec une rendement de 71 %. Des cristaux sont obtenus par diffusion lente d'Et_2O dans une solution concentrée du complexe dans le CH_3CN.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 1,11 (12H ; tt ; J = 7,3 ; 1,8 Hz) ; 3,17 (8H ; q ; J = 7,3 Hz) ; 7,05-7,12 (3H ; m) ; 7,29-7,40 (3H ; m) ; 7,73-7,79 (1H ; m) ; 8,01-8,11 (2H ; m) ; 8,41-8,44 (3 H ; m) ; 9,29 (1H ; dd ; J = 8,0 ; 1,5 Hz) ; 9,42 (1H ; dd ; J = 8,0 ; 1,5 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d6*) : 7,5 ; 51,9 ; 118,3 ; 119,6 ; 121,7 ; 121,8 ; 123,4 ; 123,9 ; 124,1 ; 129,2 ; 129,9 ; 133,2 ; 133,3 ; 133,7 ; 139,1 ; 143,8 ; 146,3 ; 149,8 ; 151,1 ; 151,3 ; 161,2 ; 165,1 ; 192,6 ppm

masse exacte : $[C_{23}H_{14}N_3S_2Pd]^-$ (502,93 g.mol^{-1}) m/z (ES^-) : 501,970 ([M^-], m/z attendu : 501,967)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 297 (log ε 4,32) ; 383 (4,16) ; 443 (4,51)



[Pt(ppy)L_{12}](NBu_4) 20 : Le ligand **L_{12}** (31 mg, 7,07.10^{-5} mol) est solubilisé dans 4 mL de THF sec puis cette solution est refroidie, sous argon, à -78 °C. Le (NBu_4)OH (1 mL, excès) est alors ajouté puis la solution remonte doucement à température ambiante. Lorsque la suspension jaune initiale devient une solution limpide bleue (ligand déprotégé), le mélange est à nouveau placé à -78 °C puis le **[Pt(ppy)Cl]$_2$** (26 mg, 3,38.10^{-5} mol) est ajouté, en suspension dans 4 mL de THF sec. Le mélange remonte alors doucement à température ambiante pendant la nuit puis est alors évaporé à sec. Du MeOH froid (10 mL) est ajouté pour

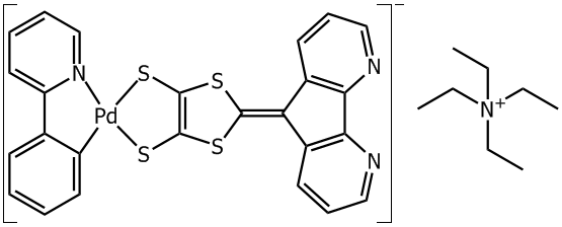
faire précipiter le produit. Après filtration, le **[Pt(ppy)L$_{12}$](NBu$_4$)** (52 mg, 5,64.10^{-5} mol) est obtenu, sous forme d'une poudre violette, avec une rendement de 80 %.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 0,92 (12H ; t ; J = 7,3 Hz) ; 1,29 (8H ; q ; J = 7,3 Hz) ; 1,50-1,60 (8H ; m) ; 3,12-3,17 (8H ; m) ; 7,01-7,06 (2H ; m) ; 7,23-7,28 (1H ; m) ; 7,50-7,60 (3H ; m) ; 7,67-7,70 (1H ; m) ; 8,00 (2H ; m) ; 8,16-8,21 (2H ; m) ; 8,57 (2H ; dd ; J = 4,6 ; 1,0 Hz) ; 8,89 (1H ; d ; J = 5,6 Hz) ppm

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d6*) *pas assez soluble pour une exploitation correcte.*

masse exacte : [$C_{25}H_{14}N_3S_4Pt$]$^-$ (679,74 g.mol^{-1}) m/z (ES$^-$) : 678,972 ([M$^-$], m/z attendu : 678,971)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 272 (log ε 4,39) ; 303 (4,44) ; 360 (4,26) ; 529 (4,29)



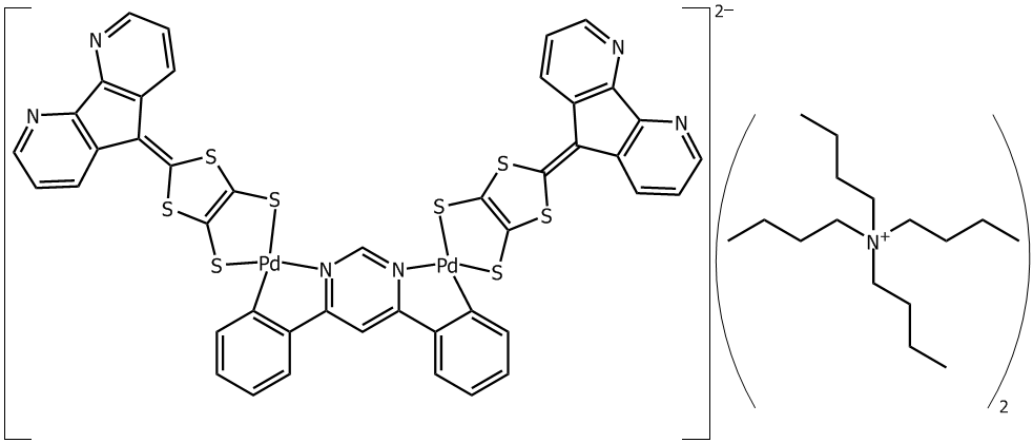
[Pd(ppy)L$_{12}$](NEt$_4$) 21 : Le ligand **L$_{12}$** (50 mg, 1,14.10^{-4} mol) est solubilisé dans le THF sec (6 mL) puis cette solution est refroidie, sous argon, à -78 °C. Le (NEt$_4$)OH (1 mL, excès) est alors ajouté puis la solution remonte doucement à température ambiante. Lorsque la suspension jaune initiale devient une solution limpide bleue (ligand déprotégé), le mélange est à nouveau placé à -78 °C puis le **[Pd(ppy)(OAc)]$_2$** (36 mg, 5,63.10^{-5} mol) est ajouté, en suspension dans le THF sec. Le mélange remonte alors doucement à température ambiante pendant la nuit puis est alors évaporée à sec. Du MeOH froid (10 mL) est ajouté pour faire précipiter le produit. Après filtration, le **[Pd(ppy)L$_{12}$](NEt$_4$)** (42 mg, 7,10.10^{-5} mol) est obtenu, sous forme d'une poudre violette, avec une rendement de 62 %.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 1,12 (12H ; tt ; J = 7,3 ; 1,7 Hz) ; 3,16 (8H ; q ; J = 7,3 Hz) ; 7,01-7,07 (2H ; m) ; 7,32-7,35 (2H ; m) ; 7,49-7,54 (2H ; m) ; 7,68-7,72 (1H ; m) ; 7,95-8,06 (2H ; m) ; 8,13-8,17 (2H ; m) ; 8,45 (1H ; d ; J = 5,7 Hz) ; 8,55 (1H ; d ; J = 4,6 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d6*) : 7,5 ; 51,9 ; 110,0 ; 119,8 ; 123,0 ; 123,5 ; 123,9 ; 124,3 ; 126,7 ; 128,9 ; 129,6 ; 130,9 ; 134,7 ; 139,0 ; 145,4 ; 145,9 ; 150,0 ; 152,5 ; 161,2 ; 161,3 ; 165,4 ppm

masse exacte : [$C_{25}H_{14}N_3S_4Pd$]$^-$ (591,08 g.mol^{-1}) m/z (ES$^-$) : 589,905 ([M$^-$], m/z attendu : 589,911)

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 306 (log ε 4,33) ; 351 (4,17) ; 531 (4,03)



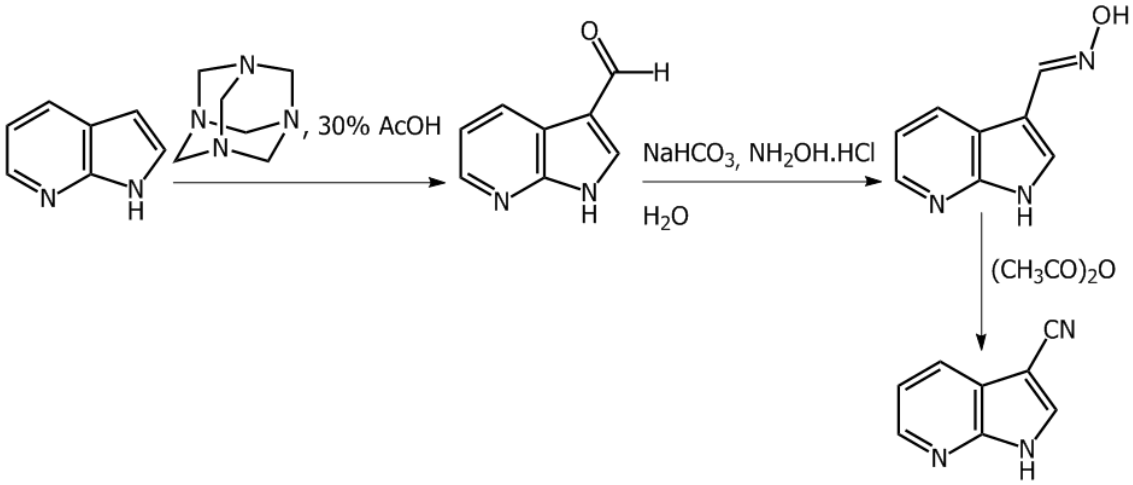
[Pd(dppy)(L_{12})](NBu_4)$_2$ 22 : Le ligand **L_{12}** (43 mg, 9,80.10^{-5} mol) est solubilisé dans 6 mL de THF sec puis cette solution est refroidie, sous argon, à -78 °C. Le (NBu_4)OH (1,5 mL, excès) est alors ajouté puis la solution remonte doucement à température ambiante. Lorsque la suspension jaune initiale devient une solution limpide bleue (ligand déprotégé), le mélange est à nouveau placé à -78 °C puis le **[Pd_2(dppy)Cl_2]$_n$** (25 mg, 4,86.10^{-5} mol) est ajouté, en suspension dans 4 mL de THF sec. A l'ajout du polymère de palladium, la solution passe du bleu au violet. Le mélange remonte alors doucement à température ambiante pendant la nuit puis est évaporé à sec. Du MeOH froid (15 mL) est ajouté pour faire précipiter le produit. Après filtration, le **[Pd_2(dppy)(L_{12})$_2$](NBu_4)$_2$** (62 mg, 3,90.10^{-5} mol) est obtenu, sous forme d'une poudre violette, avec une rendement de 79 %.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d6*) : 0,91 (24H ; t ; J = 7,3 Hz) ; 1,30 (16H ; q ; J = 7,3 Hz) ; 1,50-1,61 (16 H ; m) ; 3,13-3,19 (16 H ; m) ; 7,18-7,28 (4H ; m) ; 7,48-7,58 (6H ; m) ; 8,17-8,32 (6H ; m) ; 8,58-8,62 (4H ; m) ; 8,69 (1H ; s) ; 8,96 (1H ; s) ppm

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 313 (log ε 4,89) ; 347 (4,80) ; 529 (4,63)

Chapitre III

I] Ligands dérivés du 7-azaindole



3-cyano-7-azaindole :

7-azaindole-3-carboxaldéhyde :

Reférence : A. J. Verbiscar, *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 149-152.

Une solution de **7-azaindole** (1,00 g, $8{,}46.10^{-3}$ mol) et d'**héxaméthylènetétramine** (1,78 g, $12{,}7.10^{-3}$ mol) dans l'acide acétique (10 mL, 30% dans l'eau) est portée à reflux (110°C). Après 6 heures de reflux, la solution jaune pâle prend en masse. Une fois la suspension beige refroidie, de l'eau est ajoutée (20 mL) et le ballon est placé au frigo pendant 12h environ. Le solide est ensuite filtré et recristallisé à chaud, dans l'eau. Des cristaux blancs du **7-azaindole-3-carboxaldéhyde** (807 mg, $5{,}5.10^{-3}$ mol) sont ainsi obtenus avec un rendement de 65 %.

δ_H en ppm (300 MHz, acétone-*d*6) : 7,28 (1H ; dd ; J = 4,7 ; 7,8 Hz) ; 8,38 (2H ; m) ; 8,49 (1H ; dd ; J = 1,6 ; 7,9 Hz) ; 10,02 (1H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 116,9 ; 117,0 ; 118,8 ; 129,6 ; 139,2 ; 145,3 ; 149,8 ; 185,8 ppm

Analyse élémentaire : $C_8H_6N_2O$ (146,15 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 65,75 H 4,14 N 19,17 Trouvée C 65,46 H 4,15 N 19,42

IR (KBr) : ν_{CO} = 1665 cm^{-1}

7-azaindole-3-carboxaldéhyde oxime :

Référence : M. M. Robison, B. L. Robison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1247-1251.

Le **7-azaindole-3-carboxaldéhyde** (4,50 g, $30{,}79.10^{-3}$ mol) est solubilisé, à chaud, dans 460 mL d'eau puis $NH_2OH.HCl$ (3,21g, $46{,}19.10^{-3}$ mol) et $NaHCO_3$ (4,66 g, $55{,}44.10^{-3}$ mol) sont ajoutés. Un précipité apparaît progressivement. Le mélange est porté à reflux (110 °C) pendant 1 heure avant d'être refroidi dans un bain de glace. Le solide est alors filtré puis purifié par chromatographie sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2/MeOH 8%, Rf = 0,5). Le **7-azaindole-3-carboxaldéhyde oxime** est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre blanche (1,65 g, 33 %).

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 7,15 (1H ; dd ; J = 5,0 ; 7,7 Hz) ; 7,75 (1H ; s) ; 8,24-8,28 (3H ; m) ; 10,65 (1H ; s) ; 11,92 (1H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 108,9 ; 117,0 ; 129,0 ; 130,0 ; 144,2 ; 144,7 ; 149,6 ppm

Analyse élémentaire : $C_8H_7N_3O$ (161,16 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 59,62 H 4,38 N 26,07 Trouvée C 58,42 H 4,50 N 26,27

3-cyano-7-azaindole : **azaCN**

Référence : M. M. Robison, B. L. Robison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1247-1251.

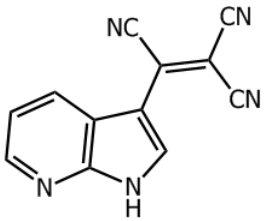
Le **7-azaindole-3-carboxaldéhyde oxime** (1,6g, $9{,}93.10^{-3}$ mol) est solubilisé dans 8 mL d'anhydride acétique puis porté à reflux (120 °C), pendant 1 heure. La solution jaune pâle est alors refroidie dans un bain de glace puis 60 mL d'eau sont ajoutés. Le solide ainsi obtenu est filtré puis recristallisé à chaud dans l'eau. Le solide est ensuite purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2, AcOEt/cyclohexane 4/1) pour donner le **3-cyano-7-azaindole** sous la forme d'une poudre blanche (713 mg, 50 %).

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 7,30 (1H ; dd ; J = 4,7 ; 8,0 Hz) ; 8,12 (1H ; dd ; J = 1,6 ; 8,0 Hz) ; 8,41 (1H ; dd ; J = 1,6 ; 4,7 Hz) ; 8,44 (1H ; s) ; 12,81 (1H ; br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 83,7 ; 116,1 ; 118,4 ; 119,4 ; 127,8 ; 136,0 ; 145,5 ; 147,9 ppm

Analyse élémentaire : $C_8H_5N_3.(H_2O)_{1/4}$ (143,15 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 65,08 H 3,75 N 28,46 Trouvée C 65,71 H 3,89 N 28,95



3-tricyanovinylène-7-azaindole : **azaTCV**

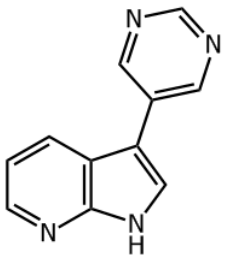
Une solution de **7-azaindole** (506 mg, $4{,}28.10^{-3}$ mol) dans le benzène (10 mL) est ajoutée à une solution dans 8 mL de benzène de **tétracyanoéthylène** (305 mg, $2{,}38.10^{-3}$ mol). La solution devient immédiatement noire. Une dizaine de gouttes de pyridine sont ajoutées faisant précipiter un solide vert. Le mélange est alors chauffé à reflux (90 °C), pendant 2h15. De retour à température ambiante, le mélange est filtré et lavé au benzène (25 mL) puis au chloroforme froid (30 mL). Le **3-tricyanovinylène-7-azaindole** est ainsi obtenu sous la forme d'une poudre verte (390 mg, 75 %).

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 7,45 (1H ; dd ; J = 4,5 ; 8,2 Hz) ; 8,44 (1H ; dd ; J = 1,5 ; 8,2 Hz) ; 8,49 (1H ; dd ; J = 1,4 ; 4,5 Hz) ; 8,78 (1H ; s) ; 13,78 (1H ; br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 81,4 ; 107,7 ; 113,9 ; 114,3 ; 115,0 ; 117,1 ; 119,6 ; 129,4 ; 133,5 ; 137,4 ; 146,5 ; 149,5 ppm

Analyse élémentaire : $C_{12}H_5N_5$ (219,20 $g.mol^{-1}$)

Calculée C 65,75 H 2,30 N 31,95 Trouvée C 65,16 H 2,67 N 31,62



3-pyrimidine-7-azaindole : **azapym**

Référence : D. Pogozhev, thèse de l'Université de Strasbourg, juillet **2010**.

Le **N-TBDMS-3-triméthylstannyl-7-azaindole** (1,01 g, $2{,}54.10^{-3}$ mol) ainsi que la **5-bromo-pyrimidine** (1,62 g, $1{,}02.10^{-2}$ mol), du **LiCl** (320 mg, $7{,}55.10^{-3}$ mol) et le **tetrakis-triphénylphosphine de palladium** (100 mg, $8{,}65.10^{-5}$ mol) sont solubilisés, sous argon, dans 50 mL de THF sec. Cette solution est chauffée à reflux pendant 47 heures. Après retour à température ambiante, le mélange est dilué au diéthyle éther (50 mL) puis extrait à l'acide

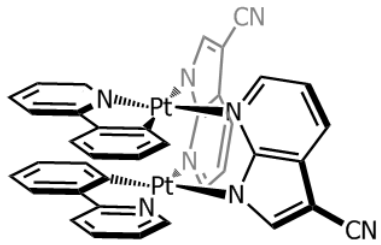
chlorhydrique aqueux (10 %, 100 mL). La phase aqueuse est alors basifiée par ajout de $NaHCO_3$ jusqu'à précipitation d'un solide blanc. Le précipité est filtré, lavé au chloroforme (50 mL) puis au diéthyle éther (50 mL) pour donner le 3-pyrimidine-7-azaindole sous la forme d'une solide blanc (157 mg, 31 %).

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 7,20 (1H ; dd ; J = 4,7 ; 8,0 Hz) ; 8,18 (1H ; d ; J = 2,8 Hz) ; 8,32 (1H ; dd ; J = 1,5 ; 4,7 Hz) ; 8,40 (1H ; dd ; J = 1,1 ; 8,1 Hz) ; 9,06 (1H ; s) ; 9,21 (2H ; s) ; 12,22 (1H ; s) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 107,8 ; 117,0 ; 117,3 ; 125,9 ; 128,2 ; 129,7 ; 143,9 ; 149,5 ; 154,0 ; 155,9 ppm

Masse exacte : $C_{11}H_9N_4$ (197,22 g.mol^{-1}) m/z (ES$^+$) : 197,081 ([M-H$^+$], m/z attendu : 197,082)

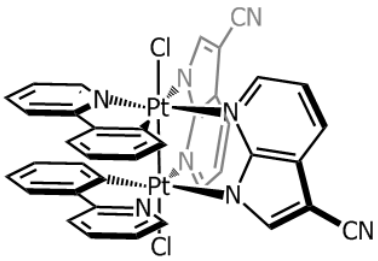
II] Dimères de platine



[Pt(ppy)(azaCN)]$_2$: 23

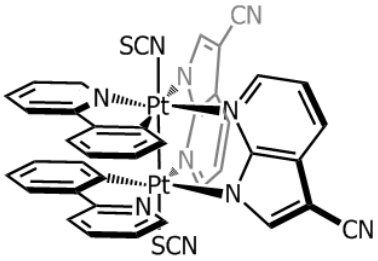
L'**azaCN** (25 mg, 1,75.10^{-4} mol) est solubilisé dans 4 mL de THF sec puis du **NaH** (7 mg, 2,90.10^{-4} mol) est ajouté. Ce mélange est agité, sous argon, pendant 30 minutes puis est canulé, après filtration, dans une solution de **[Pt(ppy)Cl](NBu$_4$)** (100 mg, 1,51.10^{-4} mol) dans 10 mL de CH_2Cl_2 sec. Cette solution orange est chauffée à reflux, sous argon, pendant 22 heures. Progressivement un précipité orange apparaît. Le composé **23** est obtenu après filtration sous la forme d'une poudre orange (33 mg, 44 %). Un monocristal est obtenu par recristallisation, à 110°C, dans la DMF.

IR (ATR) : ν_{CN} = 2213 cm^{-1}



$[Pt(ppy)(azaCN)Cl]_2$: 23a

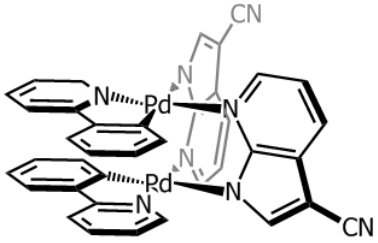
La poudre orange **23** (11 mg) est mise en suspension dans 10 mL de chloroforme puis chauffée à reflux, pendant 3 heures. La solution devenue limpide est alors évaporée à sec. Des cristaux oranges de **$[Pt(ppy)(azaCN)Cl]_2$** sont obtenus par diffusion liquide/liquide de cyclohexane dans une solution concentrée de **23a** dans le chloroforme (12 mg, $1{,}14.10^{-5}$ mol).
IR (ATR) : ν_{CN} = 2217 cm^{-1}



$[Pt(ppy)(azaCN)(SCN)]_2$: 23b

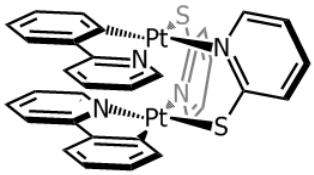
1ère méthode : Le complexe **23b** est obtenu par diffusion de **$Fe(SCN)_2(pyridine)_4$** (2 mg, $3{,}79.10^{-6}$ mol) en solution dans d'éthanol dans une solution de **$[Pt(ppy)(azaCN)Cl]_2$** (4mg, $3{,}80.10^{-6}$ mol) dans le chloroforme.

2nde méthode : Le complexe **$[Pt(ppy)(azaCN)]_2$** (8 mg, $8{,}14.10^{-6}$ mol) est placé en suspension dans un mélange $CHCl_3/CH_3CN$ 1/1 en présence de **NaSCN** (1,3 mg, $1{,}63.10^{-5}$ mol). Après 72 heures de chauffage à reflux, la solution est évaporée à sec. Une purification par cristallisation (diffusion de vapeurs) est en cours.



$[Pd(ppy)(azaCN)]_2$: 24

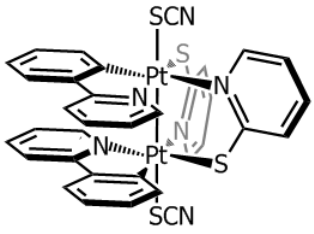
L'**azaCN** (9 mg, $6{,}29.10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 3 mL de THF sec puis du **NaH** (excès) est ajouté. Ce mélange est agité, sous argon, pendant 30 minutes puis est canulé, à travers une papier filtre, dans une solution de **$[Pd(ppy)(OAc)]_2$** (20 mg, $3{,}13.10^{-5}$ mol) dans 3 mL de CH_2Cl_2 sec. Le mélange est porté à reflux, sous argon, pendant 23 heures. Progressivement un précipité jaune apparaît. Le composé **24** est obtenu après filtration sous la forme d'une poudre jaune (20 mg). Des monocristaux, ainsi qu'un solide blanc, sont obtenus par diffusion de vapeurs de diéthyle éther dans une solution de chloroforme.



$[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$: 25

<u>*Référence*</u> *:* T. Koshiyama, A. Omura, M. Kato, *Chem. Lett.,* **2004**, *33*, 1386-1387.

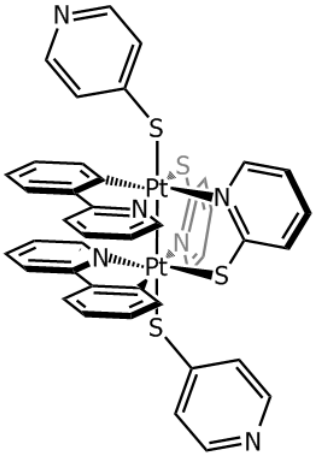
Le complexe **$[Pt(ppy)Cl](NBu_4)$** (100 mg, $1{,}51.10^{-4}$ mol) ainsi que la **2-thiopyridine** (17 mg, $1{,}53.10^{-4}$ mol) sont placés en présence d'une solution éthanolique de triéthylamine (10 %), dans 8 mL d'acétonitrile. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, sous argon, le solide rouge qui est apparu est filtré et lavé au diéthyle éther (20 mL). Le complexe **$[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)]_2$** (62 mg, $6{,}75.10^{-5}$ mol) est ainsi obtenu avec un rendement de 89 %.
δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 6,35 (2H ; td ; J = 1,2 ; 7,4 Hz) ; 6,67 (2H ; td ; J = 1,2 ; 7,4 Hz) ; 6,91 (2H ; ddd ; J = 1,3 ; 5,8 ; 7,1 Hz) ; 7,03-7,22 (6H ; m) ; 7,30 (2H ; ddd ; J = 1,7 ; 6,7 ; 8,7 Hz) ; 7,42 (2H ; t ; J = 7,7 Hz) ; 7,63 (2H ; dd ; J = 1,1 ; 5,8 Hz) ; 7,75 (2H ; td ; J = 1,7 ; 7,7 Hz) ppm



$[Pt(ppy)(2\text{-}pyt)(SCN)]_2$: 25a

Le complexe **[Pt(ppy)(2-pyt)Cl]$_2$** (10 mg, 1,01.10^{-5} mol) est placé dans 15 mL de CH_3CN puis KSCN (2 mg, mol) est ajouté, en solution dans 1,5 mL de CH_3CN. La solution jaune est chauffée à reflux pendant 18 heures. Progressivement, la solution devient orange. La solution est alors évaporée à sec puis le solide orange est recristallisé à chaud dans CH_3CN pour donner des monocristaux de **25a** (10 mg, 86 %).

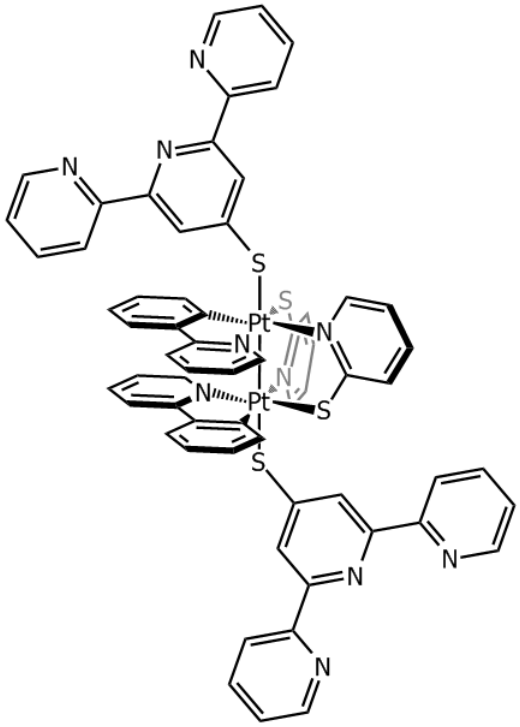
δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 6,48 (2H ; ddd ; J = 1,2 ; 7,1 ; 8,3 Hz) ; 6,64 (2H ; d ; J = 7,8 Hz) ; 6,88 (2H ; ddd ; J = 0,8 ; 7,1 ; 7,8 Hz) ; 7,28 (6H ; ddd ; J = 1,2 ; 7,9 Hz) ; 7,45-7,54 (4H ; m) ; 7,62 (2H ; ddd ; J = 1,6 ; 6,9 ; 8,4 Hz) ; 7,71 (2H ; d ; J = 7,7 Hz) ; 7,84 (2H ; ddd, J = 1,2 ; 7,1 ; 8,4 Hz) ; 8,00 (2H, dd, J = 0,8 ; 6,2 Hz) ; 9,13 (2H, dd, J = 1,2 ; 6,2 Hz) ppm



[Pt(ppy)(2-pyt)(4-pyt)]$_2$: 25b

Une solution de **4-thiopyridine** (7 mg, 6,30.10^{-5} mol) dans un mélange 4/1 CH_3CN/EtOH (1 mL) est ajoutée à une suspension de **[Pt(ppy)(2-pyt)]$_2$** (30 mg, 3,26.10^{-5} mol) dans 20 mL de ce mélange 4/1 CH_3CN/EtOH. L'agitation est maintenue, à température ambiante et à l'air, pendant 3 jours. Le solide rouge ainsi obtenu est filtré, lavé au CH_3CN froid (10 mL) puis au diéthyle éther (20 mL) pour donner le complexe **25b** (31 mg, 86 %).

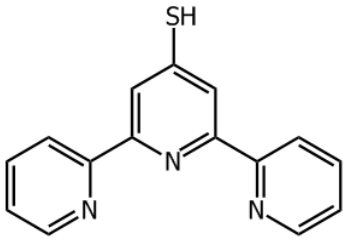
δ_H en ppm (300 MHz, CH_2Cl_2) : 6,05 (4H ; dd ; J = 1,3 ; 4,5 Hz) ; 6,27 (2H ; td ; J = 1,2 ; 7,5 Hz) ; 6,57 (2H ; d ; J = 7,9 Hz) ; 6,69 (2H ; t ; J = 7,5 Hz) ; 7,11-7,26 (6H ; m) ; 7,41 (2H ; d ; J = 7,9 Hz) ; 7,50-7,57 (8H ; m) ; 7,84 (2H ; d ; J = 5,7 Hz) ppm



[Pt(ppy)(2-pyt)(terpySH)]$_2$

Le complexe **[Pt(ppy)(2-pyt)]$_2$** (30 mg, 3,26.10^{-5} mol) ainsi que la **4'-thio-[2,2':6',2'']-terpyridine** (18 mg, 6,78.10^{-5} mol) sont solubilisés dans 30 mL d'un mélange 4/1 CH_3CN/EtOH. L'agitation à température ambiante est maintenue pendant 2 jours. Le solide rouge qui est apparu au cours de la réaction est filtré puis lavé au mélange CH_3CN/EtOH 4/1 (10 mL) et au diéthyle éther (20 mL). La poudre rouge (43 mg) est insoluble dans les solvants usuels.

III] Ligands pour la coordination en axial



4'-thio-[2,2':6',2'']-terpyridine : terpySH

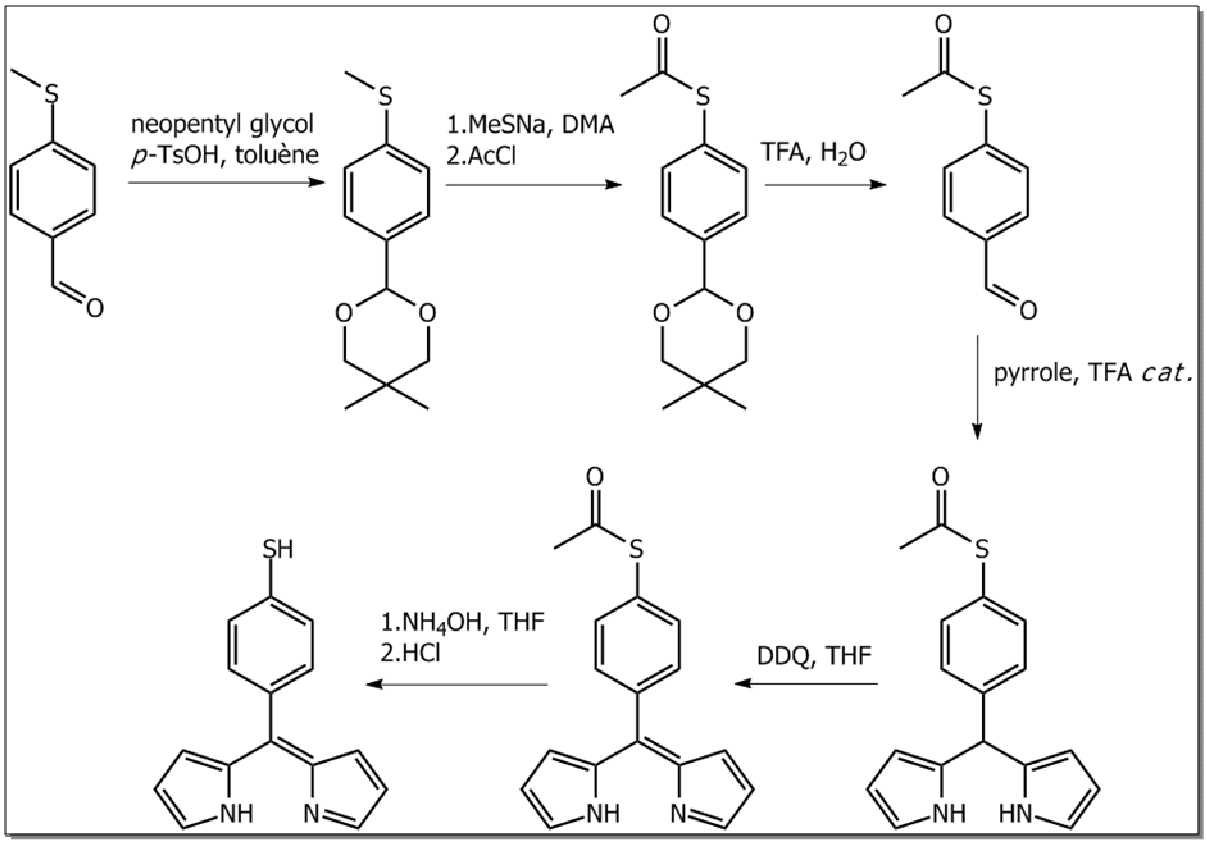
Référence : Q. Wang, P. Day, J.-P. Griffiths, H. Nie, J. D. Wallis, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1790-1800.

Du **$NaSH.H_2O$** (715 mg, $9{,}65.10^{-3}$ mol) est placé en suspension dans 4 mL de DMF sèche. La **4'-chloro-[2,2':6',2'']-terpyridine** (247 mg, $9{,}23.10^{-3}$ mol) ainsi que du **KOH** (142 mg, $2{,}53.10^{-3}$ mol) en suspension dans 4 mL de DMF sèche sont ajoutés à la suspension précédente. Ce mélange est placé au reflux, sous argon, pendant 19 heures. Le solide blanc en suspension est filtré, lavé avec 10 mL de DMF, puis le filtrat est évaporé à sec. Le solide jaune ainsi obtenu est repris dans 10 mL d'H_2O puis la solution est neutralisée par une solution d'HCl à 2M, jusqu'à précipitation d'un solide jaune. Ce solide est repris dans 50 mL de CH_2Cl_2, lavé à l'eau (2 x 50 mL) puis la phase aqueuse est séchée sur $MgSO_4$. Des cristaux de la **4'-thio-[2,2':6',2'']-terpyridine** (238 mg, 97 %) sont obtenus par diffusion liquide/liquide d'hexane dans une solution du composé dans le CH_2Cl_2.

δ_H en ppm (300 MHz, DMSO-*d*6) : 6,63 (2H ; dd ; J = 5,0 ; 7,8 Hz) ; 8,05 (2H ; td ; J = 1,8 ; 7,8 Hz) ; 8,13 (2H ; s) ; 8,44 (2H ; d ; J = 7,8 Hz) ; 8,85 (2H ; d ; J = 4,8 Hz) ;

δ_C en ppm (75 MHz, DMSO-*d*6) : 121,9 ; 125,4 ; 126,4 ; 138,1 ; 138,8 ; 147,6 ; 150,1 ppm

dpmSH :



2-[4-(Methylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane :

Référence: D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 8635-8647.

2-[4-(Methylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane : Un mélange de **4-(méthylthio)benzaldéhyde** (17 mL, $127{,}5.10^{-3}$ mol), de **néopentyl glycol** (13,6 g, $131{,}7.10^{-3}$ mol), toluène (215 mL) et d'**acide para-toluènesulfonique** (161 mg, $0{,}8.10^{-3}$ mol), placé dans un ballon de 500 mL équipé d'un Dean Stark, est porté à reflux deux heures. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé par une solution aqueuse de $NaHCO_3$. Après séchage sur Na_2SO_4 et évaporation, le résidu est recristallisé à chaud dans le cyclohexane pour fournir des cristaux blancs de **2-[4-(Methylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane** (24,6 g, 81 %).

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,79 (3H ; s) ; 1,29 (3H ; s) ; 2,50 (3H ; s) ; 3,63 (2H ; d ; J = 11,0 Hz) ; 3,76 (2H ; d ; J = 11,0 Hz) ; 5,36 (1H ; s) ; 7,43 (4H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 16,0 ; 22,0 ; 23,1 ; 30,3 ; 77,7 ; 101,5 ; 126,5 ; 126,7 ; 135,6 ; 139,3 ppm

2-[4-(*S*-Acetylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane :

Référence: D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 8635-8647.

2-[4-(*S*-Acetylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane : Une suspension de **NaSMe** (10 g, 143.10^{-3} mol) et de **2-[4-(Methylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane** (6,80 g, 29.10^{-3} mol) dans le *N*,*N*-diméthylacétamide (125 mL) est chauffée à 140°C pendant une nuit. Le mélange orange est ensuite refroidi à température ambiante et le **chlorure d'éthanoyle** (10,2 mL, 143.10^{-3} mol) est alors ajouté. La suspension devient blanche et est versée dans l'eau et extraite à l'éther éthylique. La phase organique est lavée à l'eau (3 x 100 mL) puis séchée sur $MgSO_4$ et évaporée sous vide. Le solide orange est lavé au cyclohexane pour fournir le composé **2-[4-(*S*-Acetylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane** sous la forme d'un solide blanc (4,4 g, 57 %).

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,62 (3H ; s) ; 1,10 (3H ; s) ; 2,22 (3H ; s) ; 3,47 (2H ; d ; J = 11,0 Hz) ; 3,59 (2H ; d ; J = 11,0 Hz) ; 5,23 (1H ; s) ; 7,31 (4H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 21,3 ; 22,5 ; 29,6 ; 29,7 ; 77,0 ; 100,3 ; 126,4 ; 127,9 ; 133,7 ; 139,2 ; 193,2 ppm

4-(*S*-Acetylthio)benzaldehyde :

Référence : D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 8635-8647.

4-(*S*-Acetylthio)benzaldehyde : Une suspension de **2-[4-(*S*-Acetylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane** (4,3 g, mol) dans l'eau (2 mL) et d'**acide trifluoro acétique** (8 mL) est agitée à température ambiante pendant une nuit. La solution orange est versée dans l'eau. Le mélange est extrait au toluène (3 x 20 mL) puis lavé à l'eau (3 x 20 mL) et séché sur $MgSO_4$. Une huile est obtenue après évaporation sous vide. Malgré plusieurs colonnes, ce produit **4-(*S*-Acetylthio)benzaldehyde** n'a pu être obtenu sous forme pure (m = 2,20 g).

4-(*S*-Acetylthio)-dipyrrométhane : L'acetal **4-(*S*-Acetylthio)benzaldehyde** (2,2 g, 12.2 mol) est ajouté sous argon à du **pyrrole** préalablement dégazé (40 mL). Quelques gouttes d'acide trifuoroacétique sont ajoutées et le mélange est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant deux heures. Une huile brune est obtenue par évaporation sous pression réduite. Elle est dissoute dans de l'acétate d'éthyle (50 mL) et lavée par une solution aqueuse à 0,1 M de NaOH (3 x 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis évaporée à sec pour fournir une huile jaune. Cette dernière est purifiée par chromatographie sur colonne (SiO_2, Ether de pétrole/AcOEt, 4/1 + 0,5% NEt_3). Le **4-(*S*-Acetylthio)-dipyrrométhane** est obtenu sous la forme d'une huile jaune (1,35 g, 35 %).

δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,41 (3H ; s) ; 5,49 (1H ; s) ; 5,91 (2H ; dd ; J=2,5 ; 6,8 Hz) ; 6,15 (2H ; dd ; J=3,8 ; 6,8 Hz); 6,70 (2H ; dd ; J=2,5 ; 3,8 Hz ;) ; 7,30 (4H ; m) ; 7,97 (2H ; br) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 30,2 ; 43,7 ; 107,5 ; 108,5 ; 117,5 ; 126,3 ; 129,3 ; 131,8 ; 134,6 ; 143,6 ; 194,2 ppm

dpmSAc : A une solution du **4-(*S*-Acetylthio)-dipyrrométhane** (1,2 g, $3{,}8.10^{-3}$ mol) dans le THF (100 mL) placé dans un bain de glace est ajoutée goutte à goutte une solution de **DDQ** (0,92 g, $4{,}0.10^{-3}$ mol) dans le THF (100 mL). La solution devient noire et est agitée pendant 3 heures. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2, $CHCl_3$/NEt_3 99/1). La dipyrrine **dpmSAc** est obtenue sous la forme d'une huile noire (0,92 g, 77 %).

δ_H en ppm (300 MHz ; $CDCl_3$) : 2,47 (3H ; s) ; 6,40 (2H ; dd ; J = 1,6 ; 4,0 Hz) ; 6,60 (2H ; dd ; J = 4,2 ; 1,0 Hz) ; 7,44-7,65 (6H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz, $CDCl_3$) : 30,4 ; 117,9 ; 126,2 ; 128,7 ; 131,4 ; 131,6 ; 133,4 ; 138,3 ; 140,7 ; 143,9 ; 193,4 ppm

dpmSH : A une solution de dipyrrine **dpmSAc** (0,32 g, mol), dans le THF (5 mL) est ajouté de l'**ammoniaque** aqueux 25% (5 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. De l'acide chlorhydrique 3 M est alors ajouté et le mélange est extrait au

CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Le résidu obtenu par évaporation sous vide est purifié par chromatographie flash (SiO_2, $CHCl_3$/NEt_3 99/1). Une huile noire est obtenue (0,22 g, 81 %).

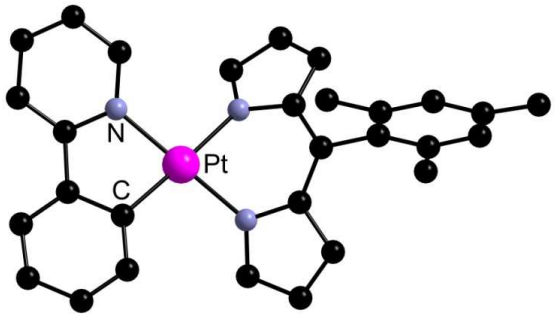
δ_H en ppm (300 MHz, $CDCl_3$) : 6,40 (2H ; dd ; J = 1,6 ; 4,0 Hz) ; 6,60 (2H ; dd ; J = 1,2 ; 4,2 Hz) ; 7,47 (2H ; m) ; 7,62 (4H ; m) ;

δ_C en ppm (75 MHz ; $CDCl_3$) : 117,8 ; 125,5 ; 126,2 ; 128,6 ; 131,6 ; 131,8 ; 137,9 ; 140,7 ; 143,8 ppm

Masse exacte : $C_{15}H_{11}N_2S$ (251,33 g,mol^{-1}) m/z (ES^+) : 252,074 ([M-H^+] ; m/z attendu : 252,074)

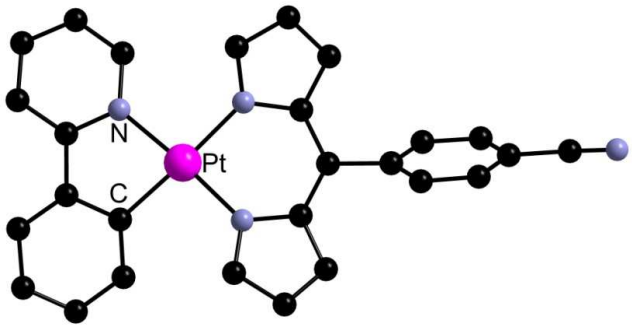
Données Cristallographiques

Composé **1**



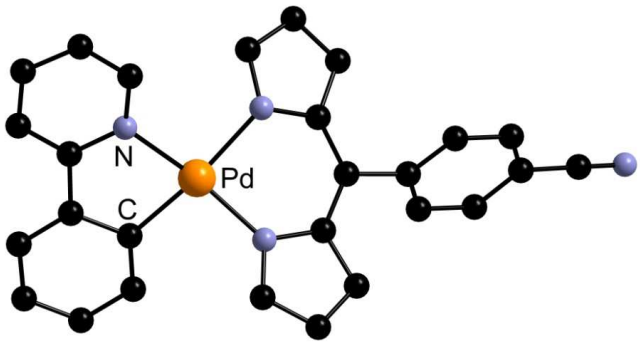
Empirical formula	C29 H25 N3 Pt	
Formula weight	610.62	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 7.8866(3) Å	α= 90°.
	b = 14.9148(6) Å	β= 90°.
	c = 19.3528(8) Å	γ = 90°.
Volume	2276.41(16) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.782 Mg/m^3	
Absorption coefficient	6.187 mm^{-1}	
F(000)	1192	
Crystal size	0.21 x 0.14 x 0.07 mm^3	
Theta range for data collection	1.72 to 27.49°.	
Index ranges	-10<=h<=9, -13<=k<=19, -24<=l<=25	
Reflections collected	11628	
Independent reflections	4811 [R(int) = 0.0529]	
Completeness to theta = 27.49°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6713 and 0.3566	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4811 / 0 / 301	
Goodness-of-fit on F^2	1.022	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0615	
R indices (all data)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0669	
Absolute structure parameter	-0.005(11)	
Largest diff. peak and hole	0.944 and -1.194 $e.Å^{-3}$	

Composé **2**



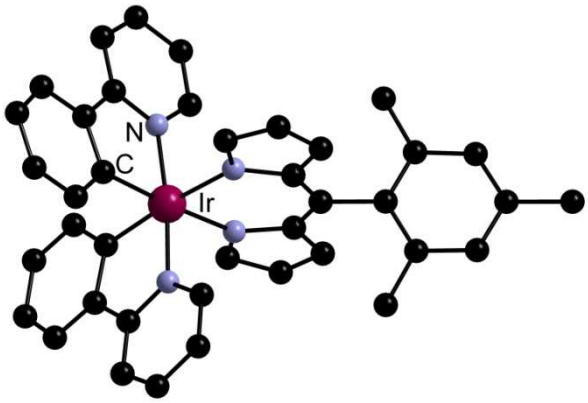
Empirical formula	C27 H18 N4 Pt	
Formula weight	593.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.2660(3) Å	α= 90°.
	b = 12.5451(4) Å	β= 90.177(2)°.
	c = 22.3968(8) Å	γ = 90°.
Volume	2041.52(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.931 Mg/m^3	
Absorption coefficient	6.897 mm^{-1}	
F(000)	1144	
Crystal size	0.19 x 0.14 x 0.08 mm^3	
Theta range for data collection	1.82 to 27.49°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -16<=k<=11, -26<=l<=29	
Reflections collected	18358	
Independent reflections	4688 [R(int) = 0.0421]	
Completeness to theta = 27.49°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6084 and 0.3541	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4688 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.135	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0670	
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0911	
Largest diff. peak and hole	1.269 and -1.222 $e.Å^{-3}$	

Composé **4**



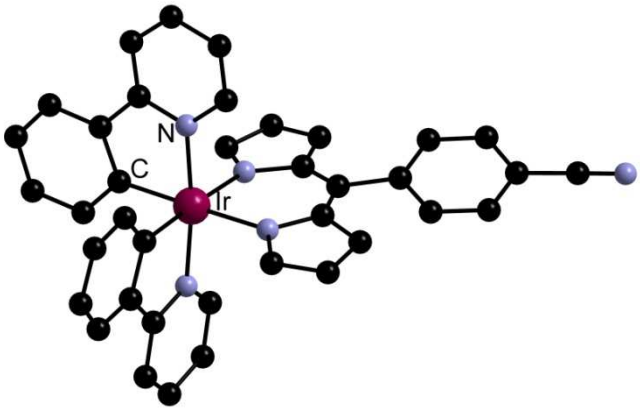
Empirical formula	C27 H18 N4 Pd	
Formula weight	504.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 15.0039(3) Å	α= 90°.
	b = 7.48110(10) Å	β= 95.3430(10)°.
	c = 18.2111(3) Å	γ = 90°.
Volume	2035.24(6) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.648 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.936 mm^{-1}	
F(000)	1016	
Crystal size	0.34 x 0.14 x 0.08 mm^3	
Theta range for data collection	1.68 to 30.03°.	
Index ranges	-21<=h<=20, -10<=k<=10, -25<=l<=25	
Reflections collected	25659	
Independent reflections	5955 [R(int) = 0.0352]	
Completeness to theta = 30.03°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9289 and 0.7415	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5955 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.204	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0883	
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1093	
Largest diff. peak and hole	0.682 and -1.088 $e.Å^{-3}$	

Composé **5**



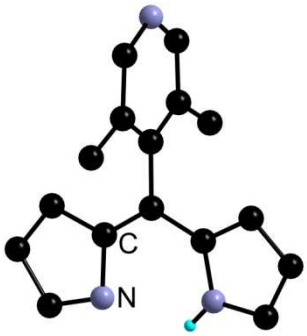
Empirical formula	C50 H53 Ir N4 O5	
Formula weight	982.16	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.4190(2) Å	α= 104.3540(10)°.
	b = 13.4832(2) Å	β= 102.3310(10)°.
	c = 14.4483(2) Å	γ = 104.0260(10)°.
Volume	2175.42(6) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.499 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.121 mm^{-1}	
F(000)	996	
Crystal size	0.31 x 0.18 x 0.09 mm^3	
Theta range for data collection	1.52 to 27.53°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -18<=l<=18	
Reflections collected	29747	
Independent reflections	9919 [R(int) = 0.0459]	
Completeness to theta = 27.53°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7665 and 0.4446	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9919 / 4 / 481	
Goodness-of-fit on F^2	1.164	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0989	
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1228	
Largest diff. peak and hole	2.521 and -1.152 $e.Å^{-3}$	

Composé **6**



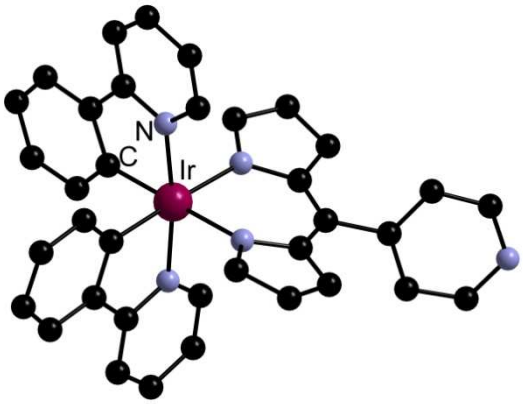
Empirical formula	C41 H32 Ir N5 O	
Formula weight	802.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6399(2) Å	α= 91.3220(10)°.
	b = 12.2972(3) Å	β= 95.5420(10)°.
	c = 14.0207(3) Å	γ = 95.9140(10)°.
Volume	1644.58(6) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.622 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.101 mm^{-1}	
F(000)	796	
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	1.46 to 29.09°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -18<=l<=19	
Reflections collected	23737	
Independent reflections	8403 [R(int) = 0.0492]	
Completeness to theta = 29.09°	96.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7910 and 0.5975	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8403 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F^2	1.060	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0804	
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1043	
Largest diff. peak and hole	1.554 and -1.141 $e.Å^{-3}$	

dpmpyMe$_2$



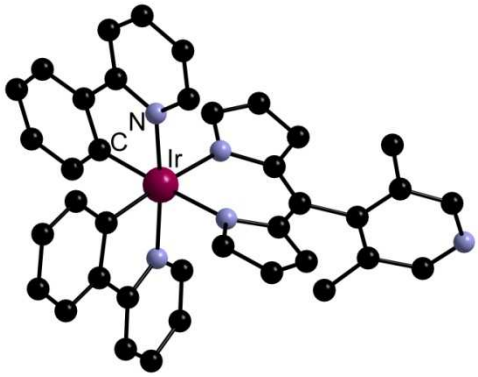
Empirical formula	C16 H15 N3	
Formula weight	249.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	F d d 2	
Unit cell dimensions	a = 24.866(4) Å	α= 90°.
	b = 27.282(6) Å	β= 90°.
	c = 7.9139(10) Å	γ = 90°.
Volume	5368.7(16) Å^3	
Z	16	
Density (calculated)	1.234 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.075 mm^{-1}	
F(000)	2112	
Crystal size	0.16 x 0.04 x 0.01 mm^3	
Theta range for data collection	2.22 to 27.19°.	
Index ranges	-31<=h<=31, -32<=k<=34, -9<=l<=8	
Reflections collected	9014	
Independent reflections	2451 [R(int) = 0.0758]	
Completeness to theta = 27.19°	90.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9992 and 0.9881	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2451 / 1 / 174	
Goodness-of-fit on F^2	1.311	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1062, wR2 = 0.1977	
R indices (all data)	R1 = 0.1417, wR2 = 0.2196	
Absolute structure parameter	-5(10)	
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.478 e.Å^{-3}	

Composé **7**



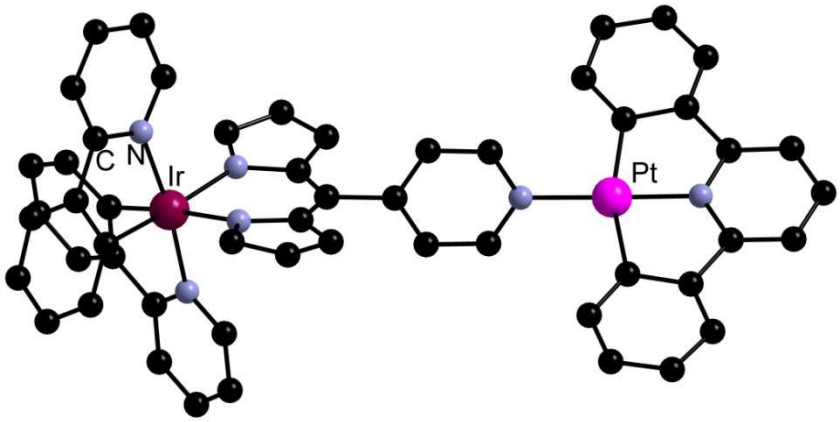
Empirical formula	C36 H26 Ir N5	
Formula weight	720.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4111(2) Å	α= 86.8090(10)°.
	b = 13.2269(2) Å	β= 82.1650(10)°.
	c = 21.3203(3) Å	γ = 75.4200(10)°.
Volume	2814.18(8) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.701 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.780 mm^{-1}	
F(000)	1416	
Crystal size	0.33 x 0.27 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	0.96 to 30.11°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -30<=l<=29	
Reflections collected	51461	
Independent reflections	16508 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 30.11°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6464 and 0.3015	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	16508 / 0 / 757	
Goodness-of-fit on F^2	0.886	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0709	
R indices (all data)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0879	
Largest diff. peak and hole	1.080 and -1.660 $e.Å^{-3}$	

Composé **8**



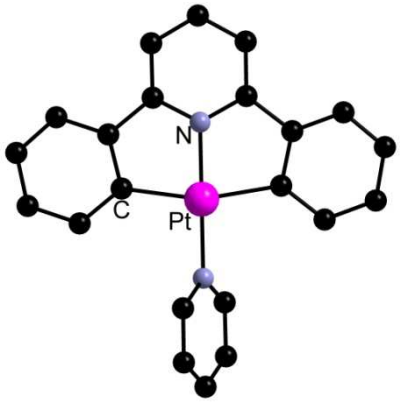
Empirical formula	C78 H64 Ir2 N10 O	
Formula weight	1541.79	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6992(3) Å	α= 72.2620(10)°.
	b = 11.4003(4) Å	β= 78.509(2)°.
	c = 16.0995(6) Å	γ = 69.2280(10)°.
Volume	1577.01(9) $Å^3$	
Z	1	
Density (calculated)	1.623 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.272 mm^{-1}	
F(000)	764	
Crystal size	0.13 x 0.06 x 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	1.33 to 27.51°.	
Index ranges	-12<=h<=11, -13<=k<=14, -18<=l<=20	
Reflections collected	18764	
Independent reflections	7080 [R(int) = 0.0305]	
Completeness to theta = 27.51°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8825 and 0.6066	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7080 / 4 / 424	
Goodness-of-fit on F^2	1.112	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0614	
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0641	
Largest diff. peak and hole	1.260 and -0.995 e.$Å^{-3}$	

Composé **9**



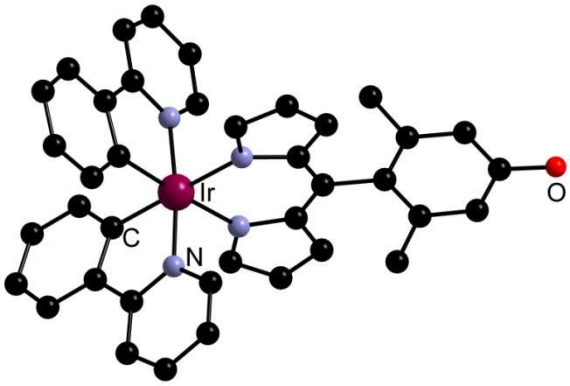
Empirical formula	C56 H40 Cl9 Ir N6 Pt	
Formula weight	1503.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.0670(3) Å	α= 74.0320(10)°.
	b = 14.5740(4) Å	β= 66.6890(10)°.
	c = 16.2544(4) Å	γ = 74.4910(10)°.
Volume	2688.68(12) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.857 Mg/m^3	
Absorption coefficient	5.563 mm^{-1}	
F(000)	1452	
Crystal size	0.11 x 0.09 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	1.48 to 27.52°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -18<=k<=18, -21<=l<=21	
Reflections collected	60474	
Independent reflections	12238 [R(int) = 0.0343]	
Completeness to theta = 27.52°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7313 and 0.5797	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12238 / 0 / 717	
Goodness-of-fit on F^2	1.066	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0563	
R indices (all data)	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0636	
Largest diff. peak and hole	1.390 and -0.875 $e.Å^{-3}$	

Composé **11**



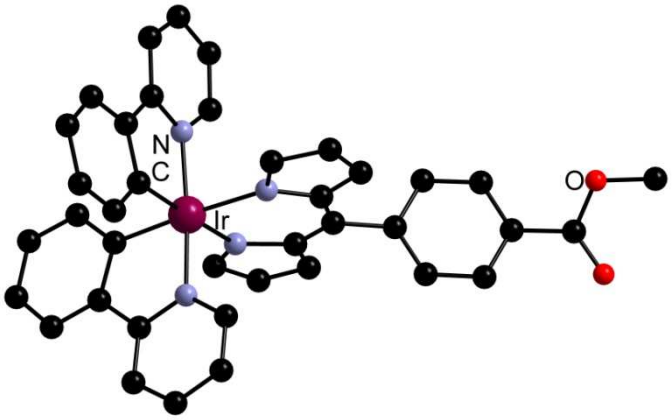
Empirical formula	C22 H16 N2 Pt	
Formula weight	503.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 12.3007(4) Å	α= 90°.
	b = 19.0849(4) Å	β= 106.4970(10)°.
	c = 7.5169(5) Å	γ = 90°.
Volume	1692.01(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.976 Mg/m^3	
Absorption coefficient	8.298 mm^{-1}	
F(000)	960	
Crystal size	0.32 x 0.22 x 0.19 mm^3	
Theta range for data collection	2.03 to 30.12°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -26<=k<=26, -10<=l<=10	
Reflections collected	12704	
Independent reflections	2500 [R(int) = 0.0342]	
Completeness to theta = 30.12°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.3016 and 0.1765	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2500 / 0 / 116	
Goodness-of-fit on F^2	1.080	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0165, wR2 = 0.0393	
R indices (all data)	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0398	
Largest diff. peak and hole	1.456 and -0.888 $e.Å^{-3}$	

Composé **12**



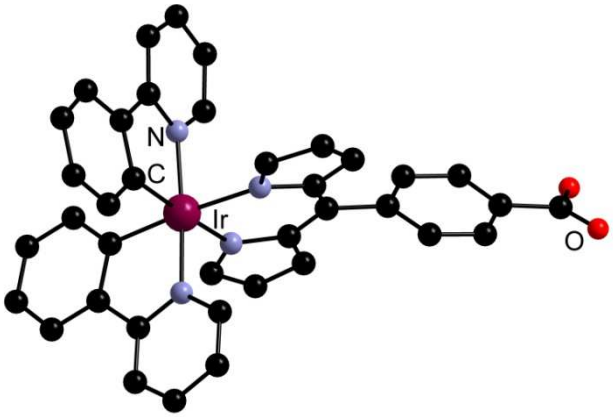
Empirical formula	C90 H86 Ir2 N8 O8	
Formula weight	1792.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.9961(4) Å	α= 80.5870(10)°.
	b = 16.7709(4) Å	β= 68.5730(10)°.
	c = 17.2549(4) Å	γ = 71.8430(10)°.
Volume	3832.43(16) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.553 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.533 mm^{-1}	
F(000)	1800	
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	1.74 to 30.09°.	
Index ranges	-20<=h<=21, -23<=k<=23, -23<=l<=24	
Reflections collected	100522	
Independent reflections	22256 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 30.09°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7189 and 0.4720	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	22256 / 0 / 979	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0475	
R indices (all data)	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0508	
Largest diff. peak and hole	1.856 and -0.684 e.$Å^{-3}$	

Composé **13a**



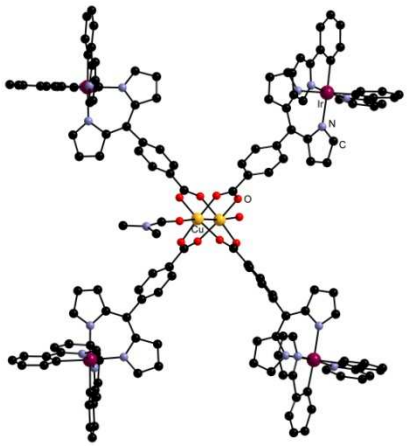
Empirical formula	C39 H29 Ir N4 O2	
Formula weight	777.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0105(5) Å	α= 72.4530(10)°.
	b = 16.6521(7) Å	β= 74.4550(10)°.
	c = 19.1068(7) Å	γ = 72.3500(10)°.
Volume	3122.3(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.655 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.319 mm^{-1}	
F(000)	1536	
Crystal size	0.35 x 0.09 x 0.09 mm^3	
Theta range for data collection	1.14 to 27.57°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -21<=k<=21, -24<=l<=24	
Reflections collected	47712	
Independent reflections	14366 [R(int) = 0.0805]	
Completeness to theta = 27.57°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6972 and 0.3133	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14366 / 0 / 823	
Goodness-of-fit on F^2	1.078	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1360	
R indices (all data)	R1 = 0.0970, wR2 = 0.1787	
Largest diff. peak and hole	3.982 and -1.914 $e.Å^{-3}$	

Composé **13**



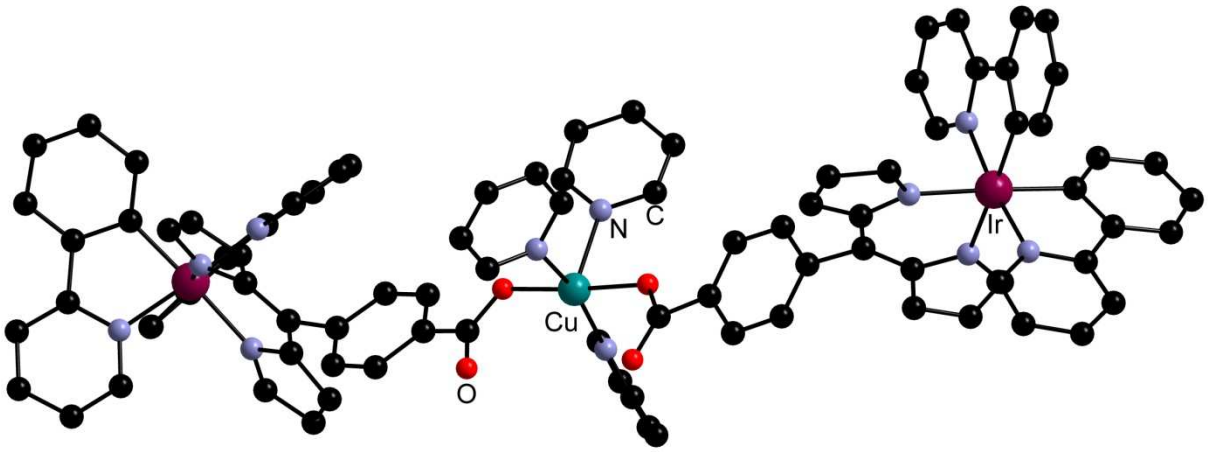
Empirical formula	C42 H35 Ir N4 O3	
Formula weight	835.98	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.5527(3) Å	α= 77.8200(10)°.
	b = 12.4373(3) Å	β= 69.9860(10)°.
	c = 13.4665(3) Å	γ = 69.9060(10)°.
Volume	1697.82(7) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.635 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.979 mm^{-1}	
F(000)	832	
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.62 to 27.57°.	
Index ranges	-14<=h<=15, -16<=k<=16, -17<=l<=17	
Reflections collected	39253	
Independent reflections	7726 [R(int) = 0.0703]	
Completeness to theta = 27.57°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8258 and 0.5344	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7726 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F^2	1.056	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0748	
R indices (all data)	R1 = 0.0697, wR2 = 0.0876	
Largest diff. peak and hole	1.567 and -1.324 $e.Å^{-3}$	

Composé **14**



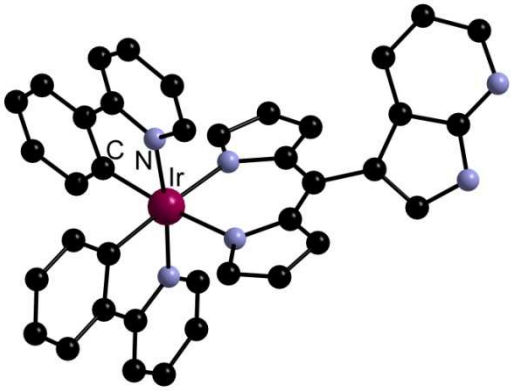
Empirical formula	C155 H113 Cu2 Ir4 N17 O10	
Formula weight	3269.50	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 18.9483(4) Å	α= 65.7530(10)°.
	b = 20.7016(5) Å	β= 77.4960(10)°.
	c = 22.6138(5) Å	γ = 75.6160(10)°.
Volume	7768.3(3) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.398 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.740 mm^{-1}	
F(000)	3216	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.09 mm^3	
Theta range for data collection	1.42 to 27.63°.	
Index ranges	-24<=h<=24, -26<=k<=26, -28<=l<=29	
Reflections collected	168628	
Independent reflections	35856 [R(int) = 0.0480]	
Completeness to theta = 27.63°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7295 and 0.6624	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	35856 / 4 / 1527	
Goodness-of-fit on F^2	1.044	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0725, wR2 = 0.2108	
R indices (all data)	R1 = 0.1108, wR2 = 0.2320	
Largest diff. peak and hole	5.792 and -3.320 $e.Å^{-3}$	

Composé **15**



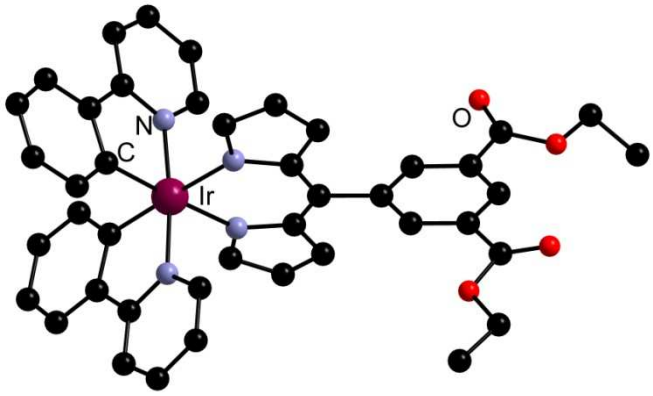
Empirical formula	C99 H83 Cu Ir2 N11 O6	
Formula weight	1970.70	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 34.324 Å	α= 90°.
	b = 9.299 Å	β= 105.94°.
	c = 31.749 Å	γ = 90°.
Volume	9744.1 $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.343 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.996 mm^{-1}	
F(000)	3940	
Crystal size	0.13 x 0.04 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	1.23 to 27.56°.	
Index ranges	-44<=h<=38, -10<=k<=12, -39<=l<=40	
Reflections collected	31875	
Independent reflections	10553 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 27.56°	93.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9425 and 0.6968	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10553 / 0 / 538	
Goodness-of-fit on F^2	1.152	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1930	
R indices (all data)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.2158	
Largest diff. peak and hole	2.287 and -2.825 e.$Å^{-3}$	

Composé **16**



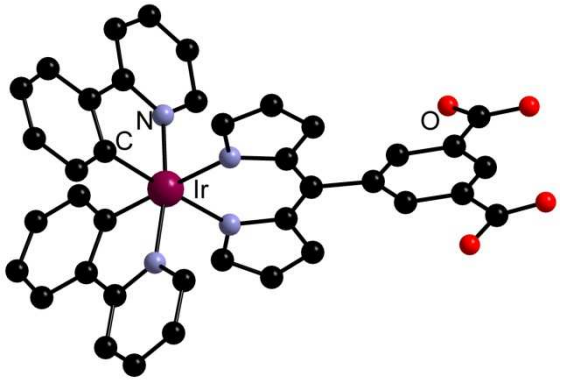
Empirical formula	C40 H29 Cl6 Ir N6	
Formula weight	998.59	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7202(3) Å	α= 107.6220(10)°.
	b = 17.3626(6) Å	β= 98.8850(10)°.
	c = 24.5076(8) Å	γ = 95.0840(10)°.
Volume	3854.2(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.721 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.919 mm^{-1}	
F(000)	1960	
Crystal size	0.11 x 0.10 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	1.27 to 27.54°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -22<=k<=21, -31<=l<=31	
Reflections collected	48727	
Independent reflections	17567 [R(int) = 0.0331]	
Completeness to theta = 27.54°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9257 and 0.6724	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17567 / 3 / 935	
Goodness-of-fit on F^2	1.071	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1344	
R indices (all data)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1493	
Largest diff. peak and hole	2.982 and -1.910 $e.Å^{-3}$	

Composé **17a**



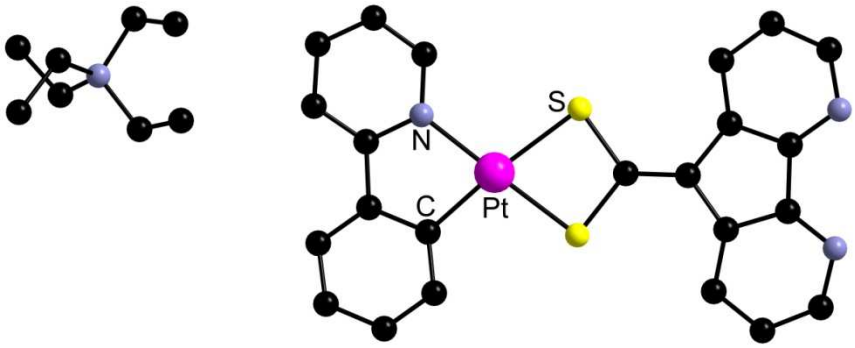
Empirical formula	C44 H36 Cl3 Ir N4 O4	
Formula weight	983.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.0413(5) Å	α= 115.5100(10)°.
	b = 13.2196(3) Å	β= 103.7150(10)°.
	c = 13.6794(3) Å	γ = 100.5740(10)°.
Volume	1954.95(10) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.670 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.670 mm^{-1}	
F(000)	976	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.01 mm^3	
Theta range for data collection	1.77 to 27.52°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Reflections collected	22320	
Independent reflections	8767 [R(int) = 0.0367]	
Completeness to theta = 27.52°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9642 and 0.8099	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8767 / 0 / 501	
Goodness-of-fit on F^2	1.236	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0921	
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1127	
Largest diff. peak and hole	1.250 and -1.160 $e.Å^{-3}$	

Composé **17**



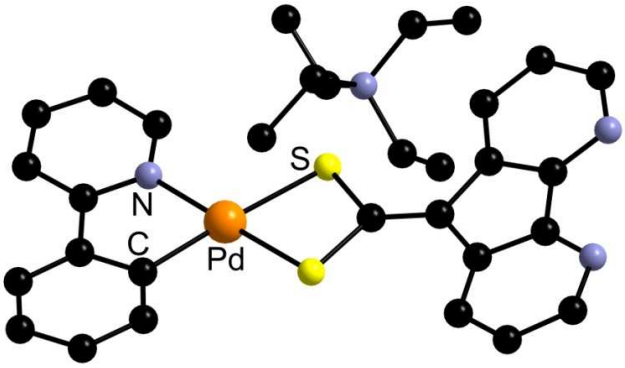
Empirical formula	C45 H45 Ir N4 O7 S3	
Formula weight	1042.23	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.4225(4) Å	α= 82.526(3)°.
	b = 14.1920(7) Å	β= 77.627(2)°.
	c = 17.5030(9) Å	γ = 82.469(2)°.
Volume	2253.88(19) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.536 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.154 mm^{-1}	
F(000)	1048	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.01 mm^3	
Theta range for data collection	1.78 to 27.71°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -18<=k<=18, -22<=l<=19	
Reflections collected	36676	
Independent reflections	10216 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 27.71°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9691 and 0.8333	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10216 / 0 / 473	
Goodness-of-fit on F^2	1.050	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1319	
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1492	
Largest diff. peak and hole	2.045 and -2.521 $e.Å^{-3}$	

Composé **18**



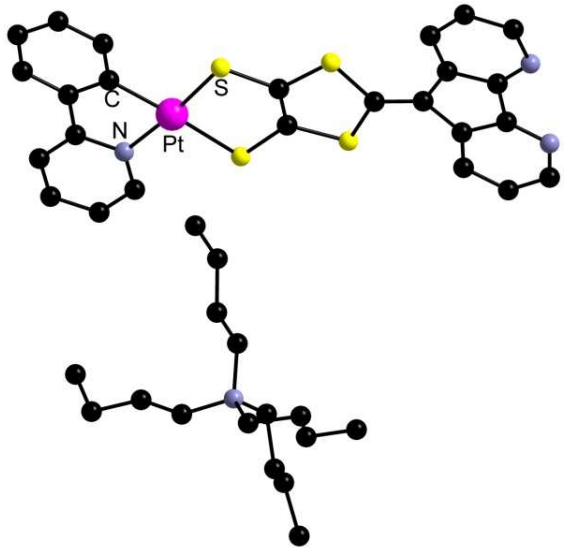
Empirical formula	C31 H34 N4 Pt S2	
Formula weight	721.83	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 14.6030(3) Å	α= 90°.
	b = 11.9181(2) Å	β= 111.9880(10)°.
	c = 18.0304(4) Å	γ = 90°.
Volume	2909.76(10) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.648 Mg/m^3	
Absorption coefficient	4.993 mm^{-1}	
F(000)	1432	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	2.10 to 27.50°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -13<=k<=15, -23<=l<=23	
Reflections collected	22924	
Independent reflections	6665 [R(int) = 0.0254]	
Completeness to theta = 27.50°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7538 and 0.5857	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6665 / 0 / 347	
Goodness-of-fit on F^2	1.063	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0466	
R indices (all data)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0500	
Largest diff. peak and hole	1.184 and -0.581 $e.Å^{-3}$	

Composé **19**



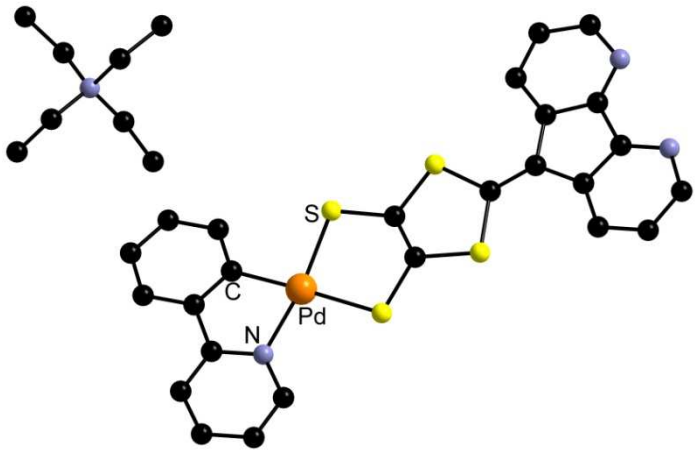
Empirical formula	C31 H34 N4 Pd S2	
Formula weight	633.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 14.5761(7) Å	α= 90°.
	b = 11.9047(5) Å	β= 111.8470(10)°.
	c = 18.0331(8) Å	γ = 90°.
Volume	2904.4(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.448 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.810 mm^{-1}	
F(000)	1304	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	2.10 to 27.30°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -14<=k<=15, -22<=l<=21	
Reflections collected	15444	
Independent reflections	6361 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 27.30°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.9530	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6361 / 0 / 347	
Goodness-of-fit on F^2	1.207	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0984	
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1014	
Largest diff. peak and hole	0.526 and -0.670 $e.Å^{-3}$	

Composé **20**



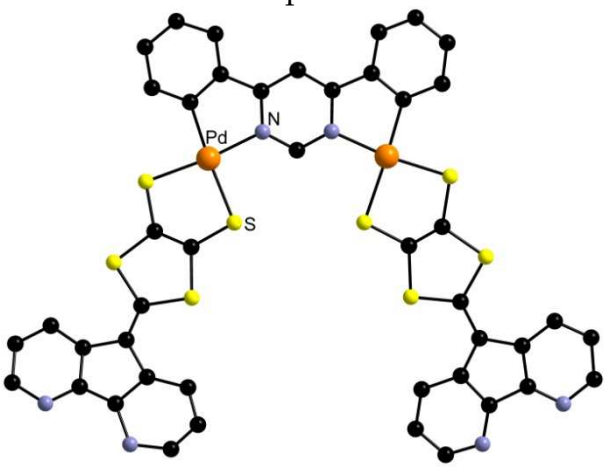
Empirical formula	C41 H50 N4 Pt S4	
Formula weight	922.22	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2(1)	
Unit cell dimensions	a = 25.7139(8) Å	α= 90°.
	b = 9.2284(3) Å	β= 90°.
	c = 16.2937(6) Å	γ = 90°.
Volume	3866.5(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.584 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.880 mm^{-1}	
F(000)	1864	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm^3	
Theta range for data collection	2.50 to 27.50°.	
Index ranges	-31<=h<=33, -10<=k<=11, -21<=l<=21	
Reflections collected	21500	
Independent reflections	8708 [R(int) = 0.0298]	
Completeness to theta = 27.50°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7466 and 0.6976	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8708 / 1 / 451	
Goodness-of-fit on F^2	0.843	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0540	
R indices (all data)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0579	
Absolute structure parameter	-0.001(4)	
Largest diff. peak and hole	0.719 and -0.442 e.$Å^{-3}$	

Composé **21**



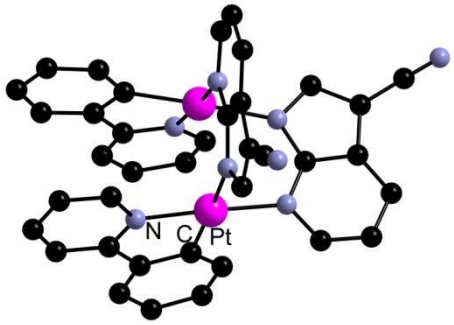
Empirical formula	C33 H34 N4 Pd S4	
Formula weight	721.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.5592(3) Å	α= 90°.
	b = 16.6244(5) Å	β= 98.6400(10)°.
	c = 24.9974(9) Å	γ = 90°.
Volume	3105.70(19) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.543 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.897 mm^{-1}	
F(000)	1480	
Crystal size	0.13 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.48 to 27.52°.	
Index ranges	-9<=h<=8, -19<=k<=21, -32<=l<=28	
Reflections collected	24988	
Independent reflections	6985 [R(int) = 0.0342]	
Completeness to theta = 27.52°	97.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9565 and 0.8923	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6985 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F^2	1.071	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0869	
R indices (all data)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0937	
Largest diff. peak and hole	0.616 and -0.425 $e.Å^{-3}$	

Composé **22**



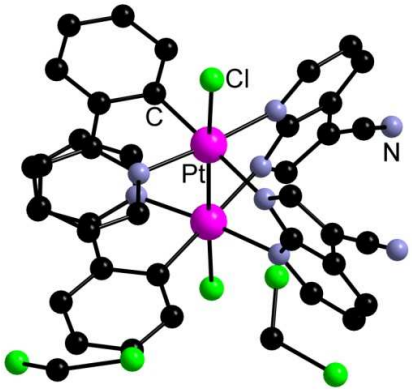
Empirical formula	C142 H164 N17 O2 Pd4 S16	
Formula weight	3079.46	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 60.6158(15) Å	α= 90°.
	b = 8.1146(2) Å	β= 118.7190(10)°.
	c = 38.1849(10) Å	γ = 90°.
Volume	16471.7(7) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.242 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.682 mm^{-1}	
F(000)	6364	
Crystal size	0.13 x 0.08 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	1.22 to 27.57°.	
Index ranges	-77<=h<=78, -10<=k<=10, -47<=l<=40	
Reflections collected	45029	
Independent reflections	17199 [R(int) = 0.0558]	
Completeness to theta = 27.57°	90.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9865 and 0.9166	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17199 / 0 / 824	
Goodness-of-fit on F^2	1.791	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1497, wR2 = 0.4278	
R indices (all data)	R1 = 0.2622, wR2 = 0.5224	
Largest diff. peak and hole	3.864 and -3.998 $e.Å^{-3}$	

Composé **23**



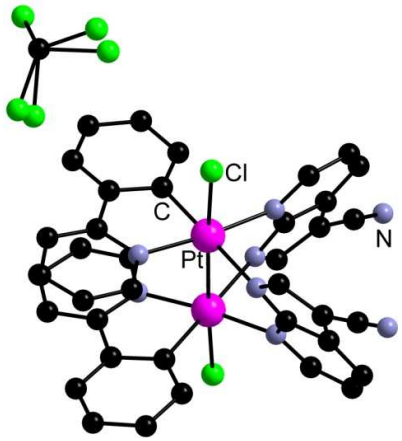
Empirical formula	C38 H24 N8 Pt2	
Formula weight	982.83	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9829(5) Å	α= 110.2680(10)°.
	b = 13.0498(6) Å	β= 92.955(2)°.
	c = 13.7722(7) Å	γ = 107.0720(10)°.
Volume	1585.25(13) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.059 Mg/m^3	
Absorption coefficient	8.858 mm^{-1}	
F(000)	928	
Crystal size	0.07 x 0.07 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.60 to 27.55°.	
Index ranges	-12<=h<=9, -16<=k<=16, -17<=l<=17	
Reflections collected	17924	
Independent reflections	7098 [R(int) = 0.0524]	
Completeness to theta = 27.55°	97.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7183 and 0.5760	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7098 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F^2	1.107	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1167	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1639	
Largest diff. peak and hole	1.599 and -2.102 e.$Å^{-3}$	

Composé **23a**.(CH_2Cl_2)



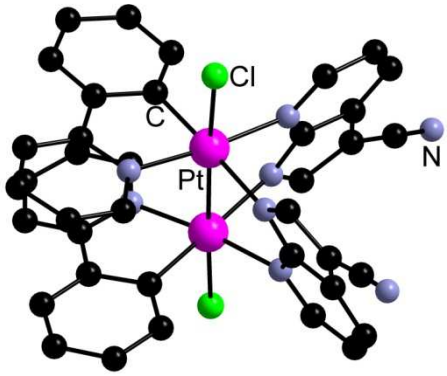
Empirical formula	C40 H28 Cl6 N8 Pt2	
Formula weight	1223.58	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.9699(4) Å	α= 87.102(2)°.
	b = 12.3706(4) Å	β= 79.311(2)°.
	c = 13.9712(5) Å	γ = 88.197(2)°.
Volume	2029.77(12) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.002 Mg/m^3	
Absorption coefficient	7.321 mm^{-1}	
F(000)	1164	
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	1.48 to 30.14°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -19<=l<=19	
Reflections collected	49638	
Independent reflections	11897 [R(int) = 0.0432]	
Completeness to theta = 30.14°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5280 and 0.2619	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11897 / 1 / 481	
Goodness-of-fit on F^2	1.137	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1180	
R indices (all data)	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1500	
Largest diff. peak and hole	3.914 and -1.980 $e.Å^{-3}$	

Composé **23a**.($CHCl_3$)



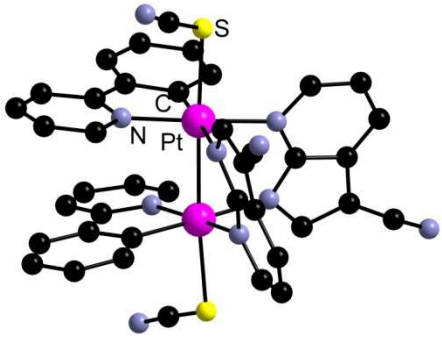
Empirical formula	C40 H26 Cl8 N8 Pt2	
Formula weight	1292.49	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 21.8487(17) Å	α= 90°.
	b = 10.9506(10) Å	β= 90°.
	c = 17.4555(13) Å	γ = 90°.
Volume	4176.3(6) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.056 Mg/m^3	
Absorption coefficient	7.246 mm^{-1}	
F(000)	2455	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.06 mm^3	
Theta range for data collection	1.86 to 27.49°.	
Index ranges	-28<=h<=23, -14<=k<=14, -21<=l<=20	
Reflections collected	20288	
Independent reflections	4635 [R(int) = 0.0941]	
Completeness to theta = 27.49°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6703 and 0.4095	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4635 / 0 / 281	
Goodness-of-fit on F^2	1.118	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1175	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1492	
Largest diff. peak and hole	1.817 and -1.875 $e.Å^{-3}$	

Composé **23a**



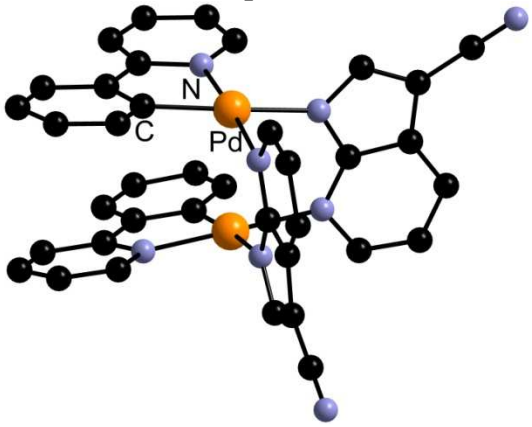
Empirical formula	C38 H24 Cl2 N8 Pt2	
Formula weight	1053.73	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.9203(3) Å	α= 90°.
	b = 18.7537(5) Å	β= 95.9370(10)°.
	c = 16.5640(4) Å	γ = 90°.
Volume	3374.05(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.074 Mg/m^3	
Absorption coefficient	8.484 mm^{-1}	
F(000)	1991	
Crystal size	0.17 x 0.09 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.17 to 27.52°.	
Index ranges	-14<=h<=13, -16<=k<=24, -21<=l<=17	
Reflections collected	20409	
Independent reflections	7671 [R(int) = 0.0304]	
Completeness to theta = 27.52°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6764 and 0.3265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7671 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0605	
R indices (all data)	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0632	
Largest diff. peak and hole	2.844 and -1.375 $e.Å^{-3}$	

Composé **23b**



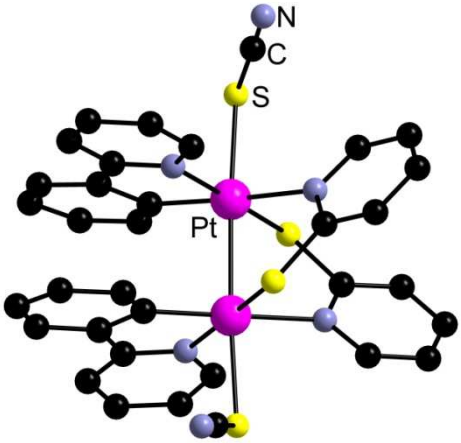
Empirical formula	C41 H25 Cl3 N10 Pt2 S2	
Formula weight	1218.36	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.1254(3) Å	α= 83.0510(10)°.
	b = 13.3660(4) Å	β= 86.1780(10)°.
	c = 15.2599(4) Å	γ = 75.7420(10)°.
Volume	2181.52(10) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.855 Mg/m^3	
Absorption coefficient	6.728 mm^{-1}	
F(000)	1160	
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	1.96 to 27.53°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -14<=l<=19	
Reflections collected	17913	
Independent reflections	9419 [R(int) = 0.0511]	
Completeness to theta = 27.53°	93.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7297 and 0.3772	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9419 / 0 / 505	
Goodness-of-fit on F^2	1.057	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0715, wR2 = 0.2097	
R indices (all data)	R1 = 0.0833, wR2 = 0.2225	
Largest diff. peak and hole	6.524 and -3.183 $e.Å^{-3}$	

Composé **24**



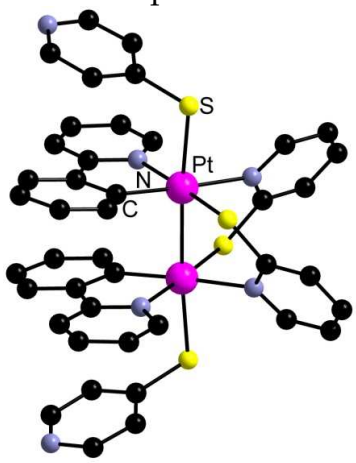
Empirical formula	C38 H24 N8 Pd2	
Formula weight	805.45	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.8732(4) Å	α= 110.101(2)°.
	b = 12.9117(5) Å	β= 91.246(3)°.
	c = 13.9039(5) Å	γ = 105.245(3)°.
Volume	1593.59(11) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.679 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.171 mm^{-1}	
F(000)	800	
Crystal size	0.14 x 0.08 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	1.57 to 27.65°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -16<=k<=16, -18<=l<=16	
Reflections collected	18075	
Independent reflections	7175 [R(int) = 0.0585]	
Completeness to theta = 27.65°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9770 and 0.8532	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7175 / 0 / 434	
Goodness-of-fit on F^2	1.140	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1606	
R indices (all data)	R1 = 0.1149, wR2 = 0.2003	
Extinction coefficient	0.0272(18)	
Largest diff. peak and hole	1.635 and -1.084 e.$Å^{-3}$	

Composé **25a**



Empirical formula	C36 H27 N7 Pt2 S4	
Formula weight	1076.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.8517(2) Å	α= 85.8420(10)°.
	b = 12.4524(4) Å	β= 74.9830(10)°.
	c = 16.2681(4) Å	γ = 84.9500(10)°.
Volume	1722.89(8) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.074 Mg/m^3	
Absorption coefficient	8.392 mm^{-1}	
F(000)	1024	
Crystal size	0.10 x 0.04 x 0.04 mm^3	
Theta range for data collection	1.30 to 30.08°.	
Index ranges	-11<=h<=12, -17<=k<=17, -22<=l<=22	
Reflections collected	32586	
Independent reflections	10025 [R(int) = 0.0245]	
Completeness to theta = 30.08°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7301 and 0.4874	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10025 / 0 / 431	
Goodness-of-fit on F^2	1.093	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0191, wR2 = 0.0383	
R indices (all data)	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0450	
Largest diff. peak and hole	2.037 and -1.555 $e.Å^{-3}$	

Composé **25b**



Empirical formula	C43 H34 Cl2 N6 Pt2 S4	
Formula weight	1224.08	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.3650(5) Å	α= 90°.
	b = 16.4860(4) Å	β= 115.7770(10)°.
	c = 16.4983(5) Å	γ = 90°.
Volume	4008.2(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.028 Mg/m^3	
Absorption coefficient	7.357 mm^{-1}	
F(000)	2352	
Crystal size	0.14 x 0.05 x 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	1.85 to 27.53°.	
Index ranges	-21<=h<=21, -21<=k<=21, -21<=l<=20	
Reflections collected	21548	
Independent reflections	4607 [R(int) = 0.0380]	
Completeness to theta = 27.53°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8095 and 0.4257	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4607 / 2 / 267	
Goodness-of-fit on F^2	1.048	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0588	
R indices (all data)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0654	
Largest diff. peak and hole	1.546 and -1.538 $e.Å^{-3}$	

Publications et Communications

Publications :

2. « Carboxylic Acid Appended Dipyrrin for the Formation of a Hexanuclear Iridium/Copper Paddlewheel Complex» C. Bronner, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8659-8661.

1. « Dipyrrin based luminescent cyclometallated palladium and platinum complexes » C. Bronner, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, C.A. Strassert, A. Guenet, L. De Cola, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 180-184.

Communications :

SAJEC (*Batz-sur-Mer*, Octobre 2008) : communication flash (5 min) + présentation par affiche
Complexes cyclométallés coordinants pour la construction d'assemblages hétérométalliques
Catherine Bronner, Stéphane Baudron, Mir Wais Hosseini

2nd chemical link Karlsruhe-Strasbourg (*Karlsruhe*, Décembre 2008) : communication orale (15 min)
Cyclometallated complexes as building units for the construction of heterometallic assemblies
Catherine Bronner, Stéphane Baudron, Mir Wais Hosseini, Cristian Strassert, Luisa De Cola.

GECOM-CONCOORD (*Albé*, Mai 2009) : présentation par affiche
Complexes cyclométallés coordinants pour la construction d'assemblages hétérométalliques
Catherine Bronner, Stéphane Baudron, Mir Wais Hosseini, Cristian Strassert, Aurélie Guenet, Luisa De Cola.

GECOM-CONCOORD (*Ecully*, Mai 2010) : présentation par affiche
Cyclometallated coordinating complexes for the construction of heterometallic assembly
Catherine Bronner, Stéphane Baudron, Mir Wais Hosseini, Cristian Strassert, Aurélie Guenet, Luisa De Cola.

MOLMAT 2010 (*Montpellier*, Juillet 2010) : présentation par affiche
Cyclometallated coordinating complexes for the construction of heterometallic assembly
Catherine Bronner, Stéphane Baudron, Mir Wais Hosseini, Cristian Strassert, Aurélie Guenet, Luisa De Cola.

Dipyrrin based luminescent cyclometallated palladium and platinum complexes†

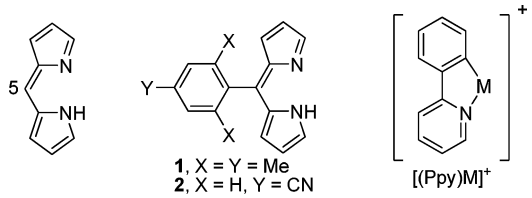
Catherine Bronner,[a] Stéphane A. Baudron,*[a] Mir Wais Hosseini,*[a] Cristian A. Strassert,[b,c] Aurélie Guenet[b] and Luisa De Cola*[b]

Received 28th April 2009, Accepted 5th October 2009
First published as an Advance Article on the web 26th October 2009
DOI: 10.1039/b908424j

A series of complexes based on the combination of cyclometallated palladium or platinum moieties with functionalized dipyrrin ligands bearing mesityl- or benzonitrile groups have been prepared and characterized both in the solid state and in solution; these compounds exhibit a characteristic dipyrrin-centered luminescence with an emission intensity modulated by the degree of rotational freedom of the aromatic group attached to the dipyrrin chelate.

Introduction

The search for new emitting coordination compounds is a topic of current interest.[1] In particular, the modulation of the absorption, emission wavelengths, the excited state lifetime and the quantum yield is of prime importance. These parameters may be tuned by the proper choice of the metal centre and the surrounding ligands. In this respect, the dipyrrin backbone (dpm) (Scheme 1),[2] known since the 1920s,[3] but which has received a revived interest with the synthesis of α,β-unsubstituted derivatives by Dolphin[4] and Lindsey,[4] is an appealing ligand. Indeed, it can be readily functionalized at its 5 position (Scheme 1) by a variety of groups. Furthermore, its deprotonated form acts as a monoanionic chelate and forms complexes with a large variety of metal centers. These features allow the design and synthesis of derivatives bearing a secondary coordination site in addition to the bipyrrolic chelate. Using these ligands, one can therefore envision the sequential construction of heterometallic architectures.[5,6] Finally, another key feature associated with dpms is their propensity to generate luminescent complexes. Recent examples of homoleptic tetrahedral Zn^{II} and octahedral In^{III} and Ga^{III} complexes have been reported.[7,8] In contrast, luminescent heteroleptic complexes of dpms have been much less investigated.[9,10] Although the combination of dpm with cyclometallated fragments to form such heteroleptic species is pertinent, this remains almost unexplored.[10] Indeed, cyclometallated organometallic moieties such as $[(Ppy)M]^+$ (Ppy = 2-phenylpyridine, M = Pt^{II}, Pd^{II}) (Scheme 1) offer two *cis* available coordination sites and carry a single positive charge. Furthermore, these fragments are known to be luminescent and, in particular, phosphorescent as a result of their organometallic nature and the presence of a heavy metal center.[11–13] Thus, it appeared interesting to prepare neutral complexes by combining dpm with cyclometallated Pd and Pt moieties and to study their structural and optical properties. We report herein on the synthesis, structural and optical characterization of four new metal complexes formulated (Ppy)M(dpm) with M = Pt^{II} and Pd^{II} and dpm = 5-mesityldipyrrin, **1**, and 5-(4-cyanophenyl)dipyrrin, **2** (Scheme 1). The mesityl derivative has been chosen as a model owing to the known enhanced luminescence of its metal complexes resulting from its restricted conformational freedom.[7,8]



Scheme 1 Schematic representation of the precursor, ligands and metal complexes.

Results and discussion

Synthesis of the complexes

Compounds **5–8** were synthesized in 73-98% yield by the reaction, in the presence of NEt_3, of dipyrrins **1**[14] and **2**[14] with either $[(Ppy)Pd(OAc)]_2$[15] or $[(Ppy)Pt(NCMe)_2](SbF_6)$ generated *in situ* upon reaction of two equivalents of $AgSbF_6$ with $(Bu_4N)[(Ppy)PtCl_2]$[11] in MeCN (Scheme 2). Compounds **5** (77%), **6** (91%), **7** (98%) and **8** (73%) were isolated by column chromatography and are air-stable in the solid state for several days. However, slow decomposition under light and in air was observed by absorption spectroscopy and ^1H NMR.

Structural investigations in the crystalline phase

Single-crystals of complexes **5**, **6** and **8** were obtained and characterized by X-Ray diffraction (Fig. 1). Unfortunately, so far only twin crystals of **7** have been obtained. However, preliminary investigations indicate *iso*morphism between **5** and **7**. Complex

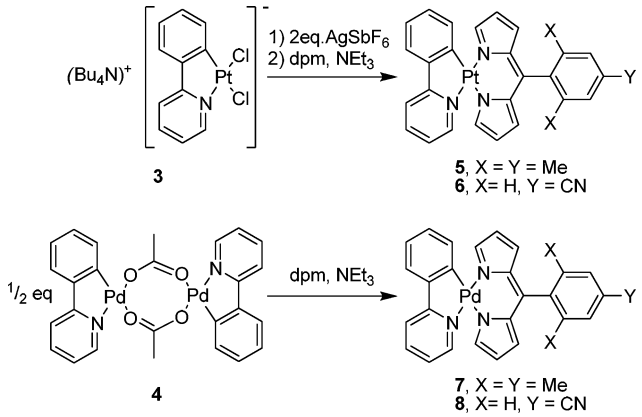
[a]*Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, UMR CNRS 7140, Université de Strasbourg, F-67000, Strasbourg, France. E-mail: sbaudron@unistra.fr, hosseini@unistra.fr; Fax: +33 368851325; Tel: +33 368851323*
[b]*Physikalisches Institut, Westfälische Whilhems-Universität Münster, Mendelstrasse 7, D-48149, Münster, Germany. E-mail: decola@uni-muenster.de*
[c]*Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902, 5600, AX, Eindhoven, The Netherlands*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Emission and excitation spectra at 77 K for compounds **6–8**. CCDC reference numbers 729823–729825. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b908424j

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

Table 1 Absorption and Emission Spectral Data at Room and Low Temperature of Complexes **5–8** in CH_2Cl_2

	Absorption	Emission	Emission 77 K			
Complex	λ_{max}/nm (log ε)	λ/nm (rel. int.)	Φ	τ/μs	λ/nm (rel. int.)	τ/μs
5	273 (4.21), 284 (4.22), 334 (3.94), 434 (4.02), 508 (4.27)	703 (1), 768 (0.56)	0.013 ± 0.002	18 ± 2	685 (1), 754 (0.56)	30 ± 3
6	270 (4.48), 306 (4.24), 449 (4.19), 503 (4.32)				727 (1), 782 (0.91)	40 ± 3
7	263 (4.27), 314 (3.93), 400 (3.78), 496 (4.63)				678 (1), 744 (0.34)	0.32 ± 0.03
8	263 (4.40), 304 (4.20), 404 (3.78), 497 (4.58)				728 (1), 781 (0.46)	0.30 ± 0.03



Scheme 2 Synthetic route to complexes **5–8**.

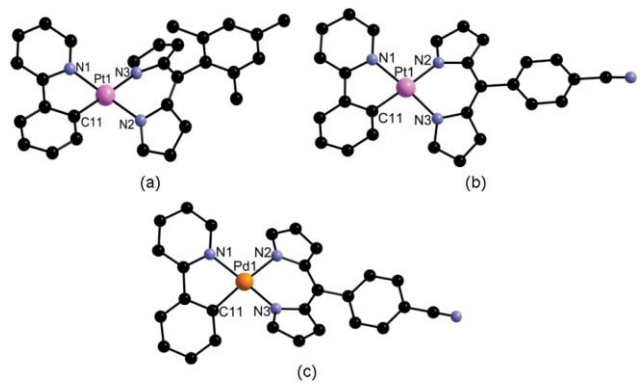


Fig. 1 Crystal structures of Pt complexes **5** (a) and **6** (b), and Pd complex **8** (c). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

5 crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with one molecule in general position (Fig. 1a). To the best of our knowledge, this represents the first crystal structure characterization of a platinum complex incorporating the dpm ligand. The geometry around the metal center is square planar with a Pt–C distance of 2.014(7) Å and Pt–N_{Ppy} and Pt–N_{dpm} distances of 2.029(6), 2.027(6) and 2.091(6) Å respectively. Note however that the two pyrrolic rings are not coplanar, showing a dihedral angle of 43.7°. Such a distortion of the ligand has been observed recently for a heteroleptic Co^{III} complex.[6] The mesityl moiety and the dipyrrin chelate are almost perpendicular (dihedral angle 85.9°) as a result of the presence of the two methyl groups in *ortho* positions. The packing does not feature any short Pt···Pt distances. Complex **6** crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group (Fig. 1b). The geometry around the platinum center is similar to the one observed for **5** (Pt–C distance of 2.021(5) Å and Pt–N distances of 2.027(4), 2.045(4) and 2.047(4) Å). Again the dipyrrin chelate shows a distortion, albeit smaller, with a dihedral angle of 28.8° between the two pyrrolic units.

Rather interestingly, although the Pd complex **8** also crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group, it is not *iso*structural to its Pt analog **6** (Fig. 1c). The geometry around the Pd center deviates from square planar with each pyrrolic rings of the dipyrrin lying either above or below the plane defined by Pd and the Ppy ligand (dihedral angle of only 10.4° between the two five-membered rings). The Pd–C distance of 1.983(2) Å is much shorter than the three Pd–N_{Ppy} and Pd–N_{dpm} distances of 2.050(2), 2.118(2), and 2.017(2) Å respectively. As expected in the absence of functionalization in the *ortho* positions of the aromatic moiety, the dihedral angle between the peripheral benzonitrile and the dipyrrin chelate is smaller for **6** and **8** (63.5 and 54.6° respectively) than for **5** (*vide supra*).

Absorption and emission properties

The photophysical data for complexes **5–8** in CH_2Cl_2, (fluid solution at room temperature, and rigid matrix at 77 K) are collected in Table 1. The absorption spectra of compounds **5–8** are presented in Fig. 2. All four complexes feature strong absorption bands between 460 and 500 nm, as previously reported for other dpm metal complexes.[2,7–9,14,16] These bands are attributed to a π–π* transition of the dpm moiety. The metal dependence can be observed by comparing the spectra of **5** and **6** with those of **7** and **8**. In fact, while the band centered around 500 nm is present for all the complexes, the one at 430 nm is only evident for the compounds containing the Pt(II) ion. Such observation can be attributed to a metal to ligand charge transfer transition which

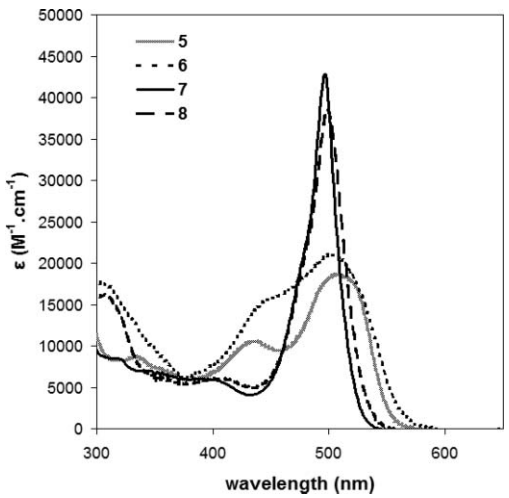


Fig. 2 Electronic absorption spectra in CH_2Cl_2 at room temperature of complexes **5–8**.

is enabled by the lower oxidation potential of Pt(II), if compared with Pd(II).

The luminescence of complexes **5–8** is rather weak even at 77 K, where all the complexes show two characteristic emission bands, corresponding to progressive vibronic transitions from one single electronic excited state. In fact, each pair of vibronic bands gives rise to only one excitation spectrum, and displays the same excited state lifetime (Fig. 3 and ESI†).

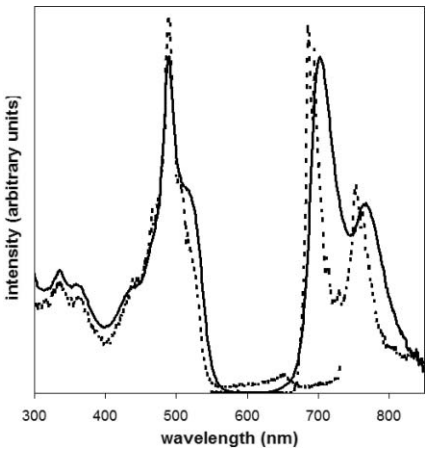


Fig. 3 Emission and excitation spectra of complex **5** in CH_2Cl_2 at 293 (solid line) and 77 K (dotted line).

The emission of the Pt complexes **5** and **6** is stronger than those of their Pd analogues **7** and **8**, implying that the Pd complexes possess smaller radiative constants and higher non-radiative deactivation rates. Indeed, the excited state lifetimes are two orders of magnitude higher for Pt than for Pd (Table 1). This observation can be explained by the out-of-plane distortion featured by the Pd complexes (*vide supra*), leading to low-lying, metal-centered d-d excited states that provide efficient non-radiative deactivation pathways.

Complex **5** is the strongest emitter and its emission and excitation spectra were investigated both at 77 K and room temperature, as depicted in Fig. 3. The vibronic progression is in this case better resolved, if compared with the other complexes (compare Fig. 3 and ESI†). It is most likely related to the lack of rotational freedom imposed by the methyl groups of the mesityl moiety, which hinders its rotation with respect to the dpm chelate. This feature has been also observed for $Zn(\mathbf{1})_2$, $Ga(\mathbf{1})_3$ and $In(\mathbf{1})_3$ complexes.[7,8]

The rather low luminescence quantum yield, the emission wavelength, the vibronic progression and the long excited state lifetimes (even at room temperature in deareated solution) point to a ligand centered excited triplet state localized on the dpm unit. Moreover, the room temperature and 77 K emission spectra present almost the same shape and energy range. Such an absence of hypsochromic shifts confirms the lack of charge transfer character in the excited state. Owing to the weakness of the emission of **6–8**, the quantum yield was not determined for these compounds.

Conclusions

Four cyclometallated Pd and Pt complexes coordinated simultaneously to a dipyrrin derivative and the 2-phenylpyridine ligand have been synthesized and characterized. Within this series of complexes, the Pt derivatives exhibit the highest luminescence. As previously demonstrated, the limitation of rotational freedom, imposed by the mesityl group, increases the emission intensity.

The development of novel functionalized dpm ligands with hindered rotation and their combination with cyclometallated complexes are currently under investigation. The elaboration of heterometallic luminescent assemblies based on the use of the secondary coordination sites on the dipyrrin moiety is also under study.

Experimental

Synthesis

Ligands **1** and **2** were prepared as described.[14] The Pd and Pt precursors, **3** and **4**, were synthesised following the reported procedures.[11,15] All solvents were dried using standard procedures. NMR chemical shifts are given in ppm and J values are given in Hz.

Complex 5. To a solution of **3** (51 mg, 7.7×10^{-5} mol) in MeCN (4 mL), $AgSbF_6$ (54 mg, 1.6×10^{-4} mol) in MeCN (1 mL) was added. This mixture was stirred overnight at room temperature. The AgCl formed was filtered. The filtrate was then added to a solution of **1** (22 mg, 8.4×10^{-5} mol) in $CHCl_3$ (3 mL). After addition of an excess of NEt_3, the solution was stirred at room temperature for 5 h. Purification by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2, R_f 0.94) afforded **5** (36 mg, 77%) as pure red powder (Found: C, 56.87; H, 4.44; N, 6.58. $C_{29}H_{25}N_3Pt$ requires C, 57.04; H, 4.13; N, 6.88%); δ_H (300 MHz, CD_2Cl_2) 2.11 (6H, s), 2.37 (3H, s), 6.44 (1H, dd, $J = 4.3$, 1.6 Hz), 6.54 (1H, dd, $J = 4.0$, 1.6 Hz), 6.58 (1H, dd, $J = 4.3$, 1.3 Hz), 6.66 (1H, dd, $J = 4.3$, 1.1 Hz), 6.96 (2H, s), 7.14-7.24 (3H, m), 7.33 (1H, m), 7.62 (1H, m), 7.79-8.03 (4H, m) and 8.61-8.64 (1H, m); δ_C (75 MHz, CD_2Cl_2) 19.5, 20.8, 116.3, 116.9, 118.9, 121.2, 123.3, 123.4, 127.6, 128.5, 130.0, 130.3, 134.1, 134.7, 136.5, 137.1, 137.5, 138.1, 146.7, 147.0, 149.5, 149.9, 152.5 and 168.2; λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 273 (log ε 4.21), 284 (4.22), 334 (3.94), 434 (4.02) and 508 (4.27).

Complex 6. To a solution of **3** (54 mg, 8.1×10^{-5} mol) in a minimum of MeCN (4 mL), $AgSbF_6$ (56 mg, 1.6×10^{-4} mol) in a minimum of MeCN (1 mL) was added. After stirring 3 h the mixture at room temperature, AgCl was filtered and the filtrate was added to a solution of **2** (20 mg, 8.1×10^{-5} mol) in $CHCl_3$ (4 mL). Excess NEt_3 was added and the solution turned immediately from yellow to red. The solution was stirred at room temperature for 4 h. Solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2, R_f 0.71) afforded **6** (44 mg, 91%) as a red solid (Found: C, 54.44; H, 3.19; N, 9.11. $C_{27}H_{18}N_4Pt$ requires C, 54.63; H, 3.05; N, 9.44%); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 6.51 (1H, m), 6.59 (2H, m), 6.72 (1H, m), 7.13-7.35 (4H, m), 7.58-7.67 (3H, m), 7.77 (3H, m), 7.89 (2H, m), 8.13 (1H, s) and 8.58 (1H, d, $J = 5.8$ Hz); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 112.5, 117.4, 117.6, 118.5, 119.0, 121.2, 123.6, 123.7, 129.0, 131.0, 131.1, 131.2, 134.7, 135.9, 137.0, 138.1, 142.7, 144.7, 146.2, 148.2, 149.4, 150.8,

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

154.0 and 168.5; λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 270 (log ε 4.48), 306 (4.24), 449 (4.19) and 503 (4.32).

Complex 7. To a solution of **1** (40 mg, 1.5×10^{-4} mol) in 3 mL of CH_2Cl_2, **4** (49 mg, 7.7×10^{-5} mol) in 4 mL of CH_2Cl_2 was added. After addition of NEt_3 in excess, the solution was stirred at room temperature for 2 h. Purification by column chromatography (Al_2O_3, CH_2Cl_2) afforded **7** (78 mg, 98%) as a red powder (Found: C, 66.59; H, 4.91; N, 8.25. $C_{29}H_{25}N_3Pd$ requires C, 66.73; H, 4.83; N, 8.05%); δ_H (300 MHz, CD_2Cl_2) 2.09 (6H, s), 2.35 (3H, s), 6.41-6.56 (4H, m), 6.94 (2H, s), 7.13-7.23 (3H, m), 7.33-7.36 (1H, m), 7.54-7.57 (1H, m), 7.75-7.91 (4H, m) and 8.63-8.65 (1H, m); δ_C (100 MHz, C_6D_6) 20.2, 21.2, 117.9, 118.0, 118.7, 121.1, 123.4, 124.3, 128.1, 129.5, 130.3, 130.3, 136.2, 137.1, 137.2, 137.4, 137.5, 137.9, 138.8, 146.7, 147.6, 149.3, 150.6, 154.0, 160.9 and 167.1; λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 263 (log ε 4.27), 314 (3.93), 400 (3.78) and 496 (4.63).

Complex 8. Precursor **4** (39 mg, 6.1×10^{-5} mol) and **2** (30 mg, 1.2×10^{-4} mol) were dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL). After addition of few drops of NEt_3, the solution was stirred at room temperature for 2 h. Solvents were removed under reduced pressure and the complex washed with acetone affording **8** (44 mg, 73%) as a red powder (Found: C, 63.39; H, 3.59; N, 11.23. $C_{27}H_{18}N_4Pd$ requires C, 64.23; H, 3.59; N, 11.09%); δ_H (300 MHz, CD_2Cl_2) 6.53-6.67 (4H, m), 7.19-7.37 (4H, m), 7.61-7.71 (3H, m), 7.78-7.82 (2H, m), 7.87-7.89 (2H, m), 7.74-8.01 (2H, m) and 8.67 (1H, d, $J = 5.7$ Hz); δ_C (75 MHz, CD_2Cl_2) 112.4, 117.5, 118.3, 118.6, 119.2, 122.0, 123.3, 124.4, 129.1, 130.9, 131.1, 131.3, 131.5, 136.2, 137.1, 138.1, 138.7, 143.7, 144.8, 146.4, 150.5, 150.8, 154.0, 159.1 and 166.6; λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 263 (log ε 4.40), 304 (4.20), 404 (3.78) and 497 (4.58).

X-Ray crystallography

Data collection (Table 2) was carried out at 173 K on a Bruker SMART CCD diffractometer with Mo Kα radiation. The structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on F^2 using SHELXL-97 with anisotropic thermal parameters for all non hydrogen atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model). CCDC reference numbers 729823-729825.†

Red crystalline rods of **5** were grown by slow evaporation of an acetone solution. Red crystalline plates of **6** were grown by slow diffusion of pentane into a $CHCl_3$ solution of the complex. Orange crystalline plates of **8** were grown by slow diffusion of pentane into a $CHCl_3$ solution of the compound.

Table 2 Crystallographic data for compounds **5**, **6** and **8**

	5	**6**	**8**
Formula	$C_{29}H_{25}N_3Pt$	$C_{27}H_{18}N_4Pt$	$C_{27}H_{18}N_4Pd$
FW	610.62	593.54	504.89
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a/Å	7.8866(3)	7.2660(3)	15.0039(3)
b/Å	14.9148(6)	12.5451(4)	7.48110(10)
c/Å	19.3528(8)	22.3968(8)	18.2111(3)
β (°)	—	90.177(2)	95.3430(10)
V/Å^3	2276.41(16)	2041.52(13)	2035.24(6)
Z	4	4	4
T/K	173(2)	173(2)	173(2)
μ/mm^{-1}	6.187	6.897	0.936
Refls. coll.	11628	18358	25659
Ind. refls. (R int)	4811 (0.0529)	4688 (0.0421)	5955 (0.0352)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)[a]	0.0377	0.0280	0.0326
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)[a]	0.0615	0.0670	0.0883
R_1 (all data)[a]	0.0468	0.0401	0.0469
wR_2 (all data)[a]	0.0669	0.0911	0.1093
GOF	1.022	1.135	1.204

[a] $R_1 = \sum\|F_o\| - \|F_c\|/\sum\|F_o\|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/\sum wF_o^4]^{1/2}$.

Spectroscopic characterization

Suprasil quartz cells and spectrophotometric grade solvents were employed. The measurements at low temperature (77 K) were performed in quartz tubes inserted in a liquid-nitrogen-filled quartz Dewar. UV/Vis spectra were recorded on Varian Cary 5000 double-beam UV/Vis/NIR spectrometer and baseline corrected. Steady-state luminescence emission spectra were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450-W xenon arc lamp. Steady-state measurements were performed using the Fluorolog 3 spectrometer equipped with a cooled Hamamatsu R2658P PMT. Emission and excitation spectra were corrected in all the cases for source intensity (lamp and grating) and emission spectral response (detector and grating) by standard correction curves. The lifetimes of the complexes were recorded on the Fluorolog 3 spectrometer using the FL-1040 phosphorescence module with a 70-W xenon flash tube (full-width at half maximum FWHM =3 μs). The signals were recorded on the TBX-4-X single-photon-counting detector and collected with a multichannel scaling (MCS) card in the IBH Data-Station Hub photon counting module, and data analysis was performed using the commercially available DAS6 software (HORIBA Jobin Yvon IBH). The goodness-of-fit was assessed by minimizing the reduced chi squared function and visual inspection of the weighted residuals. Luminescence quantum yields (Φ_{em}) were measured on optically dilute solutions (absorbance value lower than 0.1 at excitation wavelength). Quantum yields were determined relative to those of [Ru(2,2′-bipyridine)$_3$]Cl$_2$ (Φ_{em}=0.06 in degassed CH_3CN).[17]

Acknowledgements

Support from the Université de Strasbourg, the C.N.R.S., the Institut Universitaire de France and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Ph. D. fellowship to C. B.) is gratefully acknowledged. The work of C.A.S. forms part of the research programme of the Dutch Polymer Institute (DPI), project #628. The work of A.G. was supported by the European Commission (EC) through the Human Potential Programme within the 6th framework programme (Marie Curie RTN NANOMATCH, MRTN-CT-2006-035884).

Notes and references

1 *Photofunctional Transition Metal Complexes*, ed. V. W. W. Yam, Structure and Bonding, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, vol. 123.
2 T. E. Wood and A. Thompson, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1831–1861.
3 H. Fischer and M. Schubert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1924, **57**, 610–617.
4 C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig and D. Dolphin, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 2182–2193; R. W. Wagner and J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1373–1380.

5 S. R. Halper and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 486–488; D. L. Murphy, M. R. Malachowski, C. F. Campana and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2005, 5506–5508; S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15255–15268; S. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen and S. G. Telfer, *Chem. Commun.*, 2007, 4881–4883.
6 D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2007, 2252–2254; D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron and M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 766–768.
7 L. Yu, K. Muthukumaran, I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten and J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6629–6647; I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey and D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2664–2665.
8 V. S. Thoi, J. R. Stork, D. Magde and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10688–10697; J. R. Stork, V. S. Thoi and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11213–11223.
9 S. J. Smalley, M. R. Waterland and S. G. Telfer, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 13–15.
10 M. E. Thompson, C. Borek, K. Hanson, P. Djurovich, Y. Sun and S. Forrest, U.S. Pat,. Appl. 2008/0061681 A1 Mar 13, 2008.
11 C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans and A. J. Frank, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **97**, 193–208.
12 J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **281**, 205–268.
13 F. Neve, in *Palladacycles: Synthesis and Applications*, ed. J. Dupont and M. Pfeffer, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 285–305.
14 K. Muthukumaran, S. H. H. Zaidi, L. Yu, P. Thamyongkit, M. E. Calder, D. S. Sharada and J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2005, **9**, 745–759; S. J. Vigmond, M. C. Chang, K. M. R. Kallury and M. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 2455–2458; P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7323–7344.
15 E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Reese and D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **182**, 93–100.
16 M. Bröring, C. D. Brandt, J. Bley-Escrich and J. P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 910–917; Q. Miao, J. -Y. Shin, B. O. Patrick and D. Dolphin, *Chem. Commun.*, 2009, 2541–2543.
17 K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 2697–2705.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

Inorganic Chemistry
Communication

Inorg. Chem. **2010**, *49*, 8659–8661 **8659**
DOI: 10.1021/ic101458r

Carboxylic Acid Appended Dipyrrin for the Formation of a Hexanuclear Iridium/Copper Paddlewheel Complex

Catherine Bronner, Stéphane A. Baudron,* and Mir Wais Hosseini*

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, UMR CNRS 7140, Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

Received July 21, 2010

Reaction of a heteroleptic cyclometalated iridium complex incorporating a carboxylic acid appended dipyrrin with copper acetate leads to the formation of a hexanuclear species with the paddlewheel structure.

With the advent of coordination polymers, also called metal−organic frameworks (MOFs), the rational construction of inorganic nodes has received a revived interest.[1] Among the many potential nodes described in the literature, the paddlewheel structure[2] is prevalent, in particular, in copper-based MOFs.[3] In these architectures, two possibilities may be used. For the first one, based on the $Cu(OAc)_2$ dimer, the metal center adopts the square-based pyramidal geometry and the two apical positions are bridged by bismonodentate organic ligands, leading thus to homometallic infinite networks. The second possibility is based on the in situ formation of the paddlewheel node using organic polycarboxylate derivatives.[3] Surprisingly, in spite of the high recurrence of this motif in infinite structures, its translation to the preparation of discrete heterometallic complexes has been almost unexplored. Only a few examples of structurally characterized polynuclear species resulting from the association of metal complexes bearing a peripheral carboxylate unit with copper(II) have been reported.[4] Recently, dipyrrin (dpm) derivatives[5] have been shown to promote the sequential construction of crystalline heterometallic architectures via the introduction, at the meso position, of an additional coordinating group such as pyridine, imidazole, nitrile, and carboxylic acid.[6] The use of heteroleptic complexes incorporating a carboxylic acid appended dpm appeared then as an interesting strategy for the elaboration of heteronuclear species based on the copper paddlewheel motif.

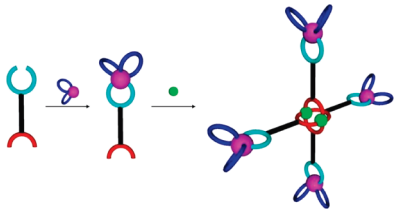


Figure 1. Stepwise approach to the synthesis of a heteronuclear complex based on the paddlewheel core.

For the preparation of such discrete complexes, one may first coordinate the dpm group to a capped metallic fragment and subsequently combine the resulting complex bearing a carboxylate group at its periphery with copper salts to generate the desired heterometallic compound (Figure 1). Surprisingly, only a few heteroleptic complexes featuring a single dpm ligand have been reported.[6,7] In the course of our investigations[7b] of the synthesis of novel luminescent dpm-based complexes,[8] biscyclometalated iridium(III) cores appeared appealing.[9] These moieties, in addition to two free coordinating sites in the cis

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: sbaudron@unistra.fr (S.A.B.), hosseini@unistra.fr (M.W.H.). Tel: 33 368851323. Fax: 33 368851325.

(1) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), themed issue on MOFs
(2) For a recent review on SBUs, see:Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
(3) (a) Moulton, B.; Lu, J.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9224. (b) Belcher, W. J.; Longstaff, C. A.; Neckenig, M. R.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2002**, 1602. (c) Zimmer, B.; Bulach, V.; Hosseini, M. W.; De Cian, A.; Kyritsakas, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3079. (d) Graf, E.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.-M.; Kyritsakas, N. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 343. (e) Pansanel, J.; Jouaiti, A.; Ferlay, S.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.-M.; Kyritsakas, N. *New J. Chem.* **2006**, *5*, 683. (f) Yan, Y.; Lin, X.; Yang, S.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schroder, M. *Chem. Commun.* **2009**, 1025.
(4) (a) Rowen Churchill, M.; Li, Y.-J.; Nalewajek, D.; Schaber, P. M.; Dorfman, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2684. (b) Bañares, M. A.; Dauphin, L.; Lei, X.; Cen, W.; Shang, M.; Wolf, E. E.; Fehlner, T. P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 553. (c) Polyakova, I. N.; Sergienko, V. S.; Poznyak, A. L.; Ellert, O. G. *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, *42*, 1653. (d) Xu, Y.; Wang, H. X.; Fu, Y.; Song, M. P.; Wu, Y. J. *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 883. (e) Calvo-Pérez, V.; Vega, A.; Spodine, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 1953.
(5) (a) Wood, T. E.; Thompson, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831. (b) Baudron, S. A. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2288.
(6) (a) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486. (b) Halper, S. R.; Do, L.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255. (c) Stork, J. R.; Thoi, V. S.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11213. (d) Telfer, S. G.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2007**, 3166. (e) Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2007**, 2252. (f) Salazar-Mendoza, D.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 766. (g) Pogozhev, D.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 331.
(7) (a) Smalley, S. J.; Waterland, M. R.; Telfer, S. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 13. (b) Bronner, C.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W.; Strassert, C. A.; Guenet, A.; De Cola, L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 180. (c) Yadav, M.; Singh, A. K.; Maiti, B.; Pandey, D. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7593. (d) Yadav, M.; Singh, A. K.; Pandey, D. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 4713. (e) Yadav, M.; Kumar, P.; Pandey, D. S. *Polyhedron* **2010**, *29*, 791.

© 2010 American Chemical Society
Published on Web 08/30/2010

position, also exhibit luminescent properties that can be modulated by the choice of ligands.[9,10]

Complex **3** (Scheme 1), combining the cyclometalated iridium core and a carboxylic acid appended dpm, features, therefore, all of the attributes of an ideal candidate for the formation of paddlewheel-based heterometallic architectures upon reaction with copper(II). Here, we report on the preparation and characterization of a hexanuclear heterometallic Cu_2Ir_4 star-type complex, **4**. For the latter, it is worth mentioning that, because of the chiral nature of the iridium core, five stereoisomers (Λ_4, Δ_4, $\Lambda_3\Delta$, $\Lambda\Delta_3$, and $\Lambda_2\Delta_2$) may be formed. For the $\Lambda_2\Delta_2$ complex, two positional isomers (cis and trans) may exist. Furthermore, because of the square-pyramidal geometry adopted by copper(II), the two apical positions may be occupied by either the same or different auxiliary ligands. This feature further increases the number of possibilities.

Upon reaction of dipyrrin **1**[11] with the tetrakis(2-phenylpyridine-C^2,N')(μ-dichloro)diiridium, $[(Ppy)_2IrCl]_2$ (Ppy = 2-phenylpyridine),[12] the ester-appended complex **2** was obtained in 93% yield.[13a] Subsequent saponification led to complex **3** in 93% yield.[13b] Both complexes, in addition to

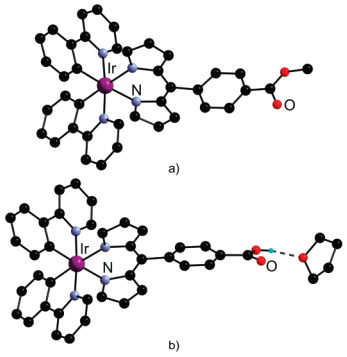
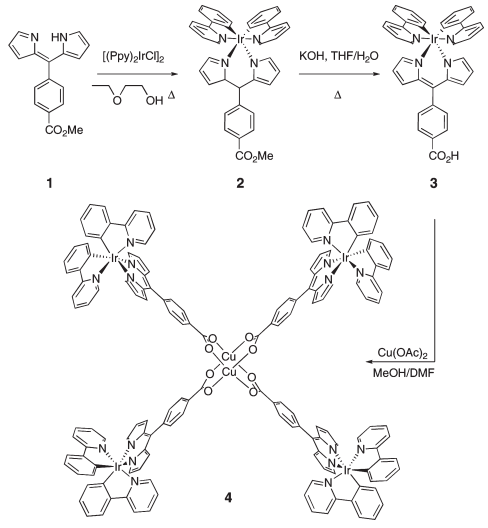


Figure 2. Crystal structures of the mononuclear complexes **2** (a) and **3** (THF) (b). CH hydrogen atoms have been omitted for clarity. Note that only one of the two independent molecules in the structure of **2** is presented here.

Scheme 1. Synthetic Scheme for the Preparation of **4**



standard analytical methods, were also characterized by single-crystal X-ray diffraction, which revealed that both compounds crystallize in the triclinic $P\bar{1}$ space group (Figure 2).[14] While for **2** two independent complexes are present, only one is observed in the case of **3**, a tetrahydrofuran (THF) solvate. The iridium cation is in an octahedral coordination environment with the nitrogen atoms of the two Ppy ligands in the trans position. The dpm ligand occupies the equatorial plane, with the two pyrrolic rings being almost coplanar. The average Ir−C and Ir−N bond lengths involving the Ppy ligand are

(8) (a) Yu, L.; Muthukumaran, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, K.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629. (b) Sazanovich, I. V.; Kirmaier, K.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2664. (c) Sutton, J. M.; Rogerson, E.; Wilson, C. J.; Sparke, A. E.; Archibald, S. J.; Boyle, R. W. *Chem. Commun.* **2004**, 1328. (d) Thoi, V. S.; Stork, J. R.; Magde, D.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10688. (e) Hall, J. D.; McLean, T. M.; Smalley, S. J.; Waterland, M. R.; Telfer, S. G. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 437.

(9) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143.

(10) During the preparation of this contribution, an article reporting the synthesis and photophysical and electrochemical characterization of $(Ppy)_2Ir(dpm)$ complexes appeared: Hanson, K.; Tamayo, A.; Diev, V. V.; Whited, M. T.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6077.

(11) (a) Brückner, C.; Zhang, Y.; Rettig, S. J.; Dolphin, D. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 279. (b) Garibay, S.; Stork, J. R.; Wang, Z.; Cohen, S. M.; Telfer, S. G. *Chem. Commun.* **2007**, 4881.

(12) (a) Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767. (b) Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647.

(13) (a) **2**: $[(Ppy)_2IrCl]_2$ (149 mg, 1.39×10^{-4} mol) and **1** (101 mg, 3.62×10^{-4} mol) were suspended in dry 2-ethoxyethanol (15 mL) under argon. After the addition of a few drops of NEt_3, the mixture was stirred at reflux (150 °C) for 15 h. Solvents were removed under reduced pressure, and the resulting oil was purified by column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2). **2** (202 mg, 93%) was obtained as a red powder. Single crystalline red rods were grown by the slow diffusion of pentane into a $CHCl_3$ solution. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.97 (3H, s), 6.25 (2H, d, J=4.3 Hz), 6.43 (4H, m), 6.82−6.96 (8H, m), 7.58 (6H, m), 7.81 (2H, d, J=8.4 Hz), 7.88 (2H, d, J=5.9 Hz), 8.11 (2H, d, J=8.1 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 52.3, 117.4, 118.7, 120.9, 121.9, 123.9, 128.4, 129.6, 129.7, 130.5, 130.9, 132.2, 133.7, 136.1, 144.4, 144.6, 146.9, 149.5, 152.8, 156.3, 166.9, 168.7. HRMS (ESI). Calcd for $C_{39}H_{29}N_4O_2Ir$: m/z 778.192 [M + H$^+$]. Found: m/z 778.187 [M + H$^+$]. UV−vis [CH_2Cl_2, λ_{max}/nm (log ε)]: 279 (4.36), 484 (4.36). (b) **3**: A suspension of complex **2** (400 mg, 5.14×10^{-4} mol) in 1:1 THF/H_2O and 4% KOH (2 mL) was stirred at reflux for 4 h. The solution was then cooled in an ice bath, and 1 mL of aqueous HCl (6 N) were slowly added until complete precipitation of the red solid had occurred. The powder was filtered and dried under vacuum. Red-dark crystalline rods of **3** (400 mg, 93%) were grown by the slow diffusion of pentane into a THF solution. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 6.23 (2H, dd, J=4.3 and 1.3 Hz), 6.40 (4H, m), 6.82 (4H, m), 6.93 (4H, m), 7.54−7.66 (6H, m), 7.84 (4H, m), 8.14 (2H, d, J=8.3 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 117.4, 119.0, 120.6, 122.5, 124.0, 128.1, 129.0, 129.9, 130.5, 131.2, 131.8, 132.9, 137.0, 142.7, 144.4, 146.9, 148.5, 151.5, 155.6, 166.8, 167.7. HRMS (ESI). Calcd for $C_{38}H_{27}N_4O_2Ir$: m/z 764.124 [M + H$^+$]. Found: m/z 764.176 [M + H$^+$]. UV−vis [CH_2Cl_2, λ_{max}/nm (log ε)]: 279 (4.45), 484 (4.47). IR (ATR/cm^{-1}): ν_{CO} 1708. (c) **4**: The slow diffusion of a methanolic solution of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (1.3 mg, 6.50×10^{-6} mol) into a DMF solution of **3** (10 mg, 1.31×10^{-5} mol) afforded dark-red single crystals (4 mg, 38%) of **4**. IR (ATR/cm^{-1}): ν_{CO} 1669, 1662, 1654.

(14) (a) Crystal data for **2**: $C_{39}H_{29}IrN_4O_2$, M=777.86, triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), a = 11.0105(5) Å, b = 16.6521(7) Å, c = 19.1068(7) Å, α = 72.4530(10)°, β = 74.4550(10)°, γ = 72.3500(10)°, V = 3122.3(2) Å^3, T = 173(2) K, Z = 4, D_c = 1.655 g·cm^{-3}, μ = 4.319 mm^{-1}, 47 712 collected reflections, 14 366 independent (R_{int} = 0.0805), GOF = 1.078, R_1 = 0.0561, wR_2 = 0.1360 for $I > 2\sigma(I)$ and R_1 = 0.0970, wR_2 = 0.1787 for all data. (b) Crystal data for **3** (THF): $C_{42}H_{35}IrN_4O_3$, M = 835.98, triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), a = 11.5527(3) Å, b = 12.4373(3) Å, c = 13.4665(3) Å, α = 77.8200(10)°, β = 69.9860(10)°, γ = 69.9060(10)°, V = 1687.82(7) Å^3, T = 173(2) K, Z = 2, D_c = 1.635 g·cm^{-3}, μ = 3.979 mm^{-1}, 39 253 collected reflections, 7726 independent (R_{int} = 0.0703), GOF = 1.056, R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.0748 for $I > 2\sigma(I)$ and R_1 = 0.0697, wR_2 = 0.0876 for all data. (c) Crystal data for **4**: $C_{155}H_{113}Cu_2Ir_4N_{17}O_{10}$, M = 3269.50, triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), a = 18.9483(4) Å, b = 20.7016(5) Å, c = 22.6138(5) Å, α = 65.7530(10)°, β = 77.4960(10)°, γ = 75.6160(10)°, V = 7768.3(3) Å^3, T = 173(2) K, Z = 2, D_c = 1.398 g·cm^{-3}, μ = 3.740 mm^{-1}, 168 628 collected reflections, 35 856 independent (R_{int} = 0.0480), GOF = 1.044, R_1 = 0.0725, wR_2 = 0.2108 for $I > 2\sigma(I)$ and R_1 = 0.1108, wR_2 = 0.2320 for all data.

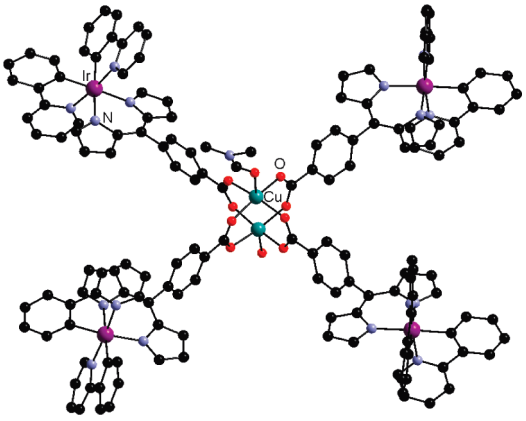


Figure 3. Crystal structure of complex **4**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

2.019 and 2.046 Å, respectively, while the average distance between nitrogen atoms of the dpm chelate and the metal is 2.139 Å. The latter distance is consistent with the ones reported for other heteroleptic Ir^{III}(dpm) complexes.[7d,10] Note that, unlike other complexes incorporating a carboxylic acid appended dpm,[7a,8e,11] complex **3** does not organize into a hydrogen-bonded dimer but is hydrogen-bonded to the oxygen atom of the THF solvate molecule ($d_{O\cdots O}$ = 2.632 Å and $\alpha_{OH\cdots O}$ = 161.3°; Figure 2).

The redox behavior of **3**, studied by cyclic voltammetry in *N*,*N*-dimethylformamide (DMF), revealed a reversible reduction peak at −1.93 V vs Fc/Fc^+ and an irreversible oxidation wave at +0.51 V vs Fc/Fc^+, as observed for analogous species.[10] The absorption spectra in CH_2Cl_2 for both compounds show an intense band at 484 nm assigned to the $\pi-\pi^*$ ligand-centered transition of the dpm ligand.[7a,b,8,10] Preliminary photophysical investigations in a CH_2Cl_2 solution revealed weak luminescence for both complexes **2** and **3** at 700 and 710 nm, respectively, when excited at 485 nm. This observation is in agreement with other $(Ppy)_2Ir$(dpm) complexes.[10]

Slow diffusion of a MeOH solution of $Cu(OAc)_2$ into a DMF solution of **3** led to the formation of dark-red crystals after 2 weeks. Single-crystal X-ray diffraction revealed that the heterometallic complex $[(\mathbf{3})_4Cu_2(DMF)(H_2O)]$ (**4**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one complex in the general position.[14] Additional disordered solvent molecules were also found in the lattice; unfortunately, they could not be refined, and thus the SQUEEZE command was applied. As expected, two copper(II) cations form the paddlewheel motif bridged by the carboxylate groups of four iridium moieties with a Cu−Cu distance of 2.627(3) Å, as usually observed for such species (Figure 3).[15] A DMF molecule and a water molecule occupy the two axial positions. Note that crystallization from a THF/MeOH mixture led to crystals, albeit of lower quality, containing the same type of architecture, however, with two MeOH molecules located at the axial positions. One of the four iridium centers shows a bending around the N−N hinge of the dpm ligand, unlike the other three units and that observed for the precursor complex **3**. As reported for a tripyrrin-based pentanuclear nickel complex,[16] the overall compound is rather flat (Figure 3), with the four iridium cations lying in the same plane. Interestingly, among the many possibilities mentioned above, within the heteronuclear complex, either the $\Lambda_3\Delta$ or $\Lambda\Delta_3$ stereoisomer is obtained.

Powder X-ray diffraction of a batch of **4** demonstrated the presence of a single phase with poor crystallinity owing to partial desolvation.

In attempts to generate infinite one-dimensional networks by the bridging of consecutive units of **4**, analogous reactions in the presence of a ditopic ligand such as 4,4′-bipyridine have only led, so far, to the isolation of crystals of **4**.

Compound **4** was found to be rather insoluble in common organic solvents. Furthermore, attempts to solubilize it in DMF led to its decomposition, as shown by mass spectrometry. This prevented any further solution investigation of this species.

In conclusion, the reaction of a cyclometalated iridium complex bearing a carboxylic acid appended dpm ligand with copper acetate leads to the formation of a heterometallic Cu_2Ir_4 hexanuclear star-type architecture constructed around the Cu_2 paddlewheel motif. With the aim of using this type of core as a node of luminescent-extended MOF-type constructs, functionalization of the cyclometalating ligand is currently under investigation. Extension to Rh^{II}_2,[17] Mo^{II}_2, and W^{II}_2 paddlewheels[18] is also underway.

Acknowledgment. Support from the Université de Strasbourg, the CNRS, the Institut Universitaire de France, and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Ph.D. fellowship to C.B.) is gratefully acknowledged. We are grateful to Prof. Luisa de Cola and Dr. Cristian Strassert for assistance in the preliminary photophysical investigation. We thank Dr. Jean-Paul Collin for his help in the electrochemical investigation.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic data for compounds **2**−**4** in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

(15) Rao, V. M.; Sathyanarayana, D. N.; Manohar, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, *1*, 2167.

(16) Bröring, M.; Prikhodovski, S.; Brandt, C. D.; Tejero, E. C. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 396–406.

(17) Cooke, M. W.; Hanan, G. S.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Watanabe, M.; Tanaka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10479.

(18) Chisholm, M. H.; Macintosh, A. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2949.