Dérivés organométalliques d'hélicènes : modulation des propriétés chiroptiques

Anger Emmanuel

▶ **To cite this version:**

Anger Emmanuel. Dérivés organométalliques d'hélicènes : modulation des propriétés chiroptiques. Chimie organique. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : 2012REN1S061 . tel-00766382

HAL Id: tel-00766382

https://theses.hal.science/tel-00766382

Submitted on 18 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANNÉE 2012

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : CHIMIE

Ecole doctorale (Sciences de la Matière)

présentée par

Emmanuel Anger

préparée à l'unité de recherche
UMR 6226-CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR « Structure et Propriétés de la Matière »(SPM)

Dérivés organométalliques d'hélicènes : modulation des propriétés chiroptiques

Thèse soutenue à Rennes
le 5 octobre 2012

devant le jury composé de :

Stéphane RIGAUT
Professeur, Université de Rennes1 / *président*

Silviu BALABAN
Professeur, Université de Aix-Marseille 3 / *rapporteur*

Narcis AVARVARI
Directeur de Recherches, Université de Angers / *rapporteur*

Damien PRIM
Professeur, Université de Versailles / *examinateur*

Eiji YASHIMA
Professeur, Université de Nagoya / *examinateur*

Jeanne CRASSOUS
Directeur de Recherches, Université de Rennes1 / *directeur de thèse*

Régis REAU
Professeur, Université de Rennes1 / *co-directeur de thèse*

Remerciement

Je tiens à remercier très chaleureusement le Professeur Régis Réau pour m'avoir accordé une place dans son laboratoire durant ces trois années, pour son encadrement toujours juste ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je tiens à remercier du fond de mon cœur ma directrice de thèse, le Dr Jeanne Crassous, pour sa bonne humeur et sa joie de vivre zen qui font de la recherche un plaisir ! Je la remercie aussi pour le temps immesurable qu'elle m'a accordé durant ces trois années afin de guider mes recherches.

Je remercie bien évidemment toute l'équipe « Phosphoe et Matériaux Moléculaires » : Le professeur Muriel Hissler pour toutes les discussions improvisées parfois mais toujours enrichissantes ! Le docteur Christophe Lescop pour toutes les parties de foot et les petites histoires qui viennent animer l'open space mais surtout pour avoir lancé mon premier sujet de thèse. Sujet qui sans son aide n'aurait peut-être jamais abouti. Et bien sur Valérie Deborde pour sa bonne humeur, son caractère bien trempé qui permet de maintenir l'ordre dans le labo et toutes les pauses clops qui permettent de parler de tout et de rien (meme de miroir... aller savoir pourquoi !!). Merci aussi bien entendu à tout les thésards, les étudiants et les post-docs anciens et nouveaux et toutes ces journées et soirées passées ensemble : Seb, Damien, Wenting, Ella, Mahdi, Nidal, Wylliam, Shuo, Lucie, Ezter, Aude, Samia, Thomas : Merci à vous et bonne continuation ! Merci aussi à tous les doctorants de l'institut de chimie et tout particulièrement à Ella, Antoine, David, Phif, Yves-Marie, Clém, Mélinda, Mathieu pour tout ces moments passés dans les couloirs à discuter chimie bien-sûr…

Je remercie tout particulièrement le Dr Loïc Toupet, cristallographe hors pair, pour la résolution de mes structures RX. Son sérieux et sa rigueur dans son travail m'ont été d'une aide précieuse.

Je tiens à remercier aussi le professeur Jochen Autschbach, le docteur Mark Rudolph et le docteur Monica Srebo pour tous les calculs théoriques réalisés sur nos hélicènes et qui nous ont permis de mieux interpréter nos résultats.

De même, je tiens à remercier l'équipe du Professeur Christian Roussel et de Nicolas Vanthuyne sans qui l'étude des propriétés chiroptiques de nos hélicènes ne seraient tout simplement pas possible, pour leur travail toujours efficace et sérieux, je leurs suis extrêmement reconnaissant.

Je tiens à remercier le Professeur Stéphane Rigaut et le Docteur Lucie Norel pour leur aide en électrochimie, leur soutien et leur motivation ont été plus qu'appréciable durant ces longues journées d'hiver à faire de la spectro… Je remercie aussi les futurs docteurs Yves-Marie et Guillaume qui m'ont aussi bien aidé dans ce domaine.

Je remercie particulièrement le Professeur Eiji Yashima pour son chaleureux accueil à l'autre bout du monde au Japon ainsi que tout son laboratoire HELIX. Cette été 2011 restera pour moi une expérience humaine extra-ordinaire et qui en plus m'a ouvert des portes pour mes recherches. Merci à tous ceux qui ont partagé cette expérience avec moi et en particulier à Anton, participant de la JSPS ou non, de Tokyo à Okinawa en passant par Nagoya et Kyoto… Merci à vous tous !

Je remercie bien évidemment mes parents, et mes frères qui m'ont toujours soutenu et accompagné durant cette période pas toujours facile qui est la thèse.

La meilleure pour la fin, je remercie ma chère et tendre Emilie, alias mon doudou, avec qui j'ai partagé toutes mes joies et tous mes doutes, ma meilleure confidente, mon amour.

Liste des abréviations

CD : Dichroïsme Circulaire

ONL : Optique Non Linéaire

ee : excès énantiomérique

UV : Ultra-Violet

vis : visible

NIR : proche infrarouge

ECS : Electrode au calomel saturée

rac : racémique

[α] : pouvoir rotatoire spécifique

[ϕ] : pouvoir rotatoire molaire

TD-DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante de la Température

t.a : température ambiante

THF : Tétrahydrofurane

COD : Cyclooctadiène

DCE : Dichloroéthane

Ppy : phénylpyridine

Acac : acétylacétonate

ε : coefficient d'absorption molaire

τ : temps de vie de fluorescence

δ: déplacement chimique

λ : longueur d'onde

Φ : rendement quantique

TAPA : Acide Propionique Tétranitrofluorenylidène Aminoxy

Dppm : Diphenylphosphineméthane

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE 11

CHAPITRE I : PROPRIETES DES HELICENES 17

I. GENERALITES SUR LES HELICENES 17

1) Définition et Historique 17

2) Photocyclisation 18

3) Propriétés chiroptiques générales des hélicènes 20

II. HELICENES MULTIFONCTIONNELS 29

1) Matériaux à base d'hélicènes 29

2) Reconnaissance chirale 36

3) Hélicènes et biologie 37

4) Ligands hélicoïdaux en catalyse 41

III. CONCLUSION 43

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 44

CHAPITRE II : UNE NOUVELLE FAMILLE D'HELICENES : LES PLATINAHELICENES 51

I. INTRODUCTION 51

1) Définition d'un métallahélicène 51

2) L'orthométallation 52

3) Propriétés des complexes orthométallés 53

4) Stratégie de synthèse 54

5) Etude théorique 55

SYNTHESE DES PLATINAHELICENES ET ETUDE STRUCTURALE DU LIGAND **5A** 56

1) Synthèse des dérivés 4-(2-pyridyl)benzo[g]phénanthrène) 56

2) Synthèse des platinahélicènes par orthométallation 59

3) Dédoublement des platinahélicènes 7a, 7d et 7e. 62

II. PROPRIETES DES LIGANDS **5A-E** ET DES PLATINAHELICENES **7A-E** 63

1) Etude Structurale des platinahélicènes racémiques 7a, 7d[1,2] et 7e 63

2) Propriétés photophysiques des ligands 5a-e et des platinahélicènes 7a-e racémiques 65

3) Propriétés chiroptiques des platinahélicènes 7a,b,d,e 72

III. CONCLUSION 75

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 76

PARTIE EXPERIMENTALE: 81

CHAPITRE III : REACTIVITE AUTOUR DU METAL DES PLATINAHELICENES 103

I. INTRODUCTION 103

II. OXYDATION DES PLATINAHELICENES **7A,B** 105
1) Introduction *105*
2) Synthèse *105*
3) Comparaison des platinahélicènes 7 et 8 (Pt^{II} et Pt^{IV}) *107*
4) Conclusion : première approche d'un interrupteur chiral *113*
III. ASSEMBLAGE DE PLATINAHELICENES 114
1) Introduction *114*
2) Assemblage racémique : voie de synthèse 1 ..... *115*
3) Assemblage énantiopur homochiral : voie de synthèse 2 ..... *122*
4) Propriétés des assemblages 9a[1,2] *125*
IV. CONCLUSION 134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 135
PARTIE EXPERIMENTALE: 139

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'IMPACT DU GREFFAGE D'UN METAL SUR UN VINYL-CARBO[6]HELICENE 149

I. INTRODUCTION 149
1) Objectif du chapitre *149*
2) Complexe de vinyl-ruthénium *150*
3) Interrupteur moléculaire chiroptique *151*
II. SYNTHESE 154
1) Synthèse des ligands *154*
2) Dédoublement des éthynylcarbo[6]hélicènes 13 et 18 ..... *157*
3) Synthèse des complexes de ruthénium *157*
III. PROPRIETES DES LIGANDS **13** ET **18** ET DES COMPLEXES **14** ET **19** 160
1) Etude Structurale. *160*
2) Absorption dans la région UV/visible de nos molécules *162*
IV. MISE EN EVIDENCE DE LA FONCTION D'INTERRUPTEUR MOLECULAIRE CHIROPTIQUE A STIMULUS REDOX DE NOS COMPLEXES DE RUTHENIUM. 170
1) Voltampérométrie cyclique de nos complexes *171*
2) Spectroélectrochimie infrarouge de nos complexes *172*
3) Raisonnance paramagnétique électronique de nos complexes. *173*
4) Spectroélectrochimie UV/vis/NIR *175*
5) Spectroélectrochimie CD *177*
6) Interrupteur moléculaire chiroptique *180*
V. CONCLUSION 181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 182
PARTIE EXPERIMENTALE: 187

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES: 199

ANNEXES 205

Introduction générale

Introduction générale

Depuis sa création en 1998, le groupe de chimie « Phosphore et Matériaux Moléculaires» (PMM) a développé et étudié les propriétés physico-chimiques de nouveaux ligands organophosphorés basés essentiellement sur le cycle phosphole.[1,2,3] Ces composés ont trouvé leur place dans des thèmes de recherche aussi différents que la synthèse de ligands pour l'optoélectronique,[1f,3] les assemblages moléculaires,[2] et la catalyse.[1c-e]

Depuis 2006, un nouvel axe de recherche basé sur l'étude de complexes métalliques d'hélicènes est développé dans l'équipe de Jeanne Crassous.[4] Des recherches récentes ont montré que les hélicènes possédent des propriétés chiroptiques extrêmement élevées.[5] Cela pourrait permettre de développer des matériaux moléculaires aux propriétés inédites (métamatériaux, guides d'ondes chiraux … etc)[6]. De plus, le système π-conjugué étendu des hélicènes laisse envisager le développement de diode électroluminescente organique chirale susceptible d'être utilisé dans la réalisation de dispositifs électroluminscents 3D.[7] Afin d'augmenter encore plus les propriétés chiroptiques des hélicènes, il est intéressant d'étudier l'interaction métal-hélicène. Les travaux de thèse de Sébastien Graule ont consisté à mettre au point la synthèse d'azahélicènes-phospholes[4] afin d'étudier leur coordination (Schéma 1) et l'impact du métal sur les propriétés chiroptiques.

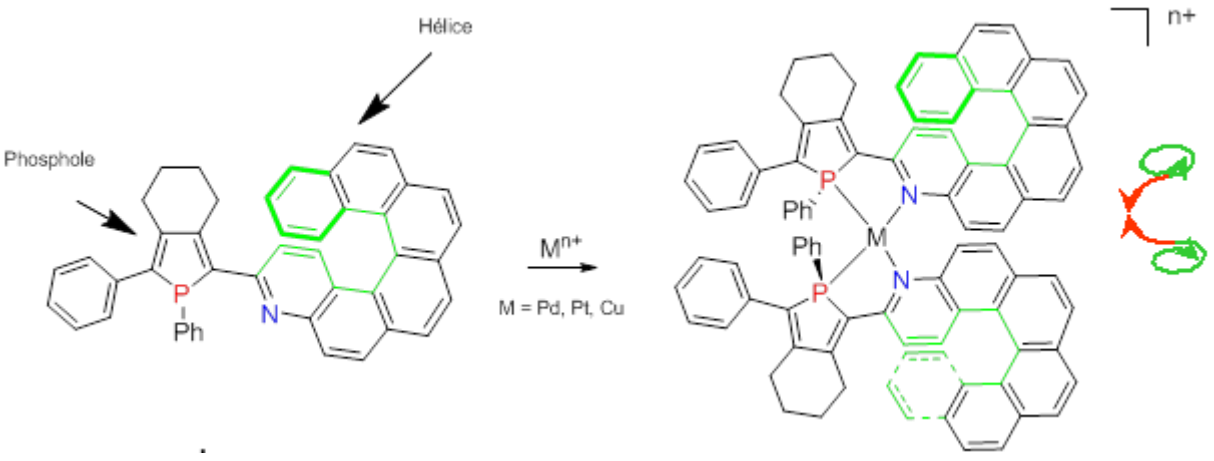


Schéma 1 : Exemple de complexe métallique à base d'aza-[6]-hélicène phosphole.

Ces travaux ont permis de montrer qu'il était possible d'utiliser la chimie de coordination pour assembler des hélicènes et moduler leurs propriétés chiroptiques. Afin d'aller plus loin sur l'étude de l'impact du métal sur les propriétés chiroptiques, nous avons décidé d'insérer le métal au sein du squelette hélicoïdal de nos molécules. Pour cela, nous avons utilisé le platine

et en particulier la réaction de cycloplatination. En faisant varier la nature des ligands reliés au métal ainsi que le degré d'oxydation du métal, nous avons créé une nouvelle famille d'hélicènes, les platinahélicènes (Figure 1), aux propriétés originales (phosphorescence).[5a,b] Nous avons ensuite montré l'intérêt que peut avoir le centre métallique dans la réalisation d'assemblages originaux d'hélicènes.[8c]

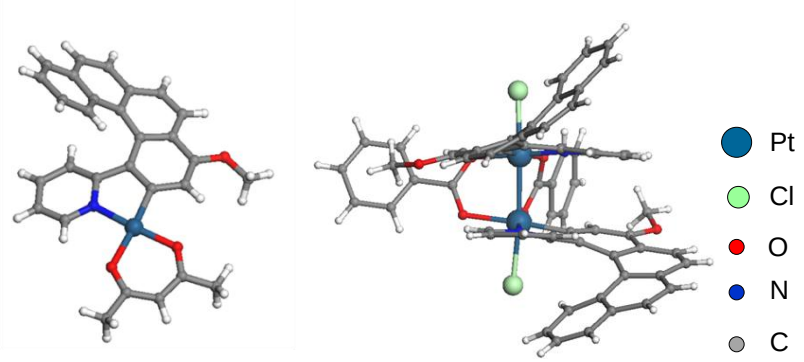


Figure 1 : Exemples de métallahélicènes étudiés dans cette thèse.

Suite à l'étude de ces complexes orthométallés, nous avons décidé d'étudier l'influence du greffage d'un métal sur les propriétés chiroptiques des carbo[6]hélicènes. Dans un premier temps, nous avons entrepris la synthèse de complexes à cœur ruthénium-vinyl-hélicène (Figure 2). Par la suite, nous nous sommes intéressés à la création d'interrupteurs moléculaires chiroptiques. Pour cela, nous avons tiré parti des propriétés électrochimiques remarquables des complexes de ruthénium.[9,10]

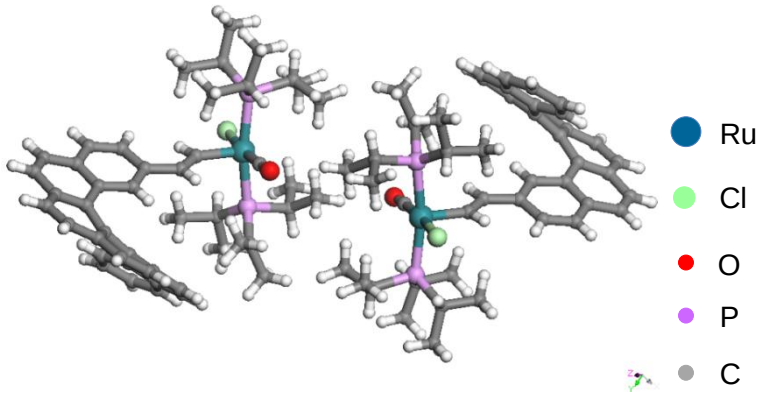


Figure 2 : MonoRuthénium-vinyl-carbo[6]hélicène.

Dans un premier chapitre, je parlerai des propriétés nouvelles que l'on peut apporter aux hélicènes afin de les rendre multifonctionnels. Les chapitres II et III concernent l'étude des premiers hélicènes contenant un platine au sein même de leur squelette carboné : les platinahélicènes. Le chapitre IV traitera de l'étude de ruthénium-vinyl-carbo[6]hélicène.

Références bibliographiques

1/ (a) C. Hay, D. Le Vilain, V. Deborde, R. Réau, L. Toupet, *Chem. Commun.*, **1999**, 345. (b) C. Hay, C. Fischmeister, M. Hissler, L. Toupet, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1812. (c) M. Sauthier, F. Leca, L. Toupet, R. Réau, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1591. (d) F. Leca, M. Sauthier, B. le Guennic, C. Lescop, L. Toupet, J. F. Halet, R. Réau, *Chem. Commun*, **2003**, 1774. (e) F. Leca, C. Lescop, R. Réau, *Organometallics*, **2004**, *23*, 6191. (f) M. Hissler, C. Lescop, R. Réau, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 2482.

2/ (a) F. Leca, C. Lescop, E. Rodriguez, K. Costuas, J F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4362. (b) B. Nohra, S. Graule, C. Lescop, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3520. (c) B. Nohra, Y. Yao, C. Lescop, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8242. (d) B. Nohra, E. Rodriguez-Sanz, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J*., **2008**, *14*, 3391. (e) P.-A.Bouit, A. Escande, R. Szucs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulaszi,M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc*, **2012**, *134*, 6524.

3/ (a) C. Fave, M. Hissler, K. Sénéchal, I. Ledoux, J. Zyss, R. Réau, *Chem. Commun.*, **2002**, 1674. (b) C. Fave, T. Y. Cho, M. Hissler, C. W. Chen, T-Y. Luh, C-C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9254. (c) O. Fadhel, Z. Benkö, M. Gras, V. Deborde, D. Joly, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11340. (d) H. Chen, W. Delaunay, L. Yu, D. Joly, Z. Wang, J. Li, Z. Wang, C. Lescop, D. Tondelier, B. Geffroy, Z. Duan, M. Hissler, F. Mathey, R. Réau, *Angew Chem. Int. Ed*, **2012**, *51*, 214.

4/ (a) W. Shen, S. Graule, J. Crassous, C. Lescop, H. Gornitzka, R. Réau, *Chem. Comm*. **2008**, 850. (b) S. Graule, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. Autschbach, C. Roussel, J. Crassous, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3183.(c) S. Graule, M. Rudolph, W. Shen, C. Lescop, J. A. G. Williams, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 5976.

5/ M. S. Newan, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4765.

6/ J. B. Pendry, *Science*, **2001**, *123*, 7447.

7/ M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 895.

8/ (a) L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 99; (b) E. Anger, M. Rudolph, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3800; (c) E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14178.

9/ (a) J. Maurer, M. Linseis, B. Sarkar, B. Schwederski, M. Niemeyer, W. Kaim, S. Zalis, C. Anson, M. Zabel, R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 259. (b) H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2295.

10/ E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, ASAP.

Chapitre I

Chapitre I : Propriétés des Hélicènes

I. Généralités sur les Hélicènes

1) Définition et Historique

Les hélicènes sont des molécules aromatiques polycycliques. Un [*n*]hélicène possède *n* cycles benzéniques fusionnés en ortho conduisant à une molécule finale ayant une forme hélicoïdale possédant un système π-conjugué (Figure 1). Pour $n < 5$, les cycles aromatiques ne se recouvrent pas, on dit alors que la molécule n'est pas configurationnellement stable à température ambiante et par conséquent le dédoublement n'est pas possible. A partir de $n = 5$, la répulsion stérique entre les cycles aromatiques terminaux de l'hélice rend la molécule intrinsèquement chirale et configurationnellement stable. Nous verrons que la séparation des énantiomères occupe une place très importante dans la chimie des hélicènes. Le recouvrement des cycles aromatiques induit l'existence de 2 structures énantiomères possibles pour les hélicènes qui peuvent être dédoublés. Les 2 configurations des énantiomères sont notées *P* et *M*.

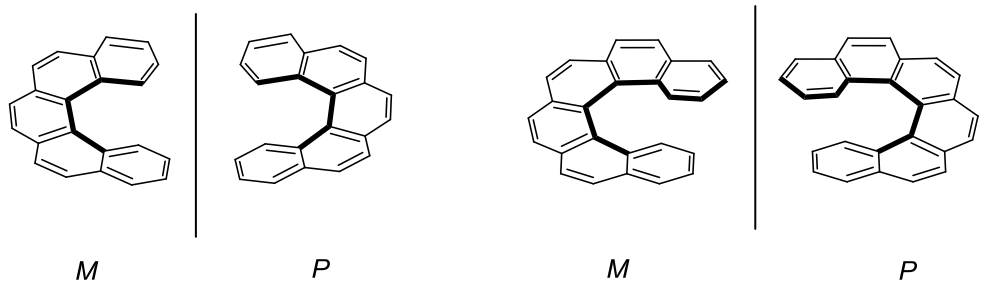


Figure 1 : Les énantiomères du carbo[5]hélicène et du carbo[6]hélicène.

L'historique des hélicènes est rapporté ici, uniquement dans ses grandes lignes.[1] Il débute en 1903 lorsqu'une équipe de scientifiques, emmenée par Meisenheimer et Witte, rapporte la synthèse de nouvelles molécules composées de 4 et 5 cycles aromatiques sans pour autant authentifier la structure exacte de ces molécules.[2] Ce n'est que presque 30 ans plus tard que Cook[3] reprend ces premiers travaux sur les hélicènes et réussit à confirmer la structure de ces molécules (le benzo-phénanthrène et le naphto-phénanthrène). Mais il a fallu attendre 1956 pour que les premiers résultats concernant la chiralité des hélicènes soient obtenus. En effet, c'est au milieu des années 1950 que Newman et Lednicer publient dans le Journal of American Chemical Society la synthèse du premier [6]-hélicène (ou phénanthro-phénanthrène) qu'ils avaient, par la même occasion, réussi à dédoubler.[4] Au cours des 30 années qui ont suivi cette découverte, de très nombreux travaux portant sur les propriétés physico-chimiques et sur la synthèse des hélicènes ont été publiés[5]. Beaucoup plus récemment, les hélicènes ont fait l'objet de très nombreuses recherches visant l'utilisation de leurs propriétés intrinsèques (chiralité, fort pouvoir rotatoire…) dans divers domaines tels que la catalyse ou pour réaliser de nouveaux matériaux moléculaires.[6] Cependant très peu d'exemples associant la chimie de coordination et la chimie organométallique avec la chimie des hélicènes ont été décrits dans la littérature.[6a,7] Pourtant la combinaison de ces deux domaines permet de donner naissance à de nouveaux édifices supramoléculaires hélicoïdaux et d'obtenir des molécules multifonctionnelles. C'est la raison pour laquelle nous avons orienté nos recherches dans cette direction.

2) Photocyclisation

La photocyclisation[8] (b) est l'une des réactions les plus utilisées dans la synthèse des hélicènes avec les réactions de Diels-Alder (c) développées notamment par Katz[9] et Urbano[10], les réactions de couplage catalysées de cyclotrimérisation (d) développées par Stary et coll.[11] et les réactions de métathèse (e) développées par Grandbois et coll.[12] (Schéma 1). C'est la voie photochimique que nous avons choisi pour générer nos molécules hélicéniques π-conjuguées.

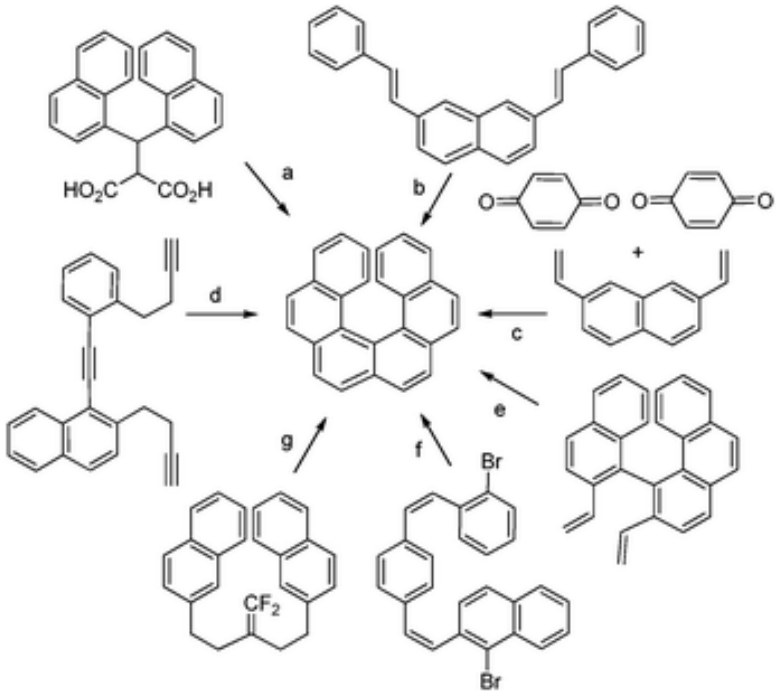


Schéma 1 : Quelques grandes méthodes décrites pour la synthèse du carbo[6]hélicènes.[13]

Cette réaction photochimique (b) est utilisée pour coupler les cycles aromatiques d'un système stilbènique. Elle se déroule en plusieurs étapes mais c'est une réaction monotope qui nécessite une dilution élevée afin d'éviter des couplages intermoléculaires.[14] Dans un premier temps, l'irradiation ultraviolette isomérise les trans-stilbènes en cis-stilbènes car seuls ces derniers possèdent la géométrie nécessaire pour la cyclisation intramoléculaire. Cette cyclisation entraîne la formation de dihydrophenanthrène. La dernière étape est une oxydation qui permet la ré-aromatisation du système. On utilise généralement le diiode en quantité catalytique et en présence d'oxygène pour cette étape. Cependant, des études ont montré que l'on pouvait travailler sous atmosphère inerte en utilisant l'oxyde de propylène [15] ou le THF[16] pour capter l'acide iodhydrique formé lors de l'aromatisation du système. On travaille alors avec un équivalent de diiode et un excès d'oxyde de propylène ou de THF. En 1967, grâce à cette méthode, Martin[17] et coll. ont réussi à synthétiser par voie photochimique le carbo[6]hélicène en s'inspirant des travaux publiés quelques années plus tôt sur la synthèse par photocyclisation des phénanthrènes (Schéma 2).[18] Bien que les rayons UV du soleil soient suffisants pour certaines réactions photochimiques,[19] on utilise plus généralement une lampe à mercure. Cette dernière possède emet de la lumière en partie dans la zone UV (voir en annexe).

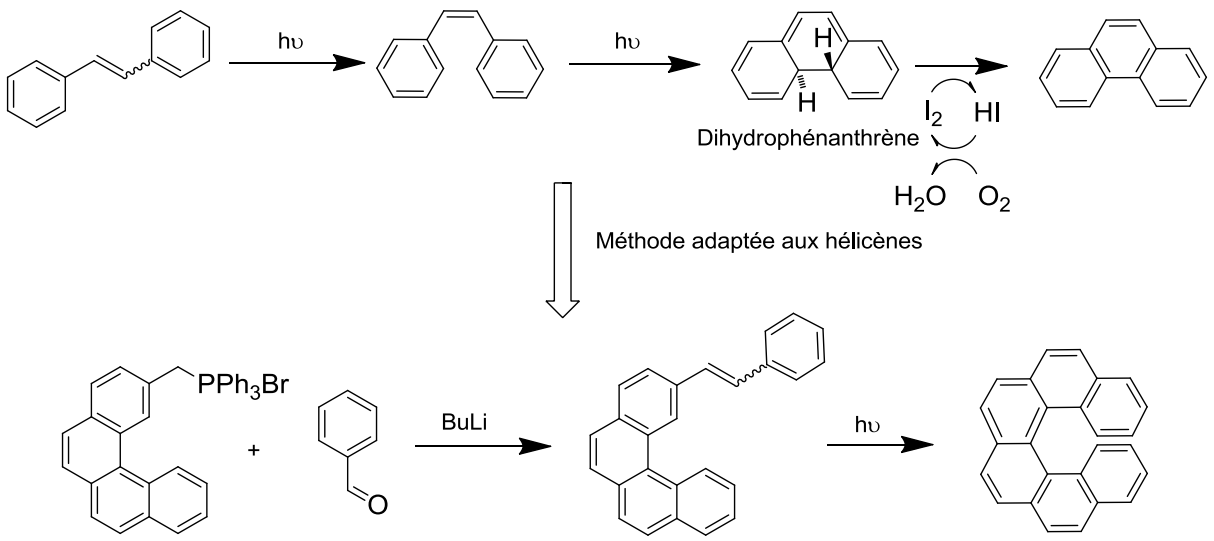


Schéma 2 : Application de la cyclisation du stilbène en phénanthrène par voie photochimique à la synthèse de l'hexacarbohélicène.

3) Propriétés chiroptiques générales des hélicènes

a) Barrière de racémisation

La stabilité configurationnelle est une propriété très importante d'une molécule chirale. En effet, si l'on veut utiliser les hélicènes dans des matériaux chiraux ou comme ligand chiral en catalyse, il est absolument nécessaire de savoir si ces molécules se racémisent dans des conditions classiques de réaction ou dans des matériaux. Pour les [*n*]-hélicènes, la barrière de racémisation croît avec l'indice *n* et/ou par la présence de certains substituants dans l'hélice. Le tableau 1 regroupe les barrières d'inversions (en kcal.mol^{-1} à 27°C) de différents [*n*]-hélicènes.[20] Il est intéressant de noter que la barrière de racémisation du [5]-hélicène est relativement basse à cause des faibles interactions stériques entre les cycles aromatiques terminaux. Celles des [*n*]-hélicènes pour $n \geq 6$ sont plus élevées comme on pouvait s'y attendre. Cependant on remarque qu'à partir de n=7 la barrière de racémisation n'évolue plus de façon aussi prononcée et tend à se stabiliser.

Tableau 1 : Quelques barrières de racémisation de divers hélicènes.

Hélicènes	ΔG_{rac} [kcal / mol]
[5]-hélicène	24,1
[6]-hélicène	36
[7]-hélicène	41,5
[8]-hélicène	42,2
[9]-hélicène	43,3
1-méthylpentahélicène	38,7
1-méthylhexahélicène	43,7
1,16-méthylhexahélicène	43,7
[7]-thiahélicène	38,9
[9]-thiahélicène	47,5

Plusieurs hypothèses ont été énoncées pour essayer d'expliquer le processus de racémisation des hélicènes.[20c] Une réaction de Diels-Alder faisant intervenir les deux cycles aromatiques terminaux ou encore des ruptures de liaisons ont été suggérées. Finalement le processus retenu, décrit sur la Figure 2, démontre que les hélicènes sont plus flexibles que nous le croyons car au cours de la racémisation, l'hélicène va adopter une géométrie extrêmement distordue. Pendant l'état de transition, les cycles aromatiques terminaux vont se relever, pour se positionner face à face de façon quasi perpendiculaire par rapport au reste de la molécule.

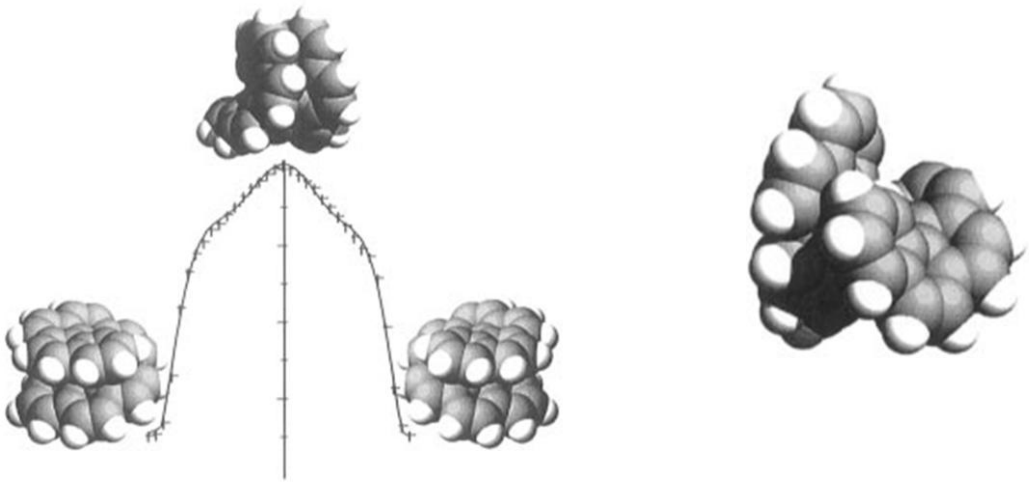


Figure 2 : Processus de racémisation du [8]-hélicène. A droite état de transition d'un des énantiomères lors de la racémisation.

Les barrières d'énergies des hélicènes substitués par des groupements méthyles sont beaucoup plus élevées que celle de ces mêmes hélicènes non substitués comme on pouvait s'y attendre. Ainsi l'introduction de groupements suffisamment encombrants permet de rendre un [5]-hélicène configurationnellement stable à température ambiante. Par conséquent, l'introduction d'un groupement sur la partie intérieure d'une hélice a un impact très significatif sur la barrière de racémisation de la molécule (Tableau 1). D'autre part les [*n*]-thiahélicènes et [*n'*]-hélicènes, pour lesquels le recouvrement intramoléculaire des cycles aromatiques est identique, ont des barrières de racémisation comparable. Les hétéroatomes ont peu d'impact direct sur la barrière de racémisation de ces molécules.[21]

b) Le dédoublement

Nous avons vu précédemment que les [*n*]-hélicènes (avec au moins *n*=6) sont configurationnellement stables, c'est-à-dire qu'il est possible d'en isoler les 2 énantiomères *P* et *M*. Il existe peu de méthode de dédoublement des hélicènes. A l'heure actuelle, seules quelques méthodes semblent suffisamment efficaces pour séparer les énantiomères.

Une première méthode consiste à faire un dédoublement par cristallisation. Dans certains cas, les deux énantiomères peuvent cristalliser en conglomérat permettant ainsi de récolter des cristaux énantiopurs. De nombreux [*n*]-hélicènes ou hétéro-[*n*]-hélicènes ont pu être dédoublés de cette façon.[5c,22] Une deuxième méthode repose sur l'utilisation de l'HPLC sur phase stationnaire chirale. Dans des conditions idéalement choisies, il est possible de séparer les énantiomères grâce à leurs temps de rétention qui sont différents.[23] Une autre méthode

consiste à utiliser un auxiliaire chiral énantiopur (dérivés du camphre, pinène…) qui sera introduit par voie chimique sur la molécule racémique pour former des diastéréoisomères qui seront séparés par chromatographie sur colonne de silice achirale (Schéma 3). [5b, 24, 25] D'autres solutions consistent à utiliser un agent complexant énantiopur comme par exemple l'acide tétranitrofluorènyloximinopropanoïque TAPA (Figure 3)[4] qui a été très utilisé pour dédoubler des [6]hélicènes. Le TAPA, déficient en électrons, va former avec les hélicènes, riches en électrons, des complexes à transfert de charges. Puis dans des conditions judicieusement choisies, un seul complexe pourra être séparé par cristallisation. Des travaux menés par Mikes et coll. ont démontré que la taille de la chaîne alkyle, en position α de la fonction acide carboxylique, jouait une importance primordiale dans le processus de dédoublement.[23]

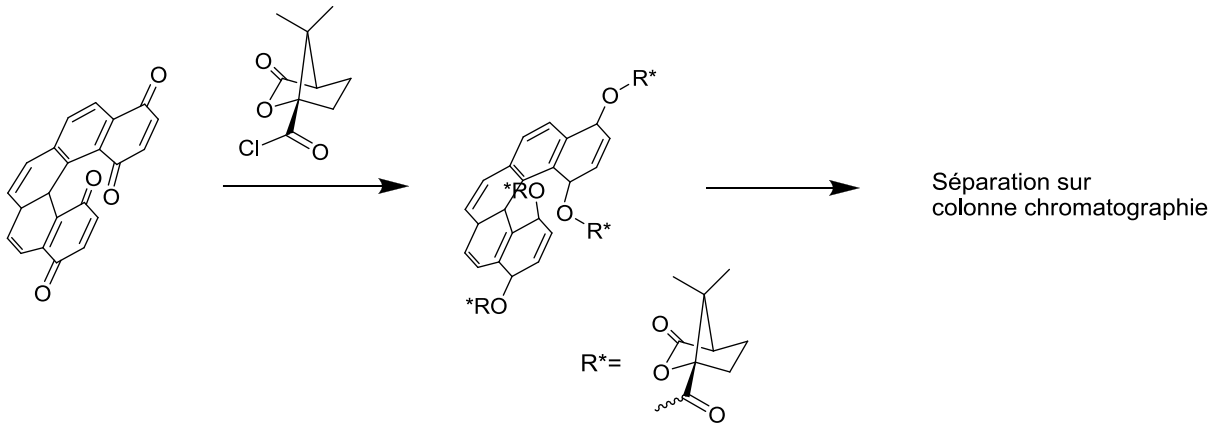


Schéma 3 : Exemple de dédoublement d'un hélicène quinone avec un dérivé de l'acide camphanique.

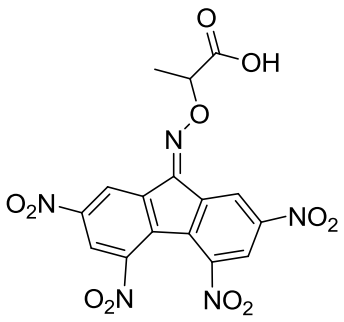


Figure 3 : Agent de dédoublement TAPA.

Le dédoublement peut également être réalisé par chimie de coordination, lors de la complexation sur un complexe de Pd énantiopur tel que le complexe chiral cyclopalladé portant une amine chirale, comme illustré sur la Schéma 4.[26]

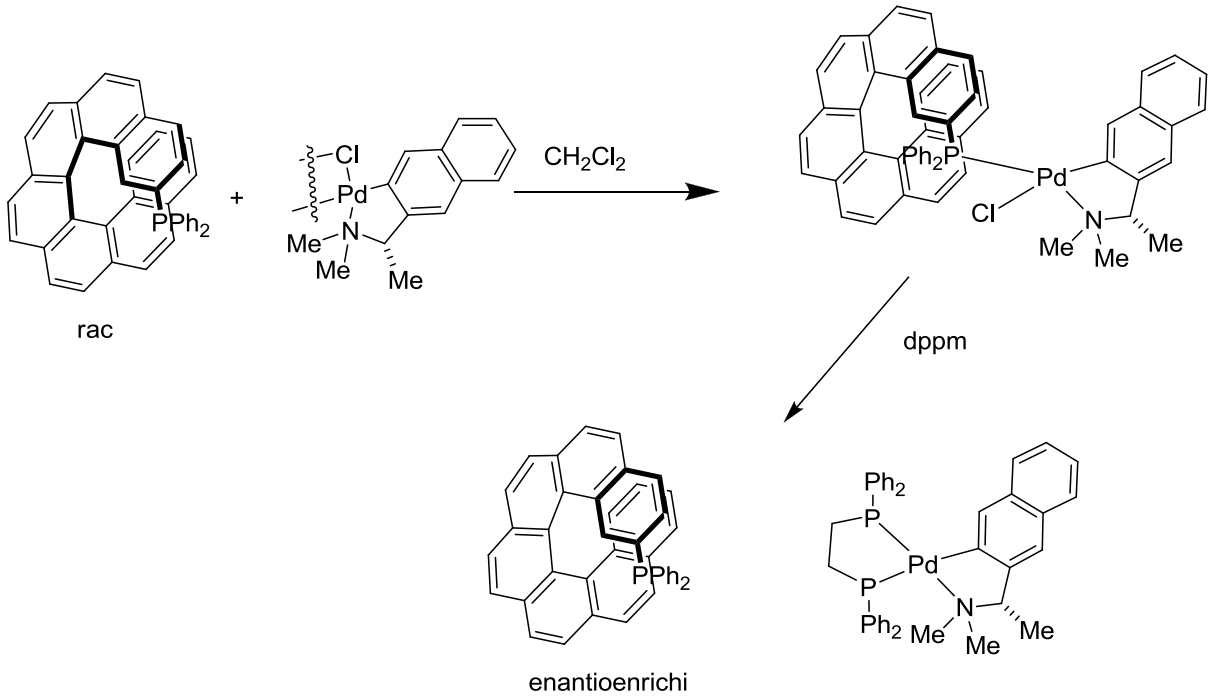


Schéma 4 : Complexe énantiopur de Pd utilisé pour le dédoublement d'hélicène.

c) Synthèse asymétrique

Dans les années 1970, Kagan et coll. ont imaginé une technique de synthèse asymétrique absolue permettant de synthétiser préférentiellement un des énantiomères.[27] Pour cela, ils ont utilisé une lumière circulairement polarisée gauche ou droite pour photocycliser les hélicènes. Les hélicènes synthétisés de cette manière se sont révélés actifs vis-à-vis de la lumière polarisée.

Une autre synthèse asymétrique consiste à forcer la formation d'un diastéréoisomère en fonctionnalisant le précurseur stilbène par un groupement chiral énantiopur.[10] Ainsi, Katz a développé des hélicènes possédant un carbone asymétrique en position 1 qui oriente la photocyclisation (Schéma 5).[28] Le système peut être ensuite aromatisé en utilisant l'acide p-toluenesulfonique

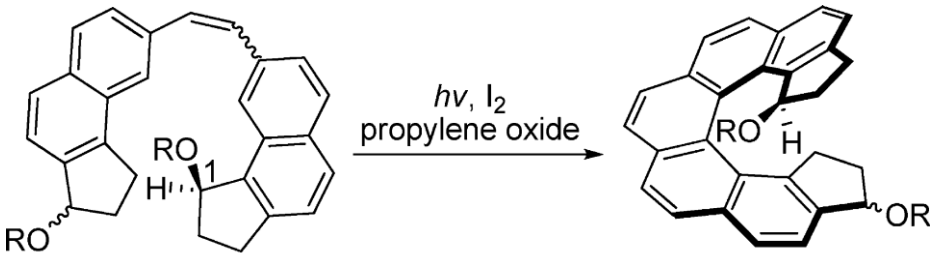


Schéma 5 : Synthèse asymétrique imaginé par Katz (R=tert-butyl-dimethylsilyloxy).

La synthèse asymétrique peut recourir à la catalyse énantiosélective, comme ceci a été montré par Stary et Stara en 1999.[29] Ils utilisèrent un complexe de nikel ou de cobalt avec un ligand chiral phosphine monodentate pour catalyser une réaction de cycloaddition [2+2+2] menant à un tétrahydrocarbo[6]hélicène. Très récemment, Tsuchikama et Endo[30] ont développé la synthèse de silahélicènes (Figure 4) en utilisant une suite de deux réactions catalysées par un complexe d'iridium puis de nikel. Ces deux réactions sont hautement énantiosélectives (90 ee). Cependant, bien que le rendement de la réaction catalysée au nikel donne de très bons rendements (>90%), le rendement de la réaction catalysée à l'iridium ne dépasse pas les 50%.

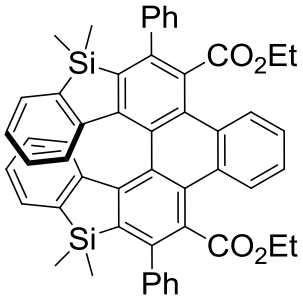


Figure 4 :exemple de (P)-Silahélicène

D'autres réactions utilisant des auxiliaires chiraux et permettant la synthèse énantiosélective d'hélicènes ont été reportées. Elles sont pour la plupart résumées dans la récente revue de Chen et Shen.[1]

d) Pouvoir rotatoire spécifique et molaire

L'une des propriétés les plus importantes que possèdent les molécules chirales provient de la capacité de chaque énantiomère à interagir différemment avec une lumière polarisée (voir Annexes). Les [*n*]-hélicènes, contrairement aux molécules chirales ayant juste un centre asymétrique, possèdent une chiralité inhérente à leur squelette, ce qui leur confère des pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_D^{25}$ extrêmement élevés. Il existe peu de molécules chirales avec de grands pouvoirs rotatoires. Les nœuds de trèfle moléculaires ($[\alpha]_D^{25}$= 7000) développés par J.-P. Sauvage[31] ou encore les fullerènes[32]sont d'autres exemples de molécules chirales avec de forts pouvoirs rotatoires. Toutes ces molécules ont en commun une structure

moléculaire très sophistiquée et donc difficilement accessible. Le tableau 2 regroupe le pouvoir rotatoire de diverses molécules chirales commerciales et de [*n*]-hélicènes énantiopurs.[20a,33,34] On constate que le pouvoir rotatoire spécifique augmente significativement avec la taille de l'hélice et que les pouvoirs rotatoires sont très supérieurs aux molécules chirales que l'on peut acheter. Le pouvoir rotatoire molaire a été introduit afin de comparer des molécules dont les masses molaires sont très différentes. En effet, alors que le pouvoir rotatoire spécifique est relié à la masse de produit étudié, le pouvoir rotatoire molaire est relié au nombre de mole de produit analysé. Pour obtenir le pouvoir rotatoire molaire $[\phi]_{\mathrm{D}}^{25}$ il suffit de multiplier le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{25}$ par la masse molaire et de diviser le tout par 100.

Tableau 2 : Pouvoir rotatoire de quelques molécules chirales.

Molécules chirales	**Pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{25}$	**Pouvoir rotatoire molaire** $[\phi]_{\mathrm{D}}^{25}$	**Masse molaire**
(+) - [6]-hélicène	+3640 ($CHCl_3$)[a]	+11900	328
(+) - [7]-hélicène	+5900 ($CHCl_3$) [a]	+22300	378
(+) - [8]-hélicène	+7170 ($CHCl_3$) [a]	+30600	428
(+) – menthol	+50 (EtOH ; C:10)	+78	156
(+) - acide tartrique	+15 (H_2O ; C:10)	+22	148
(*R*)-(−)-1,1′-Binaphthyl-2,2′-diyl hydrogenphosphate	+607 (MeOH ; C:1,4)	+2120	348

a : Les concentrations ne sont pas précisées

e) Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire s'appuie sur la capacité des molécules chirales d'absorber différemment la lumière polarisée circulairement droite et la lumière polarisée circulairement gauche ($\Delta\varepsilon = \varepsilon G - \varepsilon D$ en M^{-1} cm^{-1}, où ε sont les coefficients d'extinction molaires). Pour étudier cette activité optique il est nécessaire d'analyser le dichroïsme circulaire de chaque énantiomère. Le dichroïsme circulaire de la plupart des [*n*]- hélicènes (*n* = 5, 6, 7, 8…) et des hétérohélicènes a fait l'objet de nombreux travaux décrits dans la littérature.[7, 20a,c, 35, 36, 37] Les courbes permettent de conclure que les [*n*]-hélicènes de même *n* et de même configuration (*P* ou *M*) ont la même signature en dichroïsme circulaire. Ceci est vrai également pour les hétérohélicènes. Le dichroïsme circulaire du carbo[6]hélicène de configuration *P* présente 2 signaux caractéristiques majeurs de forte intensité ($\Delta\varepsilon > 200 M^{-1}.cm^{-1}$). Une bande négative vers 250 nm et une bande positive vers 330 nm. Un hélicène de configuration *M* présente des signaux opposés (Figure 5).

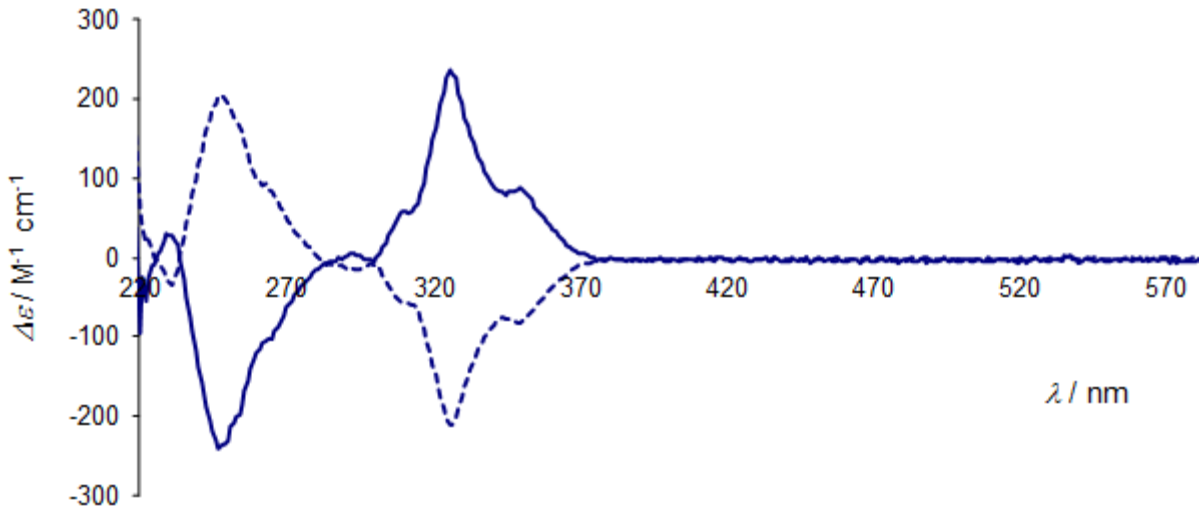
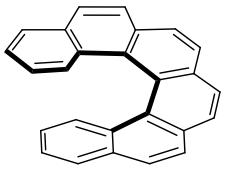


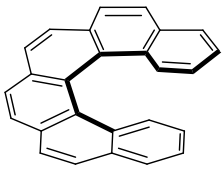
Figure 5 : Spectre du dichroïsme circulaire caractéristique du carbo[6]hélicène

f) Configuration absolue

La détermination de la configuration absolue des hélicènes a été très étudiée pendant les années 1970.[5a,d, 38, 39] Plusieurs approches ont été développées pour résoudre ce problème : *(i)* la corrélation chimique,[40] (*ii*) la comparaison des spectres de CD calculés et expérimentaux,[37] *(iii)* la méthode de Bijvoet's utilisant la diffraction des Rayons X.[41] Les scientifiques en sont arrivés à la conclusion suivante (Figure 6): l'énantiomères *P* a en général un pouvoir rotatoire positif à 589 nm (négatif pour l'énantiomère *M*) et un dichroïsme circulaire supérieur à 0 à 330 nm (négatif pour l'énantiomère *M*).



Un (+)-[*n*]-hélicène possède une géometrie *P*



Un (-)-[*n*]-hélicène possède une géometrie *M*

Figure 6 : Configuration absolue des hélicènes.

II. *Hélicènes multifonctionnels*

Au cours de ces 50 dernières années, les hélicènes ont suscité un réel engouement auprès des chimistes grâce à leurs propriétés optiques et électroniques. Les caractéristiques les plus attrayantes de ces molécules sont leurs propriétés optiques phénoménales (pouvoir rotatoire, dichroïsme circulaire). C'est pourquoi, de nombreuses recherches se sont centrées sur la découverte de nouvelles familles d'hélicènes aux propriétés chiroptiques encore plus élevées. Aujourd'hui, les chimistes s'efforcent d'apporter de nouvelles propriétés aux hélicènes afin de les rendre multifonctionnels. Pour cela, plusieurs techniques peuvent être utilisées. Par la suite, nous verrons diverses applications des hélicènes en opto-électronique, en chimie médicinale, ou encore en catalyse énantiosélective.

1) Matériaux à base d'hélicènes

Comme de nombreuses molécules possédant un système π-conjugué étendu, les hélicènes représentent une source intéressante de composés permettant de développer de nouveaux matériaux moléculaires. Du fait de leur forme originale, les hélicènes possèdent certaines particularités vis-à-vis d'autres systèmes π-conjugués comme par exemple la non-centrosymétrie, propriété extrêmement importante en ONL. Nous verrons aussi comment leur agrégation et leur assemblage ont permis d'obtenir de nouvelles propriétés.

a) Vers des propriétés chiroptiques toujours plus élevées

L'un des précurseurs dans le développement de molécules à très fort pouvoir rotatoire a été le Professeur Katz. A la fin des années 1980, il a été le premier à synthétiser des métallocènes hélicoïdaux chiraux.[6a] Son idée était d'associer 2 hélicènes énantiopurs par complexation et d'observer ainsi une exaltation des propriétés chiroptiques de ces molécules. En s'appuyant sur la chimie des métallocènes, il a décrit la synthèse d'un oligomère composé de 3 à 4 hélicènes complexés par des atomes métalliques de Co^{I} (Schéma 6).

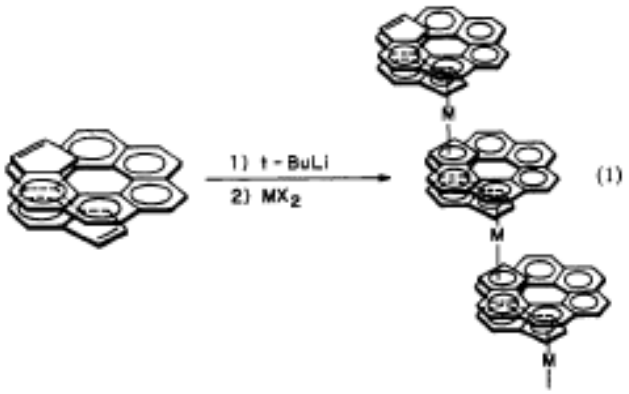


Schéma 6 : Métallocènes hélicoïdaux développés par Katz et Coll., M=Co.

L'étude de l'activité optique de ces complexes a été très concluante puisque les pouvoirs rotatoire spécifiques sont extrêmement élevés ($[\alpha]_D^{25}$ = 26000). Quelques années plus tard, Katz et ses collaborateurs ont réussi à préparer des fibres par agrégation d'hélicènes bisquinones en solution (Figure 7).[6b] Cette agrégation a provoqué une augmentation considérable des pouvoirs rotatoires ($[\alpha]_D^{25}$ = 170000).

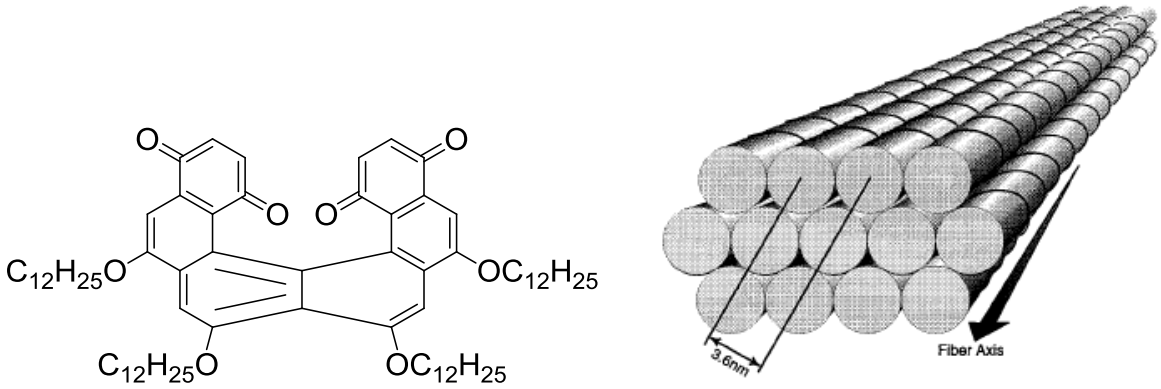


Figure 7 : représentation schématique montrant comment les colonnes d'hélicènes sont organisées dans les fibres.

Par la suite, d'autres groupes se sont intéressés à l'élaboration d'hélicènes possédant des propriétés chiroptiques exaltées en utilisant la chimie de coordination et la chimie organométallique. Les premiers résultats furent reportés par Stary et coll. qui ont publié en 2008 un dimère d'aza[6]hélicène relié par un ion argent (Figure 8).[7] Cependant, aucune mesure des propriétés chiroptiques n'a été publiée.

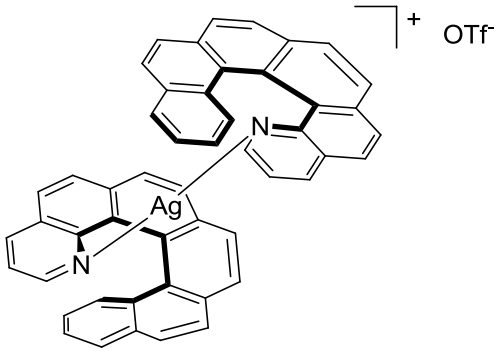
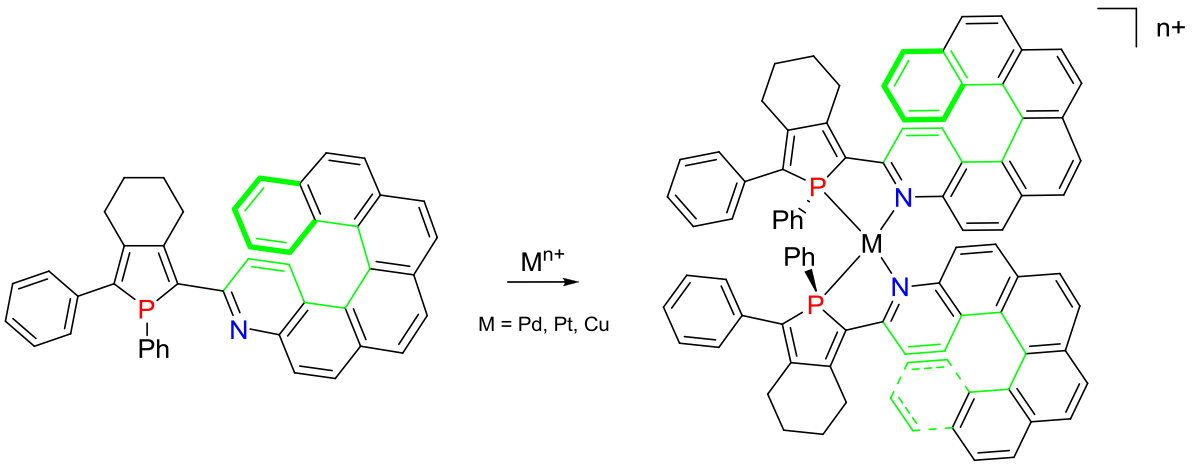


Figure 8 : Complexe de Ag^{I} développé par Stary et Coll.

Au laboratoire, les travaux de Sébastien Graule ont notamment permis de montrer que la complexation diastéréosélective d'aza[6]hélicène-phosphole à un métal permettait d'augmenter fortement les propriétés chiroptiques des hélicènes.[42] De plus, ces travaux ont permis de montrer que ces propriétés pouvaient être modulées en fonction de la nature du métal utilisé (Schéma 7). Ainsi, l'aza[6]hélicène-phosphole possède un pouvoir rotatoire molaire d'environ 8000 $deg.cm^2.mol^{-1}$ (5.10^{-5} M, CH_2Cl_2), alors que les complexes vont avoir des pouvoirs rotatoires molaires multipliés par 1,5 (dans le cas du cuivre (I)) voir même triplés lorsque le métal utilisé est du palladium (II).



$[\phi]_D^{25}$ = **+8180**

$[\phi]_D^{25}$ = **+23080 (M=Pd^{II})**

$[\phi]_D^{25}$ = **+13120 (M=Cu^{I})**

Schéma 7 : Exemple de complexes métalliques à base d'aza-[6]-hélicène phosphole.

b) Luminescence polarisée circulairement

La luminescence polarisée circulairement correspond à la différence d'émission entre des radiations circulairement polarisées droite et gauche d'un système luminescent chiral.[43] Pour évaluer son intensité on utilise généralement le facteur d'émission dissymétrique g_{lum}. Ce facteur est calculé en fonction de l'intensité I de la lumière émise circulairement polarisée gauche et droite selon les équations suivantes :

$$I = I_G + I_D$$

$$\Delta I = I_G - I_D$$

$$g_{lum} = 2|\Delta I / I|$$

g_{lum} permet d'évaluer la différence entre l'émission d'une onde circulairement polarisée gauche et droite d'un composé ($0 < g_{lum} < 2$).

Les travaux publiés en 2003 par Venkataraman et coll. [44] ont démontré que certains hélicènes fluorescents étaient capables d'émettre une telle lumière polarisée (Figure 9). Les molécules développées par cette équipe américaine sont des hétérohélicènes à base de triarylamines. Les valeurs g_{lum} mesurées sont d'environ 0,001 pour les deux hélicènes testés.

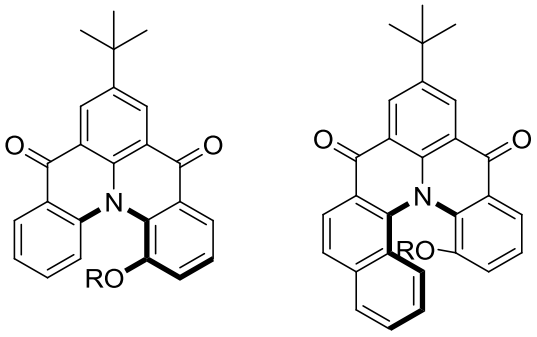


Figure 9 : Hétérohélicènes développés par Venkataraman et Coll.

De nombreuses recherches concernant ce sujet sont toujours en cours comme le montre la récente publication de Takeuchi et Coll. En effet, ils ont obtenu les plus grandes valeurs de lumières circulairement polarisées jamais mesurées pour des molécules organiques chirales seules (Figure 10).[45] La figure 11 montre le spectre de luminescence circulairement polarisée obtenu pour un hélicène en solution dans le chloroforme. La valeur g_{lum} de leur système est d'environ 0,035 soit 35 fois plus que dans l'exemple de Venkataraman. Ce genre de molécules est très recherché car il possède de réels potentiels d'application dans la conception de matériaux pour le stockage d'informations ou la conception de nouveaux dispositifs d'affichage.[46]

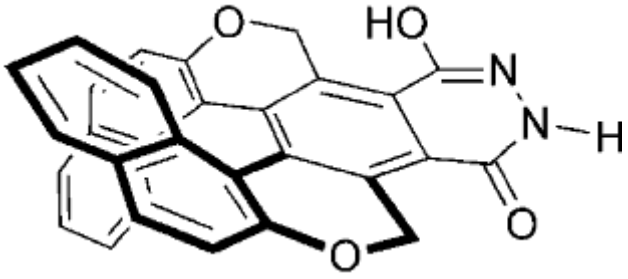


Figure 10 : Structure d'un hélicène contenant un Phthalhydrazide

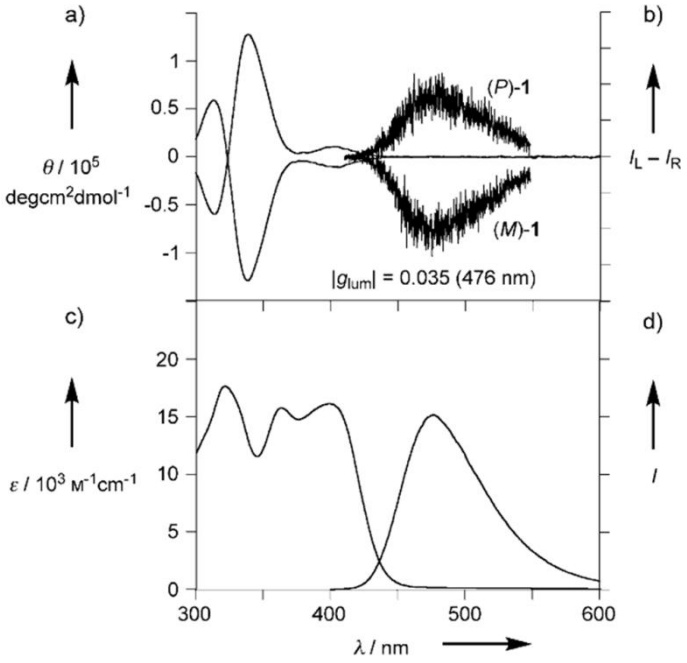


Figure 11 : a) Dichroïsme circulaire, b) luminescence circulairement polarisée, c) absorption UV/vis and d) fluorescence des énantiomères M et P du Phthalhydrazide-hélicène

c) Application en optique non linéaire (ONL)

Dans les nouvelles techniques de télécommunication, la lumière est utilisée pour transporter l'information. On utilise en particulier des fibres optiques pour transporter cette lumière. Ces fibres possèdent des propriétés qui ne s'altèrent pas avec la lumière, on les appelle matériaux passifs.[47] Si l'on veut pouvoir moduler les propriétés de la lumière, il est nécessaire d'utiliser des matériaux actifs vis-à-vis de la lumière, c'est-à-dire, des matériaux où l'on va observer une variation de leurs propriétés optiques en fonction du champ électrique que l'on applique. On parle alors d'optique non linéaire. Un exemple de phénomène que l'on peut observer est le supercontinuum qui consiste à élargir le spectre d'une onde électro-magnétique (Figure 12, laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique), étudié notamment en télécommunication pour le multiplexage en longueur d'ondes.

Figure 12 : Supercontinuum formé dans une fibre optique microstructurée grâce à des effets non linéaires.

Des sources lumineuses de grande puissance sont nécessaires pour pouvoir observer ce type de phénomène. Pour cette raison, il a fallu attendre les années 1960 et la découverte du laser avant de voir apparaître les premiers résultats expérimentaux utilisant l'ONL. La recherche de nouveaux matériaux actifs en ONL est depuis en plein essor. Afin d'observer un effet non-linéaire du second ordre, il faut que le milieu étudié soit non-centrosymétrique. La structure hélicoïdale des hélicènes en fait de bons candidats pour l'ONL du second ordre. Katz et Coll. se sont intéressés à ce phénomène et ont mesuré une activité en optique non linéaire du second ordre pour des films d'hélicènes bis-quinone énantiopurs.[48]

Après ces résultats plus qu'encourageants d'autres groupes se sont intéressés à développer des hélicènes pour l'ONL. En Italie, Ranucci et Licandro ont notamment mis au point le premier polymère à base de tétrathia[7]hélicène et actif en ONL.[49] Récemment, Licandro, s'est orienté vers une approche organométallique qui consiste à accentuer l'effet non-linéaire via une délocalisation de la charge d'un métal relié en position 2 d'un tétrathia[7]hélicène (Figure 13) et donc une augmentation du moment dipolaire μ.[50]

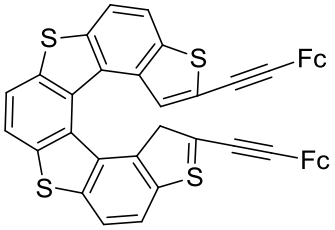


Figure 13 : dérivé organométallique du Tétrathia[7]helicène développé par Licandro.

d) Hélicène et métamatériaux

i. Guide d'onde chiraux

Jusqu'à présent aucun guide d'onde chiral n'a été étudié expérimentalement. Seuls des études théoriques de physiciens ont montré l'intérêt que pourrait avoir ce type de matériau.[51] Ces calculs prédisent des effets intéressants pour l'application dans de nouveaux dispositifs micro-ondes ou optiques, notamment grâce à un mode de couplage unique. Mais pour cela, il est nécessaire d'avoir des molécules possédant des propriétés chiroptiques extrêmement élevées. Les hélicènes semblent être des candidats idéaux pour la réalisation de ces guides d'ondes chiraux[6c] supportant des modes de propagation à polarisation circulaire (Figure 14, Nikos Bamiedakis).

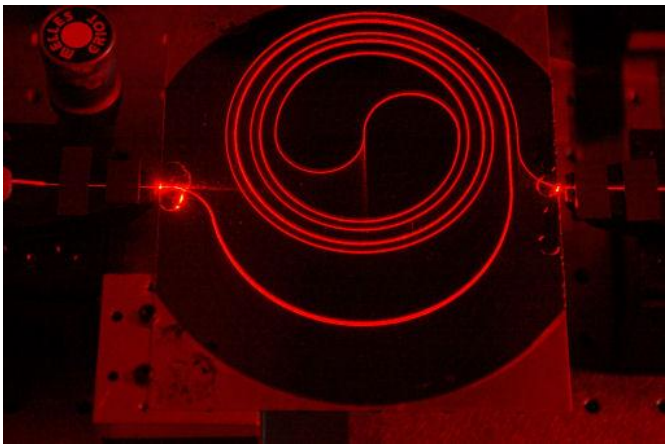


Figure 14 : Exemple de guide d'onde

ii. Matériaux invisible

En 1967, Veselago introduit les métamatériaux, matériaux à indice de réfraction négatif.[52] En 2001, une étude a montré que certains milieux cellulaires possédant un indice de réfraction négatif étaient capables de réfracter totalement la lumière.[53] D'après ces résultats, le Professeur Pendry suggéra qu'un milieu très fortement chiral peut potentiellement posséder cette propriété au niveau moléculaire.[54] Cependant, jusqu'à présent aucune étude expérimentale n'a encore été publiée.

2) Reconnaissance chirale

La reconnaissance chirale intervient très souvent dans les processus chimiques du monde du vivant. Elle repose principalement sur la formation de diastéréoisomères via des interactions de type hydrogène, de type π–π, van der Waals ou encore électrostatique. Cette capacité que possèdent certaines molécules chirales comme les hélicènes peut être utile en particulier pour la séparation d'autres espèces chirales. Les éthers couronnes greffés aux hélicènes développés par Nakazaki et coll en 1983 (Figure 15) sont les premiers dérivés d'hélicènes utilisés pour séparer des énantiomères d'une molécule chirale telle que la 1-phenylethylamine hydrochlorée ou encore le méthyl phenylglycinate hydrochloré.[55,56] La technique utilisée pour montrer ce phénomène consiste à observer la différence de vitesse de transport de ces molécules d'un milieu aqueux à un autre à travers un milieu organique contenant un éther couronne-hélicène énantiopur.

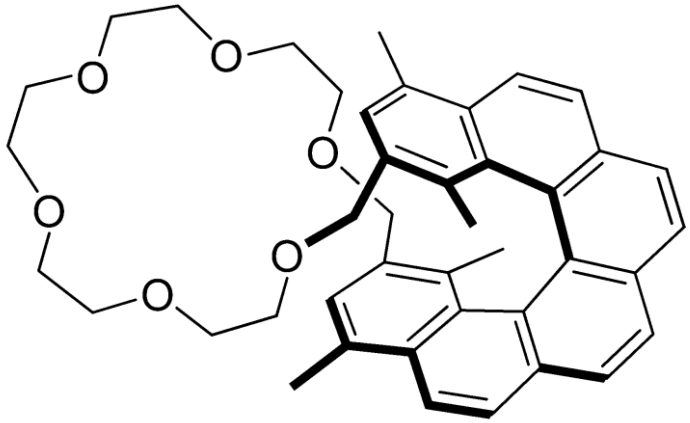


Figure 15 : Exemple d'ether couronne relié à un P-[6]hélicène.

Par la suite, d'autres techniques ont été étudiées pour reconnaître les énantiomères des molécules chirales en utilisant des hélicènes.[57,58,59] Un exemple original de reconnaissance chirale a été publié par Reetz et Sostmann en 2001. Ils ont montré que le [6]HELIXOL (Figure 16), ou 2,15-hydroxy-hélicène, pourrait être utilisé comme détecteur fluorescent d'amino-alcools ou d'amines chirales.[60] En effet, lorsque l'on met des amines ou des aminoalcools chiraux en présence de [6]HELIXOL énantiopur, on observe une différence de vitesse d'extinction de fluorescence entre les différents énantiomères utilisés indiquant une reconnaissance chirale que l'on peut donc mesurer facilement par luminescence.

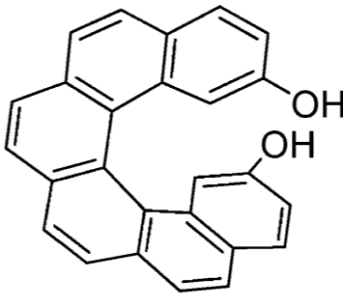


Figure 16 : HELIXOL

Dans tous les exemples de la littérature, la reconnaissance chirale se mesure en fonction de la différence de vitesse d'interaction d'un énantiomère par rapport à l'autre. Le meilleur exemple est sûrement celui de l'HPLC chirale (voir Ch.I.3-b). En effet, le temps de rétention est différent entre les deux énantiomères étudiés et la phase stationnaire chirale, on parle donc de reconnaissance chirale. Le dédoublement de nombreuses molécules chirales a été rendu possible grâce à cette technique. On peut aussi citer l'agent TAPA qui permet de séparer certains hélicènes sur colonne chromatographique, mais permet aussi leur séparation par différence de vitesse de cristallisation.

3) Hélicènes et biologie

a) Extrait d'éponge

Du fait de leur forme hélicoïdale rappelant celle de l'ADN, il n'est pas surprenant que certaines recherches liées à la biologie et à la médecine aient été effectuées sur les hélicènes. En 1993, Chan publia les premières études à ce sujet. Il isola la purpurone, composé violet issu d'une éponge (iotrochota sp).[61] La purpurone est un hétéro[5]hélicène (Figure 17, puteauxplongee.com) pouvant inhiber l'ATP-citrate lyase, enzyme jouant un rôle important dans la biosynthèse des acides gras. Comme l'ont montré Fenical et Kang, si l'on remplace un des hydrogènes par une fonction alcool, on obtient alors la ningalin, molécule qui elle aussi est issue d'une éponge marine et possède une certaine activité biologique (notamment anti-tumorale).[62] Une troisième molécule issue d'une éponge fut aussi découverte en 1993 par Sato et coll.[63] Il a été prouvé que la dictyodendrine était capable d'inhiber la télomérase (enzyme intervenant dans la réplication des chromosomes). [64]

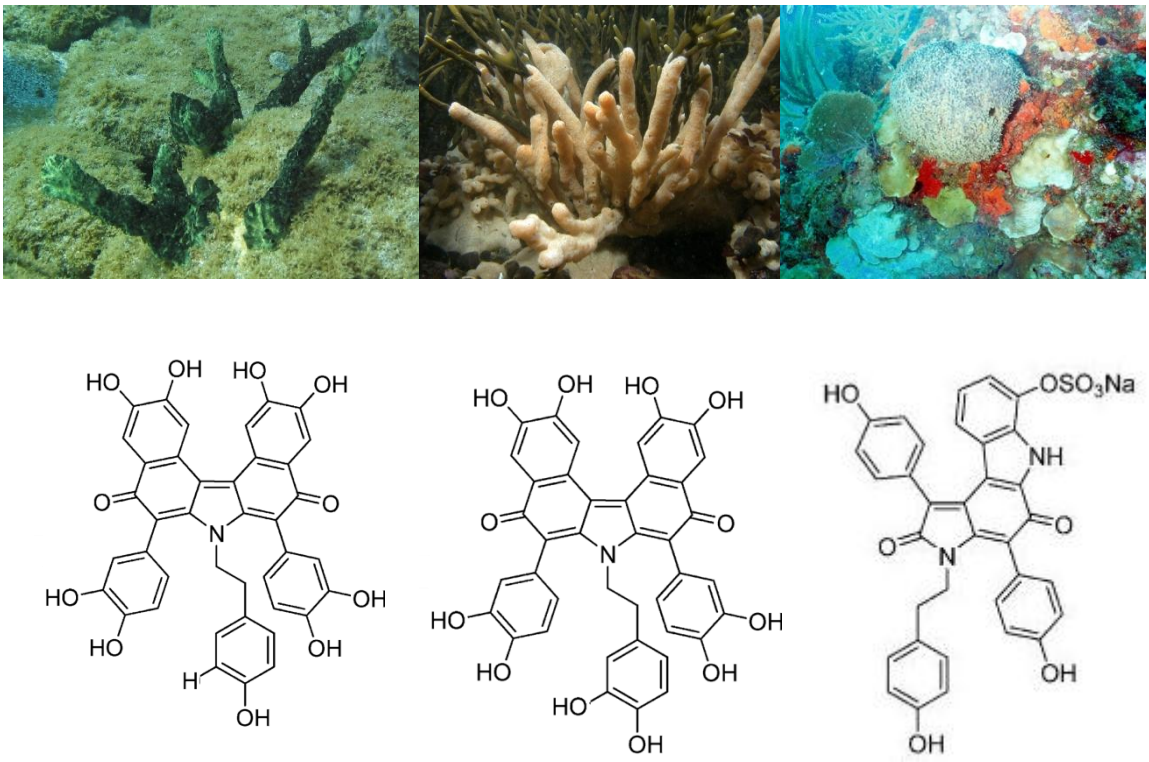


Figure 17 : Eponge marine et les molécules hélicoïdales extraites corespondantes

b) Interaction ADN - hélicène

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est une macromolécule (ou polymère) présente dans toutes les cellules vivantes. Cette molécule détient l'ensemble des informations (code génétique) dont a besoin un organisme vivant pour fonctionner, se reproduire et évoluer. C'est pour ces raisons que l'ADN fait l'objet de très nombreuses études depuis presque 150 ans et encore de nos jours. In vivo, l'ADN est présent sous forme d'un dimère formant une double hélice. Cette forme originale est rendue possible grâce à des liaisons supramoléculaires hydrogènes qui relient les deux brins d'ADN d'une façon non covalente. Il existe 3 types de structures possibles pour l'ADN : A, B et Z (Figure 18, Richard Wheeler). De nombreux facteurs influencent la présence de ces différents types d'ADN (pourcentage d'eau, concentration, type d'ion métallique présent etc…). Ainsi, on sait aujourd'hui que l'ADN B est la structure la plus commune alors que la structure A semblerait être impliquée dans la transcription des gènes. Quant à l'ADN Z, sa structure favoriserait l'interaction des bases nucléiques de l'ADN avec certaines protéines régulatrices. Dans ces différentes structures, il est intéressant de remarquer que l'ADN forme une double hélice faisant penser à la structure des hélicènes. De nombreux chercheurs s'intéressent à l'ADN et l'utilisent notamment

comme modèle dans la réalisation de polymères. Par la suite, nous verrons des études concernant l'interaction des hélicènes avec l'ADN.

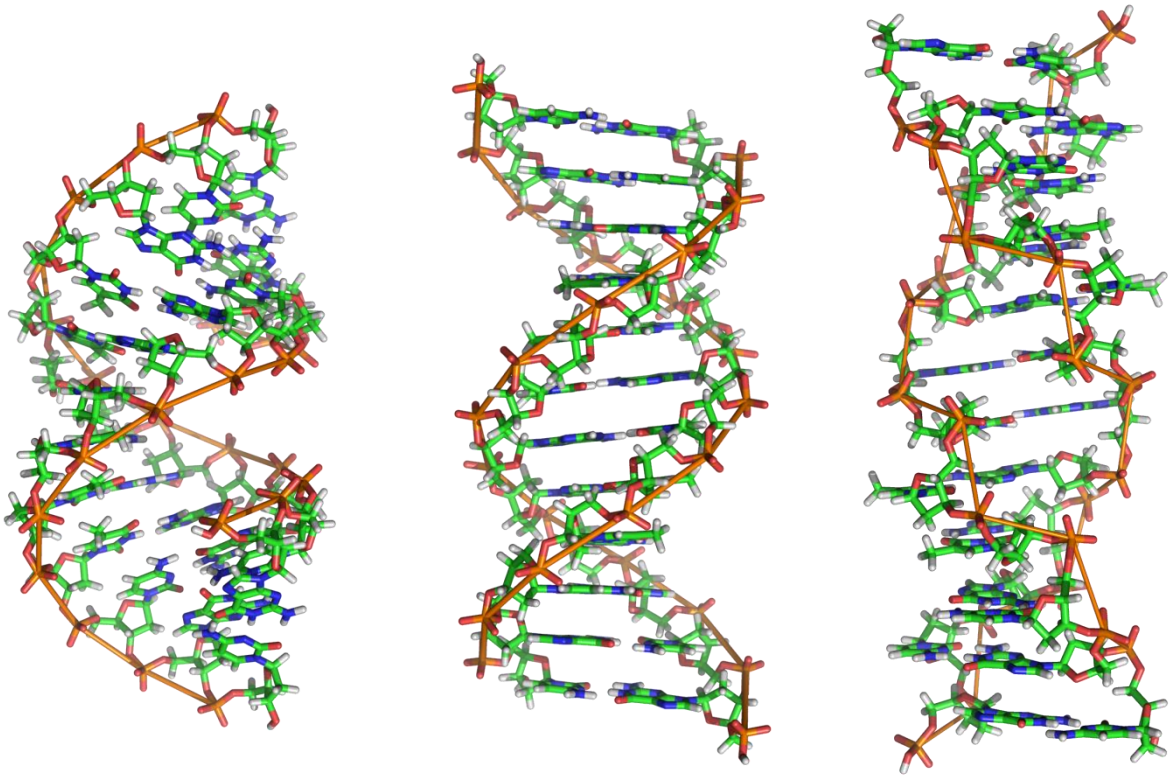
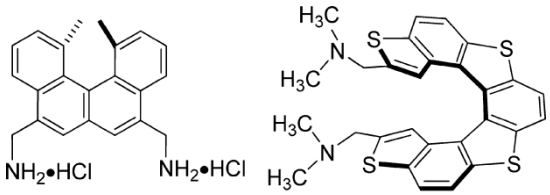


Figure 18 : de gauche à droite, structure des ADN A, B et Z – image de Richard Wheeler.

Les premières recherches s'intéressant à l'interaction entre l'ADN et les hélicènes furent rapportées par Yamaguchi et coll. en 2002.[65] Ces derniers ont montré qu'il y avait une reconnaissance chirale possible entre l'ADN et des dérivés d'hélicène diamines. Leurs travaux s'appuient sur de nombreuses recherches ayant montré que les agrégats d'hélicènes énantiopurs était énergétiquement plus favorisés que ceux des mélanges racémiques.[66] Ainsi, l'ADN de type B ayant une hélicité *P*, se lie plus facilement avec un diamino-*P*-carbo[4]hélicène qu'un diamino-*M*-carbo[4]hélicène (Figure 19,A). Deux années plus tard, ils montrèrent que le *P*-diamino[7]hélicène possédait une plus grande affinité que le diamino-*M*-tétrathio[7]hélicène (Figure 19,B) avec l'ADN de type Z et était capable d'isomériser cet ADN en type B. La recherche de petites molécules étant capables de se lier à l'ADN de type Z se développe depuis quelques années parce que cette structure pourrait jouer un rôle dans le développement de certaines tumeurs. [41]



A B

Figure 19 : Hélicènes utilisés par le groupe de Yamaguchi

Plus récemment, Sugiyama et Coll. ont montré que le *M*-tétrathio[7]hélicène ponté par un soufre (Figure 20) pouvait inhiber la télomérase.[67] En effet, cet hélicène possède une grande affinité avec les structures quadruplexes formées par l'ADN à proximité des télomères (Figure 21). Cette inhibition empêche la division cellulaire et est envisagée comme nouvelle méthode de lutte contre le cancer (Schéma 8).

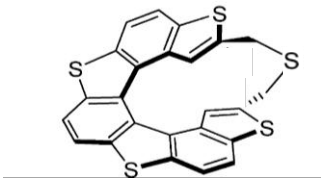


Figure 20 : Hélicènes utilisés par le groupe de Sugiyama

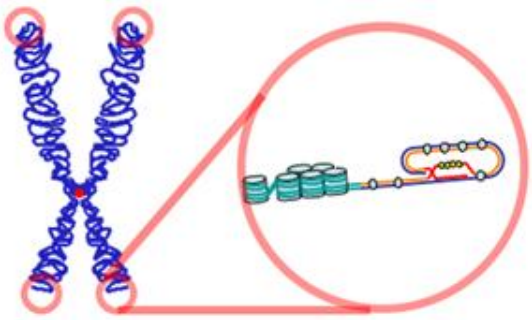


Figure 21 : Les télomères constituent l'extrêmité des brins d'ADN.

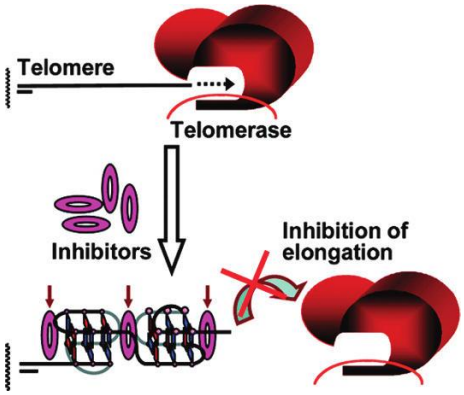


Schéma 8 : Représentation schématique de l'inhibition de la Télomérase.

4) Ligands hélicoïdaux en catalyse

Les hélicènes ont également trouvé une place comme ligands chiraux en catalyse énantiosélective comme dans les travaux de Gladiali et Fabbri[68] sur les binaphtophospholes. En exploitant la chimie de coordination de l'atome de Phosphore de leurs molécules hélicoïdales, ils ont préparé des complexes métalliques, les ont utilisés en catalyse asymétrique homogène (hydrogénation, hydroformilation) et ont obtenu des excès énantiomèriques très satisfaisants (jusqu'à 97%).

La catalyse énantiosélective nécessite en général un métal et un auxiliaire chiral énantiopur. Dans de nombreux cas, ces ligands chiraux sont des composés possédant des fonctions phosphanes. Goddard et Reetz ont été les premiers à synthétiser le 2,15-bis(diphenylphosphino)[6]hélicène pour l'utiliser comme ligand chiral dans une réaction d'hydrogénation énantiosélective à base de rhodium (Schéma 9). [6d]

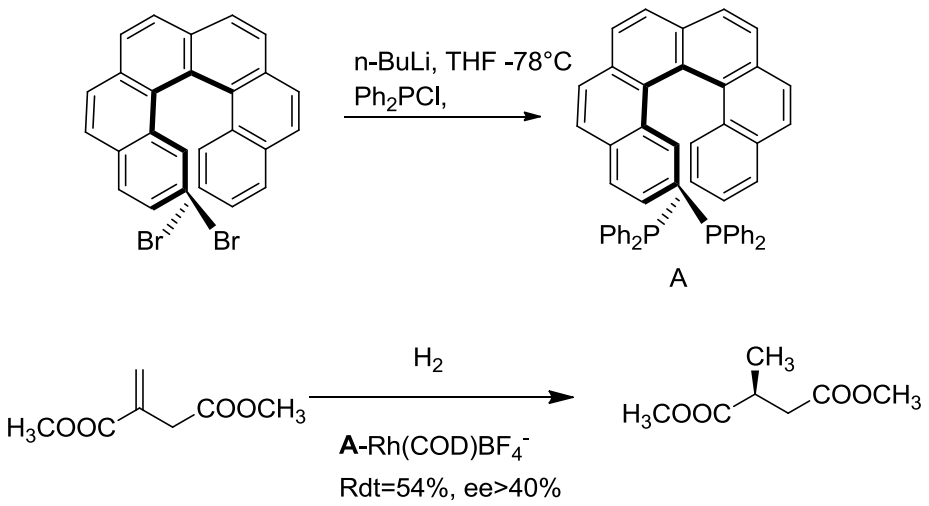


Schéma 9 : Utilisation d'un bis(diphénylphosphine)-hélicène pour des applications en hydrogénation catalytique.

Les rendements ainsi que les excès énantiomériques ne les ont pas encouragés à continuer dans cette voie. Néanmoins cet exemple restera comme le premier exemple où un [6]hélicène a été utilisé comme ligand chiral pour des applications en catalyse. Très récemment, Captain et Takenaka[6e,f] ont publié une organo-catalyse asymétrique utilisant les hélicènes. Ils ont utilisé un aza-[6]-hélicène chiral fonctionnalisé par un groupement N-oxyde pour réaliser des ouvertures de cycle énantiosélectives sur des époxydes (Schéma 10).

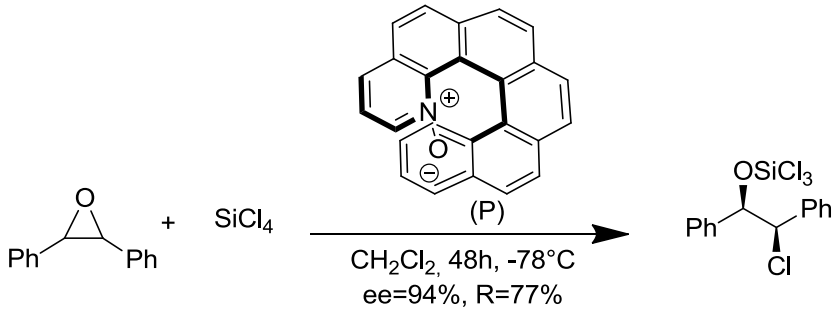


Schéma 10 : Utilisation d'un [6]hélicène fonctionnalisé par une fonction N-Oxyde pour des applications en ouverture d'époxyde énantiosélective.

Le dernier exemple de catalyse utilisant des hélicènes comme ligand est celui de Stary.[69] Il utilise un hélicène phosphite énantiopur comme ligand en présence de [Ir(COD)-Cl]$_2$ et de benzylamine pour réaliser une amination allylique asymétrique du 1-phénylallyl méthyl carbonate avec un rendement de 95% et un ee de 90% (Schéma 11).

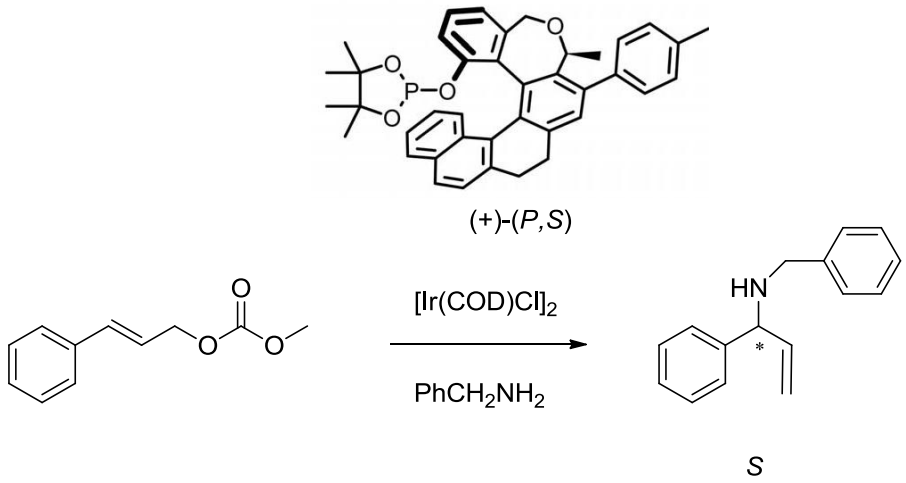


Schéma 11 : Amination allylique asymétrique développé par Stary.

III. *Conclusion*

Au travers de tous ces exemples, les auteurs ont démontré qu'il était possible d'utiliser les hélicènes dans de nombreux domaines. Quand on les associe par complexation ou par auto-assemblage, leurs propriétés exaltées laissent imaginer la construction de futurs dispositifs en optoélectronique comme des guides d'ondes chiraux ou des diodes électroluminescentes circulairement polarisées ; on peut aussi imaginer de nouveaux matériaux pour la modulation de l'information dans les télécommunications. Par ailleurs, il apparaît aussi que les hélicènes peuvent servir de ligand en catalyse énantiosélective et même comme médicament dans la lutte contre le cancer.

Références bibliographiques

1/ Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1463.

2/ J. Meisenheimer, K. Witte, *Chem*. Ber., **1903**, *36*, 4153.

3/ J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2524-2528, 2529-2532; **1933**, 1592.

4/ M. S. Newan, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4765.

5/ (a) H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 65-73. (b) R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, *13*, 649. (c) R. H. Martin, M. Bayes, *Tetrahedron*, **1975**, *31*, 2135. (d) H. Wynberg, M. B. Groen, G. Stulen, G. J. Visser, *J. Am. Chem. Soc*., **1970**, *92*, 7218.

6/ (a) A. Sudhakar, T. J. Katz, B. W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2790. (b) C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3767. (c) W. N. Herman, Y. Kim, W. L. Cao, J. Goldhar, C. H. Lee, M. M. Green, V. Jain, M. J. Lee, *Journ. of Macromolecular Science Part A,* **2003**, *A40*, 1369. (d) M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard**,** *Tet. Lett.*, **1997**, *38*, 3211. (e) N. Takenaka, R. S. Sarangthem, B. Captain, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9708. (f) J. Chen, N. Takenaka, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7268.

7/ J. Misek, F. Teply, I. G. Stara, M. Tichy, D. Saman, I. Cisarova, P. Vojtisek, I. Stary, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2008**, *47*, 3188.

8/ (a) F. Aloui, R. El Abed, A. Marinetti, B. Ben Hassine, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *76*, 1439; (b) M. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 2515; (c) L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Pointdexter, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3769; (d) R. H. Martin, J. J. Schurter, *Tetrahedron Letters*, **1969**, *42*, 3679.

9/ (a) C. Nuckolls, T. J. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 79; (b) T. J. Katz, L. Liu, N. D. Willmore, J. M. Fox, A. L. Rheingold, S. Shi, C. Nuckolls, B. H. Rickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10054.

10/ (a) M. C. Carreno, S. Garcia-Cerrada, A. Urbano, *J. Am. Chem. Soc*., **2001**, *123*, 7929. (b) C. Carreno, S. Garcia-Cerrada, A. Urbano, *Chem. Eur. J*., **2003**, *9*, 4118. (c) C. Carreno, M. J. Sanz-Cuesta, S. Garcia-Cerrada, A. Urbano, *Chem. Commun.*, **2001**, 1452.

11/ (a) I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovi, F. Teplý, D. Šaman, M. Tichý, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63* , 4046. (b) F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovic, D. Šaman, L. Rulíšek, P. Fiedler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9175. (c) F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovic, D. Šaman, Š. Vyskoil, P. Fiedler, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 5193.

12/ (a) S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Cote, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2923. (b) A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J*. **2008**, *14*, 9323.

13/ G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, J. Marrot, *Chem. Commun.*, **2009**, 4827.

14/ F. D. Lewis, D. E. Johnson, *J. Photochem.* **1977**, *7*, 421.

15/ L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3769.

16/ H. R. Talele, M. J. Gohil, A. V. Bedekar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, *82*, 1182.

17/ M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett*, **1967**, 734.

18/ C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3373.

19/ A. Schonberg, W. I. Awad, G. A. Mousa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 3850.

20/ (a) A. Rajca, M. Miyasaka, *Functionnal Organic Materials. Syntheses, Strategies and Applications*. Wiley-VCH, **2007**. (b) R. H. Janke, G. Haufe, E. U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc*, **1996**, *118*, 6031. (c) R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron*, **1974**, 347.

21/ (a) K. Yamada, H. Nakagawa, H. Kawazura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 2429. (b) I. Navaza, G. Tsoucaris, G. Le Bas, A. Navaza, C. de Rango, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, *88*, 863.

22/ (a) R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 343-345. (b) B. S. Green, M. Knossow, *Science*, **1981**, *214*, 795.

23/ F. Mikes, G. Boshart, E. Gil-Av, *Chem. Commun.*, **1976**, *3*, 99.

24/ (a) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1093. (b) T. Thongpanchang, K. Paruch, T. J. Katz, A. L. Rheingold, K. C. Lam, L. Liable-sands, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1850.

25/ (a) P. R. Blakemore, C. Kilner, S. D. Milicevic, *J. Org. Chem*, **2006**, *71*, 8212. (b) Z. Li. X. Lian, F. Wu, B. Wan, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, 665. (c) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takakashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2005**, *44*, 7136.

26/ (a) R. El Abed, F. Aloui, J. P. Genet, B. Ben Hassine, A. Marinetti, *J. Organomet. Chem*, **2007**, *692*, 1156. (b) N. W. Alcock, J. M. Brown, D. I. Hulmes, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*, 743. (c) N. W. Alcock, D. I. Hulmes, J. M. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 395. (d) J. Kurita, F. Usuda, S. Yasuike, T. Tsuchiya, Y. Tsuda, F. Kiuchi, S. Hosoi**,** *Chem. Commun.*, **2000**, 191.

27/ A. Moradpou, J. F. Nicoud, G. Balavoin, H. Kagan, G. Tsoucari, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2353.

28/ A. Sudhakar, T. J. Katz, *Tet. Lett.*, **1986**, *27*, 2231.

29/ I. G. Stara, I. Stary, A. Kollarovic, F. Teply, Stepan Vyskocil, D. Saman, *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 1993.

30/ T. Shibata, T. Uchiyama, Y. Yoshinami, S. Takayasu, K. Tsuchikama, K. Endo, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1311.

31/ G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker, J. P Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10932.

32/ P. L. Polavarapu, J. He, J. Crassous, K. Ruud, *Chem Phys Chem*, **2005**, *6*, 2535.

33/ Valeurs des pouvoirs rotatoires des trois derniers composés du tableau affichées dans le handbook ACROS.

34/ M. S. Newman, R. S. Darlak, L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc*., **1967**, *89*, 6191.

35/ S. Abbate, C. Bazzini, T. Caronna, F. Fontana, F. Gangemi, F. Lebon, G. Longhi, A. Mele, I. Natali Sora, *Inorg. Chimica Acta*, **2007**, *360*, 908.

36/ C. M. Kemp, *J. Chem. Soc. [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **1971**, *5*, 756.

37/ F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Voegtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000,** *122*, 1717.

38/ D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc*., **1972**, *94*, 3492.

39/ M .B. Groen, H. Wynberg, *J. Am. Chem.* Soc.,**1971**, *93***,** 2968.

40/ J. Tribout, R. H. Martin, M. Doyle, H. Wynberg, *Tet. Letters*, **1972**, *28*, 2839.

41/ K. Tanaka, H. Osuga, K. Koyama, H. Suzuki, K. Imai, Y Yoshida, *Enantiomer*, **1997**, *2*, 193.

42/ (a) S. Graule, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. Autschbach, C. Roussel, J. Crassous, R. Réau *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3183; (b) S. Graule, M. Rudolph,W. Shen, J. A. G. Williams, C. Lescop, J. Autschbach, J. Crassous and R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 5976.

43/ J. P. Riehl, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 1.

44/ J. E. Field, G. Muller, J. Riehl, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc*., **2003**, *125*, 11808.

45/ T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang, K. Tanaka, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3684.

46/ (a) S .H. Chen, D. Katsis, A. W. Schmid, J. C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T. N. Blanton, *Nature*, **1999**, *397*, 506. (b) P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganas, M. Andersson, O. Wennerstrom, T. Hjertberg, *Adv. Mater*, **1995**, *7*, 43. (c) M. Grell, D. C. Bradley, *Adv. Mater*, **1999**, *11*, 895.

47/ S. Barlow, S. R. Marder, *Functional Organic Materials*, **2007**.

48/ T. Verbiest, S. Van Elshocht, M. Karuanen, L. Heliemans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Science*, **1998**, *283*, 913.

49/ (a) F. Fenili, C. Rigamonti, A. Bossi, P. Ferruti, A. Manfredi, S. Maiorana, C. Baldoli, S. Cauteruccio, E. Licandro, E. Ranucci, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 4704. (b) A. Bossi, E. Licandro, S. Maiorana, C. Rigamonti, S. Righetto, G. R. Stephenson, M. Spassova, E. Botek, B. Champagne, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 7900.

50/ F. Rose-Munch, M. Li, E. Rose, J.-C. Daran, A. Bossi, E. Licandro, P. R. Mussini, *Organometallics*, **2012**, *31*, 92.

51/ P. Pelet, N. Engheta, *J. Appl. Phys.*, **1990**, *6*, 2742.

52/ V. G. Veselago, *Sov. Phys. Usp.*, **1968**, *10*, 509

53/ L. Dettwiller, D. Felbacq, *Union des Professeurs de physique et de chimie*, **2003**, *97*, 1577.

54/ Pendry, J. B., *Science*, **2004**, *306*, 1353.

55/ K. Yamamoto, T. Ikeda, T. Kitsuki, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. J. Nakazaki, *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 271.

56/ M. Nakazaki, K. Yamamoto, T. Ikeda, T. Kitsuki, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 787.

57/ (a) K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem*. **1991**, *56*, 6787. (b) L. Owens, C. Thilgen, F. Diederich, C. B. Knobler, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 2757.

58/ (a) D. J. Weix, S. D. Dreher, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10027. (b) D. Z. G. Wang, T. J. Katz, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8497.

59/ (a) K. Kano, S. Negi, R. Takaoka, H. Kamo, T. Kitae, M. Yamaguchi, H. Okubo, M. Hirama, *Chem. Lett*., **1997**, 715. (b) K. Kano, S. Negi, H. Kamo, T. Kitae, M. Yamaguchi, H. Okubo, M. Hirama, *Chem. Lett*., **1998**, 151. (c) K. Kano, H. Kamo, S. Negi, T. Kitae, R. Takaoka, M. Yamaguchi, H. Okubo, M. Hirama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 15.

60/ M. T. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 2515.

61/ G. W. Chan, T. Francis, D. R. Thureen, P. H. Offen, N. J. Pierce, J. W. Westley, R. K. Johnson, D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 2544.

62/ H. J. Kang, W. Fenical, *J. Org. Chem*., **1997**, *62*, 3254.

63/ A. Sato, T. Morishita, T. Shiraki, S. Yoshioka, H. Horikoshi, H. Kuwano, H. Hanzawa, T. Hata, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 7632.

64/ K. Warabi, S. Matsunaga, R. W. M. van Soest, N. Fusetani, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2765.

65/ Y. Xu, Y. X. Zhang, H. Sugiyama, T. Umano, H. Osuga, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6566.

66/ S. Honzawa, H. Okubo, S. Anzai, M. Yamaguchi, K. Tsumoto, I. Kumagai, *Bioorg. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 3213.

67/ K. Shinohara, Y. Sannohe, S. Kaieda, K. Tanaka, H. Osuga, H. Tahara, Y. Xu, T. Kawase, T. Bando, H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3778.

68/ S. Gladiali, D. Fabbri, *Chem. Ber/* Recueil, **1997**, *130*, 543.

69/ Z. Krausova, P. Sehnal, B. P. Bondzic, S. Chercheja, P. Eilbracht, I. G. Stara, D. Saman, I. Stary, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *20*, 3849.

Chapitre II

Chapitre II : Une nouvelle famille d'hélicènes : Les platinahélicènes

I. *Introduction*

1) Définition d'un métallahélicène

Un métallahélicène est un hélicène constitué d'au moins une unité métallacycle. Les métallacycles sont définis en chimie organométallique comme étant des dérivés d'un cycle carboné contenant au moins un centre métallique.[1] Ainsi, si l'on incorpore un métallacycle dans la structure même d'un hélicène, on obtient un métallahélicène (Figure 1). Cette nouvelle famille d'hélicènes a été obtenue pour la première fois au laboratoire par Lucie Norel en 2009[2] et nous l'avons élargie pendant ma thèse. Dans ce chapitre, nous décrirons cette nouvelle méthode de synthèse d'hélicènes utilisant l'orthométallation pour fixer la structure hélicoïdale. Nous détaillerons principalement l'apparition de nouvelles propriétés dues à la présence du métal comme la phosphorescence à température ambiante.[3] Dans le chapitre suivant, nous commenterons plus particulièrement les effets de l'oxydation du métal et de l'assemblage des platina[6]hélicènes sur leurs propriétés photophysiques.

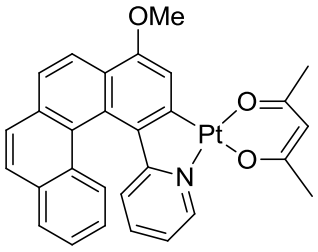


Figure 1 : exemple de métallahélicène

2) L'orthométallation

Les métallahélicènes que nous avons choisis de synthétiser possèdent un platinacycle au cœur de leur squelette hélicoïdal. On les nommera, par la suite, platinahélicènes. Pour former ce platinacycle, nous avons utilisé une réaction d'orthométallation. En effet, en faisant réagir un complexe de platine (II), de type PtL_2X_2, avec un dérivé de la 2-phénylpyridine, on forme un platinacycle (Figure 2). Ce type de complexes cyclométallés entre un métal de transition et un ligand de type 2-phénylpyridine est surtout connu en chimie organométallique pour ses propriétés photophysiques (phosphorescence efficace et utilisation dans les diodes électroluminescentes).[1] Les différents états d'oxydation du métal, la nature du métal et la nature des ligands auxquels le métal est coordiné, sont autant de facteurs sur lesquels nous pouvons jouer afin de modifier les propriétés de nos dérivés d'hélicènes.[1c,4] Enfin, l'orthométallation nous permet d'insérer le métal dans le squelette de notre hélicène. En effet, grâce à cette réaction les cycles benzène et pyridine sont tous les deux reliés en position ortho par l'ion platine bloquant ainsi la libre rotation entre ces deux cycles.

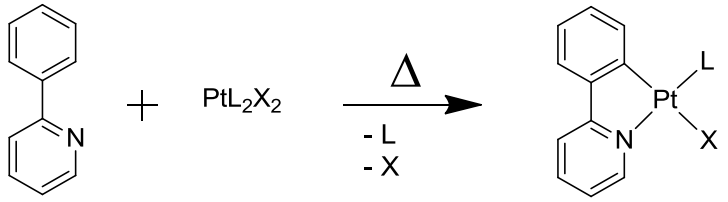


Figure 2 : Formation du platinacycle

En termes de synthèse, l'étape clé de ce chapitre est sans aucun doute celle de l'orthométallation (Schéma 1). Cette réaction, qui ressemble fortement à une substitution aromatique dans le cas des ligands phényl-pyridine, permet l'insertion du platine exclusivement en position ortho du groupement directeur (ici la pyridine). Ceci permet notamment d'obtenir des rendements élevés, de l'ordre de 95%. L'orthométallation est extrêmement utilisée depuis sa découverte en 1963[5] (1965 pour l'orthoplatination[6]). Pour cette raison, de nombreuses études se sont intéressées au mécanisme de cette réaction.[7] Ces études ont montré que l'orthométallation se déroulait en deux étapes. La première étape consiste à coordiner le métal au groupement en position ortho. Dans notre cas, le platine se coordine à l'atome d'azote de la pyridine. La deuxième étape consiste à activer la liaison C-H. Pour cette étape, plusieurs mécanismes sont proposés. En effet, différents mécanismes peuvent être envisagés suivant la configuration électronique du métal, l'hybridation du carbone de la liaison C-H mis en jeu et la force de cette liaison. Les trois mécanismes les plus

courants sont la substitution électrophile, l'addition oxydante et la métathèse. L'addition oxydante est le mécanisme qui est le plus observé lorsque l'on utilise le platine comme métal. Le platine transfère deux électrons aux ligands, on a alors un complexe de platine IV avec insertion du métal dans la liaison C-H. Par la suite, une élimination réductrice permet de revenir à l'état d'oxydation d'origine.

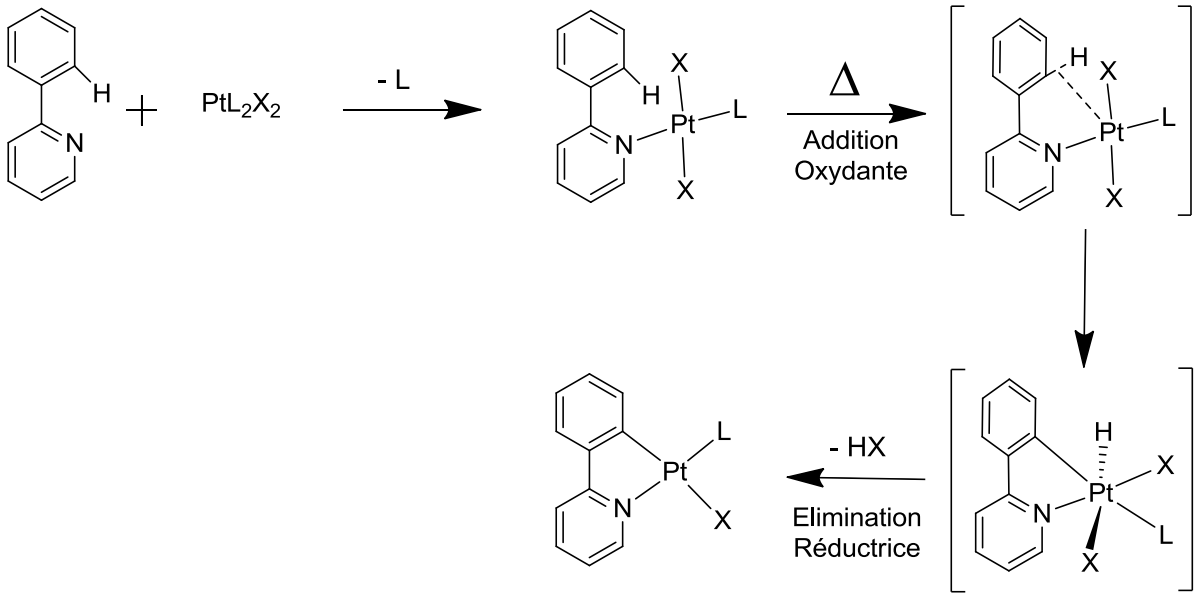


Schéma 1 : Mécanisme d'orthométallation de la 2-phénylpyridine

3) Propriétés des complexes orthométallés

Les complexes orthométallés ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines, en particulier grâce à leurs propriétés photo-physiques de luminescence. Ils ont été utilisés en catalyse comme photosensibilateurs dans la production d'hydrogène[8] ou dans d'autres réactions d'oxydations.[9] De nombreuses recherches sur le stockage optique dans des cristaux liquides et sur la fabrication de nouveaux matériaux photoactifs dans les cellules photovoltaïques ont aussi été publiées.[10] Mais le sujet qui a porté le plus d'intérêt aux yeux des chercheurs est sans aucun doute le développement de diodes organiques électroluminescentes.[1,4,11]

Les complexes de platine sont pour la plupart des émetteurs triplet, c'est-à-dire, qu'ils présentent une émission (phosphorescence) d'un état excité triplet vers l'état fondamental singulet. Bien que cette transition électronique soit formellement interdite, elle est rendue possible grâce au couplage spin-orbite induit par le centre métallique (le platine). Comme

pour le mécanisme de l'orthométallation, les propriétés vont dépendre de la nature du métal et des ligands. Ainsi, on pourra avoir des émissions allant de l'UV à l'infrarouge avec des temps, avec des durées de vie des états excité très variées (entre 1 microseconde et plusieurs millisecondes). Contrairement à la fluorescence qui ne peut atteindre qu'un rendement quantique maximal de 25% (émission de l'état singulet), la phosphorescence peut atteindre un rendement quantique de 100% (émission des états singulet et des trois états triplet).

4) Stratégie de synthèse

Nos platinahélicènes ont été obtenus de la façon décrite Figure 3. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des dérivés du 4-(2-pyridyl)benzo[g]phénanthrène **5a-e**, ces molécules constituent la partie organique de nos hélicènes.[1] Dans un deuxième temps, nous avons inséré le platine par orthométallation sur ces ligands libres. Pour ce faire, nous avons utilisé le tétrachloroplatinate (II) de potassium (K_2PtCl_4). On forme un dimère µ-chloré où les chlores jouent le rôle à la fois de ligand X (pour l'un des atomes de platine) et de ligand L (pour l'autre atome de platine). Ce dimère est ensuite clivé à l'aide d'un ligand acétyl acétonate. On forme ce ligand *in situ* par déprotonation de la 2,4-pentanedione à l'aide de bicarbonate de sodium.[12]

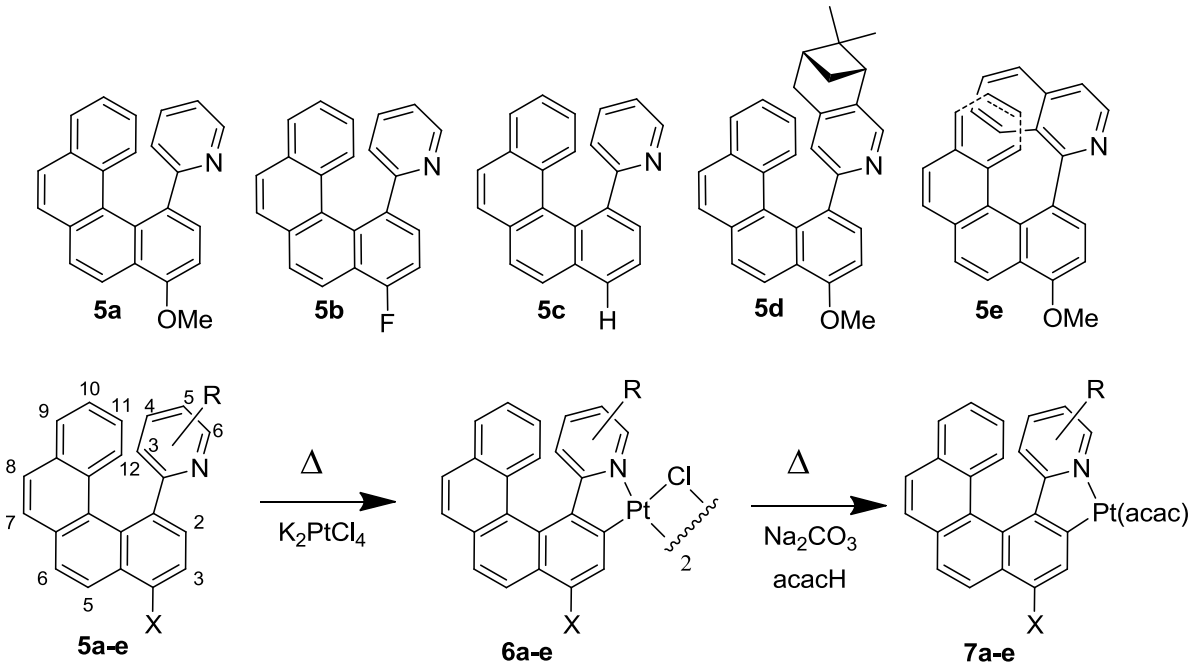


Figure 3 : Synthèse des différents platina[n]hélicènes

Les trois premiers platina[6]hélicènes (**7a-c**) ont permis d'étudier l'impact entre un substituant donneur (**7a**) ou accepteur (**7b**) sur les propriétés électroniques (absorption, émission) et chiroptiques (dichroïsme circulaire, pouvoir rotatoire). Ils ont été tous les trois préparés par Lucie Norel.[2,3] Nous avons poursuivi ce travail en synthétisant les platinahélicènes **7d** et **7e**. Le pinène greffé sur la pyridine du composé **7d** a été choisi dans le but de tenter une synthèse diastéréosélective. Enfin, l'impact de la longueur de l'hélice sur les propriétés électroniques et chiroptiques a été éxaminé grâce au platina[7]hélicène **7e**. Les platina[n]hélicènes **7a**,**7b**, **7d** et **7e** ont été dédoublés par HPLC chirale. Nous avons choisi de ne pas séparer le composé **7c** car le rendement global de la synthèse de ce produit est faible (la photocyclisation est l'étape limitante).

5) Etude théorique

Afin d'appuyer tous nos résultats expérimentaux, nous avons collaboré avec le Pr. J. Autschbach et M. Rudolph de l'université de Buffalo (USA). Des calculs théoriques de type DFT et TD-DFT ont été réalisés. Ceci nous a permis de vérifier nos résultats concernant les analyses structurales de nos molécules, mais aussi de comprendre les propriétés photophysiques, électroniques et chiroptiques (CD, pouvoir rotatoire) de nos hélicènes énantiopurs. Tous les calculs DFT ont été menés à l'aide du programme Turbomole.[13]

Synthèse des platinahélicènes et étude structurale du ligand 5a

1) Synthèse des dérivés 4-(2-pyridyl)benzo[g]phénanthrène)

La synthèse de ces précurseurs de métallahélicènes se déroule en trois étapes, un couplage de Suzuki, une réaction de Wittig et une photocyclisation. Le rendement global est de l'ordre de 40%. Le schéma réactionnel est représenté Schéma 2.

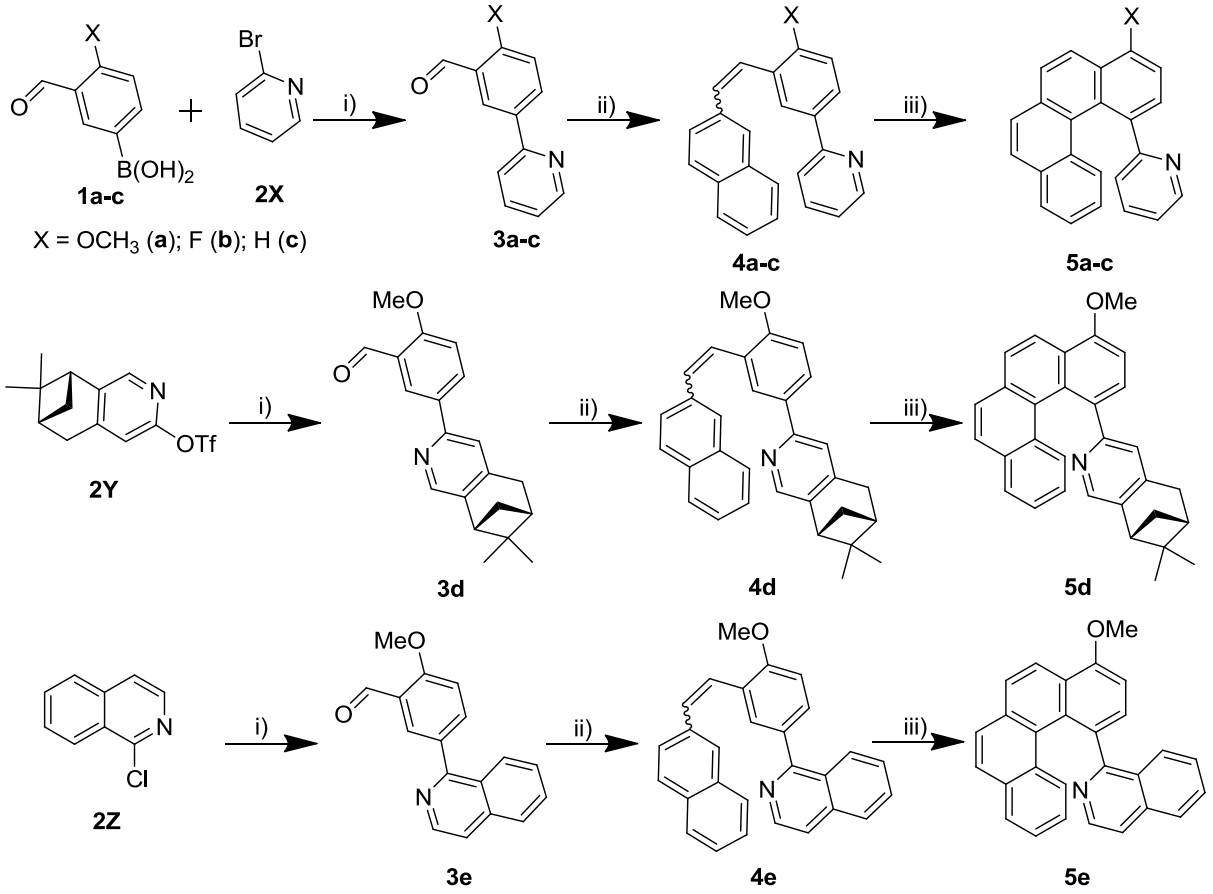


*Schéma 2 : Synthèse des ligands **5a-e**. i)[Pd(PPh$_3$)$_4$], Na$_2$CO$_3$, Toluène/THF/eau, Ar, reflux, 36h ; ii) bromure de 2-méthylnaphtyltriphénylphosphonium, n-BuLi, THF, Ar, t.a., 3h ; iii) hv, I$_{2(cat.)}$, Toluène, 18h.*

La première étape est une réaction de Suzuki faisant intervenir les dérivés d'acide boronique commerciaux **1a-c** et les dérivés pyridyl **2X, 2Y**[14] and **2Z**. Cette réaction de couplage carbone-carbone est catalysée par un complexe de Pd^0 ($Pd(PPh_3)_4$), en présence d'une base (2 équivalents de Na_2CO_3). Afin d'assurer une homogénéité maximale, on utilise un mélange de trois solvants (Toluène/THF/eau) que l'on agite vigoureusement sous atmosphère inerte à une température de 100°C. Le cycle catalytique de cette réaction est décrit Schéma 3.

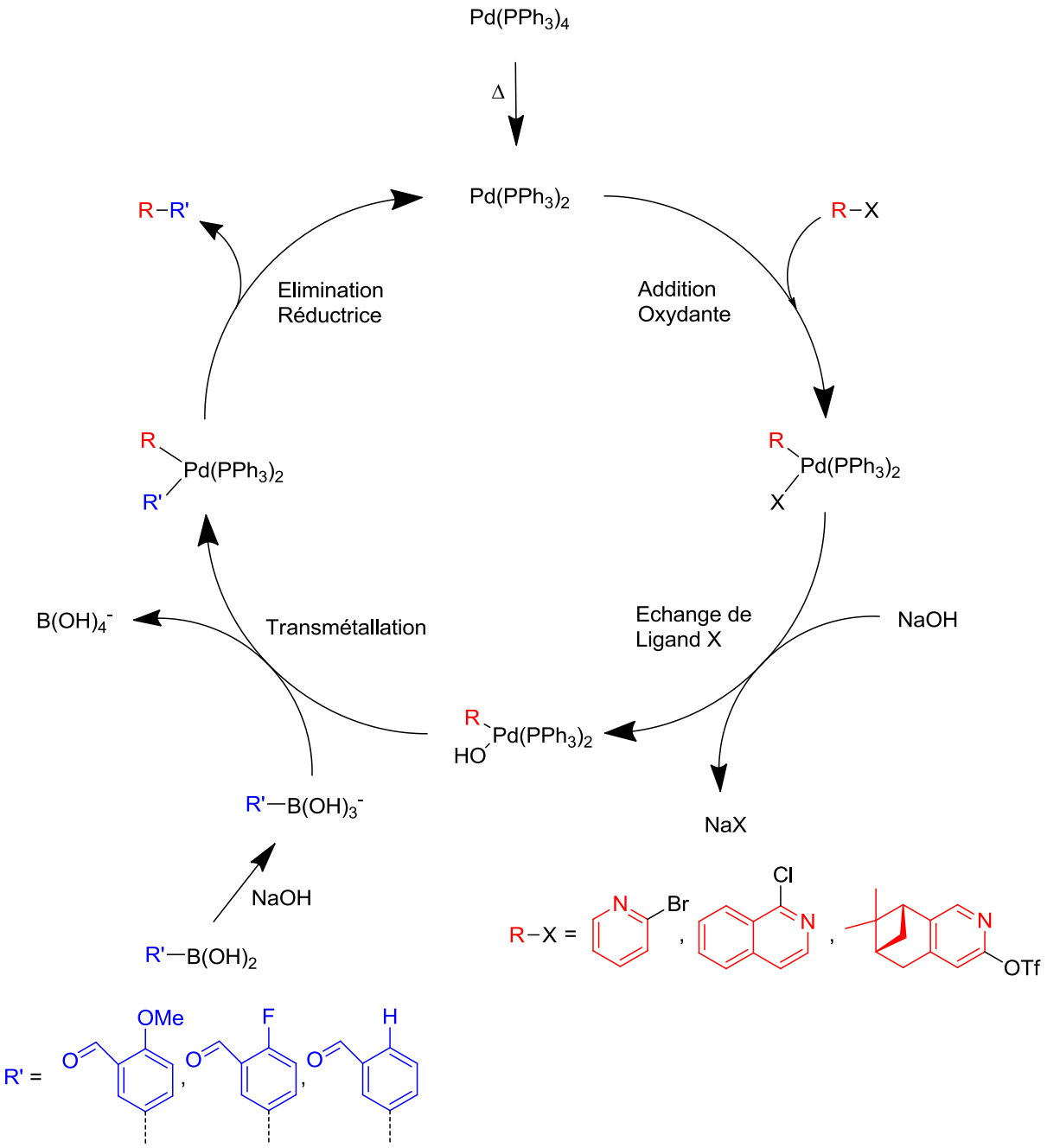


Schéma 3 : mécanisme du couplage de Suzuki

La deuxième étape est une réaction de Wittig entre les aldéhydes **3a-e** formés lors de la précédente étape et le bromure de 2-méthylnaphtyltriphénylphosphonium (Schéma 4). Pour cela, on utilise une base forte (n-butyllithium) qui va déprotonner le sel de phosphonium et former un ylure de phosphore. On utilise le THF comme solvant à une température de -78°C afin d'éviter la formation de sous-produit. On ajoute ensuite l'aldéhyde à la solution. On obtient alors un mélange *cis* et *trans* des isomères **4a-e** (le mélange *cis*/*trans* dépend de la stabilité de l'ylure), systèmes stilbéniques, que l'on a, par la suite, photocyclisé pour obtenir les ligands **5a-e** (voir Ch.I, I, 2). A l'exception du composé **5c** (deux positions de photocyclisation possibles), tous les ligands ont été obtenus avec des rendements classiques pour ce type de réaction.

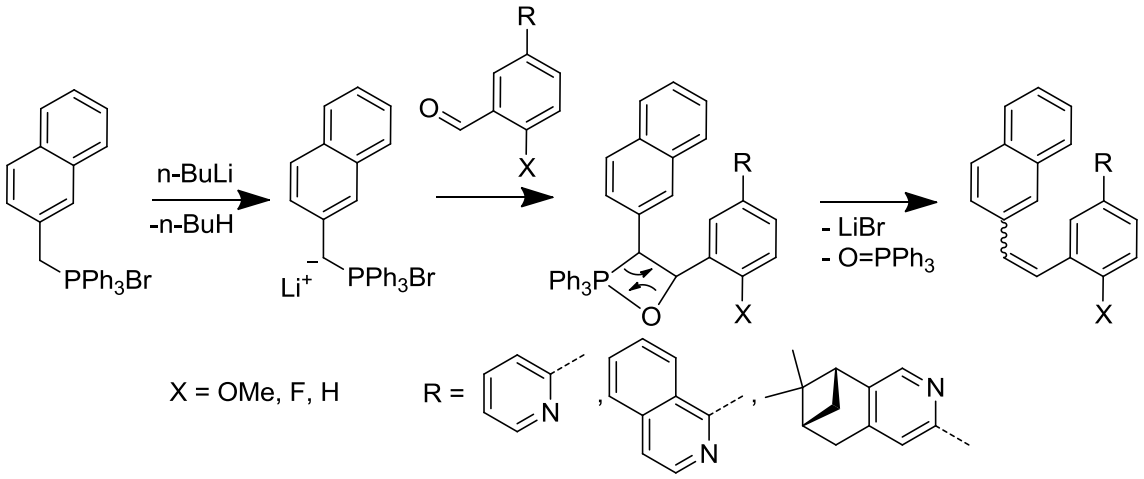


Schéma 4 : Mécanisme du couplage de Wittig

Tous ces composés ont été entièrement caractérisés par RMN du proton et du carbone 13 et par analyse élémentaire. La RMN^{1}H présente un doublet caractéristique (autour de 8,5 ppm) correspondant au proton 12 de la partie hélicoïdale du ligand **5a** (Figure 4), un singulet à 4,15 ppm correspondant au déplacement chimique des protons du groupement méthoxy. On remarque des pics larges (6,3 et 8,6 ppm) qui sont attribués à deux protons de la pyridine. Enfin, la RMN du benzo[g]phénanthrène correspond bien avec celles des ligands **5a-e**.[15]

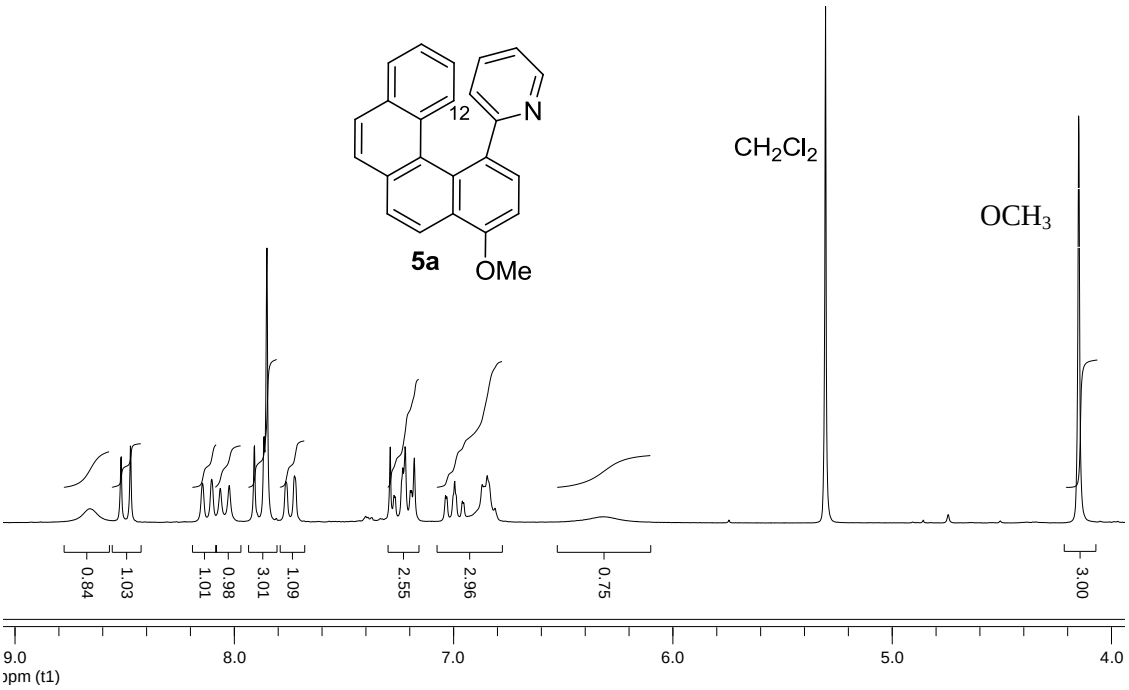


*Figure 4 : RMN ^{1}H du ligand **5a**, CD_2Cl_2, 298K, 300MHz.*

Pour le composé **5a** une structure par diffraction des rayons X a été réalisée sur des monocristaux obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 5).[2] On remarque que l'angle de torsion (angle entre les cycles terminaux d'un hélicène) est de 33,4° pour le benzophénanthrène, valeur typique pour un [4]hélicène.[17] En revanche, si on prend en compte le cycle pyridine, l'angle de torsion est de 52,7°, valeur correspondant plus à un [6]hélicène. Cependant, à cause de la libre rotation entre la pyridine et le benzophénanthrène, notre ligand n'est pas configurationnellement stable à température ambiante. Par conséquent, il n'a pas été possible de séparer les deux énantiomères par HPLC chirale.

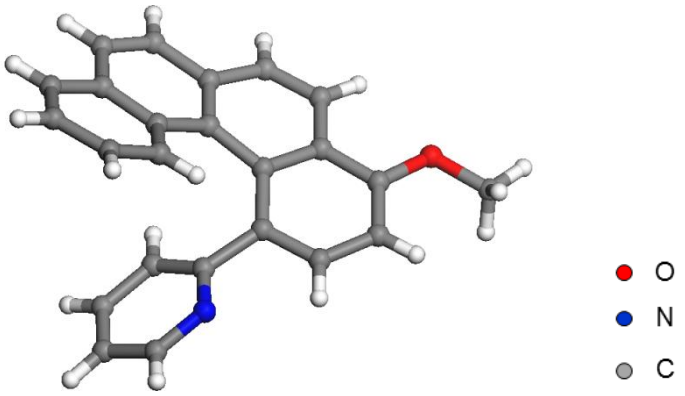


*Figure 5 : Structure moléculaire du ligand **5a** déterminée par diffraction des Rayons X*

2) Synthèse des platinahélicènes par orthométallation

Les platinahélicènes sont obtenus après insertion du platine par orthoméllation. Dans un premier temps, nous avons fait réagir les différents ligands synthétisés auparavant, avec un complexe de platine ($K_2[PtCl_4]$) dans un mélange eau/éthoxyethanol (1:3) à 398K pendant 16 heures.[1] Ceci nous a permis d'obtenir les dimères pontés par des chlores représentés Figure 3. Nous avons ensuite clivé ces dimères en utilisant de l'acétylacétonate en présence d'une base (Na_2CO_3) dans de l'éthoxyéthanol au reflux pendant 2 heures. Une simple colonne sur gel de silice (éluant dichlorométane) permet d'obtenir nos platinahélicènes **7a-e** avec un rendement supérieur à 60% (Figure 6).

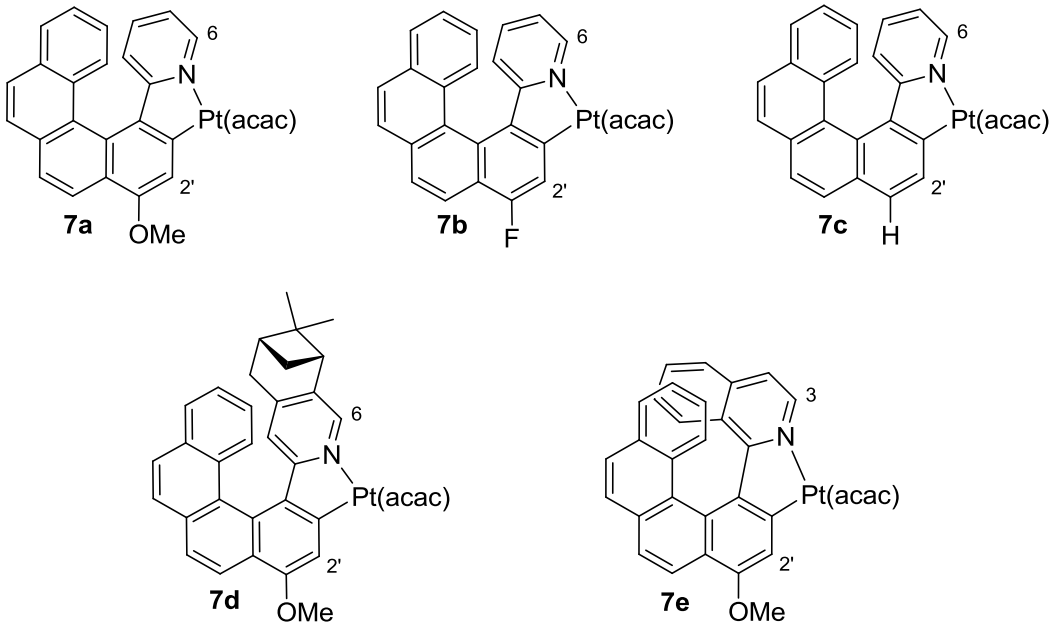


*Figure 6 : Différents platinahélicènes **7a-e** synthétisés*

Tous ces platinahélicènes sont neutres, stables à l'air, à température ambiante et sont solubles dans les solvants usuels (THF, dichlorométhane… etc). Ils sont donc faciles à manipuler. Ils ont tous été caractérisés par RMN du proton et du carbone ainsi que par analyse élémentaire. On peut noter en particulier la présence de pseudo-triplet en RMN du proton pour l'hydrogène 6 du groupe pyridyl (ou l'hydrogène 3 pour l'isoquinoléïne). Ce pseudo-triplet de doublet est constitué d'un doublet (couplage $^{3}J_{H6\text{-}H5}$) au centre et, de part et d'autres de ce doublet, de deux large pics (communément appelés satellites) qui correspondent au couplage platine-hydrogène ($^{3}J_{Pt\text{-}H6} \approx 35 – 40$ Hz) de l'isotope ^{195}Pt (33% des isotopes du platine) (Figure 7).

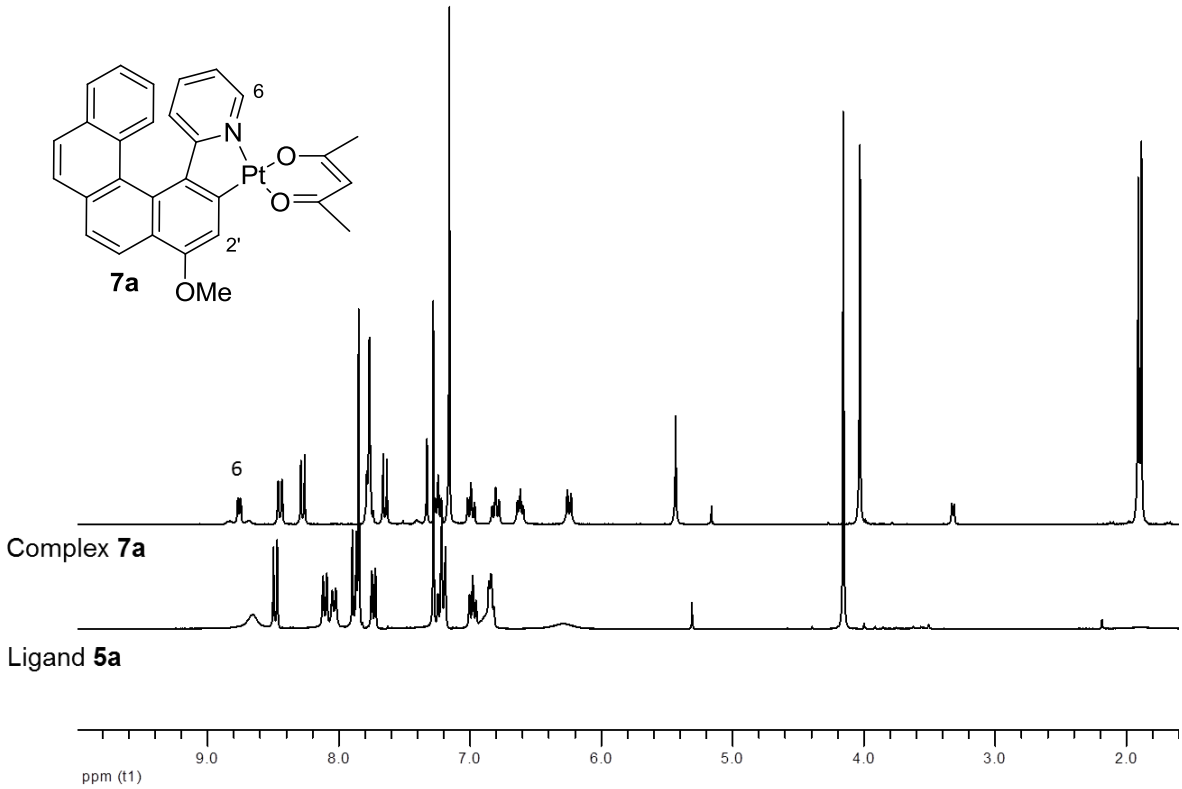


Figure 7 : Pseudo-triplet caractéristique dans les complexes orthométallés de platine

3) Dédoublement des platinahélicènes 7a, 7d et 7e.

La présence du platine empêche désormais la libre rotation entre le groupement pyridyl et benzo[g]phénanthrène que l'on observait dans les ligands **5a-e**. A présent, les platinahélicènes **7a-e** possèdent une hélice configurationnellement stable qu'il est possible de dédoubler. Les énantiomères *P*-(+) et *M*-(-) de **7a,b** et **7d,e** ont ainsi pu être séparés par HPLC sur phase stationnaire chirale (collaboration avec le docteur Nicolas Vanthuyne et le Professeur Christian Roussel, Université de Marseille). Cette séparation se réalise sur une colonne chirale à un débit de l'éluant de 1 mL/min et à la température constante de 25°C. Un spectromètre UV à 254 nm et un polarimètre en ligne à 250 nm permettent de détecter les produits. Les colonnes utilisées pour les différentes séparations ainsi que les temps de rétention des différents énantiomères de chaque platinahélicène sont regroupés dans le Tableau 1. Afin d'évaluer la barrière de racémisation de nos platinahélicènes, l'équipe du Professeur Roussel a chauffé un échantillon énantiopur du composé **7a** dans le toluène à reflux (110°C) puis a vérifié sa pureté énantiomérique par HPLC. Les conclusions de cette expérience sont que le platina[6]hélicène **7a** se décompose lentement à cette température ($t_{1/2}$ = 6h) et que sa barrière de racémisation est supérieure à 175 kJ.mol^{-1}.[2]

Tableau 1 : colonnes chirales et temps de rétention des énantiomères **7a**, **7b**, **7d** et **7e.**

Platinahélicène	Phase stationnaire	Phase mobile	Temps de rétention
M-7a *P*-7a	Chiralpak IA	Hexane/Chloroforme/Ethanol (80/10/10)	4,31 min 5,05 min
M-7b *P*-7b	Chiralpak AD-H	Hexane/Isopropanol (90/10)	5,65 min 7,08 min
M-7d *P*-7d	Chiralpack IB	Hexane/Chloroforme/Ethanol (85/10/5)	4,07 min 5,59 min
M-7e *P*-7e	Chiralcel OD-H	Hexane/Isopropanol (90/10)	8,45 min 11,29 min

II. *Propriétés des ligands **5a-e** et des platinahélicènes **7a-e***

1) Etude Structurale des platinahélicènes racémiques 7a, 7d[1,2] et 7e .

Des monocristaux des complexes **7a**, **7d**[1,2] et **7e** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 8) et l'étude par diffraction des Rayons X nous a permis de confirmer la structure de nos platinahélicènes (voir détails cristallographiques en annexe).

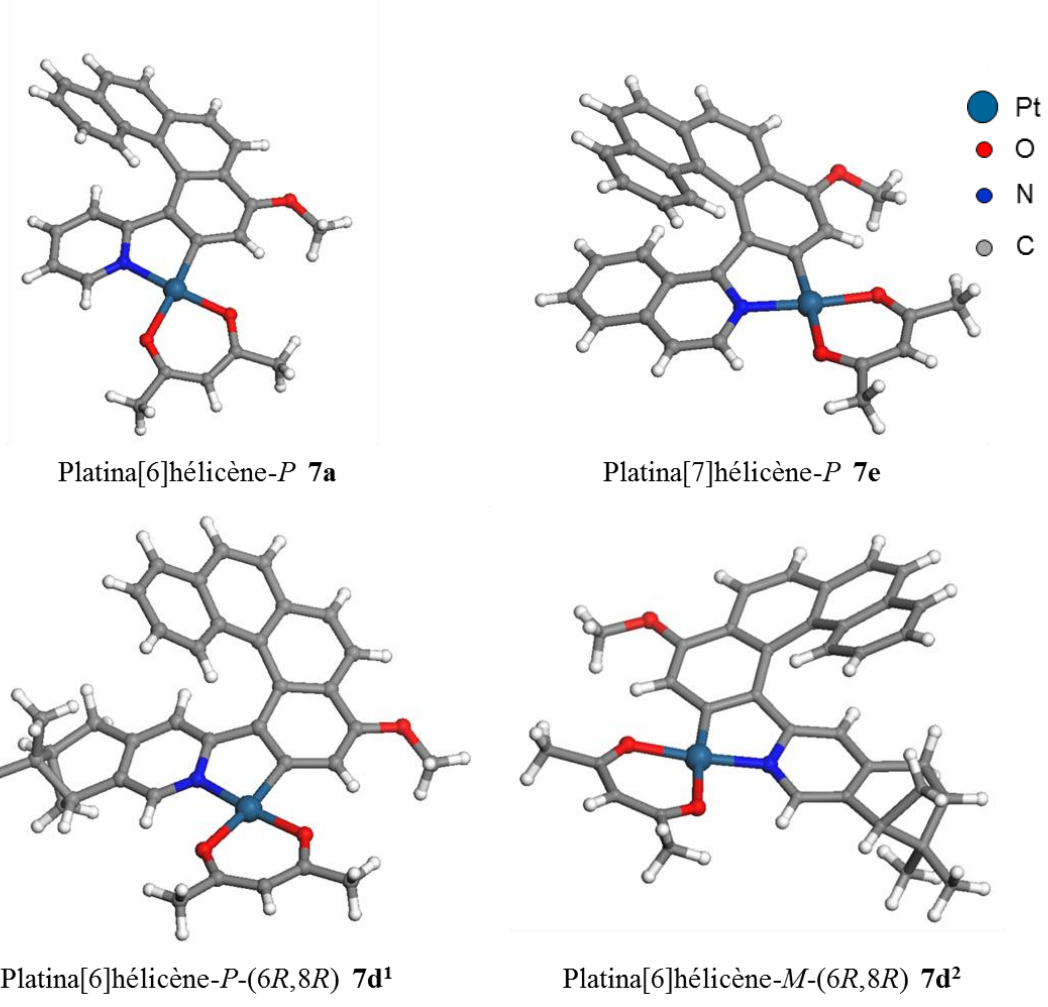


*Figure 8 : Structure moléculaire des platinahélicènes **7a**, **7d¹**, **7d²** et **7e**. Les deux stéréoisomères sont représentés pour le composé **7d** car ils ne sont pas image miroir.*

Dans tous les cas, (excepté pour **7d**) les complexes cristallisent dans des espaces centrosymétriques sous forme de paires hétérochirales comprenant une hélice *P* et *M* (voir Figure 9). Comme attendu, l'ion platine (II) adopte une géométrie plan carré légèrement déformé et les longueurs de liaisons correspondant à la sphère de coordination du platine, sont

en accord avec celles reportées pour des complexes de platine possédant des ligands similaires (phényl pyridine / acétylacétonate).[16] Ces données montrent que la formation de l'hélicène via l'orthométallation n'induit qu'une faible contrainte sur la sphère de coordination du complexe de platine.

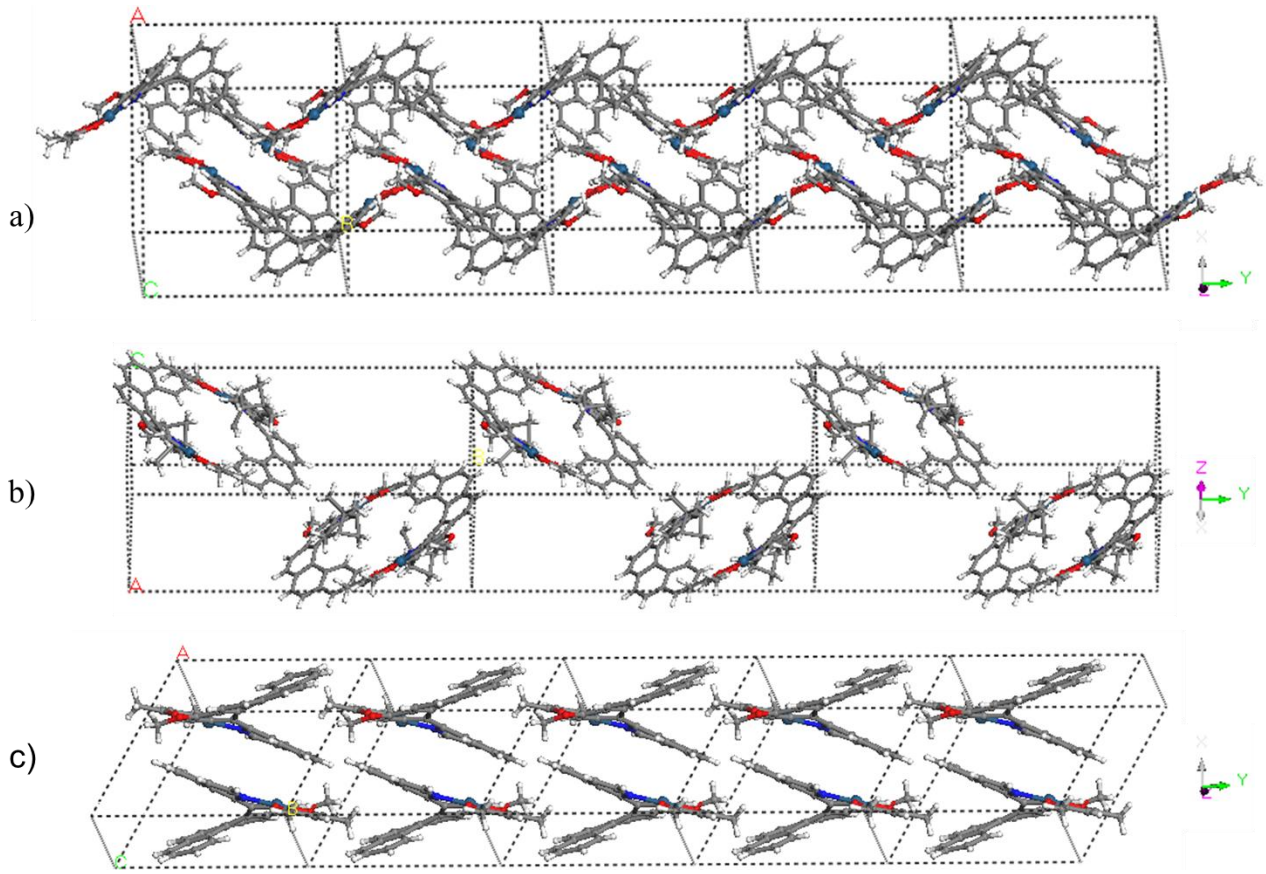


*Figure 9 : organisation à l'état solide du a) complexe **7a**, b) complexe des diastéréoisomères **7d**^{1,2}, c) complexe **7e**.*

Les angles de torsions hélicéniques (angles dièdres entre les 2 cycles terminaux) calculés par DFT et expérimentaux (déterminés par analyse des données cristallographiques) des platinahélicènes **7a**, **7d**^{1}, **7d**^{2} et **7e** ainsi que les valeurs calculées de ceux du carbo[6] et [7]hélicènes sont regroupés dans le Tableau 2. La valeur de ces angles est la somme des angles consécutifs qui assurent la conjugaison le long de l'hélicène. On remarque que les valeurs calculées et expérimentales sont très proches pour les composés **7a**, **7d**^{1} et **7e**. De plus, ces valeurs sont similaires aux valeurs calculées pour les hélicènes organiques. Les cristaux du composé **7d** sont composés d'un mélange 1:1 de deux diastéréoisomères. Les deux carbones asymétriques du fragment pinène ont une configuration absolue fixe 6R,8R. L'hélicène **7d**^{1} est *P* tandis que l'hélicène **7d**^{2} est *M*. On observe une différence importante entre l'angle de torsion expérimentale des platinahélicènes **7d**^{1} (52,7°) et **7d**^{2} (38,5°). Cette différence a été attribuée à un effet d'organisation à l'état solide, puisque les valeurs calculées par DFT donnent des valeurs similaires (54,5° ±1,5), ce qui correspond à des valeurs proches

de celle obtenue pour le platinahélicène **7a.** Ces données montrent que l'introduction du centre métallique au sein même d'un hélicène ne modifie pas énormément sa forme. Ceci est particulièrement intéressant puisque l'on sait que les propriétés chiroptiques des hélicènes sont directement reliées à la forme hélicoïdale de leur système π-conjugué. On peut aussi noter que ces angles diminuent lorsque l'on passe d'un [6] à un [7]hélicène (-9,2° pour les hélicènes organiques ; -7,4° pour les platinahélicènes). Cette tendance peut s'expliquer par la présence d'interactions π intramoléculaires dans les hélicènes à 7 chaînons que l'on ne retrouve pas dans les analogues plus petits.

Tableau 2 : valeurs des angles de torsions (angle formé entre les plans des deux cycles terminaux d'un hélicène) expérimentales[a] et calculées par DFT pour les complexes **7a**, **7d[1]**, **7d[2]** et **7e** ainsi que pour le carbo[6] et [7]hélicène

	7a	**7d[1]**	**7d[2]**	**7e**	**Carbo[6]hélicène**	**Carbo[7]hélicène**
Angle de torsion expérimental	52,3°	52,7°	38,5°	44,5°		
Angle de torsion calculé	53,6°	56,0°	53,3°	46,2°	53,5°	42,3°

a : déterminées à l'aide des structures cristallographiques

2) Propriétés photophysiques des ligands 5a-e et des platinahélicènes 7a-e racémiques

a) Propriétés d'absorption dans la région UV/vis

Les spectres UV/vis des ligands et des platinahélicènes ont été enregistrés dans le dichlorométhane à une concentration proche de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 10). Les ligands **5a-c** présentent essentiellement une bande d'absorption intense ($\varepsilon > 4\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) autour de 290 nm accompagnée d'un épaulement allant jusqu'à 400nm. Ces spectres sont typiques pour des molécules hélicoïdales possédant un système π-conjugué. Les platina[6]hélicènes **7a-d** montrent plusieurs bandes entre 250 et 370 nm décalées vers le rouge par rapport aux spectres des ligands correspondants. Ce décalage est du à l'élongation du système π-conjugué à travers le cycle orthoplatiné. L'apparition de deux bandes faibles autour de 450 nm correspond à des interactions entre le métal et le système π-conjugué. Le platina[7]hélicènes **7e** possèdent un système π-conjugué plus étendu, par conséquent, le spectre est beaucoup plus décalé vers le rouge (de 50 nm environ) que pour les platina[6]hélicènes **7a-d**.

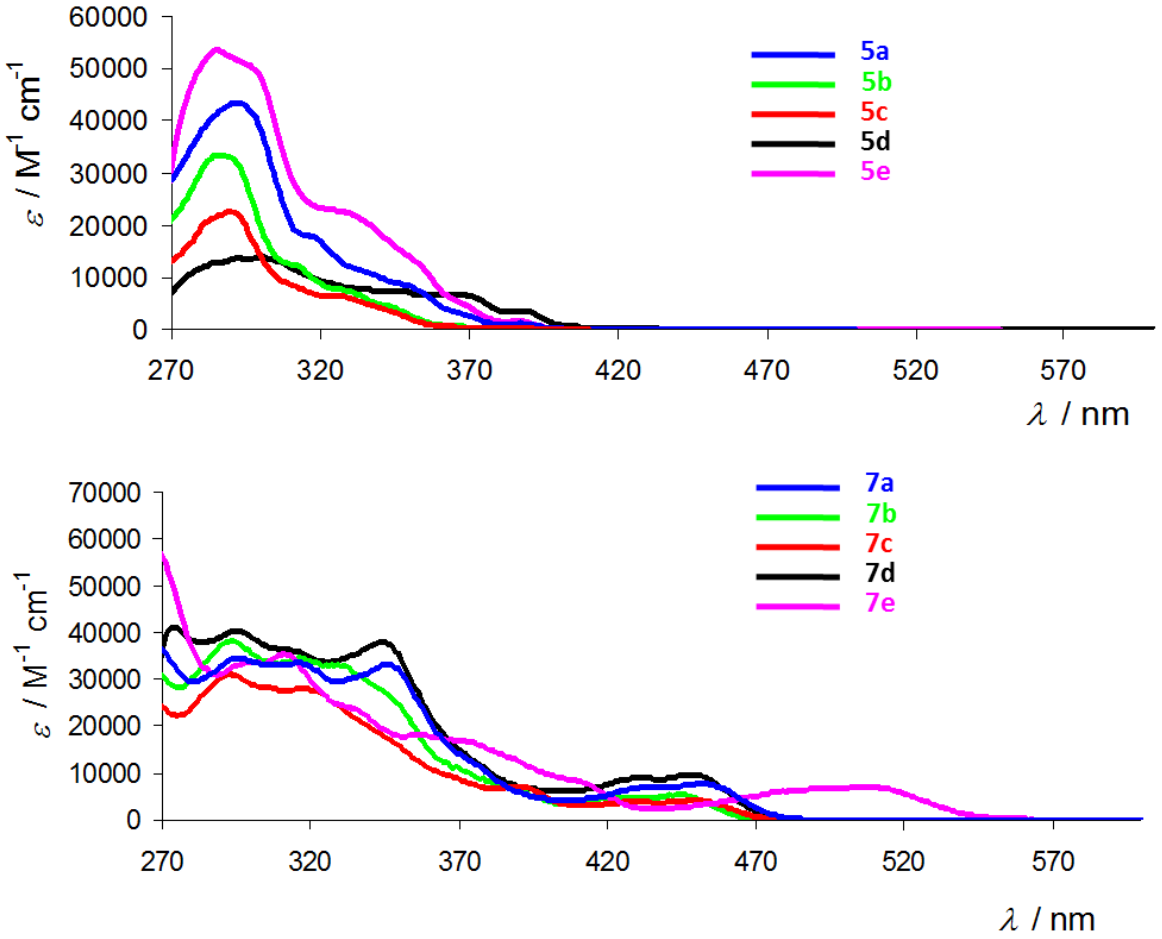


Figure 10 : Spectres UV/vis des ligands ***5a-e*** *et des platinahélicènes* ***7a-e***

Les calculs théoriques obtenus par TD-DFT sur les platinahélicènes **7a,e** sont résumés Tableau 3 et 4. Si l'on regarde les orbitales moléculaires intervenant dans le spectre d'excitation de ces deux complexes, on remarque que les orbitales du platine sont fortement impliquées (Figure 11 et 12), comme on peut le voir sur les transitions de type HOMO-LUMO (voir Tableau 3 (*M*)-**7a**, transition à 412 nm ; Tableau 4 (*M*)-**7e**, transition à 477 nm), où les orbitales moléculaires du platine et du système π-conjugué du ligand sont mélangées. On peut noter que les principales transitions sont de type π-π* accompagnées de valeurs de forces oscillatoires très élevées. Cependant, certaines orbitales moléculaires impliquées dans quelques transitions électroniques, sont presque entièrement métalliques (voir Figure 11, 119 ; Figure 12, 132). Cette étude théorique montre que les orbitales métalliques interagissent avec les orbitales moléculaires du système π-conjugué de l'hélice. Cette approche organométallique dans la synthèse montre que le métal ne sert pas uniquement à construire l'hélicène mais participe aussi activement dans les propriétés électroniques liées au système π-conjugué.

Tableau 3 : Analyse des quatres premières transitions calculées par TD-DFT possédant les plus importantes forces rotationnelles pour le complexe (*M*)-**7a**.

Excitation	*E* / eV (nm)[a]	*f* [b]	R[c]	De l'OM	À l'OM	%
#1	3,01 (412)	13,8	-21,2	123	124	89
#4	3,87 (321)	51,4	-475,0	123	126	47
				122	124	40
#10	4,37 (283)	4,7	-195,0	119	131	16
				119	124	13
#12	4,48 (277)	4,9	-198,0	123	127	18
				120	124	10

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotationnelle en 10^{-40} esu^2cm^{-2}.

Tableau 4 : Analyse des quatres premières transitions calculées par TD-DFT possédant les plus importantes forces rotatoires pour le complexe (*M*)-**7e**.

Excitation	*E* / eV (nm)[a]	*f* [b]	R[c]	De l'OM	À l'OM	%
#1	2,62 (477)	14,9	-52,2	136	137	93
#2	3,32 (373)	51,4	-28,1	135	137	74
#3	3,44 (360)		-56,0	136	138	78
#4	3,56 (348)	4,7	-132,7	136	139	32
				134	137	26
				135	137	16
#8	4,03 (308)	4,9	-450,8	135	138	44
				136	139	19
				133	137	10

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotationnelle en 10^{-40} esu^2cm^{-2}.

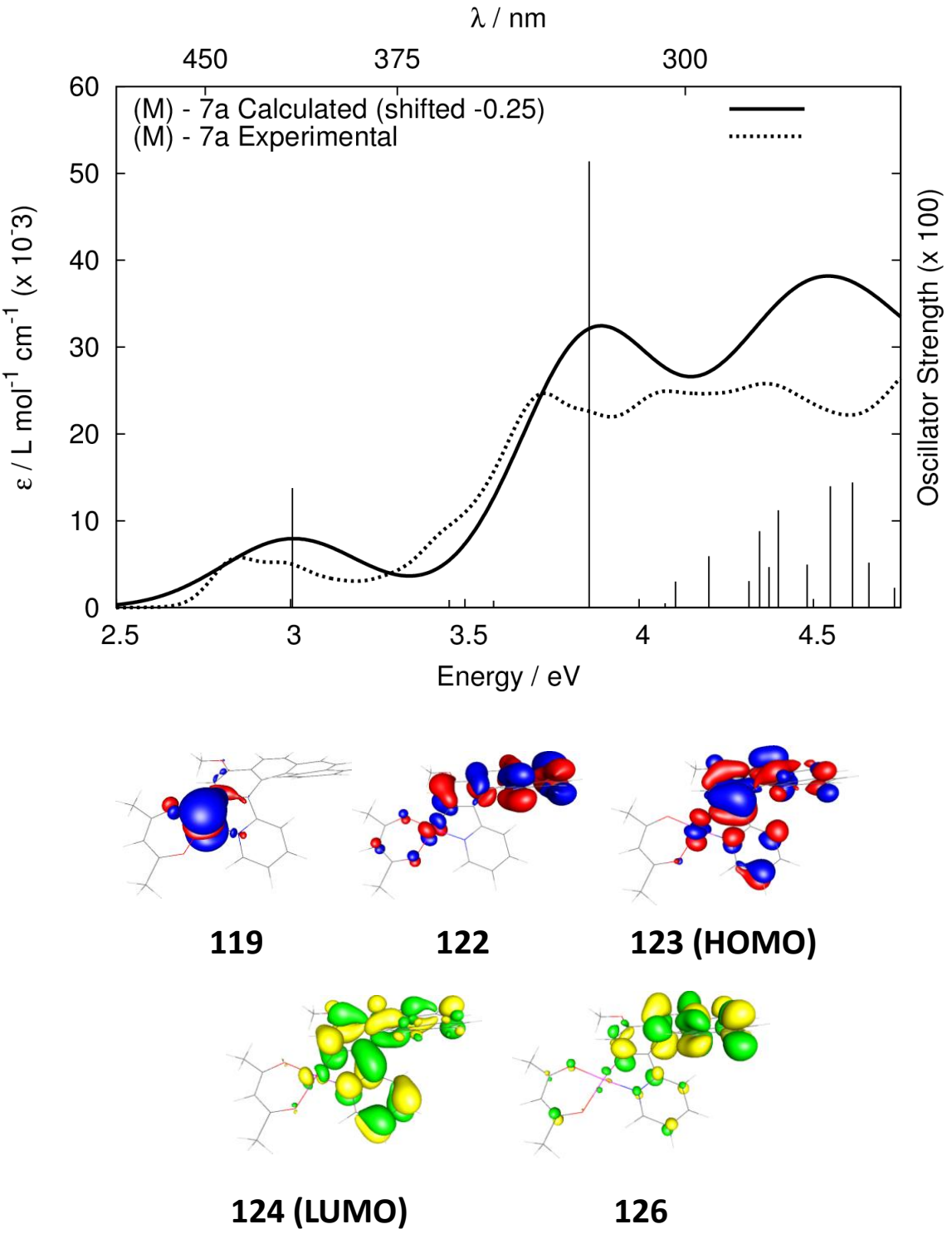


*Figure 11 : Comparaison entre le spectre UV/vis expérimental et calculé du composé **7a**. Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions les plus intenses du composé **7a** et l'orbitale moléculaire de type d_{z2} et non-liante du platine (119).*

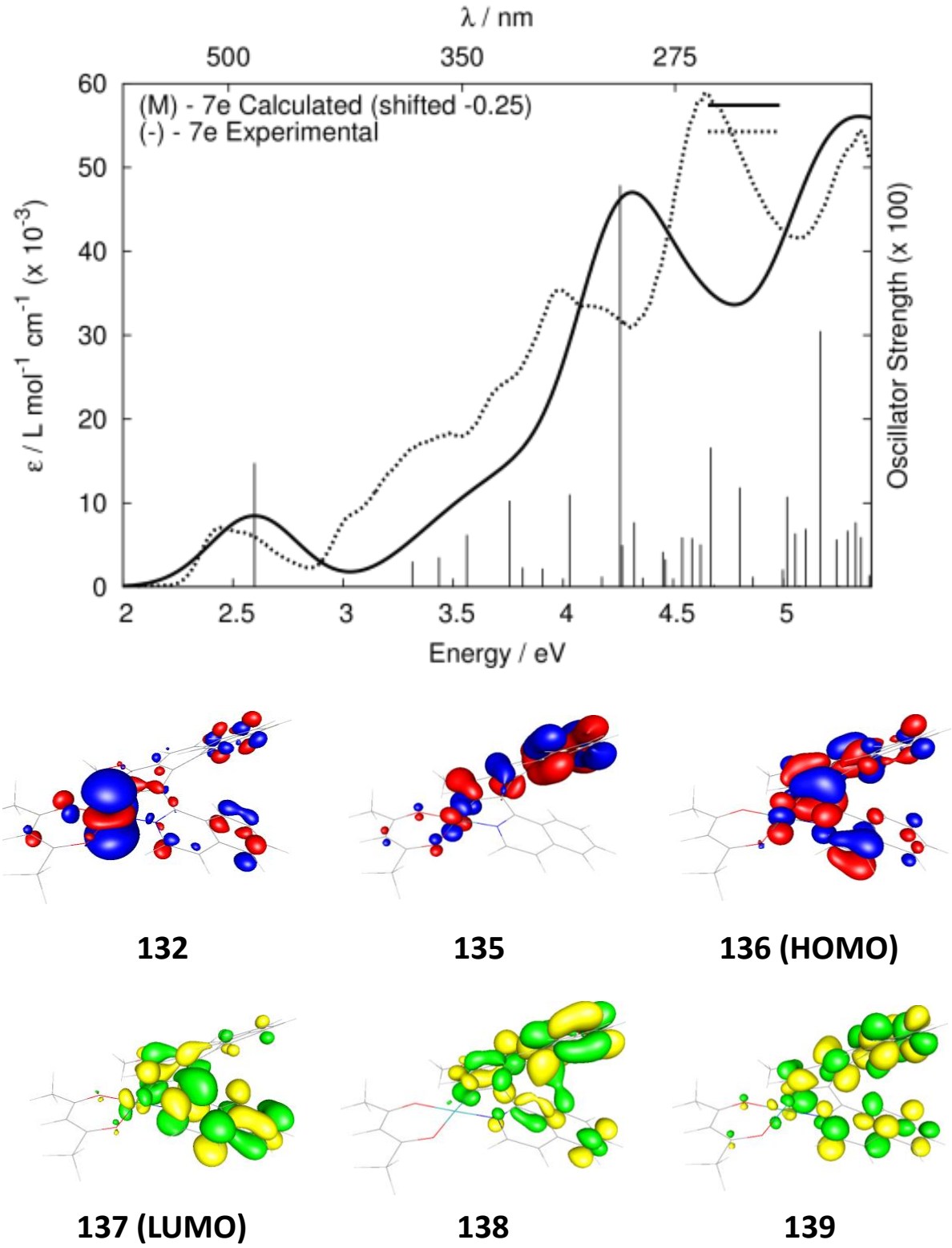


*Figure 12 : Comparaison entre le spectre UV/vis expérimental et calculé du composé **7e**. Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions les plus intenses du composé **7e** et l'orbitale moléculaire de type d_{z2} et non-liante du platine (132).*

b) Propriétés d'émission dans la région UV/vis

L'étude des propriétés d'émission des ligands **5a-c,e** (Tableau 5) et des platinahélicènes **7a-c,e** (Tableau 6) confirme l'impact du métal sur les propriétés optiques de l'hélicène. Les ligands possèdent un spectre d'émission typique pour des molécules π-conjuguées organiques.[17] Ils émettent de la lumière en solution à température ambiante et dans des matériaux figés (diéthyl éther/isopentane/éthanol, 2 :2 :1 en volume) à 77 K. A température ambiante, on observe une fluorescence bleue dans le dichlorométhane autour de 400 nm à 77 K, la fluorescence est accompagnée d'une phosphorescence verte autour de 550 nm possédant une structure vibrationnelle provenant de l'état triplet. L'insertion du platine modifie énormément les propriétés d'émission des ligands. En effet, les platina[6]hélicènes **7a-c** sont de très bons émetteurs de phosphorescence rouge (λ_{ex} = 450 ± 2 nm ; λ_{max}^{phos} = 642 ± 2 nm ; τ = 11-21µs ;Figure 13) avec un rendement quantique assez élevé pour cette région du spectre à température ambiante (7-10%). Les substituants X (OMe, F, H) n'ont pas une grande influence sur les propriétés d'émission. Cependant, on observe un décalage vers le rouge de l'émission pour le platina[7]hélicène **7e** (λ_{ex} = 450 ± 2 nm ; λ_{max}^{phos} = 704 nm ; τ = 1,7µs) et une diminution du rendement quantique (chute à 1%). L'absence de fluorescence dans les composés **7a-c** est due au fort couplage spin-orbite du métal qui favorise un croisement intersystème de l'état singulet à l'état triplet.[1,4] Cette étude montre que nos platinahélicènes se comportent comme leurs analogues cyclométallés (ppyPtAcac). De plus, ce sont les premiers dérivés d'hélicènes émetteur de phosphorescence à température ambiante.[2,3] Les propriétés de phosphorescence à basse température et à température ambiante sont comparables car les structures hélicéniques de nos platina[n]hélicènes sont suffisamment rigides.

Tableau 5 : Données photophysiques des ligands **5a-c**,**e** [a].

	5a	**5b**	**5c**	**5e**
Absorption λ_{max} / nm (ε /$M^{-1}cm^{-1}$)	387 (1020), 316sh (17100), 292 (43300)	383 (320), 327sh (7660), 286 (33200)	380 (100), 323 (6390), 289 (22600)	385 (2070), 325 (24700), 285 (53100)
Emission λ_{max} / nm (298K)	401, 421, 443(sh)	397, 412, 432(sh)	406	395, 415
$\Phi_f \times 10^2$ (298 K)	9.0	3.0	4.0	2.4
τ_{lum} / ns (298 K)	6.4	8.2	9.5	2.4
Emission λ_{max} / nm (77 K)	391, 413, 437, 464 (fluo) 523, 534(sh), 567, 614 (phos)	387, 396, 412, 433 (fluo) 522, 533, 566, 610 (phos)	385, 392, 407, 431 (fluo) 520, 532, 564, 608 (phos)	390, 409, 434, 460 (fluo) 518, 562, 606, 660 (phos)
τ_{lum} (77 K)	20 ns (fluo) 1.1 s (phos)	22 ns (fluo) 1.3 s (phos)	25 ns (fluo) 1.6 s (phos)	2.9 ns (fluo) 1.3 s (phos)

a : dans le dichlorométhane à 298 K; dans l'éther diéthylique/ isopentane / éthanol (2:2:1 v/v) à 77 K.

Tableau 6 : Données photophysiques des platinahélicènes **7a-c,e**[a].

	7a	**7b**	**7c**	**7e**
Absorption λ_{max} / nm (ε /$M^{-1}cm^{-1}$)	452 (7800), 435sh (7110), 346 (3350), 316 (33500), 294 (34000), 255 (61300)	444 (5380), 421 (4770), 317 (34500), 294 (38300)	450 (4280), 428 (3910), 390 (7280), 317 (28100), 294 (31000)	508 (6830), 485sh (6250), 356 (17600), 311 (34000), 266 (56200)
Emission λ_{max} / nm (298K)	644	640	642	558 (fl) 704 (ph)
$\Phi_f \times 10^2$ (298 K)	10	6.9	6.5	0.97
τ_{lum} / ns (298 K)	21000	12000	11000	1700 (ph)
Emission λ_{max} / nm (77 K)	592, 638, 691(sh)	586, 630, 688(sh)	589, 635, 690(sh)	670, 722
τ_{lum} (77 K)	45 μs	23 μs	21 μs	1.1 μs

a : dans le dichlorométhane à 298 K; dans l'éther diéthylique/ isopentane / éthanol (2:2:1 v/v) à 77 K.

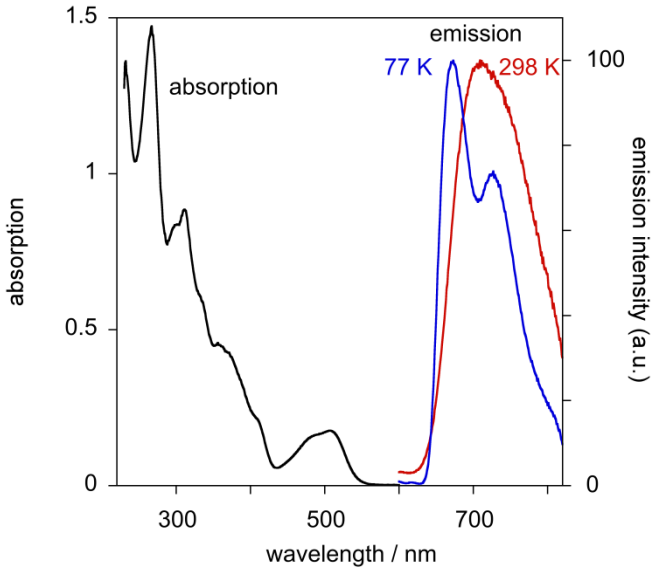


Figure 13 : spectre d'absorption (dans le CH_2Cl_2 à 298K) et d'émission (dans le CH_2Cl_2 à 298K et dans une matrice organique à 77K) du platina[7]hélicène ***7e.***

3) *Propriétés chiroptiques des platinahélicènes 7a,b,d,e*

a) Dichroïsme Circulaire

Les spectres du dichroïsme circulaire des platinahélicènes **7a,b,d[1],d[2],e** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante et à une concentration de 5.10^{-5} M (Figure 14). Les spectres des composés **7a** et **7b** sont très similaires, ceci montre que le substituant X (OMe ou F) a peu d'influence sur les propriétés chiroptiques de nos platinahélicènes.

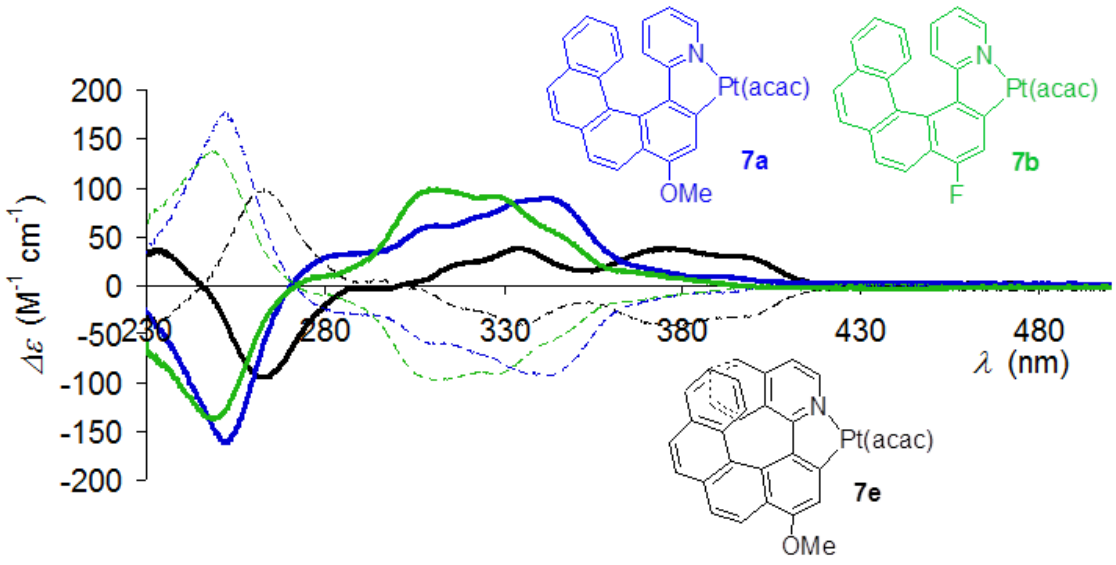


Figure 14 : Spectre du dichroïsme circulaire des platinahélicènes ***7a,b,e.***

Les énantiomères (+) des composés **7a,b,d^1,d^2** ont un spectre constitué globalement de deux bandes, l'une positive entre 280 et 380 nm, l'autre négative autour de 250 nm. Le spectre CD des composés (+)-**7d^1** et (-)-**7d^2** sont presque image-miroirs et coïncident avec ceux du composé **7a** (Figure 15). Ces spectres sont proche de ceux du carbo[6]hélicène ((+)-carbo[6]hélicène, bande positive : 325 nm, $\Delta\varepsilon$ = 200 $M^{-1}cm^{-1}$; bande négative : 245 nm, $\Delta\varepsilon$ = -200 $M^{-1}cm^{-1}$). Le spectre du carbo[7]hélicène est décalé vers le rouge ((+)-carbo[7]hélicène, bande positive : 350 nm, $\Delta\varepsilon$ = 250 $M^{-1}cm^{-1}$; bande négative : 265 nm, $\Delta\varepsilon$ = -400 $M^{-1}cm^{-1}$).[3, 18] Le spectre CD du composé **7e** est aussi décalé vers le rouge comparé au composé **7a** ($\Delta\lambda$ = 30-50 nm) et présente en plus deux nouvelles bandes autour de 400 nm (Figure 14). Cependant, et contrairement à ce qui est observé dans la série des carbohélicènes, le platina[7]hélicène **7e** présente des coefficients d'absorption molaires plus bas ($\Delta\varepsilon$ = 50-100 $M^{-1}cm^{-1}$) que le platina[6]hélicène ($\Delta\varepsilon$ = 100-180 $M^{-1}cm^{-1}$).

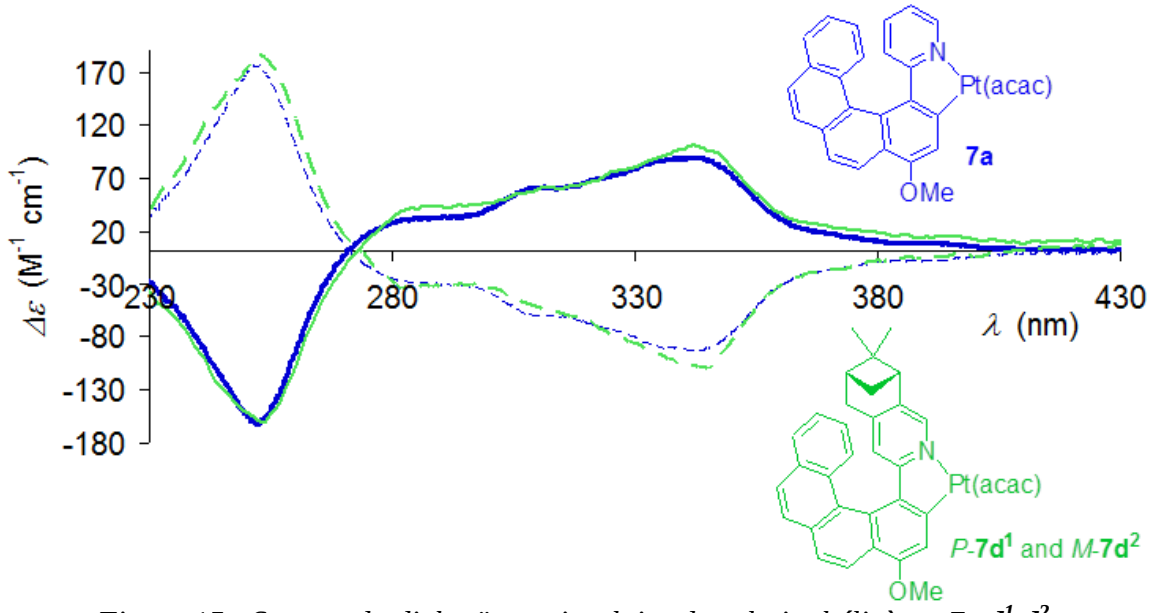


*Figure 15 : Spectre du dichroïsme circulaire des platinahélicènes **7a,d^1,d^2** .*

Pour appuyer ces résultats expérimentaux, les spectres ont été calculés par TD-DFT. Les spectres simulés et expérimentaux correspondent bien (décalage volontaire de 0,25 eV ; voir Figure 16). Comme pour l'étude des spectres d'absorption, on remarque que le métal participe dans certaines des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions chiroptiques (Figure 11 et 12).

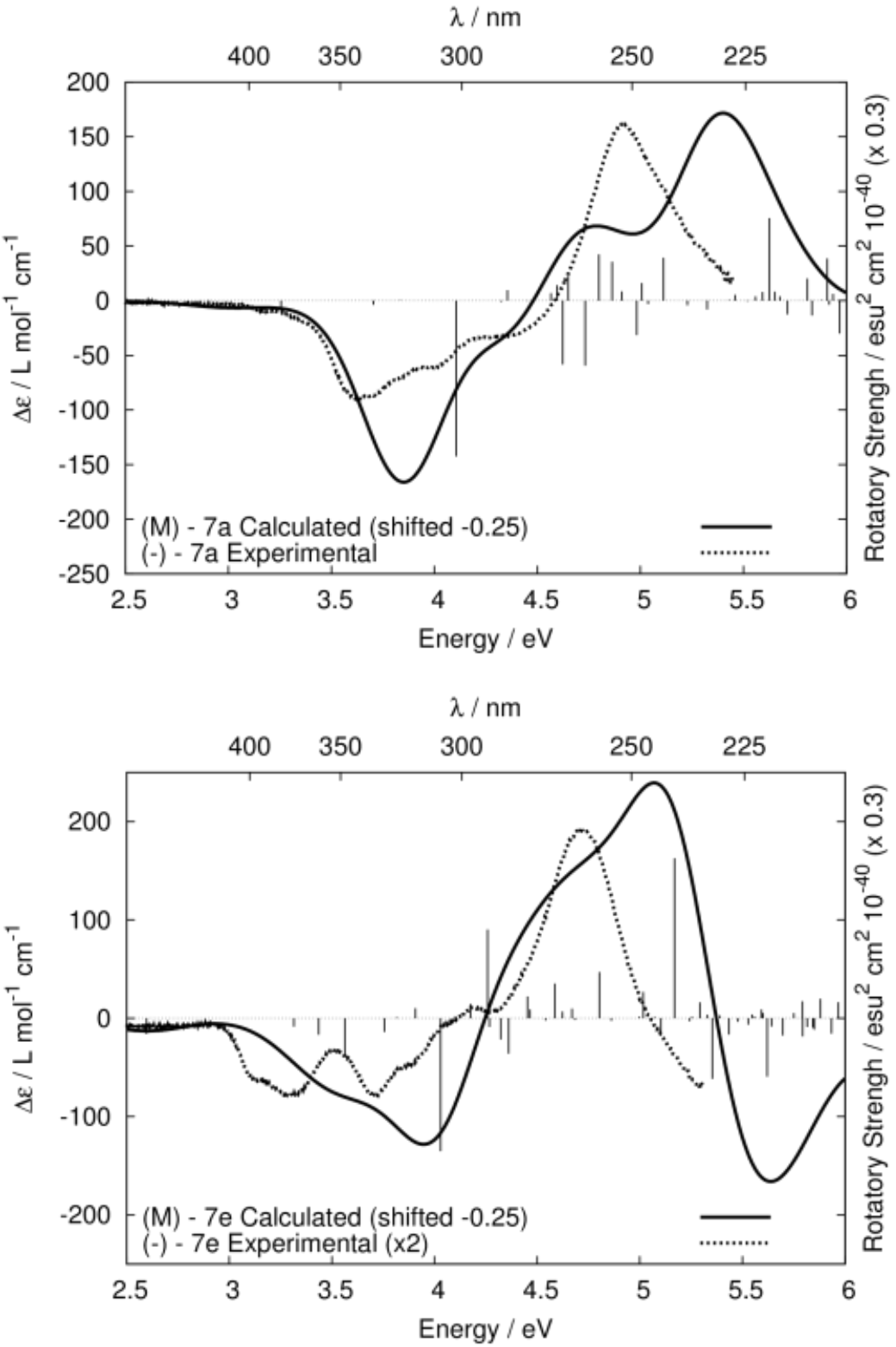


*Figure 16 : Comparaison entre le spectre CD expérimental et calculé du composé **7a** (en haut) et **7e** (en bas).*

b) Pouvoir rotatoire spécifique et molaires

Les pouvoirs rotatoires spécifiques (en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1}) et molaires (en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1}) des platinahélicènes **7a-e** ont été mesurés sur un polarimètre dans le dichlorométhane à des concentrations d'environ 0,01 g dans 100 mL à 23°C en utilisant la raie D du sodium (Tableau 7). Les énantiomères (+) et (-) donnent des valeurs opposées (±9%). Les valeurs mesurées pour les platinahélicènes **7a-e** sont très élevées ($[\phi]_D^{23}$ = ± 6500-8500) mais elles restent plus basses que celles mesurées pour le carbo[6]hélicène ($[\phi]_D^{23}$ = ± 11900). L'augmentation de la longueur du platinahélicène (**7a** → **7e**) induit une augmentation des valeurs du pouvoir rotatoire, cependant, moins importante que dans la série des carbohélicènes. Les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques molaires calculées par DFT sont très proches de celles obtenues expérimentalement avec une erreur de 10% (sauf pour le composé **7d^2**).

Tableau 7 : pouvoirs rotatoires spécifiques et molaires

	7a	**7b**	**7d^2**	**7e**	**carbo[6]hélicène**	**carbo[7]hélicène**
$[\alpha]_D^{23}$ [a,b]	-1360	-1740	-1050	-1590	-3860	-5900
$[\phi]_D^{23}$ [a,c]	-8550	-7420	-7570	-10800	-11950	-23500
$[\phi]$ [d]	-10281	-	-9900	-11445	-11950	-19152

a : mesuré dans le dichlorométhane sur le *M*-(-) énantiomères ; concentration 5.10^{-5} M. b : en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1} erreur de 9% . c : en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1} erreur de 9%. d : calcul TD-DFT utilisant l'énantiomère *M*.

III. *Conclusion*

Une nouvelle famille d'hélicènes, les platinahélicènes, a été synthétisée et leurs propriétés optiques et chiroptiques étudiées. Ces hélicènes organométalliques présentent les mêmes caractéristiques générales que leurs analogues organiques, comme des pouvoirs rotatoires et des bandes de dichroïsme circulaire élevés. Cependant, la présence du métal influence ces propriétés (comme par exemple l'apparition de phosphorescence à température ambiante). C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser au centre métallique et étudier différentes modifications que l'on peut faire grâce à sa présence.

Références bibliographiques

1/ *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Ed.: H. Yersin), Wiley VCH, **2008**.

2/ L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 99.

3/ E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 14178.

4/ P. H. Lanoë, J. L. Fillaut, L. Toupet, J. A. G. Williams, H. Le Bozec, V. Guerchais, *Chem. Commun.*, **2008**, *36*, 4333

5/ J. P. Kleiman, M. Dubek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1564.

6/ A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272.

7/ (a) A. J. Canty, G.V. Koten, *Acc. Chem. Res.*, **1995,** *28*, 406. (b) D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403. (c) G. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, *3*, 139.

8/ V. H. Houlding, A. J. Frank, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3664.

9/ V. Anbalagan, T. S. Srivastava, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, *89*, 113.

10/ J. E. McGarrah, Y.-J. Kim, M. Hissler, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4510.

11/ (a) R. C. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, Chem. Mater. **1999**, *11*, 3709. (b) B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater*. **2002**, *14*, 1032.

12/ (a) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055. (b) B. N. Cockburn, V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., **1973**, 404–410.

13/ Quantum Chemistry Group, Universitaet Karlsruhe, Turbomole, Ver. 5.7.1'

14/ A. V. Malkov, D. Pernazza, M. Bell, M. Bella, A. Massa, F. Teply, P. Meghani, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4727.

15/ (a) M. S. Newman, W. B. Wheatley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 1913; (b) W. H. Laarhoven, W. H. M. Peters, A. H. A. Tinnemans, *Tetrahedron*, **1978**, *34*, 769.

16/ J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3055.

17/ (a) K. Schmidt, S. Brovelli, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, C. Bazzini, T. Caronna, R. Tubino, F. Meinardi, Z. Shuai, J. L. Bredas, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 10490. (b) K. Schmidt, S. Brovelli, V. Coropceanu, J. L. Bredas, C. Bazzini, T. Caronna, R. Tubino,

F. Meinardi, *J. Phys. Chem. A,* **2006**, *110*, 11018. (c) M. Sapir, E. Van der Donckt, *Chem. Phys. Lett.,* **1975**, *36*, 108. (d) J. B. Birks, D. J. S. Birch, E. Cordemans, E. Vander Donckt, *Chem. Phys. Lett*., **1976**, *43*, 33. (e) O. E. Weigang, Jr., J. A. Turner, P. A. Trouard, *J. Chem. Phys.,* **1966**, *45*, 1126. (f) Y. H. Tian, G. Park, M. Kertesz, *Chem. Mater.,* **2008**, *20*, 3266. (g) R. Passeri, G. G. Aloisi, F. Elisei, L. Latterini, T. Caronna, F. Fontana, I. N. Sora, *Photochem. Photobiol. Sci.,* **2009**, *8*, 1574.

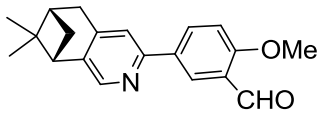
18/ F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Voegtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.,* **2000,** *122,* 1717.

Partie expérimentale

Partie expérimentale:

General informations: All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (tetrahydrofuran, diethyl ether) or from phosphorus pentoxide (pentane, dichloromethane). Irradiation reactions were conducted using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Preparative separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5-20 cm columns. ^{1}H, ^{13} C, and ^{31} P NMR spectra were recorded on a Bruker AM300. The ^{1}H NMR spectra show characteristic platinum satellites (^{195}Pt, I = ½, 33.8 % natural abundance), $^{3}J_{Pt\text{-}H}$ constants are observed. ^{195}Pt, ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to Na_2PtCl_6 or Me_4Si as respective external standard. Assignment of proton atoms is based on COSY experiment. Assignment of carbon atoms is based on HMBC, HMQC and DEPT-135 experiments. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instrument at CRMPO, University of Rennes 1. Elemental analyses were performed by the CRMPO, University of Rennes 1. Specific rotations (in deg cm^2 g^{-1}) were measured in a 1 dm thermostated quartz cell on a Jasco-P1010 polarimeter. Circular dichroism (in M^{-1} cm^{-1}) was measured on a Jasco J-815 Circular Dichroism Spectrometer (IFR140 facility - Université de Rennes 1).

Triflate **2Y** was prepared according to the literature. 2-methoxy-5-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3a**, 2-fluoro-5-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3b** and 3-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3c** were prepared by Suzuki coupling between 2-bromopyridine and the appropriate boronic acid according to literature procedures.



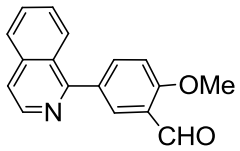
2-Methoxy-((6*R*,8*R*)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-6,8-methanoisoquinoline-3-yl)-benzaldehyde 3d.

3-Formyl-4-methoxy-phenylboronic acid **1a** (0,63 g, 3.5 mmol) was dissolved in 20 mL toluene/THF (1:1) and mixed with triflate (-)-**2Y** (1.4 g, 3 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (140 mg, 0.04 eq.) and Na_2CO_3 (10 mL, 0.5 mol. L^{-1}). The biphasic mixture was refluxed for 36 h. After cooling and adding 20 mL of water, the two phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane. The organic extracts were combined, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 then ethyl acetate) to afford **3d** as a white solid (275 mg, 55 %). RF = 0.25 (heptane/ethyl acetate 8:2).

^{1}H NMR (300 MHz, C*D*Cl_3): δ 10.50 (s, 1H, CHO), 8.32 (m, 2H), 8.17 (s, 1H, H^6), 7.54 (s, 1H, H^3), 7.08 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 3.01 (d, 2H, *J* = 2.5 Hz), 2.84 (t,1H, *J* = 5.5 Hz), 2.70 (td,1H, *J* = 9.6, 5.8 Hz), 2.31 (m, 1H), 1.41 (s, 3H), 1.23 (d, 1H, *J* = 9.6 Hz), 0.65 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 189.7, 162.1, 154.0, 145.7, 145.4, 141.2, 134.3, 132.5, 126.5, 124.6, 119.5, 112.1, 55.9, 44.3, 40.1, 39.3, 32.9, 31.9, 26.0, 21.4.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{20}H_{21}NO_2$: C 78.15, H 6.89, N, 4.56; found: C 78.05, H 6.81, N, 4.46.



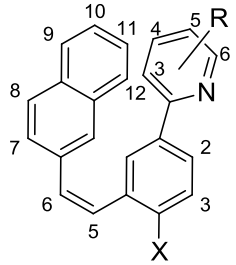
2-Methoxy-5-(1-isoquinolino)-benzaldehyde 3e.

3-Formyl-4-methoxy-phenylboronic acid **1a** (1 g, 5.55 mmol) was dissolved in 15 mL toluene/THF (1:1) and mixed with 1-chloro-isoquinoline **2c** (905 mg, 5.55 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (77 mg, 0.013 eq) and Na_2CO_3 (7 mL, 1 $mol.L^{-1}$). The biphasic mixture was refluxed for 36 h. After cooling and adding 20 mL of water, the two phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane. The organic extracts were combined, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (silica gel, ethyl acetate 50 % in heptane) to afford **3e** as a white solid (1.28 g, 87 %). RF = 0.27, heptane/ethyl acetate 1:1).

^{1}H NMR (400 MHz): δ 10.56 (s, 1H, CHO), 8.60 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 8.21 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 8.08 (dd, 1H, *J* = 8.6 Hz), 8.00 (dd, 1H, *J* = 8.6 and 2.3 Hz), 7.91 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.72 (m, 1H), 7.21 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz), 7.57 (m, 1H), 7.21 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 4.02 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 189.4 (*C*HO), 162.1 (C_{quat}), 159.0 (C_{quat}), 142.1 (*C*H), 137.5 (*C*H), 136.9 (C_{quat}), 132.3 (C_{quat}), 130.2 (*C*H), 130.1 (*C*H), 127.5 (*C*H), 127.1 (*C*H), 127.1 (*C*H), 126.5 (C_{quat}), 124.5 (C_{quat}), 120.1 (*C*H), 112.0 (*C*H), 56.0 (O*C*H_3).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{17}H_{13}NO_2$: C 77.55, H 4.98, N 5.32; found: C 77.56, H 4.95, N 5.27.



Representative procedure given for 1-(2-naphthyl)-2-(2-methoxy-5-(2-pyridyl)-phenyl)-ethylene 4a (X = OMe; R = H).

(2-Naphthyl)methyltriphenylphosphonium bromide (1.70 g, 3.52 mmol, 2.3 eq.) was suspended in THF (30 mL) under argon and cooled to -78 ºC. After addition of n-butyl-lithium 1.6 N in hexanes (1.17 mL, 1.2 eq.), the obtained red mixture was stirred for 5 min. at -78ºC and then for 30 min. at room temperature. A solution of 2-methoxy-5-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3a** (0.330 g, 1.55 mmol, 1 eq.) in THF (8 mL) was added dropwise to the suspension cooled again to -78 ºC. The light orange heterogeneous mixture was stirred at -78 ºC for 5 min then at room temperature for 2 hours. After filtration over a celite pad, the colorless filtrate was evaporated under reduced pressure to yield a white solid. Purification by column chromatography (silica gel, 0 -> 20 % ethyl acetate in heptane) afforded **4a** as a *cis* and *trans* isomeric mixture (0.481 g, 92 %). RF = 0.51 and 0.35 (20% ethyl acetate in heptane).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.74 (d, 1H, J = 4.8 Hz, diast. A), 8.57 (d, 0.5 H, J = 4.0 Hz, diast. B), 8.38 (d, 1H, J = 2.2 Hz, diast. A), 8.04 (dd, 0.5 H, J = 8.7 and 2.4 Hz, diast. B), 7.95-7.60 (m, 12H), 7.53-7.40 (m, 5H), 7.24-7.16 (m, 1.5 H), 7.1-7.0 (m, 2H), 6.89 (d, 0.5 H, J = 12.3 Hz, diast. B), 6.84 (d, 0.5 H, J = 12.3 Hz, diast. B), 3.99 (s, 3H, OCH3, diast. A), 3.87 (s, 1.5 H, OCH3, diast. B).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 158.0, 157.8, 157.1, 156.9, 149.6, 149.3, 136.7, 136.5, 135.4, 135.0, 133.7, 133.5, 133.0, 132.6, 132.0, 131.5, 131.3, 130.6, 129.7, 128.6, 128.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 126.6, 126.6, 126.2, 125.9, 125.9, 125.8, 125.1, 123.7, 123.6, 121.6, 121.3, 119.9, 119.8, 111.0, 55.7, 55.6.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{24}H_{19}NO$: C 85.43, H 5.68, N 4.15; found: C 85.18, H 5.63, N 4.08.

HRMS (EI): calcd.: 337.14666, found: 337.1454.

1-(2-Naphthyl)-2-(2-fluoro-5-(2-pyridyl)-phenyl)-ethylene 4b (X = F, R = H).

The same procedure was used starting from 2-fluoro-5-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3b** (430 mg, 2.15 mmol). Purification by chromatography over silica gel (20% ethyl acetate in heptane) yielded **4b** as a cis and trans isomeric mixture (607 mg, 87 %). RF = 0.45 and 0.42 (40 % EtOAc in heptane).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.75 (d, 1H, J = 4.6 Hz; diast. A), 8.59 (d, 0.6 H, J = 4.0 Hz, diast. B), 8.38 (dd, 1H, J = 7.4 and 2.2 Hz, diast. A), 7.96-7.73 (m, 12H), 7.66 (d, 1H, J = 8.6 Hz, diast. A), 7.51-7.40 (m, 7H), 7.30-7.14 (m, 5H), 6.97 (d, 0.6 H, J = 12.2 Hz, =CH diast. B), 6.77 (d, 0.6 H, J = 12.2 Hz, =CH diast. B).

^{13}C NMR (75Hz, $CDCl_3$): 156.5, 149.7, 149.5, 136.9, 136.7, 134.7, 133.7, 133.5, 133.4, 133.3, 132.8, 132.7, 131.6, 131.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.2, 126.4, 126.3, 126.1, 126.1, 125.9, 125.8, 125.6, 125.5, 123.5, 122.2, 121.9, 121.0, 121.0, 120.4, 120.2, 116.3, 116.0, 116.0.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{23}H_{16}FN$: C 84.90, H 4.96, N 4.30; found : C 84.75, H 4.79, N 4.21.

1-(2-naphtyl)-2-(2-pyridyl-phenyl)-ethylene 4c (X = H et R = H).

The same procedure was used starting from 3-(2-pyridyl)-benzaldehyde **3c** (548 mg, 2.98 mmol). Purification by chromatography over silica gel (0→ 20% ethyl acetate in heptane) yielded **4c** as a *cis* and *trans* isomeric mixture (627 mg, 68 %). RF = 0.35 and 0.29 (20 % EtOAc in heptane).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.77 (dt, 0.35 H, *J* =8.8 and 1.5 Hz, diast. A), 8.68 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, diast. B), 8.27 (bs, 0.35 H, diast. A), 7.94-7.72 (m, 8 H), 7.70-7.62 (m, 2.35 H), 7.54-7.27 (m, 9H), 7.20 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 5.1 and 1.2 Hz, diast. B), 6.80 (d, 1 H, *J* = 12.3 Hz, =CH, diast. B), 6.86 (d, 1 H, *J* = 12.3 Hz, =CH, diast. B).

^{13}C NMR (75Hz, $CDCl_3$): 149.7, 149.6, 139.5, 137.9, 137.7, 136.8, 136.7, 134.8, 134.8, 133.7, 133.5, 133.1, 132.8, 132.6, 130.6, 130.4, 129.5, 129.3, 129.2, 128.9, 128.7, 128.4, 128.1, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 127.6, 127.1, 126.9, 126.8, 126.4, 126.0, 125.9, 125.9, 125.2, 123.5, 122.3, 122.3, 122.1, 120.7, 120.6.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{23}H_{17}N$: C 89.87, H 5.57, N 4.56; found : C 88.30, H 5.53, N 4.30.

1-(2-Naphtyl)-2-(2-methoxy-5-((6*R*,8*R*)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-6,8-methanoisoquinoline-3-yl)-phenyl)-ethylene 4d. (X = OMe, R = pinène)

The same procedure was used starting from 2-methoxy-5-((6*R*,8*R*)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-6,8-methanoisoquinoline-3-yl)-benzaldehyde **3d** (1,45 g, 3,00 mmol). Purification by column chromatography (silica gel, 20 % ethyl acetate in heptane) afforded **4d** as a *cis* and *trans* isomeric mixture (675 mg, 52 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, 1H, *J* = 18.7 Hz), 8.09 (s, 1H), 8.00-7.34 (m, 16H), 7.06-6.95 (m, 1.6H), 6.87 (s, 2H), 6.80 (s, 1H), 3.99 (s, 1.5H), 3.87 (s, 3.5H), 3.77 (s, 1.8H), 3.07 (s, 1H), 2.88 (t, 0.5H, *J* = 4.9 Hz), 2.77 (t, 1.5H, *J* = 4.9 Hz), 2.66 (s, 3H), , 2.36 (m, 0.5H), 2.21 (m, 0.5H), 1.87 (m, 1.5H), 1.82-1.73 (m, 0.5H), 1.46 (s, 1.5H), 1.38 (s, 3H), 1.29 (d, 0.6H, *J* = 9.2 Hz), 1.14 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 0.72 (s, 1.5H), 0.58 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 157.6, 155.2, 145.7, 145.5, 145.2, 145.0, 140.7, 140.4, 135.4, 133.8, 133.5, 133.0, 132.6, 132.0, 130.5, 129.6, 128.5, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 127.1, 126.9, 126.6, 126.5, 126.2, 126.0, 125.9, 125.75, 124.9, 123.8, 123.7, 119.5, 111.0, 67.0, 55.6, 44.4, 44.2, 40.1, 40.00, 39.40, 39.3, 33.0, 32.5, 32.0, 31.8, 26.1, 26.0, 25.7, 22.4, 21.5, 21.4, 14.1.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{31}H_{29}NO$: C 86.27, H 6.77, N 3.25; found: C 85.67, H 6.03, N 3.31.

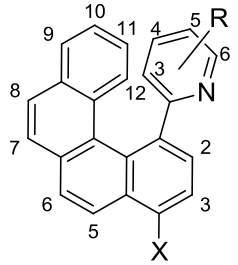
1-(2-Naphtyl)-2-(2-methoxy-5-(1-isoquinolino)-phenyl)-ethylene 4e. (X = OMe, R = isoquinoléïne)

The same procedure was used starting from 2-methoxy-5-(1-isoquinolino)-benzaldehyde **3e** (583 mg, 1,33 mmol). Purification by column chromatography (silica gel, 20 % ethyl acetate in heptane) afforded **4e** as a *cis* and *trans* isomeric mixture (388 mg, 76 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.67 (d, 0.05H, *J* = 4.8 Hz, diast. A), 8.51 (d, 1H, *J* = 5.6 Hz, diast. B), 8.25 (d, 0.05H, *J* = 8.7 Hz, diast. A), 8.08 (d, 0.05 H, 2.4 Hz, diast. A), 7.84-7.67 (m, 6.75H), 7.49-7.37 (m, 7.5H), 7.16 (d, 1 H, *J* = 8.5 Hz, diast. B), 6.44 (m, 1 H, diast. B), 4.04 (s, 0.15H, OCH_3, diast. A), 3.98 (s, 3 H, OCH_3, diast. B).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): diast. A is not observed, 159.9, 157.9, 142.0, 136.7, 135.1, 133.6, 132.5, 132.1, 132.0, 130.8, 130.8, 129.7, 128.1, 128.1, 127.6, 127.4, 127.2, 126.8, 126.6, 126.4, 126.1, 125.9, 125.9, 119.4, 111.2, 55.8.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{28}H_{21}NO$: C 86.79, H 5.46, N 3.61; found: C 85.87, H 5.31, N 3.48.



Representative procedure given for 1-methoxy-4-(2-pyridyl)-benzo[g]phenanthrene 5a (X = OMe, R = H).

The mixture of *cis* and *trans* 1-(2-naphthyl)-2-(2-methoxy-5-(2-pyridyl)-phenyl)-ethylene **4a** (810 mg, 2.40 mmol) was dissolved in toluene (700 mL) and of 25-35 mg of I2 were added. The solution was irradiated for one night using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, ethyl acetate 20 -> 50 % in heptane) to afford **5a** as a beige solid (538 mg, 67%). RF = 0.27 (1:3 ethyl acetate: heptane).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.65 (bs, 1H, H6), 8.48 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, H12'), 8.11 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz), 8.04 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.90-7.84 (m, 3H, H9' , H10' and H11'), 7.73 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz , H5'or 8'), 7.24-7.18 (m, 2H, H2' and H6' or 7'), 6.98 (m, 1H, H6' or 7'), 6.95-6.81 (m, 2H, H4 and H5), 6.3 (bs, 1H, H3), 4.16 (s, 3H, OCH3).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 160.5 (*C*quat), 155.9 (*C*quat), 149.4 (*C*H6), 134.9 (*C*H4), 132.2 (*C*quat), 131.9 (*C*quat), 131.6 (*C*quat), 131.1(*C*H), 130.0, 129.2, 128.0 (*C*H), 127.8 (*C*quat), 126.6 (*C*H), 126.3 (*C*quat), 126.1 (*C*H), 126.0 (*C*H), 125.9 (*C*quat), 125.0 (*C*H6' or 7'), 124.6 (*C*H6' or 7'), 124.2 (*C*H3), 121.0 (*C*H5), 120.5 (*C*H12'), 105.4 (*C*H2'), 56.0 (O*C*H3).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{24}H_{17}NO$: C 85.94, H 5.11, N 4.18; found: C 84.81, H 5.29 N 3.87.

HRMS (EI): calcd. : 213.07898, found: 213.0791.

1-fluoro-4-(2-pyridyl)-benzo[g]phenanthrene 5b (X = F, R = H).

The same procedure was used starting with 1-(2-naphthyl)-2-(2-fluoro-5-(2-pyridyl)-phenyl)-ethylene **4b** (563 mg, 1.73 mmol). Chromatography over silica gel with 10 % EtOAc in heptane yielded **5b** as a white solid (404 mg, 72 %). RF = 0.32 (30 % ethyl acetate in heptane).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.66 (bs, 1H, H6), 8.23 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, H12'), 8.00 (bd, 2H, *J* = 8.2 Hz, H5' or 8' and H3'), 7.89 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, H11'), 7.85 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, H9' or 10'), 7.81 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, H9' or 10'), 7.72 (d, 1H, *J* = 8.0, H5' or 8'), 7.45 (dd, 1H , *J* = 8.3 and 3*J*F-H= 9.3 Hz, H2'), 7.21 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.0 and 1.1 Hz, H7'), 6.96 (m, 1H, H6'), 6.92-6.80 (m, 2H, H4 and H5), 6.21 (bs, 1H, H3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 160.1 (*C*quat), 159 (d, 1*J*F-C = 253 Hz, *C*-F), 149.6 (*C*H6), 135.9 (d, *J*F-C = 2.5 Hz, *C*quat), 135.0 (*C*H3 and *C*H4 or 5), 131.8 (d, 2*J*F-C = 21.4 Hz, *C*quat), 130.8 (d, *J*F-C = 8.8 Hz, *C*H3'), 129.5 (*C*quat), 129.1 (*C*H5'), 128.5 (*C*H9' or 10'), 128.3 (d, *J*F-C = 4.3 Hz, *C*quat), 127.3 (*C*H11'), 126.7 (*C*H8'), 126.2 (*C*quat), 125.9 (*C*H9' or 10') 125.3 (*C*H7'), 124.7 (*C*H6'), 124.2 (*C*quat), 123.9 (d, *J*F-C = 15.5 Hz, *C*quat), 120.9 (*C*H4 or 5), 119.2 (d, 3*J*F-C = 6.3 Hz, *C*H12'), 112.6 (d, 2*J*F-C = 20.5 Hz, *C*H2').

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{23}H_{14}NF$: C 85.43, H 4.36, N 4.33; found : C 84.86, H 4.46, N 4.17.

4-(2-pyridyl)-benzo[g]phenanthrene 5c (X = H, R = H).

The same procedure was used starting with 1-(2-naphthyl)-2-(2-pyridyl-phenyl)-ethylene **4c** (627 mg, 2.04 mmol). Chromatography over silica gel with 10 %EtOAc in heptane yielded **5c** as a white solid (76 mg, 12 %). RF = 0.22 (20 % ethyl acetate in heptane).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.7 (bs, 1H, H6), 8.00 (m, 3H, H1', H3' and H5'or 8'), 7.95 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, H11'or12'), 7.85-7.82 (m, 3H, H9' or 10' and H11'or12'), 7.77 (m, 1H, H2'), 7.73 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz, H5or8'), 7.21 (m, 1H, H6' or 7'), 6.97 (m, 1H, H6' or 7'), 6.95-6.86 (m, 2H, H4 and H5), 6.3 (bs, 1H, H3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 160.6 (*C*quat), 149.6 (*C*H6), 139.7 (*C*quat), 135.0 (*C*H), 134.5 (*C*H4), 131.6 (*C*quat), 130.5 (*C*H), 129.8 (*C*quat), 129.1 (*C*H), 128.6 (*C*H), 127.9 (*C*H9' or 10'), 127.4 (*C*H11'or12'), 126.8 (*C*quat), 126.7 (*C*H11'or12'), 126.6 (*C*H5' or 8'), 126.5 (*C*quat), 126.2 (*C*H2'), 126.0 (*C*H9' or 10') 125.0 (*C*H6' or 7'), 124.6 (*C*H6' or 7'), 124.4 (*C*quat), 121.0 (*C*H5).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{23}H_{15}N$: C 90.46, H 4.95, N 4.59; found: C 90.15, H 5.00, N 4.51.

1-Methoxy-4-((6*R*,8*R*)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-6,8-methanoisoquinoline-3-yl)-benzo[g]phenanthrene 5d (X = OMe, R = pinène).

The mixture of *cis* and *trans* 1-(2-naphthyl)-2-(2-methoxy-5-(2-pyridyl)-phenyl)-ethylene **4d** (420 mg, 0.97 mmol) was dissolved in toluene (700 mL) and of 25-35 mg of I_2 were added. The solution was irradiated for one night using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, heptan/ethyl acetate 80:20) to afford **5d** as a yellow oil (272 mg, 65%). RF = 0.23 (heptane/ethyl acetate 8:2).

^{1}H NMR (300 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 8.32-8.21 (m, 1H), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.41 Hz, 2H), 7.64 (m, 3H), 7.48 (m, 1H), 7.21-7.13 (m, 1H), 7.02-6.86 (m, 2H), 6.85-6.65 (m, 1H), 5.93-5.39 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.48 (s, 1H), 2.30 (s, 1H), 2.20-1.94 (m, 1H), 1.93-1.51 (m, 3H), 1.11 (s, 5H), 0.68 (m, 2H), 0.26 (s, 1H), 0.00 (s, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl$_3$): 155.7, 155.6, 145.5, 139.6, 132.6, 131.7 (x2), 131.5, 130.6, 130.4, 130.2, 130.1, 129.5, 129.1, 127.8, 127.7, 126.3, 126.2, 126.0, 125.9, (x2), 125.8, 125.5, 124.9, 124.5, 124.4, 123.8, 129.9 (x2), 105.4, 56.0, 44.3, 44.1, 39.8, 39.2, 38.9, 32.2, 31.7, 26.0, 22.3, 21.7, 21.3, 14.1.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{31}H_{27}NO$: C 86.68, H 6.34, N 3.26; found: C 86.63, H 6.59, N 3.20.

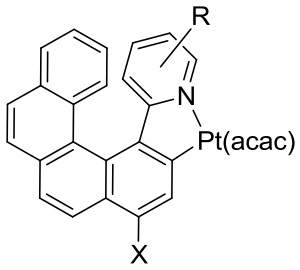
1-Methoxy-4-(1-isoquinolino)-benzo[g]phenanthrene 5e (X = OMe, R = isoquinoléïne).

The same procedure was used starting from 1-(2-Naphtyl)-2-(1-isoquinolino-phenyl)-ethylene **4e** (180 mg, 0.46 mmol). Two successive column chromatographies (silica gel, i) ethyl acetate 50 % in heptane, ii) ethyl acetate 20 % in heptane) yielded **5e** as a beige solid (71 mg, 40 %). RF = 0.27 (ethyl acetate: heptanes 1:3).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.76 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz), 8.58 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 8.16 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.96 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 7.90 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz), 7.71 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.54 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.33 (m, 3H), 7.30 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.09 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.0, 1.0 Hz), 7.01 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.0, 1.0 Hz), 6.87 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 7.0, 1.0 Hz), 6.53 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 7.0, 1.0 Hz), 6.13 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz), 4.20 (s, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 162.1 (C_{quat}), 156.2 (C_{quat}), 142.5 (*C*H), 135.7 (C_{quat}), 132.1 (*C*H), 131.4 (C_{quat}), 131.3 (C_{quat}), 130.7 (C_{quat}), 129.8 (C_{quat}), 129.3 (C_{quat}), 128.8 (*C*H), 128.1 (*C*H), 127.6 (*C*H), 127.1 (C_{quat}), 126.0 (*C*H), 125.9 (*C*H), 125.8 (C_{quat}), 125.7 (*C*H), 125.6 (*C*H), 125.5 (*C*H), 125.3 (*C*H), 124.9 (C_{quat}), 124.7 (*C*H), 123.8 (*C*H), 121.0 (*C*H), 119.3 (*C*H), 105.8 (*C*H), 56.0 (O*C*H_3).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{28}H_{19}NO$: C 87.25, H 4.97, N 3.63; found: C 87.18, H 5.01, N 3.52.



2-[4'-(1'-methoxy-benzo[g]phenanthrenyl)]pyridinato-N,C3')platinum-acetylacetonate (±)-7a (X = OMe, R = H).

Representative procedure for **7a**.

1) Preparation of the platinum μ*-chloro-bridged dimer (**5a**)Pt(*μ*-Cl)$_2$Pt(**5a**).* To a solution of 1-methoxy-4-(2-pyridyl)- benzo[g]phenanthrene **5a** (300 mg, 0.90 mmol) in ethoxyethanol (45 mL) and water (18 mL) was added $K_2[PtCl_4]$ (372 mg, 0.90 mmol). The suspension was gently warmed with stirring until all the platinum salt dissolved. It was then refluxed for 16 hours to yield a dark green suspension. Water (100 mL) was then added to the cooled suspension. The green solid was filtered and dried in air. It was then dissolved in dichloromethane, dried on $MgSO_4$ and the solution was concentrated under reduced pressure to yield 365 mg of crude (**5a**)Pt(μ-Cl)$_2$Pt(**5a**) as a yellow solid.

2) Reaction of the μ*-chloro-bridged dimer with 2,4-pentadione.* To a solution of crude (**5a**)Pt(μ-Cl)$_2$Pt(**5a**) in ethoxyethanol (19 mL), were added 2,4-pentadione (0.15 mL, 1.495 mmol, 6 eq.) and Na_2CO_3 (158 mg, 1.495 mmol, 6 eq.). The reaction mixture was refluxed for 2 hours and then concentrated under reduced pressure. Purification by flash chromatography over silica gel using dichloromethane as the eluant, followed by recrystallization from methanol/dichloromethane, yielded (±)-**7a** as an orange solid (287 mg, 52 %). Single crystals were grown by vapor diffusion of pentane into a dichloromethane solution.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.83 (ddd, 1H, *J* = 5.8, 1.7 and 0.6 Hz, ^{195}Pt satellites: ^3JPt-H = 35 Hz , H6), 8.53 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, H5' or 8'), 8.35 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, H12'), 7.88-7.85 (m, 3H), 7.74 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, H11'), 7.42 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: ^3JPt-H = 38 Hz, H2'), 7.34 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 6.9 and 1.1 Hz, H6' or 7'), 7.10 (ddd, 1H , *J* = 8.4, 6.9 and 1.4 Hz, H6' or 7'), 6.92 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 7.3 and 1.7 Hz, H4), 6.73 (ddd, 1H, *J* = 7.3, 5.9 and 1.4 Hz, H5), 6.36 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 1.3 and 0.6 Hz, H3), 5.56 (s, 1H, *H*-C acac), 4.18 (s, 3H, OC*H*3), 2.09 (s, 3 H, C*H*3 acac), 2.07 (s, 3H, C*H*3 acac).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 186.2 (*C*=O), 184.3 (*C*=O), 168.8 (*C*quat), 155.3 (*C*quat), 146.2 (*C*H6), 144.9 (*C*quat), 135.9 (*C*H4), 133.8 (*C*quat), 132.3 (*C*quat), 131.5 (*C*quat), 131.1 (*C*quat), 128.2 (*C*H5' or 18'), 127.8 (*C*H9' or 10'), 127.5 (*C*H9' or 10'), 126.6 (*C*quat), 126.4 (*C*H5' or 8'), 125.6 (*C*H6' or 7'), 125.4 (*C*H6' or 7'), 123.9 (*C*quat), 123.8 (*C*quat), 123.7 (*C*H11'), 121.8 (*C*H12'), 121.7 (*C*H3), 118.6 (*C*H5), 107.8 (*C*H2'), 102.8 (*C*H acac), 55.9 (O*C*H_3), 28.3 and 27.3 (*C*H_3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{29}H_{23}NO_3Pt$: C 55.41, H 3.69, N 2.23; found : C 55.28, H 3.63 N 2.24.

(2-[4'-(1'-fluoro-benzo[g]phenanthrenyl)]pyridinato-N,C3')platinum-acetylacetonate (±)-7b (X = F, R = H).

Yield (2 steps): 53 %.

^{1}H NMR (500 MHz, CDCl3): δ 8.88 (ddd, 1H, *J* = 5.8, 1.7 and 0.6 Hz, 195Pt satellites: 3*J*Pt-H = 35 Hz , H6), 8.42 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, H5' or 8'), 8.15 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, H12'), 7.91-7.85 (m, 3H), 7.79 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, H11'), 7.62 (d, 1H, 3*J*F-H= 9.6 Hz, 195Pt satellites: 3*J*Pt-H = 40 Hz, H2'), 7.36 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 6.9 and 1.1 Hz, H6' or 7'), 7.10 (ddd, 1H , *J* = 8.4, 6.9 and 1.4 Hz, H6' or 7'), 6.95 (ddd, 1H, *J* = 8.4, 7.4 and 1.7 Hz, H4), 6.81 (ddd, 1H, *J* = 7.3, 5.8 and 1.4 Hz, H5), 6.42 (dm, 1H, *J* = 8.4, H3), 5.56 (s, 1H, *H*C acac), 2.10 (s, 3 H, C*H*3 acac), 2.08 (s, 3H, C*H*3 acac).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl3): 186.2 (*C*=O), 184.7 (*C*=O), 168.2 (*C*quat), 158 (d, 1*J*F-C = 261 Hz, *C*-F), 146.5 (*C*H6), 144.7 (d, *J* = 7.3 Hz, *C*quat), 137.4 (d, *J* = 1.9 Hz, *C*quat), 136.1 (*C*H4), 132.4 (*C*quat), 131.7 (*C*quat), 130.7 (*C*quat), 128.3 (*C*H5' or 8'), 128.2 (*C*H5' or 8'), 127.7 (*C*H9' or 10'), 126.8 (d, *J* = 3.8 Hz, *C*quat), 126.4 (*C*H9' or 10'), 125.8 (*C*H6' or 7'), 125.7 (*C*H6' or 7'), 124.8 (*C*H11'), 123.8 (d, *J* = 1.6 Hz, *C*quat), 122.3 (*C*H3), 121.7 (d, 2*J*F-C = 17.1 Hz, *C*quat), 120.3 (d, 3*J*F-C = 7.4 Hz, *C*H12'), 119.8 (*C*H5), 113 (d, 2*J*F-C = 17.1 Hz, *C*H2'), 102.8 (*C*H acac), 28.2 and 27.2 (*C*H3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for C28H20FNO2Pt : C 54.55, H 3.27, N 2.27; found : C 54.74, H 3.49, N 2.38.

(2-[4'-(benzo[g]phenanthrenyl)]pyridinato-N,C3')platinum-acetylacetonate (±)-7c (X = H, R = H).

Yield (2 steps): 80 %.

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ 8.94 (dm, 1H, *J* = 5.8 Hz, 195Pt satellites: 3*J*Pt-H = 42 Hz , H6), 8.51 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, H5' or 8'), 8.01-7.75 (m, 7H), 7.37 (dd, 1H, *J* = 7.9 and 7.2 Hz, H6' or 7'), 7.12 (dd, 1H , *J* = 7.9 and 6.9 Hz, H6' or 7'), 6.99 (dd, 1H, *J* = 8.3 and 7.3 Hz, H4), 6.84 (dd, 1H, *J* = 7.3 and 5.9 Hz, H5), 6.53 (d, 1H, *J* = 8.3, H3), 5.58 (s, 1H, *H*C acac), 4.18 (s, 3H, OC*H*3), 2.12 (s, 3 H, C*H*3 acac), 2.09 (s, 3H, C*H*3 acac).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl3): 186.1 (*C*=O), 184.5 (*C*=O), 168.8 (*C*quat), 146.6 (*C*H6), 142.8 (*C*quat),141.2 (*C*quat), 136.0 (*C*H4), 132.1 (*C*quat), 132.0 (*C*quat), 131.6 (*C*quat), 130.8 (*C*quat), 129.3 (*C*quat), 128.3 (*C*H), 128.2 (*C*H), 127.7 (*C*H), 127.6 (*C*H), 126.5 (*C*H), 125.6 (*C*H), 125.5 (*C*H), 125.2 (*C*quat), 124.5(*C*H), 124.1 (*C*quat), 122.6 (*C*H), 120.0 (*C*H), 102.7 (*C*H acac), 28.3 and 27.3 (*C*H3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for C28H21NO2Pt : C 56.19, H 3.54, N 2.34; found : C 56.03, H 3.58, N 2.22.

***M* and *P* (3-[4'-(benzo[g]phenanthrenyl)]-((6*R*,8*R*)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-6,8-methanoisoquinolineato-N,C$^{3'}$)platinum-acetylacetonate 7d^{1,2} (X = OMe, R = pinène).**

yielded **7d^{1,2}** as a yellow solid (52 mg, 65 %).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{36}H_{33}NO_3Pt$: C 59.83, H 4.60, N 1.94; found: C 59.75, H 4.50, N 1.97.

Pure diastereomers *P*-(6*R*,8*R*)-**7d^1** and *M*-(6*R*,8*R*)-**7d^2** could be obtained with more than 99% enantiomeric excesses (*ee*'s) by using Chiralpak IB as the chiral stationary phase and hexane/ethanol/chloroform (85/5/10) as the mobile phase.

***P*-(6*R*,8*R*)-7d^1**: *ee* 99%, $[\alpha]_D^{25}$ = +908 (± 5%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = +6560 ± 5%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.37 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 40 Hz, H^6), 7.87 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.46 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 42 Hz, H$^{2'}$), 7.37 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 5.57 (s, 1H, H_{acac}), 4.20 (s, 3H, OCH_3), 2.77 (t, *J* = 5.2 Hz, 1H), 2.67-2.49 (m, 1H), 2.29 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 2.08 (m, 6H), 1.98 (m, 2H), 1.38-1.15 (m, 4H), 0.98 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 0.42 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 185.9 (C_{quat}), 184.2 (C_{quat}), 166.4 (C_{quat}), 154.7 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 141.2 (*C*H), 138.3 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 132.2 (C_{quat}), 131.5 (C_{quat}), 131.2 (C_{quat}), 128.6 (*C*H), 127.6 (*C*H), 127.3 (*C*H), 126.43 (*C*H), 126.1 (C_{quat}), 125.14 (*C*H), 123.8 (C_{quat}), 123.4 (*C*H), 121.9 (*C*H), 121.8 (*C*H), 107.9 (*C*H), 102.7 (*C*H), 55.8 (O*C*H$_3$), 44.2 (*C*H), 39.5 (C_{quat}), 39.2 (*C*H), 32.6 (*C*H$_2$), 31.7 (*C*H$_2$), 28.3 (*C*H$_3$), 27.3 (*C*H$_3$), 25.8 (*C*H$_3$), 21.1 (*C*H$_3$).

***M*-(6*R*,8*R*)-7d^2**: *ee* 99%, $[\alpha]_D^{25}$ = -1047 (± 5%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = - 7570 ± 5% .

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.38 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 40 Hz, H^6), 7.87 (d, *J* = 5.6 Hz, 3H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.46 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 46 Hz, H$^{2'}$), 7.33 (t, *J* = 7.41 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.10 (dd, *J* = 11.2, 4.18 Hz, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.57 (s, 1H, H_{acac}), 4.20 (s, 3H, OCH_3), 2.76 (t, *J* = 5.27 Hz, 1H), 2.60-2.46 (m, 1H), 2.35-2.20 (m, 1H), 2.13-1.95 (m, 6H), 1.49-1.08 (m, 4H), 0.95 (d, *J* = 9.71 Hz, 1H), 0.59 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 185.99 (C_{quat}), 184.22 (C_{quat}), 166.54 (C_{quat}), 154.63 (C_{quat}), 145.29 (C_{quat}), 143.2 (*C*H), 141.27 (C_{quat}), 138.31 (C_{quat}), 134.34 (C_{quat}), 132.21 (C_{quat}), 131.42 (C_{quat}), 131.3 (C_{quat}), 128.66 (*C*H), 127.6 (*C*H), 127.4 (*C*H), 126.4 (*C*H), 126.1 (C_{quat}), 125.4 (*C*H), 125.2 (*C*H), 123.8 (C_{quat}), 123.7 (C_{quat}), 123.43 (*C*H), 122.13 (*C*H), 121.93 (*C*H), 107.8 (*C*H), 102.7 (*C*H), 55.8 (O*C*H_3), 44.2 (*C*H), 39.6 (*C*H), 39.2 (C_{quat}), 32.58 (*C*H_2), 31.7 (*C*H_2), 28.3 (*C*H_3), 27.3 (*C*H_3), 25.9 (*C*H_3), 21.3 (*C*H_3).

(1-[4'-(benzo[g]phenanthrenyl)]isoquinolinato-N,$C^{3'}$)platinum-acetylacetonate (±)-7e (X = OMe, R = isoquinoléïne).

Yield (2 steps): 58 %.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) [cycles A et B are (5'-8') and (5-8)] δ 8.80 (d, 1H, J = 6.4 Hz, ^{195}Pt satellites: $^{3}J_{Pt-H}$ = 33 Hz , H^{3}), 8.35 (d, 1H, J = 8.2 Hz, $H^{12'}$), 8.26 (d, 1H, J = 8.5 Hz, cycle A), 7.79 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{11'}$), 7.75 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{9' \text{ or } 10'}$), 7.60 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{9' \text{ or } 10'}$), 7.50 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^{3}J_{Pt-H}$ = 39 Hz, $H^{2'}$), 7.38 (d, 1H, J = 7.6, cycle A), 7.28 (d, 1H , cycle B), 7.17 (d, 1H, J = 6.4 Hz, H^{4}), 7.07 (m, 1H, cycle B), 6.93 (m, 1H, cycle A), 6.81 (d, 1H, J = 8.5 Hz, cycle B), 6.78 (m, 1H, cycle A), 6.40 (m, 1H, cycle B), 5.58 (s, 1H, *H*-C acac), 4.22 (s, 3H, OCH_3), 2.12 (s, 3 H, CH_3 acac), 2.10 (s, 3H, CH_3 acac).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 186.2 (*C*=O), 184.3 (*C*=O), 171.5 (C_{quat}), 155.9 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 138.4 (CH^{3}), 136.2 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 131.9 (C_{quat}), 131.3 (C_{quat}), 131.0 (C_{quat}), 130.3 (CH^{B}), 128.6 (C_{quat}), 127.5 ($CH^{9'or\ 10'}$), 126.8 (CH^{A}), 126.6 (C_{quat}), 126.3 ($CH^{11'}$), 125.7 (*C*H), 125.6 (C_{quat}), 125.5 (CH^{B}), 125.0 (CH^{B}), 125.0 (C_{quat}), 124.8 (CH^{A}), 124.4 (CH^{A}), 123.4 ($CH^{9' \text{ or } 10'}$), 123.3 (C_{quat}), 121.4 ($CH^{12'}$), 117.4 (CH^{4}), 107.0($CH^{2'}$), 102.8 (*C*H acac), 56.0 (OCH_3), 28.4 and 27.3 (CH_3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{32}H_{25}NO_3Pt$: C 58.40, H 3.71, N 2.06; found: C 57.81, H 3.62, N 1.99.

P-(+)-**7e** and *M*-(-)-**7e** were resolved using Chiralcel OD as the chiral stationary phase and hexane/2-PrOH (9/1) as the mobile phase (*ee*'s: 99.5% and 98%, respectively). *P*-(+)-**7e**: *ee* 99.5%, $[\alpha]_D^{25}$ = +1320 (± 9%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = 8940 ± 9%. *M*-(-)-**7e**: *ee* 98%, $[\alpha]_D^{25}$= -1590 (± 9%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = -10800 ± 9%.

Chapitre III

Chapitre III : Réactivité autour du métal des platinahélicènes

I. *Introduction*

Dans le chapitre II, nous avons présenté une nouvelle famille d'hélicènes intégrant un métal au sein même de leur squelette. A présent, nous allons montrer comment, grâce à ce métal, il est possible d'obtenir une grande diversité structurale (Schéma 1). Tout d'abord, nous verrons qu'il est possible de modifier les propriétés de nos platinahélicènes, juste en modifiant le degré d'oxydation du platine (**8a**). Puis, nous modifierons à la fois les ligands et le degré d'oxydation du platine pour créer un assemblage bimétallique bis-hélicénique **9a** possédant des propriétés chiroptiques très intéressantes, et la capacité de s'isomériser d'un complexe hétérochiral en un complexe homochiral. Enfin, en modifiant les ligands du complexe de platine de départ utilisé auparavant dans le chapitre II (K_2PtCl_4), nous verrons qu'il est possible de réaliser des platinahélicènes portant un ligand sulfoxyde **10a** indispensable à la synthèse de notre assemblage homochiral énantiopur. Par ailleurs, les calculs théoriques réalisés par le Professeur Autschbach et le Docteur Rudolph de l'Université de Buffalo nous permettront d'expliquer la forte augmentation des propriétés chiroptiques de **9a** grâce à la présence d'une conjugaison σ-π reliant les deux platinahélicènes de notre assemblage. Dans tous les cas, nous nous sommes intéressés à des modifications efficaces de nos platinahélicènes de départ (1 réaction maximum).

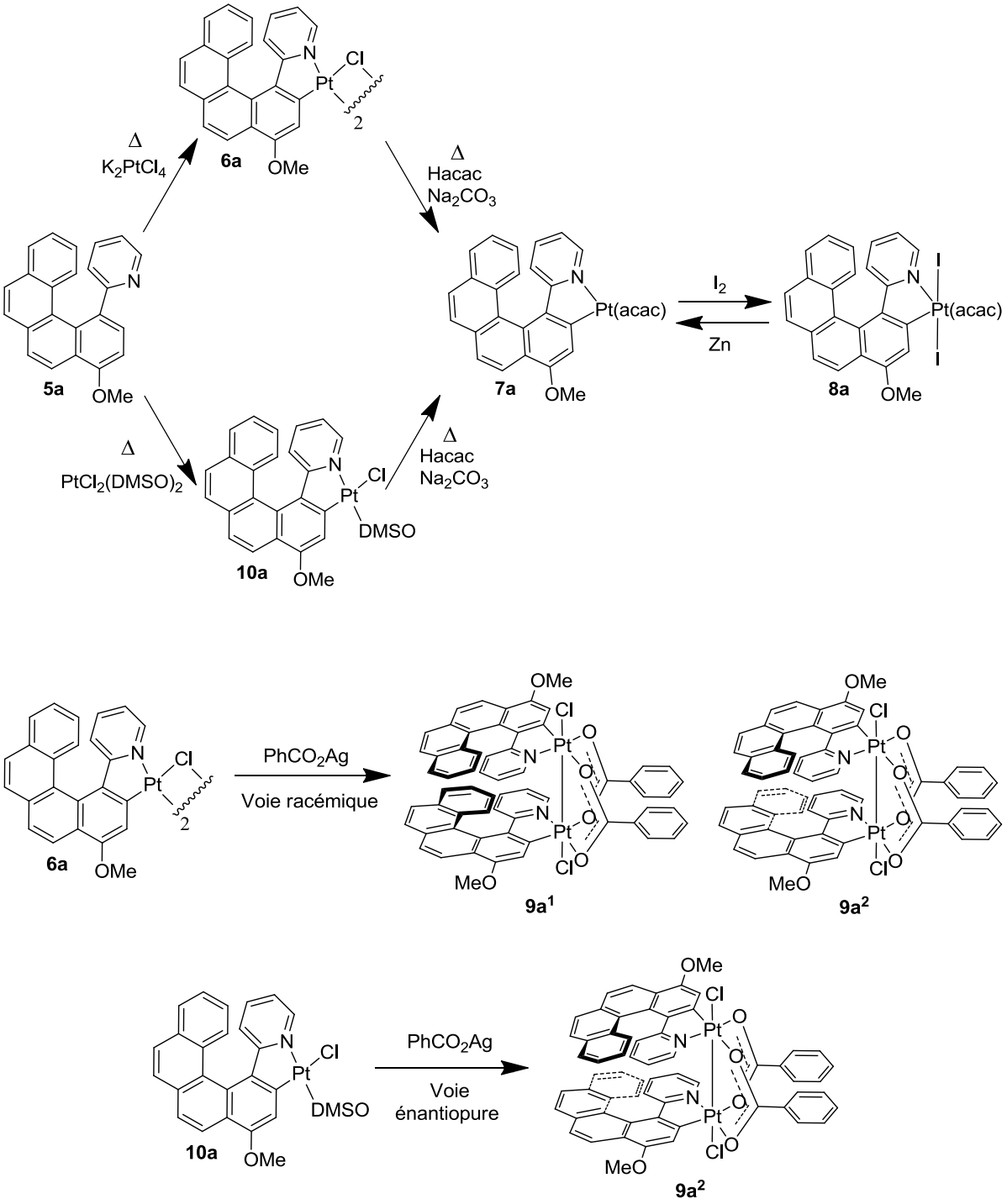


Schéma 1 : Les différentes réactions étudiées dans ce chapitre.

II. *Oxydation des platinahélicènes **7a,b***

1) Introduction

La première étude concernant les variations structurelles des platinahélicènes s'est portée sur l'oxydation des platinahélicènes. En effet, l'une des valeurs ajoutées les plus intéressantes apportée par le métal est sa réactivité.[1] Pour cela, nous avons utilisé les platinahélicènes **7a** et **7b** (Pt^{II}) que nous avons oxydé en platinahélicènes **8a** et **8b** (Pt^{IV}, Schéma 2) en nous inspirant des travaux du Professeur Ghedini de l'Université de Calabria (Figure 1).[2]

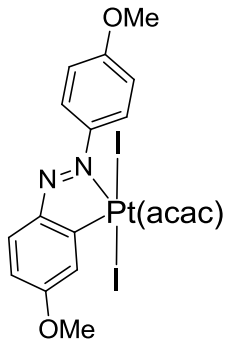
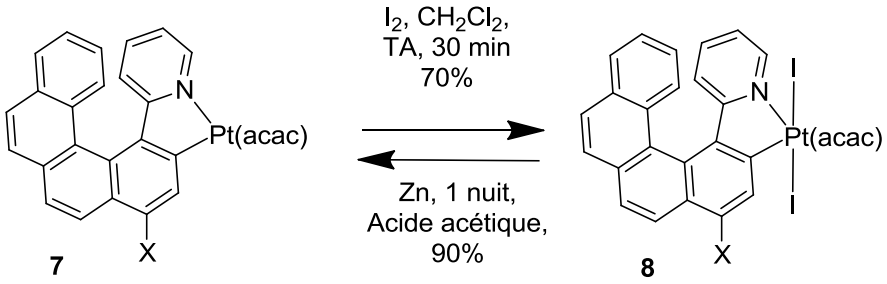


Figure 1 : exemple de complexe orthométallé de platine IV développé par le Professeur Ghedini.

2) Synthèse

L'oxydation des platinahélicènes **7a** et **7b** avec le diiode est une réaction rapide qui donne de bons rendements (70% pour **8a**). Les complexes obtenus après chromatographie sur gel de silice sont stables à l'air. L'oxydation des énantiomères *P* et *M* de nos platinahélicènes a aussi été étudiée (Schéma 2).

La réduction des platinahélicènes **8a** et **8b** se fait en présence de zinc dans l'acide acétique sous agitation pendant une nuit à température ambiante. On obtient les composés **7a** et **7b** avec un rendement de plus de 90% après purification.



7a : X = OMe
7b : X = F

8a : X = OMe
8b : X = F

*Schéma 2 : Condition d'oxydation et de réduction du platinahélicène **7a**.*

Les composés **8** ont été caractérisés par analyse élémentaire et par RMN ^{1}H et ^{13}C. Si l'on compare les RMN ^{1}H (Figure 2) des composés **7** et **8** on s'aperçoit que le spectre entier est déblindé lorsque l'on oxyde l'hélicène comme ceci a déjà été observé pour ce type de composé orthométallé.[2]

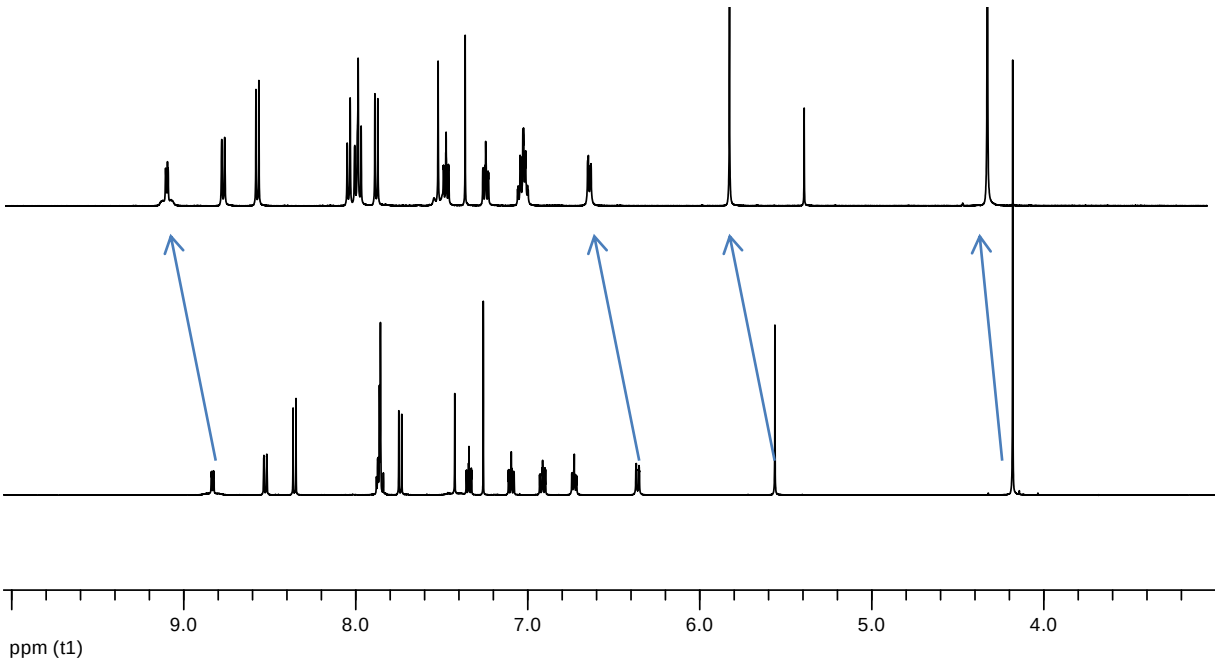


*Figure 2 : Comparaison des spectres des composés **7a** et **8a**.*

3) *Comparaison des platinahélicènes 7 et 8 (Pt^{II} et Pt^{IV})*

a) Analyse structurale

Un monocristal du complexe **8b** a été obtenu par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 3) et l'étude par diffractions des Rayons X nous a permis de confirmer la structure de ce platinahélicène. La géométrie autour du centre métallique Pt^{IV} est octaédrique et les deux atomes d'iode sont en position apicale.

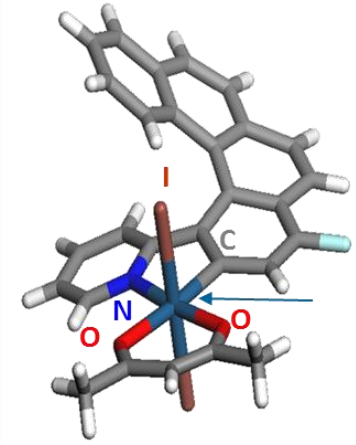


*Figure 3 : Structure moléculaire du platinahélicène oxydé P-**8b** déterminée par diffraction des Rayons X.*

Sur la Figure 4, on remarque que l'angle de torsion du platinahélicène (56°) n'a pas changé après l'oxydation comme le confirme la superposition des deux structures simulées des composés *M*-**7a** et *M*-**8a**.

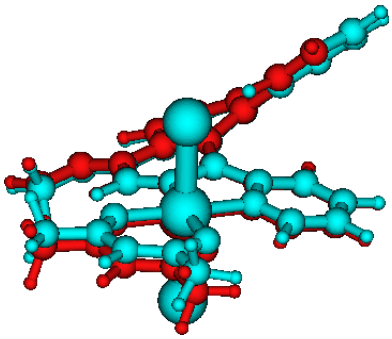


Figure 4 : Superposition des structures calculées de M-7a et M-8a.

b) Propriétés photophysiques

Le spectre UV-vis du composé **8a** a été enregistré dans le dichlorométhane à une concentration de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 5). Il présente essentiellement une bande intense ($\varepsilon > 4\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) autour de 280 nm. Cette bande est plus intense que pour le composé **7a** cependant elle est aussi moins large. Le spectre du composé **8a** présente également une bande d'intensité moyenne ($\varepsilon = 2\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) autour de 400 nm. On retrouve cette bande dans le spectre UV-vis du composé **7a** autour de 450 nm. En revanche, aucune propriété d'émission (fluorescence ou phosphorescence) n'a été observée pour ce composé.

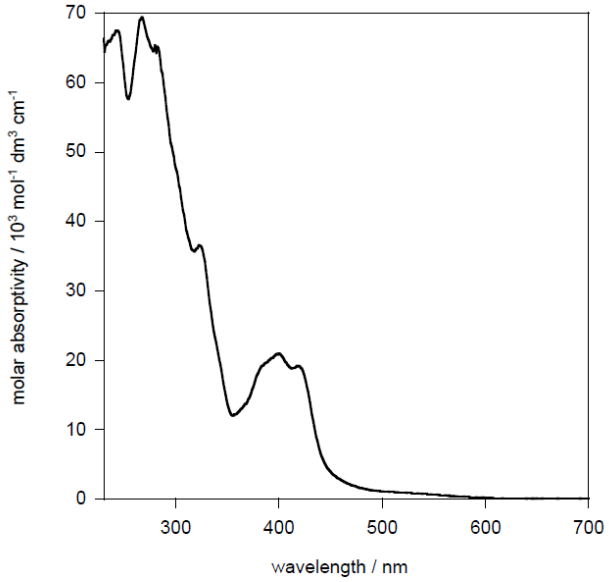


*Figure 5 : spectre UV-vis du platinahélicène **8a**.*

c) Propriétés chiroptiques

i. Dichroïsme circulaire

L'étude par HPLC de l'oxydation des complexes énantiopurs a montré qu'il y avait conservation de la chiralité durant le processus d'oxydation (ee > 99%). Cette grande stéréosélectivité est très importante pour nous, car cela va nous permettre d'étudier les propriétés chiroptiques de ces platinahélicènes. En effet, comme le montre les spectres CD de nos platinahélicènes Figure 6, l'oxydation modifie significativement les bandes actives en CD. Par exemple, l'oxydation du *P*-**7a** en *P*-**8a** induit une diminution de la bande négative aux hautes énergies entre 230 nm et 270 nm ainsi que de la bande positive aux basses énergies autour de 330 nm. Par ailleurs, on note une inversion du signe des bandes du dichroïsme circulaire autour de 280 nm.

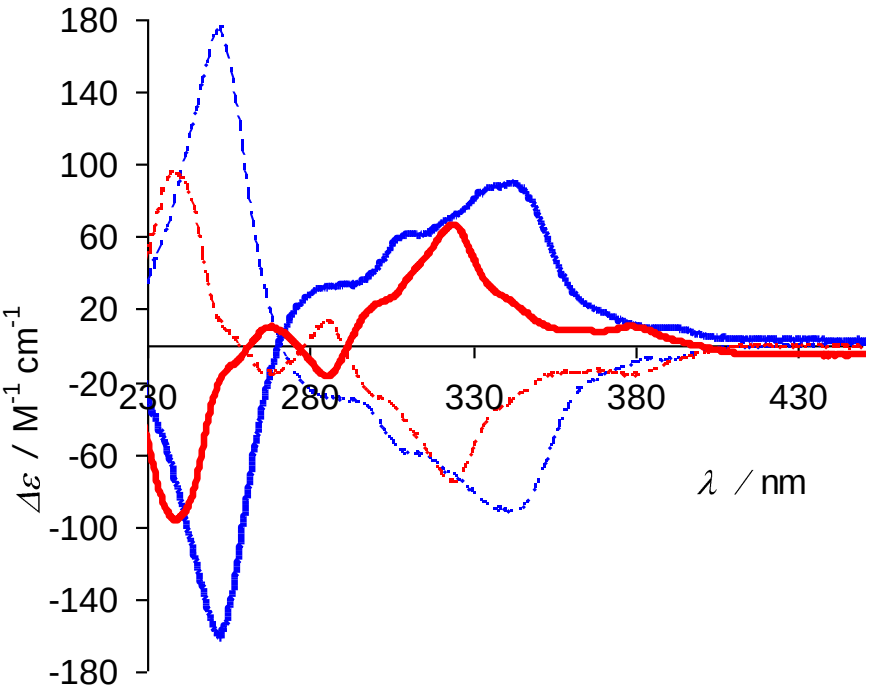


*Figure 6 : Spectre du dichroïsme circulaire des platinahélicènes P-**7a** (bleu continu), P-**8a** (rouge continu) M-**7a** (bleu pointillé) et M-**8a** (rouge pointillé).*

La comparaison des spectres du dichroïsme circulaire théoriques calculés par TD-DFT des complexes **7a** (O) et **8a** (Δ) (Figure 7) montre une légère différence au niveau des bandes situées aux basses énergies. Cependant, certaines transitions (autour de 4 et 5,5 eV) se compensent pour le complexe **8a**. Ceci peut être une explication de la baisse d'intensité des bandes du CD expérimental et de la différence entre ces deux spectres entre 4 et 5,5 eV.

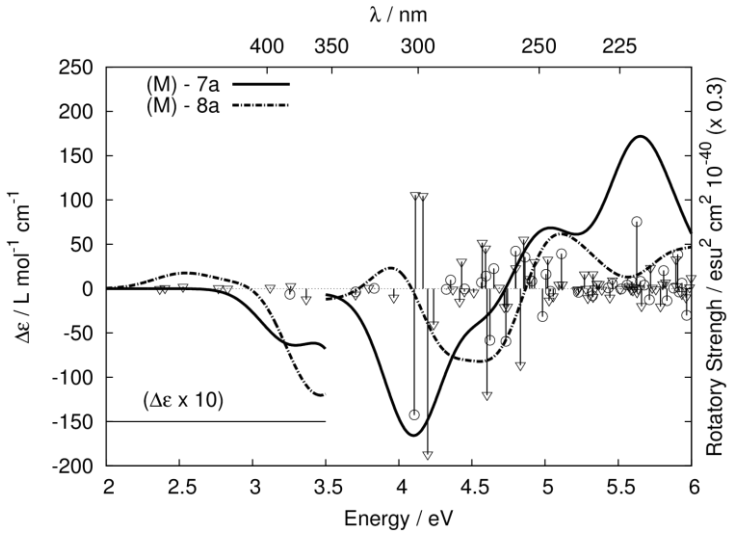


*Figure 7 : Comparaison des Spectres du dichroïsme circulaire théorique des platinahélicènes M-**7a** et M-**8a**.*

Cependant, cette explication est mitigée par les nombreuses différences que l'on peut relever quand on compare le spectre du CD théorique et calculé du complexe (*M*)-**8a** (Figure 8)

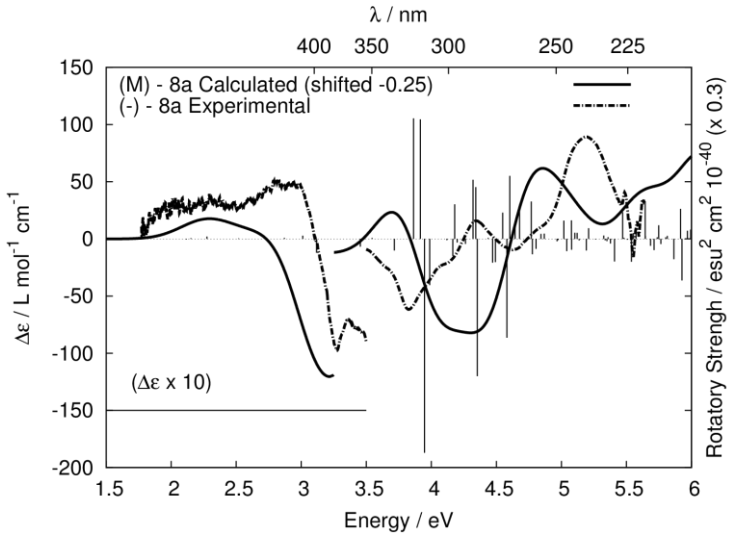


*Figure 8 : Comparaison des Spectres du dichroïsme circulaire théorique et expérimental du platinahélicènes M-**8a**.*

Comme précédemment dans le chapitre II, nous avons analysé les transitions les plus importantes en termes de force rotatoire et oscillatoire et déterminé quelles orbitales moléculaires intervenaient (Tableau 1). Nous avons constaté que l'orbitale vacante 131 de type d_z impliquant les atomes d'iode jouait un rôle important dans presque toutes ces transitions (Figure 9).

Tableau 1 : Analyse des quatre premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour le complexe *M*-**8a**.

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	*f* [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#12	3,86 (321)	13,8	351,7	117	131	19
				130	134	14
#13	3,92 (316)	79,7	347,8	122	131	28
				130	134	16
#14	3,95 (314)	40,7	-623,5	130	134	26
				122	131	22
				129	132	13
#15	3,99 (311)	14,7	-134,6	130	136	45

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

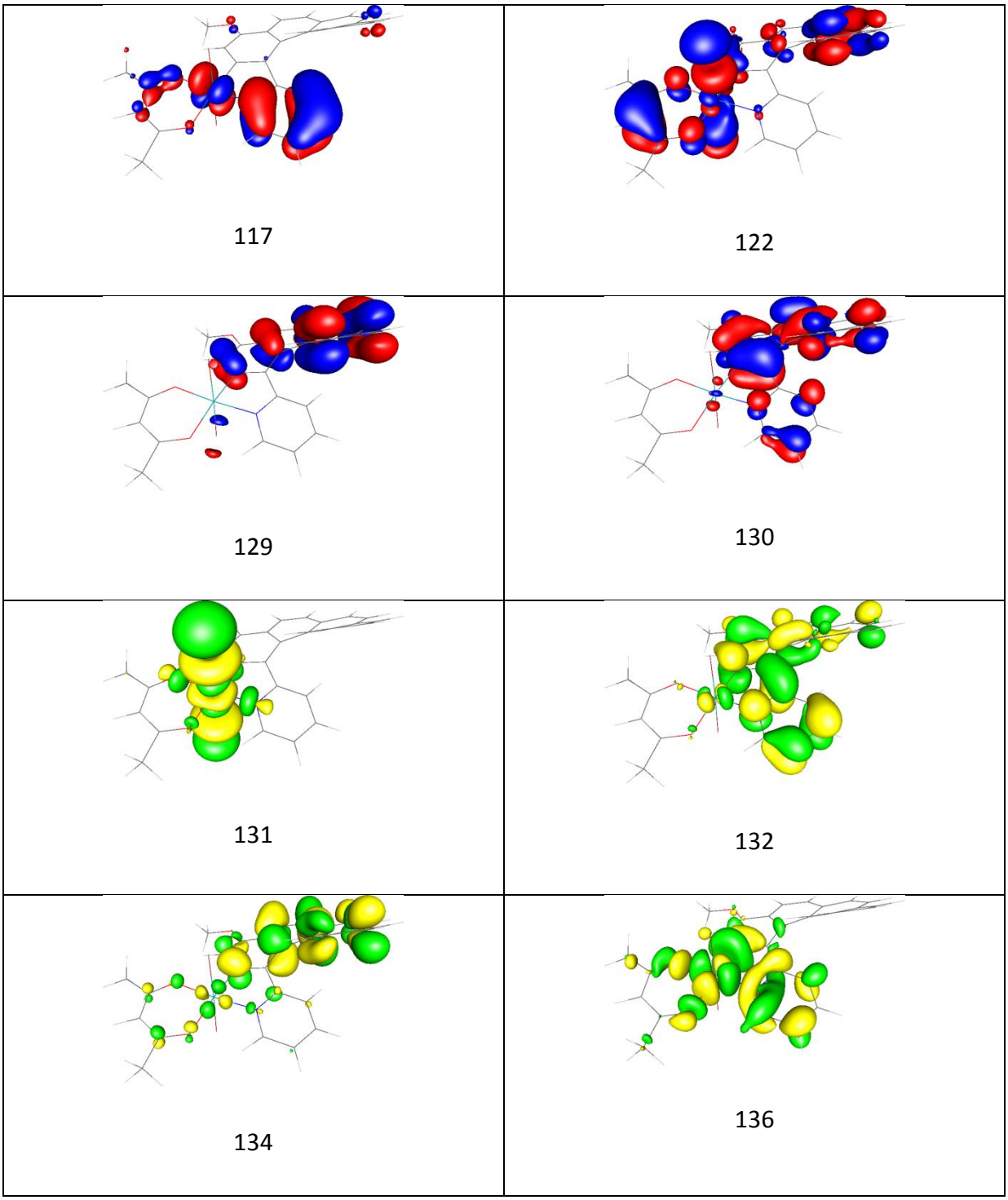


Figure 9 : Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions les plus intenses du composé ***8a****.*

ii. Pouvoir rotatoire spécifique et molaire

Les pouvoirs rotatoires spécifiques (en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1}) et molaires (en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1}) des platinahélicènes **8a,b** ont été mesurés sur un polarimètre dans le dichlorométhane à des concentrations d'environ 0,01 g dans 100 mL à 23°C en utilisant la raie D du sodium (Tableau 2). Les énantiomères (+) et (-) donnent des valeurs opposées (±9%). Les valeurs mesurées pour les platinahélicènes **8a,b** sont très faibles ($[\alpha]_D^{23}$ = ± 1700), comparées aux valeurs mesurées pour les platinahélicènes **7a,b** ($[\phi]_D^{23}$ = ± 7500-8500). On remarquera que les valeurs calculées et expérimentales correspondent bien et sont en accord avec l'interprétation des CD de nos composés.

Tableau 2 : pouvoirs rotatoires spécifiques et molaires.

	7a	**7b**	**8a**	**8b**	**[6]carbo-helicene**	**[7]carbo-helicene**
$[\alpha]_D^{23}$ **[a,b]**	-1360	-1740	-170	-1590	-3860	-5900
$[\phi]_D^{23}$ **[a,c]**	-8550	-7420	-1500	-10800	-11950	-23500
$[\phi]$ **[d]**	-10280	-	-1230	-11445	-11950	-19152

a : mesuré dans le dichlorométhane sur le *M*-(-) énantiomères ; concentration 5.10^{-5} M. b : en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1} erreur de 9% . c : en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1} erreur de 9%. d : calcul TD-DFT utilisant l'énantiomère *M*.

4) Conclusion : première approche d'un interrupteur chiral

Ces travaux ont montré qu'il était possible d'oxyder le centre métallique de nos platinahélicènes et ainsi de modifier les propriétés photophysiques (extinction de la phosphorescence) et chiroptiques (chute des bandes CD et du pouvoir rotatoire), tout en conservant l'hélicité et l'excès énantiomérique de nos composés. Cette modification des propriétés sont principalement due aux orbitales de l'ion platine. Par la suite, nous avons vu qu'il était aussi possible de réduire nos platinahélicènes oxydés en utilisant du zinc. Cette réduction n'altère en rien les propriétés de nos composés. Cependant, ces composés ne peuvent pas être considérés comme des interrupteurs chiraux[3] pour des raisons de répétabilités et surtout à cause des étapes de purifications nécessaires après chaque oxydation ou réduction.

III. *Assemblage de platinahélicènes*

1) Introduction

De très nombreux ions métalliques (rhodium (II), palladium (II), platine (II)) sont connus pour former des dimères.[4] Des recherches ont montré que ces complexes possédaient parfois une liaison simple métal/métal.[5] Les complexes orthométallés du groupe 10 (palladium, platine) sont connus en chimie organométallique pour former de tels types de complexes bimétalliques lorsqu'ils sont mis en présence de ligand acétate. [6] Ces complexes ont été notamment étudiés comme catalyseurs en activation C-H (Figure 10).[6b]

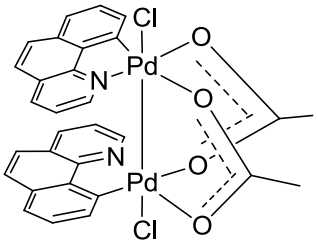


Figure 10 : exemple de catalyseur à structure bi-métallique.[6b]

Dans un premier temps, l'assemblage de platinahélicènes basé sur ces recherches a été effectué à partir des composés **6a** (Schéma 3). Notre étude a révélé l'existence de deux diastéréoisomères, l'un hétérochiral (*P*,*M*)-**9a**^{1} ou (*M*,*P*)-**9a**^{1}et l'autre homochiral (*P*,*P*)-**9a**^{2} ou (*M*,*M*)-**9a**^{2} (Figure 11).

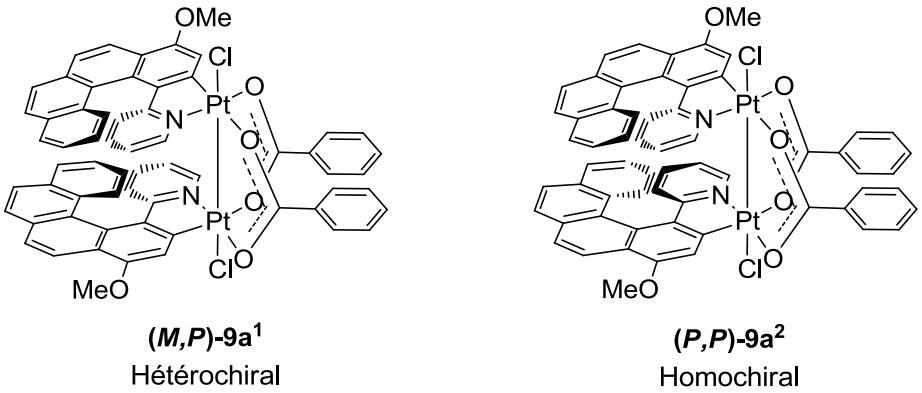


Figure 11 : diastéréoisomères de notre assemblage de platinahélicènes.

L'inconvénient de cet assemblage est qu'il n'est pas possible de séparer les diastéréoisomères par HPLC avec les colonnes chirales usuelles et donc d'étudier les propriétés chiroptiques. Pour résoudre ce problème, nous avons mis au point une seconde stratégie de synthèse faisant intervenir un dérivé du platinahélicènes **6a** monomérique que l'on peut séparer par HPLC chirale (composé **10a**, Schéma 3). Ce platinahélicène **10a**, inspiré des travaux du Professeur Bruce[7], nous a permis de réaliser notre assemblage de platinahélicène homochiral **9a²** énantiopur. Jusqu'à ce jour, aucune méthode n'a été trouvée qui permettrait d'obtenir l'assemblage hétérochiral **9a¹** énantiopur.

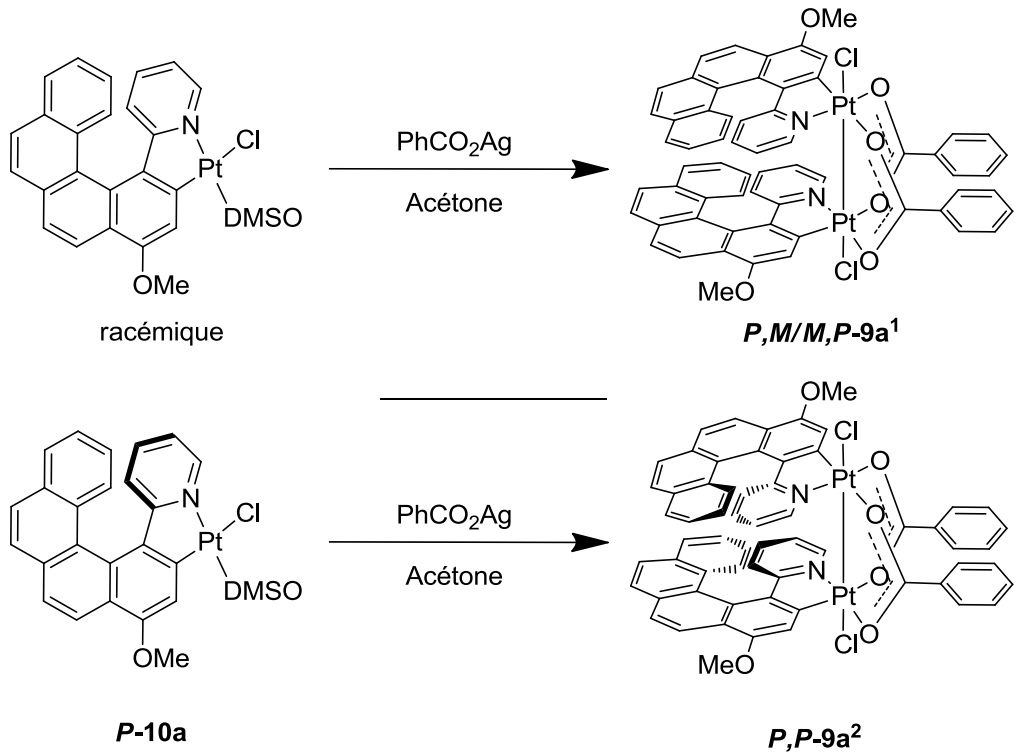
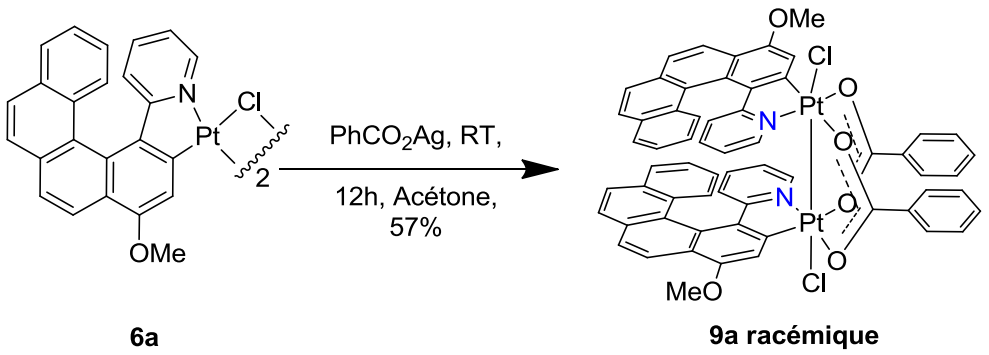


*Schéma 3 : Le platinahélicène **10a** est un analogue monomérique du composé **6a**.*

2) Assemblage racémique : voie de synthèse 1

La réalisation de notre assemblage se fait en traitant le dimère **6a** avec deux équivalents de benzoate d'argent (Schéma 4). La réaction a lieu à température ambiante pendant 12 heures dans l'acétone. Après purification sur colonne, on obtient un mélange de deux diastéréoisomères **9a¹** (90%) et **9a²** (10%) avec un rendement de 57%. Ces complexes sont stables à l'air. L'agent oxydant est probablement l'ion argent Ag^+ comme cela a déjà été observé dans le cas de composés monométalliques.[8]



6a **9a racémique**

Schéma 4 : Voie de synthèse 1 de notre assemblage de diplatinahélicène.

a) Analyse structurale des composés 9a[1,2]

L'étude des monocristaux des composés **9a**[1,2] nous a permis de confirmer leur structure. Ces dernières sont présentées Figure 12. Le monocristal du composé **9a**[1] a été obtenu par évaporation lente d'une solution de diisopropyléther/dichlorométhane dans un ballon du mélange **9a**[1,2] (9/1) juste après purification par colonne. L'analyse des rayons X nous a permis de montrer que les deux platinahélicènes sont bien assemblés via deux ligands pontant μ-benzoates. De plus, dans ces types de complexes, les ligands de type phényl-pyridine sont en position anti l'un par rapport à l'autre (probablement de façon à diminuer le moment dipolaire) et chaque métal est relié à un atome de chlore. Par ailleurs, la distance métal-métal (2,5952(6) Å) est cohérente avec une liaison covalente Pt^{III}-Pt^{III} [7,8] et les centres métalliques sont formellement des platines (III) d^7. Dans le cas du platinahélicène **9a**[1], les deux platinahélicènes possèdent une chiralité opposée *M* et *P* et un angle de torsion ((49±1)°) comparable à celui des platinahélicènes étudiés auparavant ((54±2)°). On observe également dans **9a**[2] une interaction π entre les deux ligands phényl-pyridine. Le monocristal du composé **9a**[2] a été obtenu après plusieurs semaines par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane du composé après isomérisation en présence de THF. L'analyse des rayons X nous a permis de confirmer la structure de notre composé. Contrairement au composé **9a**[1], le composé **9a**[2] est constitué de deux platinahélicènes de même chiralité. En revanche, les deux platinahélicènes (*M*,*M*) ou (*P*,*P*) ont des angles de torsions différents (37,7 et 53,0°), comme déjà observé auparavant dans le cas du platinahélicène **7d**. On attribue cette différence à l'arrangement de nos assemblages au sein du cristal.

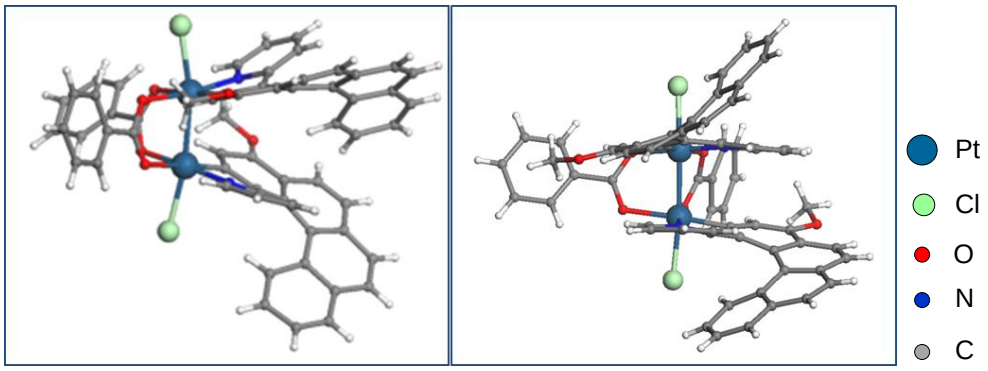


Figure 12 : Structure cristallographique de l'assemblage hétérochiral ***9a*** [1] *et homochiral* ***9a*** [2].

Concernant l'assemblage de ces molécules au sein du cristal (Figure 13), on peut noter que le composé **9a**[1] forme des dimères en faisant interagir leur ligand benzophénanthrène-pyridine qui pointe vers l'exterieur du complexe. Pour l'assemblage du composé **9a**[2], on remarque qu'il existe des interactions de type π-π et CH-π qui impliquent les groupements méthoxy de platinahélicènes de chiralités différentes et qui donnent naissance à des colonnes supramoléculaires.

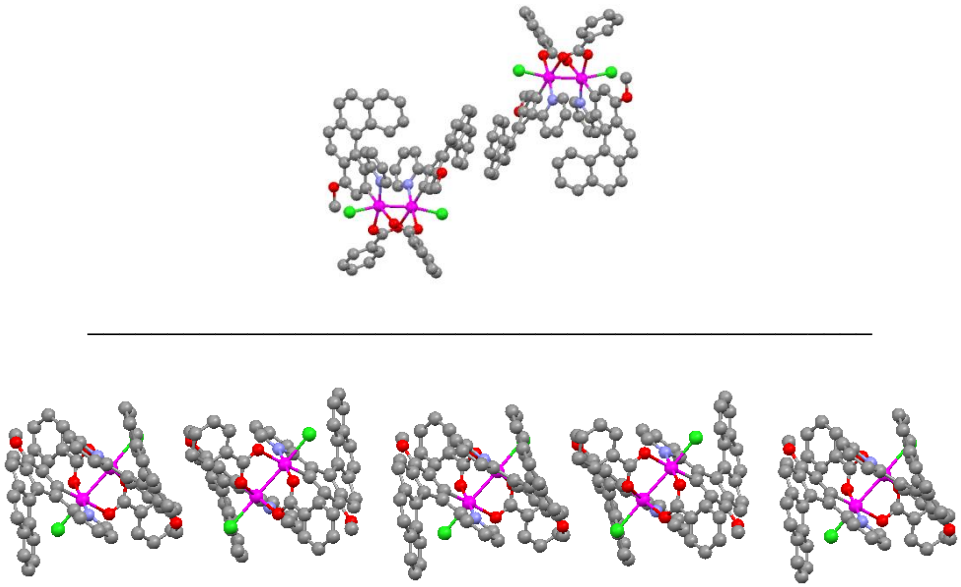


Figure 13 : organisation à l'état solide du complexe ***9a*** [1] *(en haut) et complexe* ***9a*** [2] *(en bas).*

La comparaison de la structure des composés **9a**^{1,2} est très intéressante. Le complexe **9a**^{1} est plus compact résultant d'une compression dont les signes sont i) le grand écart entre les deux platinacycles (46,5°), ii) la non-linéarité de l'axe chlore/platine. Il est clair que le complexe homochiral **9a**^{2} ne possède pas autant de contrainte car l'angle entre les platinacycles est de 19,5° et l'axe chlore/platine est linéaire. Par ailleurs, les données métriques du cœur $[Pt_2(PhCO_2)Cl_2]$ du composé **9a**^{2} sont similaires à celles des dimères de platine obtenues par le Professeur Bruce.[7] D'après ces données, il semblerait que le complexe **9a**^{2} soit plus stable que le complexe **9a**^{1}.

b) Analyse par RMN

L'analyse de nos assemblages purs par RMN ^{1}H et RMN ^{13}C montre que les diastéréoisomères **9a**^{1} (Figure 14) ont une symétrie C_1 et que les diastéréoisomères **9a**^{2} ont une géométrie C_2 (Figure 15). On observe un singulet (δ=410 ppm ; ref :K_2PtCl_4) en RMN^{195}Pt pour les composés **9a**^{1,2} qui est en accord avec les autres complexes possédant une liaison Pt^{III}-Pt^{III}.[7,9]

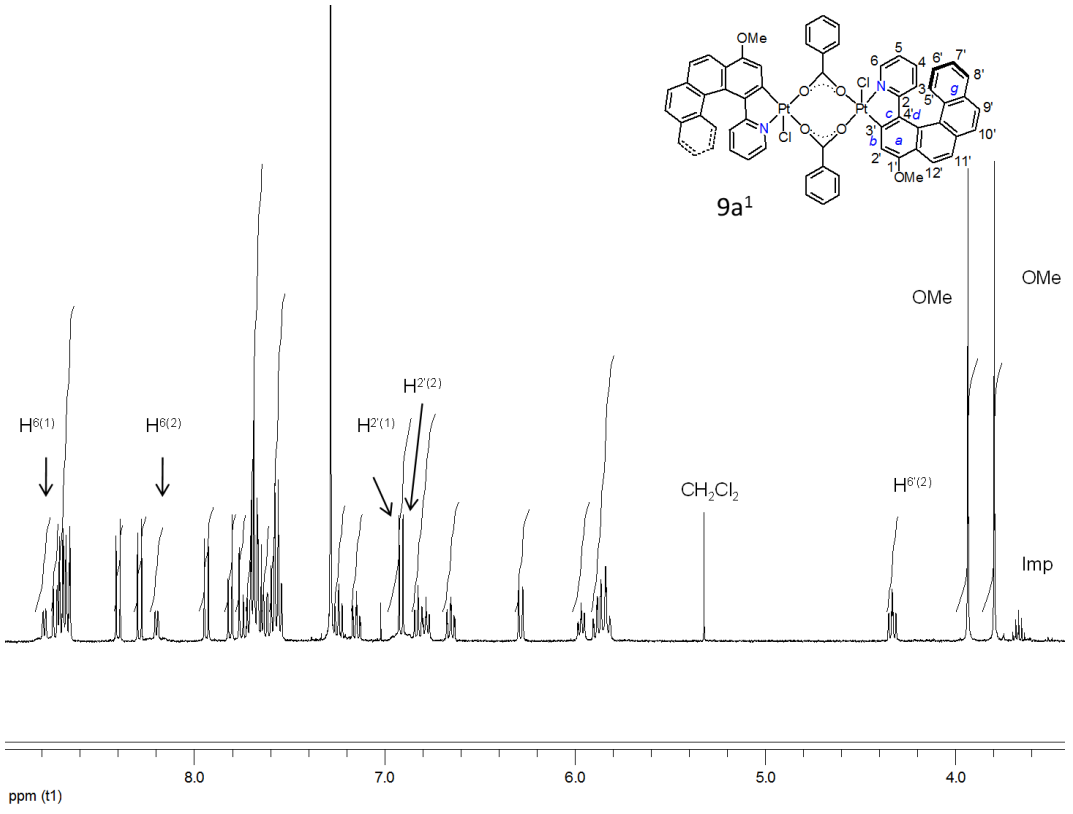


*Figure 14 : Spectre RMN ^{1}H (400 MHz) dans le chloroforme deutéré à température ambiante de l'assemblage **9a**^{1}.*

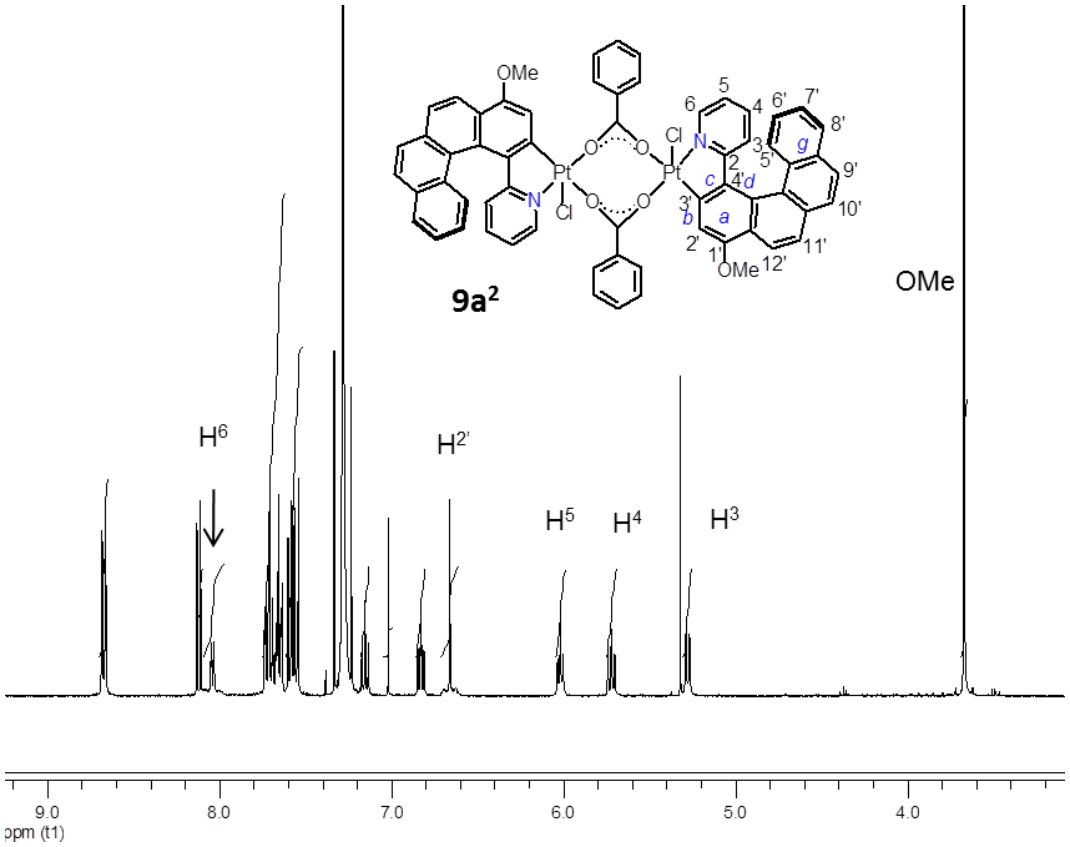


Figure 15 : Spectre RMN ^{1}H (400 MHz) dans le chloroforme deutéré à température ambiante de l'assemblage ***9a²***.

c) Isomérisation de l'assemblage 9a¹

Nous avons observé qu'il était possible d'isomériser l'assemblage **9a¹** en **9a²** en utilisant du THF à température ambiante. Ceci nous a notamment permis d'obtenir la structure de l'assemblage **9a²**. Cette réaction est difficilement reproductible car elle nécessite beaucoup de temps. Nous avons alors imaginé une nouvelle méthode d'isomérisation plus rapide. Pour cela, nous avons simplement chauffé l'assemblage **9a¹** dans le toluène à 80°C pendant 3 jours (Schéma 5). On obtient alors l'assemblage **9a²** sans aucune dégradation. Nous avons pu suivre l'avancement de la réaction par RMN ^{1}H (Figure 16).

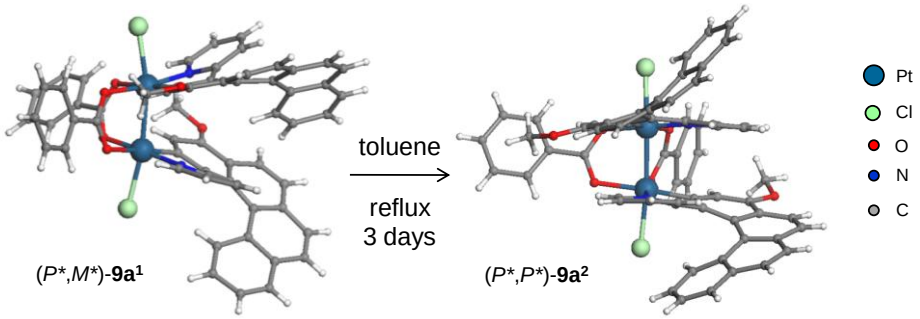


Schéma 5 : Isomérisation de l'assemblage hétérochiral ***9a*** ^{1} *en assemblage homochiral* ***9a*** ^{2}.

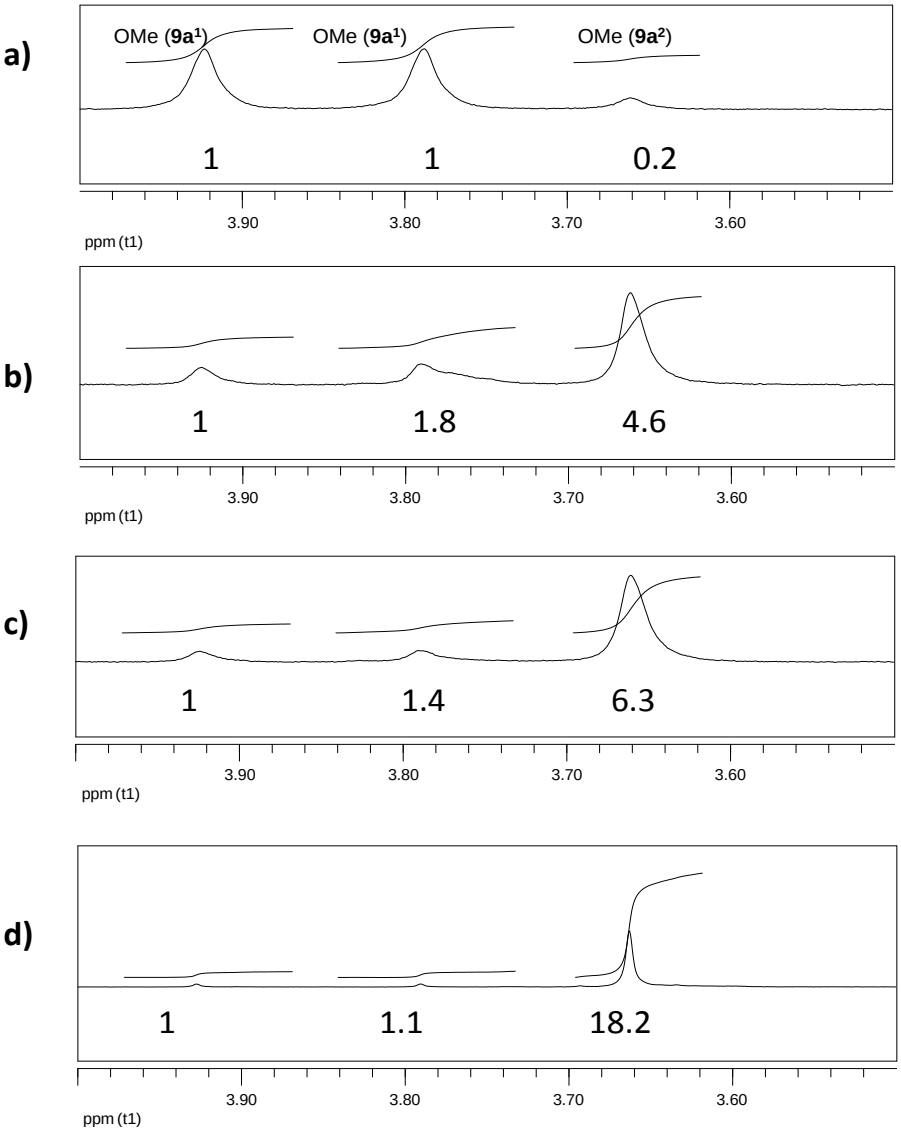


Figure 16 : suivi de l'isomérisation de l'assemblage hétérochiral ***9a*** ^{1} *en assemblage homochiral* ***9a*** ^{2} *dans le chloroforme deutéré par RMN* ^{1}*H (300 MHz)des groupements méthoxy : a) avant le chauffage ; b) après 1 jour de chauffage à 80°C ; c) après 2 jours ; d) après 3 jours.*

Le mécanisme d'isomérisation n'est pas certain. Cependant, nous pensons que la décoordination de la pyridine de l'un des platinahélicènes (Figure 17) est responsable de cette isomérisation. La pyridine une fois libérée, le platinahélicène se comporterait alors comme un ligand libre et donc ne serait plus configurationnellement stable. De plus, des calculs ont montré que le complexe **9a**^{2} était plus stable que le complexe **9a**^{1} d'environ 0,5 kcal.mol^{-1}. Cependant, l'erreur sur ces calculs est du même ordre de grandeur et ne permet pas de dire de façon sûre que l'un des assemblages est plus stable que l'autre.

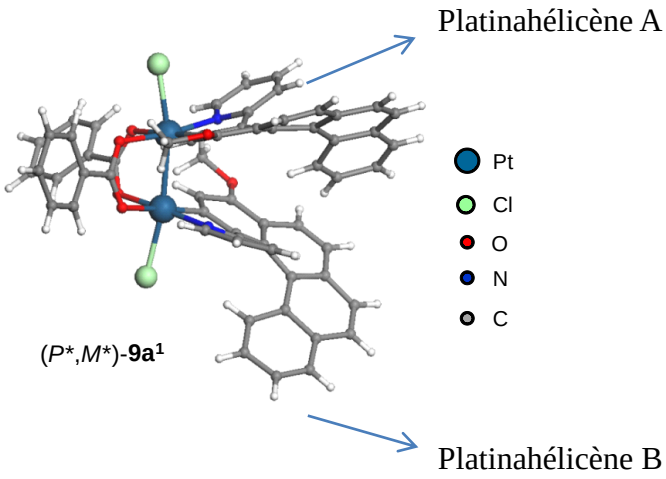


Figure 17 : Dans le complexe ***9a***^{1}*, le platinahélicène A est celui dont la partie benzophénanthrène se trouve au cœur de l'assemblage.*

3) Assemblage énantiopur homochiral : voie de synthèse 2

Afin d'étudier les propriétés chiroptiques des assemblages énantiopurs homochiraux, nous avons mis au point la voie de synthèse 2 (Schéma 6). Pour cela, nous avons utilisé le complexe de platine $PtCl_2(DMSO)_2$, analogue du complexe $K_2[PtCl_4]$, qui permet la synthèse du platinahélicène **10a** séparable par HPLC chirale et capable de former notre assemblage homochiral.

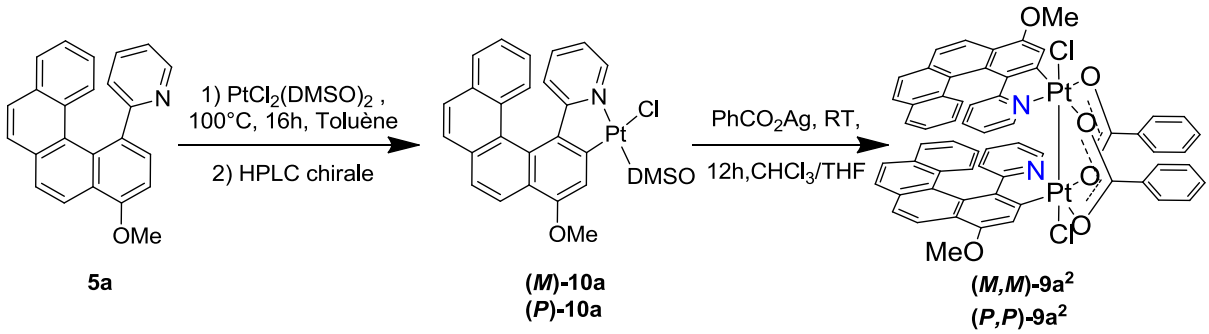


Schéma 6 : Voie de synthèse 2 de notre assemblage homochiral de platinahélicène.

a) <u>Synthèse du platina[6]hélicène 10a</u>

Le complexe $PtCl_2(DMSO)_2$ se synthétise facilement à partir de $K_2[PtCl_4]$ et de DMSO dans de l'eau et à température ambiante (Schéma 7). Le produit de cette réaction, de couleur blanc/jaune, précipite après quelques heures et il ne nous reste plus qu'à le filtrer et à le sécher. Le rendement est de l'ordre de 90%. D'après les études menées par Cotton et al. en 1960,[10] les ligands DMSO seraient reliés par le soufre au métal et le chlore aurait un effet trans plus important que le sulfoxyde. On forme donc un complexe de cis-$PtCl_2(DMSO)_2$. Cependant, des études cinétiques menées par Wayland *et coll.*[11] ont permis de montrer qu'il existait des mécanismes d'isomérisation (thermique et photochimique) permettant d'obtenir un mélange *cis*/*trans* du complexe $PtCl_2(DMSO)_2$.

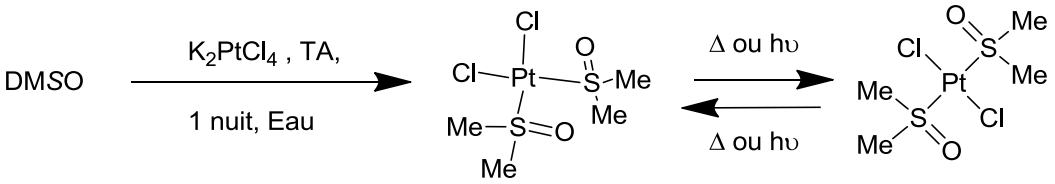
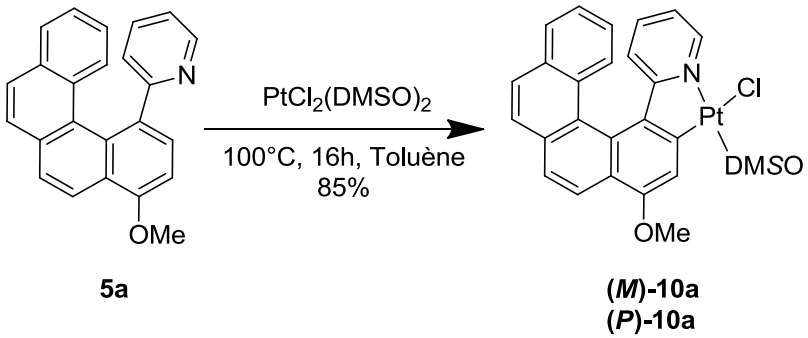


Schéma 7 : Synthèse et isomérisation du complexe cis-$PtCl_2(DMSO)_2$.

Le monomère de platina[6]hélicène **10a** est synthétisé en mélangeant le ligand **5a** et le complexe $PtCl_2(DMSO)_2$ dans le toluène à 100°C pendant une nuit (Schéma 8). Après purification par colonne, on obtient un platinahélicène jaune avec un rendement de 85%. La stéréochimie de cette réaction sera discutée lors de l'analyse structurale du composé **10a**.



5a **(*M*)-10a** **(*P*)-10a**

*Schéma 8 : Synthèse du platinahélicène **10a**.*

Le platinahélicène **10a** a été caractérisé par analyse élémentaire, par RMN ^{1}H (Figure 18), ^{13}C ainsi que par étude de la diffraction des rayons X.

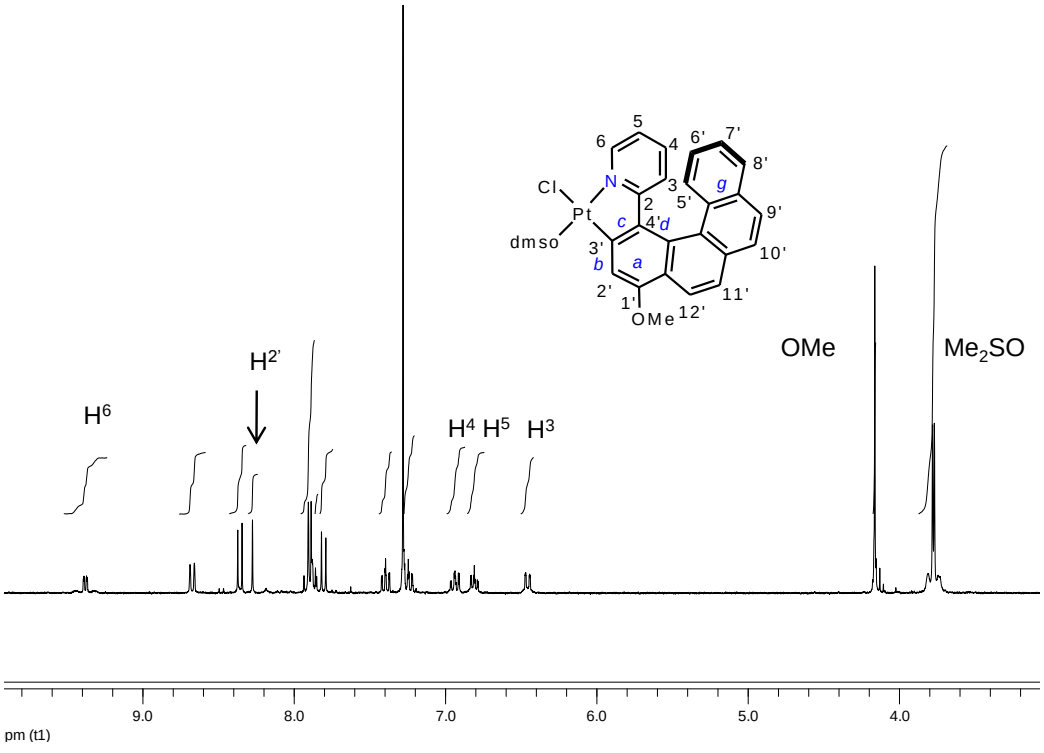


*Figure 18 : Spectre RMN ^{1}H (300 MHz)dans le chloroforme deutéré à température ambiante du platinahélicène **10a**.*

b) Analyse structurale du composé 10a

Un monocristal du platina[6]hélicène **10a** obtenu par diffusion lente d'une solution de dichlorométhane dans du pentane nous a permis d'obtenir la structure par diffraction des rayons X de notre composé (Figure 19). Cette dernière ne montre aucune grande différence avec celles étudiées dans le chapitre II ou précédemment reporté dans la littérature[9c]. On remarque que le ligand DMSO est relié au platine via l'atome de soufre comme attendu. Le ligand DMSO se trouve en face de la liaison platine-azote ce qui laisse penser que la réaction d'orthométallation a eu lieu à partir du complexe trans-$PtCl_2(DMSO)_2$.

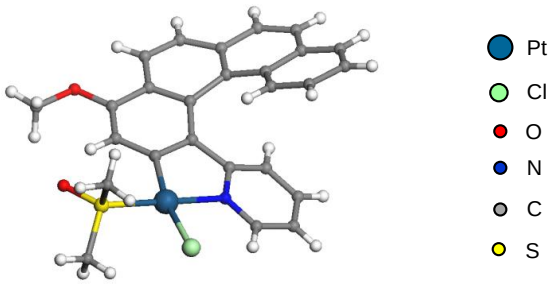


*Figure 19 : Structure moléculaire du platina[6]hélicènes M-**10a** déterminée par diffraction des Rayons X.*

c) Séparation des énantiomères du platina[6]hélicène 10a

L'assemblage de platina[6]hélicènes peut se faire en utilisant le platina[6]hélicène **10a** racémique. Mais, il est plus intéressant de le réaliser à partir d'un platina[6]hélicène **10a** énantiopur (Schéma 9). En effet, si l'on utilise l'énantiomère pur *M* ou *P*, nous formons respectivement le diastéréoisomère homochiral énantiopur (*M*,*M*) ou (*P*,*P*) (Schéma 9). Il est alors possible d'étudier leurs propriétés chiroptiques et de les comparer avec celles du platina[6]hélicène **10a**. Les énantiomères *P*-(+) et *M*-(-) ont pu être séparés par HPLC sur phase stationnaire chirale (collaboration avec le Docteur Vanthuyne et le Professeur Roussel, Université de Marseille). Cette séparation se réalise sur une colonne Chiralpak IA avec un mélange hexane/éthanol (70 : 30) comme phase mobile et à une vitesse de 1 mL/min à 25°C. Un détecteur UV à 254 nm et un polarimètre à 250 nm permettent de détecter les produits. Le temps de rétention de l'énantiomères *M* est de 9,77 minutes et celui de l'énantiomère *P* est de 13,53 minutes.

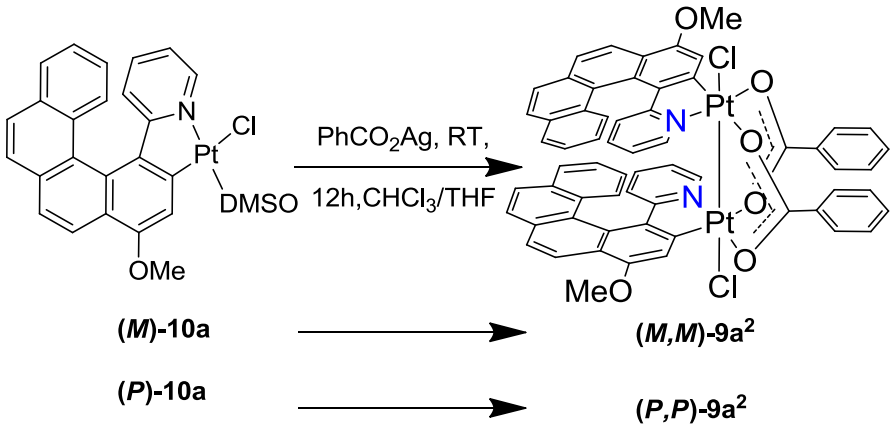


Schéma 9 : Assemblage de platinahélicènes énantiopurs.

4) Propriétés des assemblages 9a[1,2]

a) Propriétés photophysiques

Les spectres UV/visible des composés **9a[1,2]** et **10a** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à une concentration de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 20, 21 et 22). Les propriétés d'émission des composés **9a[2]** et **10a** sont, quant à elles, rassemblées dans le Tableau 3.

Le spectre UV/visible du composé **10a** est semblable à ceux des platinahélicènes étudiés au Chapitre II, tout comme ses propriétés d'émission. Il semblerait donc que ces ligands ancillaires du platine n'aient que très peu d'influence sur les propriétés photophysiques des platinahélicènes.

Les spectres UV/visible des composés **9a[1,2]** sont en revanche différents. En effet, ils présentent essentiellement une bande intense et large ($\varepsilon > 3\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) entre 280 et 350 nm suivie d'un épaulement continu d'intensité moyenne ($\varepsilon = 1\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) entre 350 et 450 nm, et qui se finit autour de 500 nm. Les propriétés d'émission sont, elles aussi, modifiées. En effet, la phosphorescence est bien préservée cependant le rendement quantique est plus faible (2,5%).

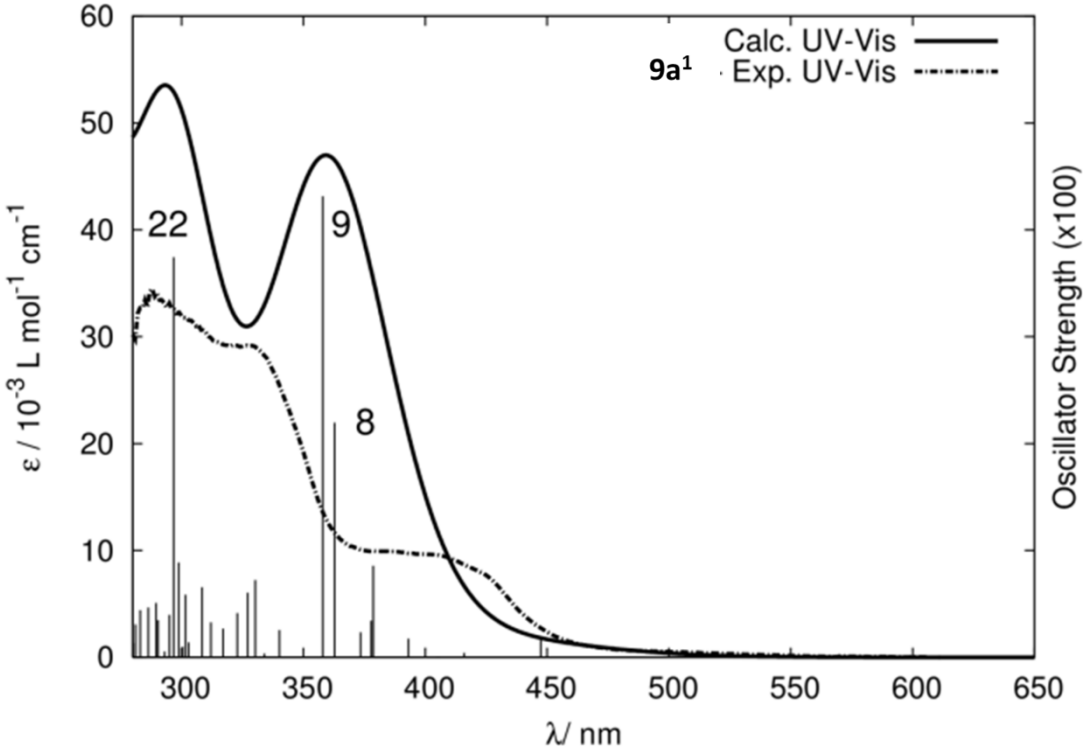


*Figure 20 : Spectres UV/vis de l'assemblage 9**a**[1].*

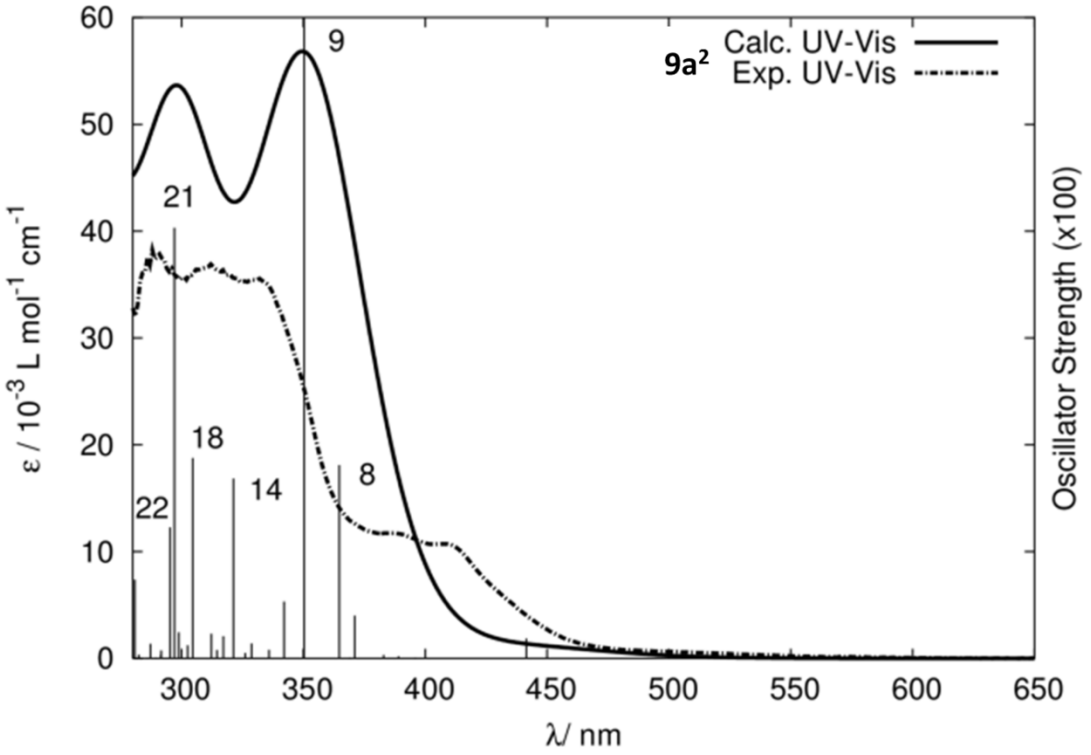


*Figure 21 : Spectres UV/vis de l'assemblage 9**a**[2].*

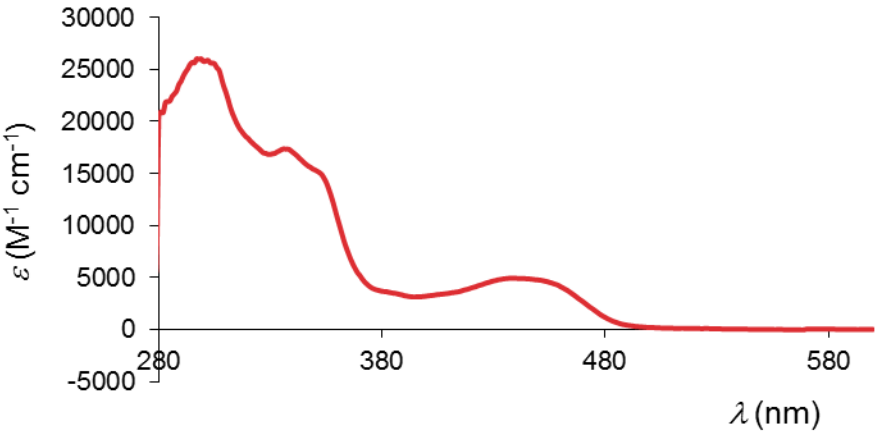


*Figure 22 : Spectres UV/vis de l'assemblage **10a***

Tableau 3 : Données photophysiques des ligands **9a²** et **10a**.

	9a²	**10a**
Absorption λ_{max} / nm (ε /$M^{-1}cm^{-1}$)	408 (15 600), 387 (16 900), 330 (55 600), 308 (58 000), 287 (62 400), 239 (106 000)	438 (3440), 337 (14 000), 299 (18 800), 250 (30 400)
Emission λ_{max} / nm (298K)	654	666
$\Phi_f \times 10^2$ (298 K)	2,4	4,7
τ_{lum} / ns (298 K)	17600	20500
Emission λ_{max} / nm (77 K)	596, 635	615, 650
τ_{lum} (77 K)	14µs	68µs

a : dans le dichlorométhane à 298 K; dans l'éther diéthylique/ isopentane / éthanol (2:2:1 v/v) à 77 K.

b) Propriétés chiroptiques

i. Dichroïsme circulaire

Les spectres du dichroïsme circulaire des platinahélicènes **9a²** et **10a** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante et à une concentration de 5.10^{-5} M (Figure 23). Les spectres des composés **9a²** et **10a** sont très différents ; ceci montre que l'assemblage bimétallique influence très fortement les propriétés chiroptiques de nos platinahélicènes. Tout comme le composé **7a**, l'énantiomère (+) du composé **10a** possède un spectre constitué de deux bandes, l'une positive entre 280 et 380 nm ($\Delta\varepsilon$ = +55 $M^{-1}cm^{-1}$), l'autre négative autour de 250 nm ($\Delta\varepsilon$ = -75 $M^{-1}cm^{-1}$). Le composé (+)-**9a²** possède un spectre constitué de plusieurs bandes, deux bandes intenses, l'une positive large autour de 350 nm ($\Delta\varepsilon$ = +300 $M^{-1}cm^{-1}$), l'autre négative autour de 240 nm ($\Delta\varepsilon$ = -200 $M^{-1}cm^{-1}$), trois bandes négative de faible intensité entre 260 et 305 nm ($\Delta\varepsilon$ < -100 $M^{-1}cm^{-1}$) et deux bandes à basse énergie et de très faible intensité à 440 nm et 490 nm ($\Delta\varepsilon$ < ±20 $M^{-1}cm^{-1}$).

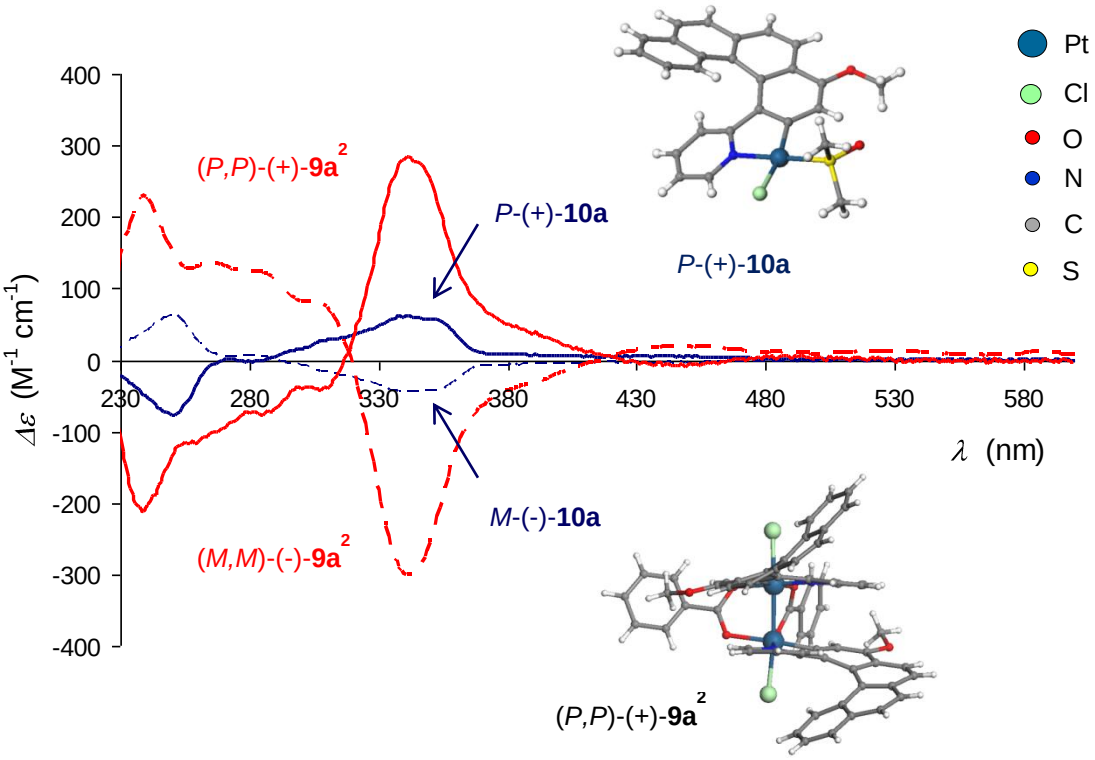


Figure 23 : Spectre du dichroïsme circulaire des platinahélicènes ***9a²*** *et* ***10a****.*

Pour appuyer ces résultats expérimentaux et tenter de comprendre pourquoi le dichroïsme circulaire de notre assemblage est si élevé, les spectres des composés **9a**^{1,2} ont été calculés par TD-DFT. Les spectres simulés et expérimentaux correspondent bien (décalage de 0,25 eV ; voir Figure 21 et 22). Mais, le résultat de loin le plus important, est l'apparition dans certaines orbitales moléculaires (principalement 271 et 273) de notre assemblage **9a**^{2} résultant d'un couplage électronique reliant les deux systèmes π-conjugués des platinahélicènes à travers la liaison Pt^{III}-Pt^{III}. Cette conjugaison de type σ-π est sans doute responsable de l'augmentation des propriétés chiroptiques de notre assemblage de platinahélicènes. Par exemple, la bande intense et active en CD (λ ≈ 350 nm ; R=-538.10^{-40} esu^2 cm^{-2} ; transition n°9 ; Figure 24) fait intervenir à 71% une transition de l'orbitale HOMO-2 (271) à l'orbitale LUMO (274). Si l'on regarde toutes les autres transitions numérotées (Figure 24), on s'aperçoit qu'au moins une orbitale possédant cette conjugaison σ-π est impliquée. Les orbitales vacantes sont soit localisées sur le système π-conjugué des platinahélicènes mais non conjugué à travers la liaison Pt^{III}-Pt^{III}, soit sur le système π-conjugué de l'axe chlore/platine.

Le composé **9a**^{1} n'est pas un composé méso car il possède une symétrie C_1 due à l'arrangement en anti des platinahélicènes. Les calculs théoriques sur ce composé se sont révélés très intéressants. En effet, il semblerait que les deux platinahélicènes, de chiralité opposée, soient également conjugués à travers la liaison Pt^{III}-Pt^{III} (Figure 25). Les calculs

prédisent même des propriétés chiroptiques proches du composé **9a**^{2}. Si l'on regarde à présent les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions les plus intenses, on remarque une seule différence. La densité électronique de l'orbitale moléculaire 272 (HOMO-1) est délocalisée sur les deux platinahélicènes à travers la σ-π conjugaison dans le cas de l'assemblage **9a**^{1} mais pas dans le cas de l'assemblage **9a**^{2}.

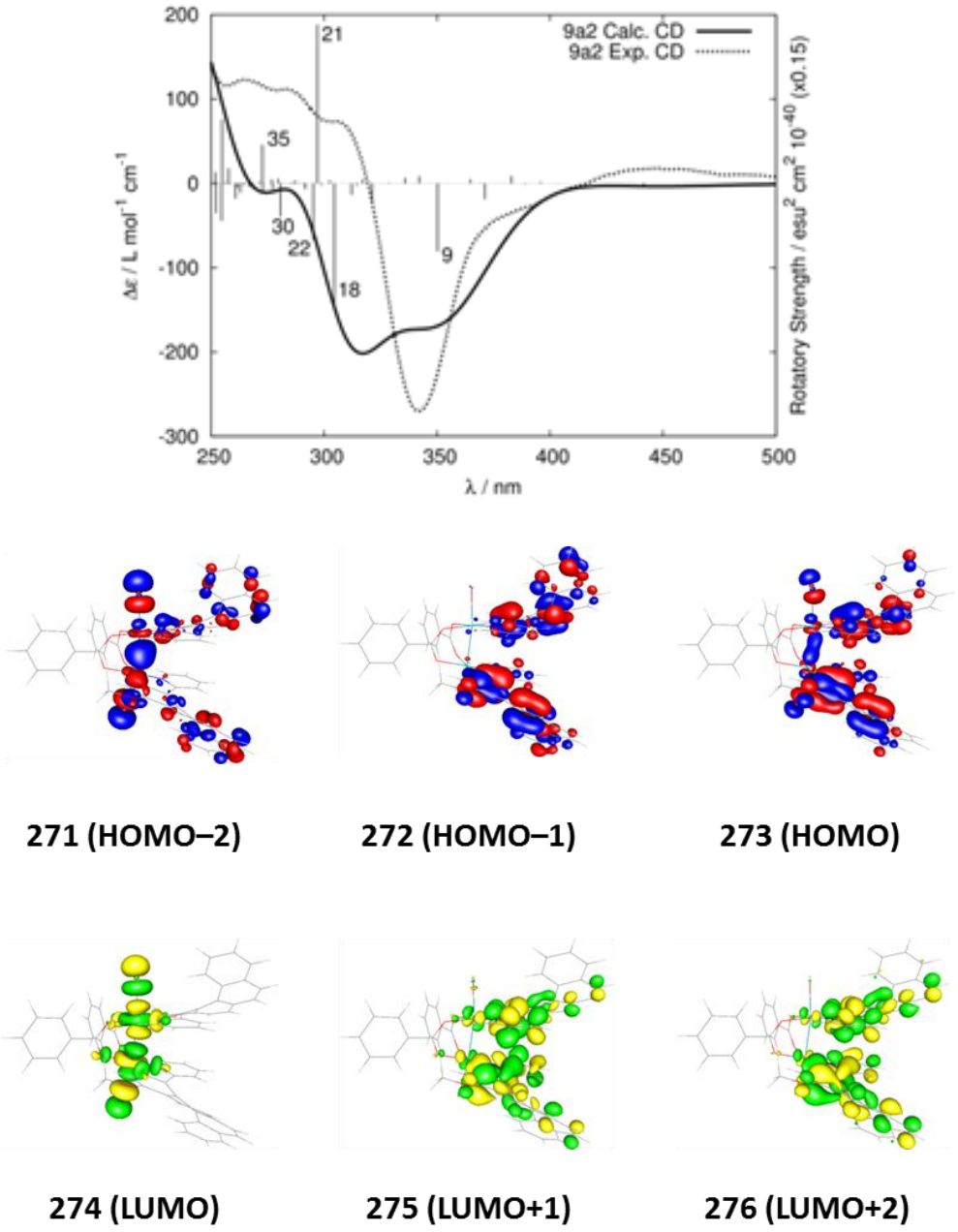


*Figure 24 : Comparaison entre le spectre CD expérimental et calculé du composé (M,M)-**9a**^{2}. Orbitales moléculaires impliquées dans les plus intenses transitions du composé (M,M)-**9a**^{2}.*

Comme précédemment, nous avons analysé les transitions les plus importantes en termes de force rotatoire et oscillatoire et déterminé quelles orbitales moléculaires intervenaient (Tableau 4).

Tableau 4 : Analyse des quatre premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour le complexe (*M*)-**9a**[1].

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	*f* [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#9	3,54 (350)	69,6	-538,0	271	274	71
#18	4,07 (305)	18,8	-951,4	271	276	25
				273	280	16
				272	279	14
#21	4,17 (297)	40,3	1255,8	269	275	26
				273	279	24
				272	280	14
				270	276	12
#22	4,20 (295)	12,3	-444,6	270	275	31
				269	276	18
				271	276	16

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

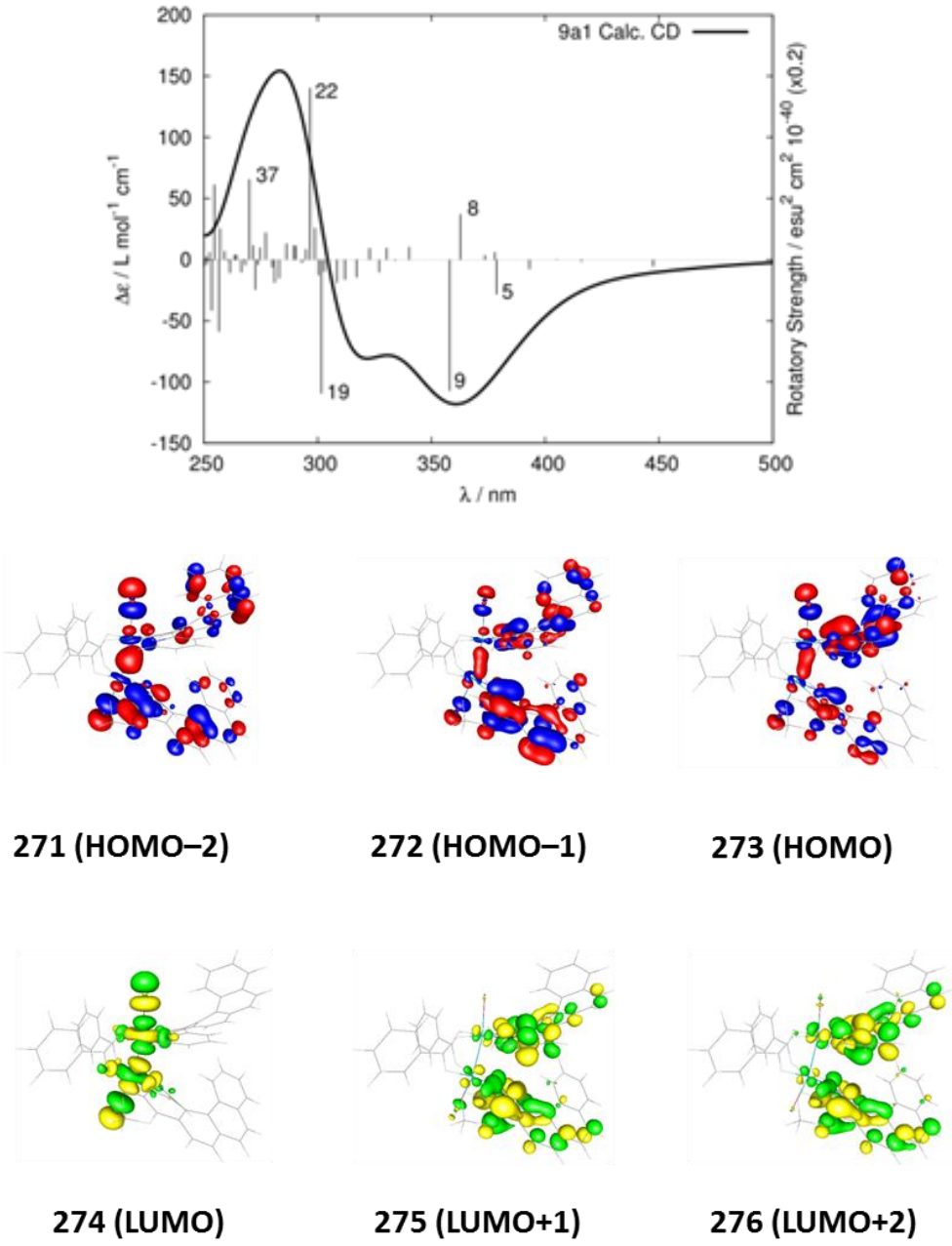


*Figure 25 : spectre CD calculé du composé (M,P)-**9a**[1]. Orbitales moléculaires impliquées dans les plus intenses transitions du composé (M,P)-**9a**[1].*

Les transitions les plus importantes en termes de force rotatoire et oscillatoire sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Analyse des quatre premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour le complexe (*M*)-**9a**[1].

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	*f* [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#5	3,27 (379)	85,5	-142,4	263	274	48
				271	274	16
#8	3,42 (363)	22,0	186,4	272	275	36
				273	276	27
#9	3,46 (358)	43,1	-536,1	271	274	48
				263	274	19
#19	4,11 (302)	58,5	-547,4	271	276	22

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

ii. Pouvoir rotatoire

Les pouvoirs rotatoires spécifiques (en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1}) et molaires (en 10^{-3}.deg.cm$^{2.}$.mol^{-1}) des platinahélicènes **9a**[1,2] et **10a** ont été mesurés sur un polarimètre dans le dichlorométhane à des concentrations d'environ 0,01 g dans 100 mL à 23°C en utilisant la raie D du sodium (Tableau 6). Les énantiomères (+) et (-) donnent des valeurs opposés (±9%). Les valeurs mesurées pour l'assemblage **9a**[2] sont très élevées ($[\phi]_D^{23}$ = ± 26715). Les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques molaires calculées par DFT sont très proches de celles obtenues expérimentalement. Les valeurs calculées pour le composé **9a**[1] montrent que les deux assemblages hétérochiral et homochiral possèdent tous les deux des pouvoirs rotatoires très élevés. Enfin, d'après les mesures sur le composé **10a**, on multiplie par 4 le pouvoir rotatoire de nos composés lors de leur assemblage.

Tableau 6 : pouvoirs rotatoires spécifiques et molaires

	(*M,P*)-**9a**[1]	**9a**[2]	**10a**
$[\alpha]_D^{23}$ [a,b]	-	-1950	-970
$[\phi]_D^{23}$ [a,c]	-	-26715	-6230
$[\phi]$ [d]	-19500	-26700	-

a : mesuré dans le dichlorométhane sur le *M*-(-) énantiomères ; concentration 5.10^{-5} M. b : en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1} erreur de 9% . c : en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1} erreur de 9%. d : calcul TD-DFT utilisant l'énantiomère *M*.

IV. *Conclusion*

L'exploitation de la réactivité du platine nous a permis de moduler les propriétés photophysiques et chiroptiques de nos platinahélicènes. Pour cela, nous avons modifié le degré d'oxydation du platine ce qui nous a permis d'éteindre notamment la phosphorescence de nos platinahélicènes.[12] De plus, nous avons créé un assemblage original de bis(platina[6]hélicène)s dans lequel de nouvelles transitions électroniques faisant intervenir des orbitales moléculaires remarquables permettant de conjuguer les deux platinahélicènes à travers une conjugaison σ-π via la liaison Pt^{III}-Pt^{III} et d'augmenter les propriétés chiroptiques de nos platinahélicènes. Un phénomène d'isomérisation hétérochiral-homochiral original a été observé dans ces assemblages.[13] Il est à noter qu'il existe très peu d'assemblages de deux hélicènes de type organique ou impliquant un métal.[14]

Les résultats de ces deux chapitres concernant les platinahélicènes ont montré à quel point la chimie organométallique pouvait influencer la chimie des hélicènes. Tout cela ouvre de nouvelles perspectives pour des applications à moyen terme dans les matériaux moléculaires.

Références bibliographiques

1/ (a) S. W. Thomas, K. Venkatesan, P. Muller, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16641; (b) S. C. F. Kui, S. S. Y. Chui, C. M. Che, N. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8297.

2/ M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, G. Barberio, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2116.

3/ J. W. Canary, *Chem. Soc., Rev.*, **2009**, *38*, 747.

4/ T. G. Appleton, K. A. Byriel, J. M. Garrett, J. R. Hall, C. H. L. Kennard, M. T. Mathieson, R. Stranger, *Inorg. Chem*., **1995**, *34*, 5646

5/ (a) L. Dubicki, R. L. Martin, *Inorg Chem.*, **1970**, *9*, 673. (b) J. G. Norman, H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 791.

6/ (a) M. Kim, T. J. Taylor, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6332; (b) D. C. Powers, T. Ritter, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 302; (c) D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17050; (d) J. E. Bercaw, A. C. Durrell, H. B. Gray, J. C. Green, N. Hazari, J. A. Labinger, J. R. Winkler, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1801.

7/ A. Santoro, M. Wegrzyn, A. C. Whitwood, B. Donnio, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10689.

8/ B. R. Steele, K. Vrieze, *Trans. Met Chem.*, **1977**, *2*, 169.

9/ a) M. A. Bennett, S. K. Bhargava, E. C. C. Cheng, W. H. Lam, T. K.-M. Lee, S. H. Priver, J. Wagler, A. C. Willis, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7094; b) C. M. Che, T. C. W. Mak, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7840; c) N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 1237.

10/ F. A. Cotton, R. Francis, D. W. D. Horrocks, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1534.

11/ J. H. Price, J. P. Birk, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2247.

12/ (a) E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 14178; (b) L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 99.

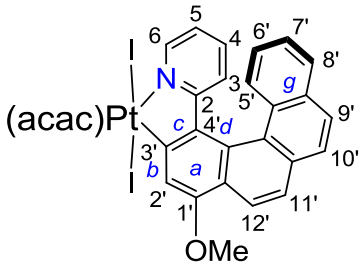
13/ E. Anger, M. Rudolph, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3800.

14/ assemblages organométalliques : (a) J. Misek, F. Teply, I. G. Stara, M. Tichy, D. Saman, I. Cisarova, P. Vojtisek, I. Stary, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3188; (b) A. Sudhakar, T. J. Katz, B. W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2790 ; assemblages organiques : (c) R.

Amemiya, M. Mizutani, M. Yamaguchi, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2010**, *49*, 1995; (d). K. Shiraishi, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9312.

Partie expérimentale

Partie expérimentale:



Procedure for Pt^{IV}-8a :

To a light orange solution of **7a** (50 mg, 0.079 mmol) in CH_2Cl_2 (4.5 mL) was added an iodine solution (5.3 mL, C = 0.015 M, 0.079 mmol) in CH_2Cl_2. The solution became red after stirring for 30 min. at room temperature. It was concentrated under reduced pressure. Purification by chromatography (silica gel, ethyl acetate 40 % in heptane) afforded **8a** as a red solid (49 mg, 71 %).

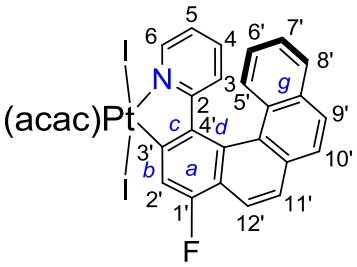
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.01 (dd, 1H, J = 5.5 and 1.7 Hz, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt-H}$ = 29 Hz, H^6), 8.68 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{5'}$ or $^{8'}$), 8.49 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.91 (m, 3H), 7.80 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.44 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt-H}$ = 24 Hz, $H^{2'}$), 7.40 (ddd, 1H, J = 7, 7 and 1 Hz, $H^{6'}$ or $^{7'}$), 7.17 (ddd, 1H , J = 8.3, 6.9 and 1.3 Hz, $H^{6'}$ or $^{7'}$), 6.95 (m, 2H, H^4 and H^5), 6.57 (dd, 1H, J = 7.8 and 1.8 Hz, H^3), 5.76 (s, 1H, HC acac), 4.26 (s, 3H, OCH_3), 2.35 (s, 3 H, CH_3 acac), 2.32 (s, 3H, CH_3 acac).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): 189.4 (C=O), 185.0 (C=O), 166.0 (C_{quat}), 146.4 (CH^6), 137.7 (CH^4), 132.2 (C_{quat}), 131.6 (C_{quat}), 131.5 (C_{quat}), 130.4 (C_{quat}), 129.8 (C_{quat}), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 127.5 (CH), 126.3 (CH), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (CH), 124.3 (C_{quat}), 123.5 (CH^3), 121.4 (CH), 119.9 (CH^5), 107.4 ($CH^{2'}$), 103.8 (CH acac), 56.4 (OCH_3), 28.5 and 26.8 (CH_3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{29}H_{23}NO_3I_2Pt$: C 39.47, H 2.63, N 1.59; found : C 35.20, H 2.32, N 1.36.

Reduction of Pt^{VI}-8a to Pt^{II}-7a : Zn dust (2.2 mg, 2 equiv) was added to a solution of (±)-**8a** (15 mg, 17 mmol) in acetic acid (2 mL). After stirring for one night, the crude mixture was poured into water and extracted with CH_2Cl_2, then dried over $MgSO_4$. Purification by flash chromatography over silica gel using dichloromethane as the eluent yielded (±)-**7a** as an orange solid (10 mg, 90%).

The enantioenriched samples *P*-(+)-**8a**/*M*-(-)-**8a** were prepared using the same procedure and starting respectively from *P*-(+)-**7a**/*M*-(-)-**7a**.



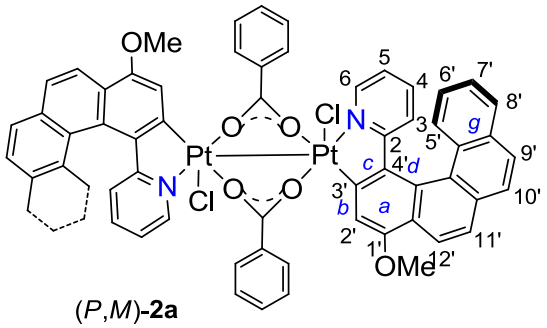
Procedure for 8b :

To a light orange solution of **7b** (48 mg, 0.078 mmol) in CH_2Cl_2 (4.5 mL) was added an iodine solution (5.2 mL, C = 0.015 M, 0.078 mmol) in CH_2Cl_2. The solution became red after stirring for 30 min. at room temperature. It was concentrated under reduced pressure. Purification by chromatography (silica gel, ethyl acetate 40 % in heptane) afforded **8b** as a red solid (41 mg, 60 %).

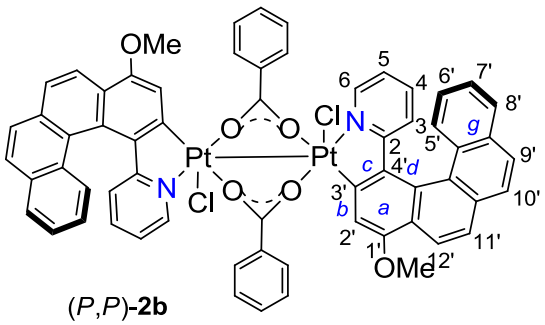
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.06 (d, J = 5.6 Hz, 1H, Pt satellites: $^3J_{Pt-H}$ = 29 Hz, H^6), 8.60 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{5'}$ or $^{8'}$), 8.29 (^{195}d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.02-7.84 (m, 4H) , 7.73 (d, 1H, $^3J_{F-H}$= 8.9 Hz, $H^{2'}$), 7.42 (m, 1H, $H^{6'}$ or $^{7'}$), 7.17 (m, 1H , $H^{6'}$ or $^{7'}$), 7.02 (m, 2H, H^4 and H^5), 6.66 (m, 1H, H^3), 5.76 (s, 1H, HC acac), 2.35 (s, 3 H, CH_3 acac), 2.32 (s, 3H, CH_3 acac).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{28}H_{20}NO_2FI_2Pt$: C 54.55, H 3.27, N 2.27; found : C 52.20, H 3.02, N 2.06.

The enantioenriched samples *P*-(+)-**8b**/*M*-(-)-**8b** were prepared using the same procedure and starting respectively from *P*-(+)-**7b**/*M*-(-)-**7b**.



(*P*,*M*)-**2a**



(*P*,*P*)-**2b**

Procedure for 90:10 Mixture 9a^1 and 9a^2 :

To a solution of μ-chloro-bridged complex **6a** (0.100 g, 0.10 mmol) in a degassed mixture of $CHCl_3$/THF (30:1) (31 mL) was added silver benzoate (0.030 g, 0.50 mmol). After stirring at room temperature under argon for 16 hrs, the solvent was stripped off. Column chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 6:4, Rf=0.7) yielded **9a^1** (0.090g, 57%) as a red-orange solid, containing 10% of **9a^2** (as evidenced by ^{1}H NMR spectroscopy).

To a solution of complex **4** (30 mg, 0.046 mmol) in a degassed mixture of acetone (30 mL) was added silver benzoate (10 mg, 0.046 mmol). After stirring at room temperature under argon for 16 hrs, the solvent was stripped off. Column chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 6:4, Rf=0.7) yielded **9a^1** (12 mg, 39%) as a red-orange solid, containing 10% of **9a^2** (as evidenced by ^{1}H NMR spectroscopy).

Procedure for 9a^2 :

The same procedure starting from complex *P*-(+)-**4** (*ee* 93%) (20 mg, 0.031 mmol) using chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 8:2) yielded (*P*,*P*)-(+)-**9a^2** (9 mg, 40%), $[\phi]_D^{23}$ = +2060 ±9%, $[\phi]_D^{23}$ = +28200 ±9% (*C* 0.04, CH_2Cl_2).

The same procedure starting from complex *M*-(-)-**4** (*ee* 90%) (20 mg, 0.031 mmol) using chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 8:2) yielded (*M*,*M*)-(-)-**9a^2** (8 mg, 36%), $[\phi]_D^{23}$ = -1950 ±9%, $[\phi]_D^{23}$ = -26715 ±9% (*C* 0.04, CH_2Cl_2).

***Complex* (*P,M*)- 9a[1]**

Single crystals of pure **9a[1]** were grown by slow evaporation of an *i*-Pr_2O/CH_2Cl_2 solution.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 8.79 (dd, 1H, *J* = 5.9, 1.3 Hz, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 30 Hz , $H^{6(1)}$), 8.73 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.68 (ddd, 4H, *J* = 14, 8.3, 1.3 Hz, 4H), 8.40 (d, 1H, *J* = 8.55 Hz), 8.29 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 8.20 (dd, 1H, *J* = 6, 1.3 Hz, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 30 Hz , $H^{6(2)}$) 7.94 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.81 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 7.75 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.73-7.64 (m, 6H), 7.62 (dd, 1H, *J* = 8.1, 0.9 Hz, $H^{8'(2)}$), 7.60-7.52 (m, 4H), 7.24 (ddd, 1H, *J* = 8.4, 6.9, 1.6 Hz), 7.18-7.12 (ddd, 1H, *J* = 8.3, 6.8, 1.5 Hz), 6.92 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 30 Hz , $H^{2'(1)}$), 6.90 (s, 1H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 30 Hz , $H^{2'(2)}$), 6.84-6.76 (m, 2H, $H^{7'(2)}$ and $H^{5(1)}$), 6.65 (ddd, 1H, *J* = 8.6, 7.5, 1.5 Hz, $H^{4(1)}$), 6.29 (d, 1H, *J* = 8.50 Hz, $H^{5'(2)}$), 5.97 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 6, 1.6 Hz, $H^{5(2)}$), 5.91-5.79 (m, 3H, $H^{4(2)}$,$H^{3(1)}$ and $H^{3(2)}$), 4.33 (ddd, 1H, *J* = 8.3, 7.1, 1.4 Hz, $H^{6'(2)}$), 3.94 (s, 3H, $OCH_3^{(1)}$), 3.80 (s, 3H, $OCH_3^{(2)}$). (1) and (2) denote the two helices respectively deshielded and shielded for partial assignment.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 183.4 (C_{quat}), 183.0 (C_{quat}), 182.8 (C_{quat}), 164.7 (C_{quat}), 156.8 (C_{quat}), 155.7 (C_{quat}), 147.3 (*C*H), 146.8 (*C*H), 136.6 (*C*H), 135.5 (*C*H), 133.9 (*C*H), 133.7 (*C*H), 133.1 (C_{quat}), 132.5 (C_{quat}), 131.4 (*C*H), 131.3 (C_{quat}), 131.2(3x*C*H),, 130.8 (C_{quat}), 130.4 (C_{quat}), 129.4 (*C*H), 129.3 (*C*H), 129.0 (C_{quat}), 128.9 (*C*H), 128.6 (C_{quat}), 128.4 (3x*C*H), 127.6 (*C*H), 127.1 (*C*H), 127.0 (*C*H), 126.9 (C_{quat}), 126.8 (*C*H), 126.4 (*C*H), 126.2 (*C*H), 125.8 (*C*H), 125.5 (*C*H), 125.4 (*C*H), 125.2 (*C*H), 124.8 (C_{quat}), 124.5 (C_{quat}), 124.3 (C_{quat}), 123.9 (*C*H), 123.5 (*C*H), 123.2 (*C*H), 121.8 (*C*H), 12.1.5 (*C*H), 119.7 (*C*H), 118.7 (*C*H), 106.3 (*C*H), 55.98 (OCH_3), 55.54 (OCH_3).

^{195}Pt NMR (86 MHz, CD_2Cl_2) δ 410.80 (large).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{62}H_{42}Cl_2N_2O_6Pt_2$: C 54.27, H 3.09, N 2.04; found : C 54.04, H 3.01 N 1.98.

Complex (±)-(*P*,*P*)- and (*M*,*M*)-9a^2

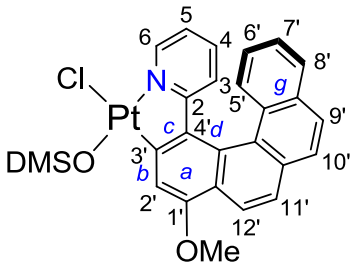
Complex (*P*,*M*)- **9a^1** (0.100g, 0.057mmol) was stirred in toluene (20mL) at 80°C under argon during 3 days. The solvent was then stripped off and column chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 6:4, Rf=0.7) yielded **9a^2** (0.080g, 90%) as a red-orange solid.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.67 (dd, 4H J = 8.8, 1.1 Hz), 8.12 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.04 (dd, 2H, J = 5.90, 1.2 Hz, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 33 Hz , H^6), 7.75-7.62 (m, 10H), 7.62-7.52 (m, 6H), 7.18-7.13 (m, 2H), 6.83 (ddd, 2H, J = 8.4, 6.9, 1.3 Hz), 6.66 (s, 2H, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 37 Hz , H$^{2'}$), 6.02 (ddd, 2H, J = 7.4, 5.9, 1.5 Hz, H^5), 5.76-5.69 (ddd, 2H, J =8.8, 7.3, 1.5Hz, H^4), 5.28 (dd, 2H, J = 8.4, 1.0 Hz, H^3), 3.67 (s, 6H, OCH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 183.4 (*C*), 163.4 (*C*), 156.5 (*C*), 147.0 (*C*H), 136.5 (*C*), 134.2 (*C*H), 133.8 (*C*H), 132.0 (*C*), 131.3 (*C*Hx2), 131.1 (*C*), 129.8 (*C*), 128.8 (*C*), 128.6 (*C*H), 128.5 (*C*Hx2), 127.1 (*C*H), 125.9 (*C*H), 125.8 (*C*Hx2), 125.6 (*C*H), 124.8 (*C*H), 124.0 (*C*), 123.4 (*C*), 121.9 (*C*H), 120.6 (*C*H), 118.4 (*C*H), 118.3 (*C*), 105.3 (*C*H), 102.2 (*C*), 55.7 (*C*H). ^{195}Pt NMR (86 MHz, CD_2Cl_2) δ 410.04.

^{195}Pt NMR (86 MHz, CD_2Cl_2) δ 410.80 (large).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{62}H_{42}Cl_2N_2O_6Pt_2$: C 54.27, H 3.09, N 2.04; found : C 53.98, H 2.98, N 2.03. C 39.47, H 2.63, N 1.59; found : C 35.20, H 2.32, N 1.36.



Procedure for 10a : To a degassed solution of 1-methoxy-4-(2-pyridyl)benzo[g]phenanthrene **1**[1] (0.086 g, 0.15 mmol) in toluene (10 mL) was added cis-[$PtCl_2(dmso)_2$] (0.030 g, 0.09 mmol). After stirring at 100°C under argon for 16 hrs, the solvent was stripped off. Column Column chromatography over silica gel (heptane/EtOAc 6:4, Rf=0.3) yielded complex **4** (0.082g, 85%) as a yellow solid.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.83 (ddd, 1H, J = 5.8, 1.7 and 0.7 Hz, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 37 Hz , H^6), 8.67 (d, 1H, J = 8.7 Hz, $H^{5'\text{ or }8'}$), 8.36 (d, 1H, J = 8.5 Hz, $H^{12'}$), 8.28 (s, 1H $H^{2'}$), 7.93-7.85 (m, 3H, $H^{5'\text{ or }8'}$, $H^{9'\text{ and }10'}$), 7.80 (d, 1H, J = 8.7 Hz, $H^{11'}$), 7.40 (ddd, 1H, J = 7.9, 6.8 and 1.1 Hz, $H^{6'\text{ or }7'}$), 7.24 (ddd, 1H , J = 8.5, 7.0 and 1.5 Hz, $H^{6'\text{ or }7'}$), 6.94 (ddd, 1H, J = 8.3, 7.3 and 1.7 Hz, H^4), 6.81 (ddd, 1H, J = 7.3, 5.8 and 1.5 Hz, H^5), 6.46 (ddd, 1H, J = 8.5, 1.5 and 0.9 Hz, H^3), 4.16 (s, 3H, OCH_3), 3.78 (s, 3 H, CH_3 dmso, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 22 Hz), 3.77 (s, 3 H, CH_3 dmso, ^{195}Pt satellites: $^3J_{Pt\text{-}H}$ = 22 Hz).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166.9 (C_{quat}), 156.3 (C_{quat}), 148.7 (*C*H), 146.2 (C_{quat}), 137.8 (*C*H), 134.0 (C_{quat}), 132.3 (C_{quat}), 131.8 (C_{quat}), 131.0 (C_{quat}), 128.2 (*C*H), 128.0 (*C*H), 127.7 (*C*H), 126.7 (C_{quat}), 126.55 (*C*H), 126.0 (*C*H), 125.7 (*C*H), 125.0 (*C*H), 124.4 (C_{quat}), 124.3 (C_{quat}), 121.7 (*C*H), 121.5 (*C*H), 119.1 (*C*H), 111.4 (*C*H), 56.2 (OCH_3), 47.3 (CH_3 dmso), 47.0 (CH_3 dmso).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{26}H_{22}NO_2PtS$: C 48.56, H 3.45, N 2.18; found : C 48.54, H 3.42 N 2.10.

HPLC separation over chiral stationnary phase (see below) enabled to obtain *P*-(+)-**4** (*ee* 93%, $[\alpha]_D^{23}$ = 1100 (± 5%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = 7060 ± 5%) and *M*-(-)-4 (*ee* 90%, $[\alpha]_D^{23}$ = -970 (± 5%), *C* 0.01, CH_2Cl_2), $[\Phi]_D$ = -6230 ± 5%).

Chapitre IV

Chapitre IV : Etude de l'impact du greffage d'un métal sur un vinyl-carbo[6]hélicène

I. *Introduction*

1) Objectif du chapitre

Notre objectif dans ce chapitre est de décrire une nouvelle méthode permettant à la fois d'augmenter et de moduler de façon réversible les propriétés chiroptiques des hélicènes. Pour cela, nous nous sommes intéressés au développement d'un hélicène relié par un pont π-conjugué à un métal. En effet, l'influence sur les propriétés chiroptiques du greffage d'un métal sur une plateforme hélicénique n'a jamais été étudiée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la recherche de nouvelles techniques, permettant d'obtenir des propriétés chiroptiques toujours plus élevées pour les hélicènes s'est très développée ces dernières années. Nous savons que l'augmentation de la taille du système π-conjugué permet d'augmenter ces propriétés. Par ailleurs, de nombreuses études se sont intéressées aux dérivés d'hélicènes électroactifs[1] (Figure 1), mais il n'existe qu'un seul exemple d'hélicène possédant la fonction d'interrupteur moléculaire chiroptique à stimulus rédox.[2]

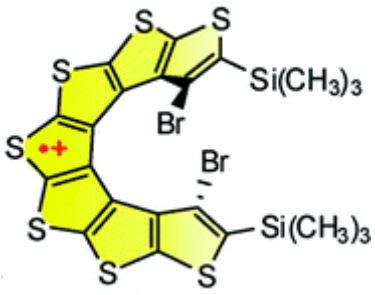


Figure 1 : Exemple récent dun thia[7]hélicène possédant une charge au sein de son squelette hélicoïdal.[1d]

Nous verrons qu'avec une simple réaction d'hydroruthénation et donc le greffage d'une unité vinyl-ruthénium (Schéma 1), il est possible d'augmenter fortement le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire de nos hélicènes. Par ailleurs, ce type de complexes de ruthénium est connu pour ses propriétés rédox intéressantes.[3] Nous verrons qu'il est possible de réaliser un interrupteur chiroptique grâce aux propriétés rédox du métal et à la communication électronique entre le métal et l'hélicène. Ce type d'interrupteur moléculaire est très recherché pour leur possible utilisation en électronique moléculaire, dans la recherche de nouveaux

dispositifs d'affichage ou encore en télécommunications.[4] Toutes ces recherches ont été appuyées de calculs théoriques permettant de confirmer nos mesures expérimentales.

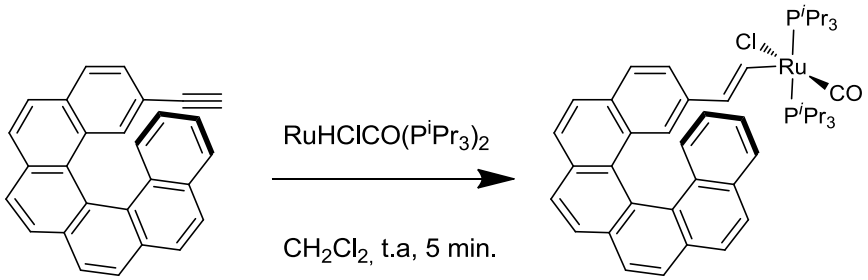


Schéma 1 : Exemple de réaction d'hydroruthénation développé dans ce chapitre.

2) Complexe de vinyl-ruthénium

Afin de réaliser nos travaux, nous nous sommes inspirés des complexes de vinyl-ruthénium développés par le Professeur Winter (Figure 2).[4] En effet, ces complexes sont intéressants pour plusieurs raisons. Le ruthénium possède des orbitales d ayant des niveaux d'énergie proches de celles des orbitales π des systèmes π-conjugués, ce qui permet une très bonne interaction entre les deux. De plus, le ligand vinyl de ce type de complexe joue un rôle qualifié de non-innocent,[5] c'est-à-dire qu'il empêche de définir clairement l'état d'oxydation du métal. Autrement dit, le ligand vinyl va permettre une délocalisation de la charge sur toute la molécule dans le cas d'une oxydation du complexe comme on peut le voir sur le calcul de la densité électronique de l'orbitale moléculaire partiellement occupée (SOMO, Figure 2).[5a] Ces complexes sont très étudiés pour leurs potentielles utilisations comme interrupteurs moléculaires. Une étude spectroélectrochimique est alors nécessaire.

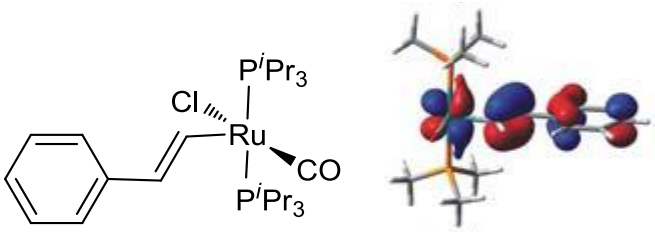


Figure 2 : exemple de complexe de vinyl-ruthénium développé par R.Winter

Le mécanisme de la réaction d'hydroruthénation a été très peu étudié (Schéma 2). [6] Le schéma le plus probable fait intervenir une isomérisation de l'hydrure de ruthénium permettant une insertion *syn* de la fonction alcyne entre le métal et l'hydrure. Ce type de complexe est stable à l'air libre et en solution malgré la présence d'un site vacant sur le ruthénium grâce à l'encombrement stérique dû à la présence des ligands P^iPr_3.

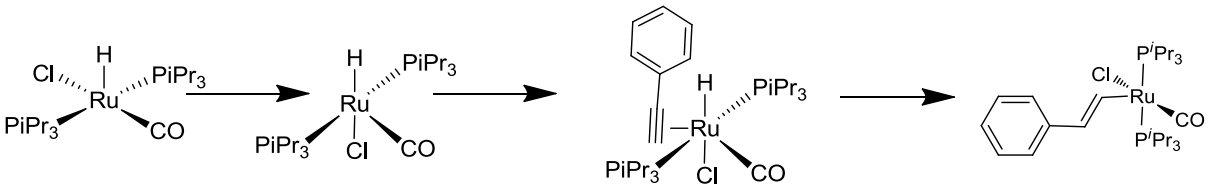


Schéma 2 : mécanisme probable de l'hydroruthénation.

3) Interrupteur moléculaire chiroptique

Un interrupteur moléculaire chiroptique est un système chimique chiral répondant à deux critères essentiels. Le premier critère est la réversibilité entre deux états stables du système chimique sous l'action d'un stimulus (électrochimique, photochimique, pH, température etc…). Ces deux états stables doivent présenter des propriétés chiroptiques différentes. Le deuxième critère est la répétabilité après plusieurs changements d'états. En effet, les stimuli ne doivent pas dégrader le système chimique et la différence des réponses chiroptiques entre les deux états doit être la plus grande possible. Le Professeur Feringa a contribué largement au développement de ce type d'interrupteur (Schéma 3).[4,7]

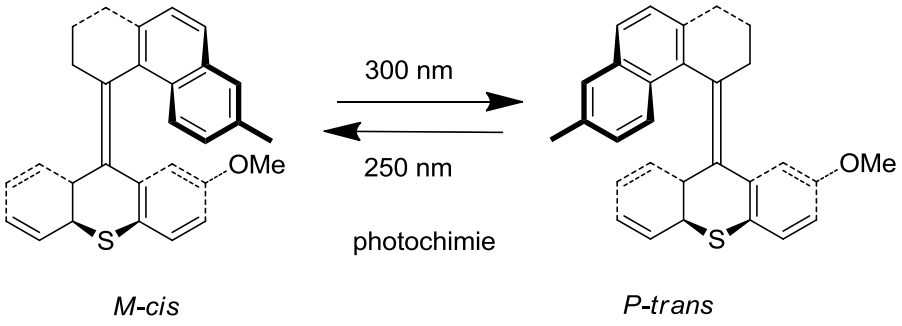


Schéma 3 : exemple d'interrupteur moléculaire chiroptique

Afin de réaliser un interrupteur moléculaire chiroptique, nous avons besoin d'une molécule chirale ayant deux états stables possédant des propriétés chiroptiques différentes. Grâce à leurs propriétés chiroptiques élevées, les hélicènes sont de très bons prétendants pour réaliser ce genre de système. En effet, quelques exemples d'interrupteurs moléculaires chiraux utilisant les hélicènes ont déjà été développés dans le passé,[4,8] comme dans l'exemple à base de dithienyléthène (DTE) développé par le Professeur Branda (Schéma 4).[8a]

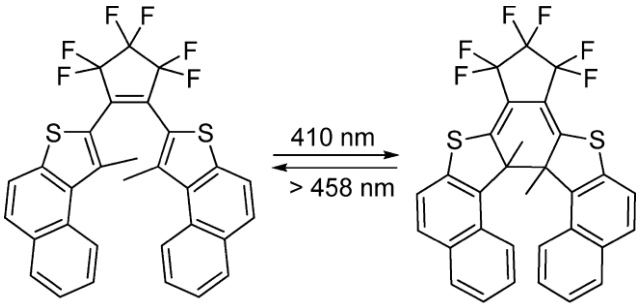
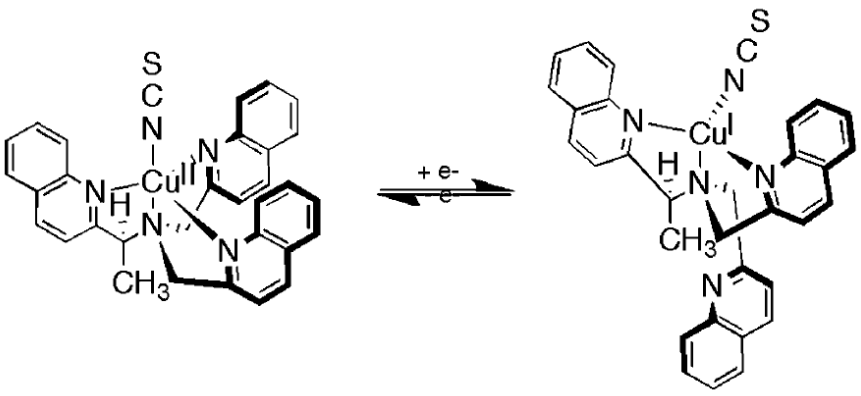


Schéma 4 : exemple d'interrupteur moléculaire chiroptique *à stimulus photochromique développé par le Professeur Branda.*[8a]

Cependant, il n'y a que très peu d'exemples d'interrupteur moléculaire chiroptique contrôlé par les propriétés d'oxydo-réductions. Par ailleurs, il n'existe aucun exemple d'interrupteur faisant intervenir un hélicène qui conserve sa forme hélicoïdale après son changement d'état. L'un des exemples les plus marquants d'interrupteur chiroptique à stimulus redox a été publié par le Professeur Canary (Schéma 5).[9] La forte différence entre les réponses chiroptiques des deux états Cuivre (I) et Cuivre (II) provient de la présence d'un couplage excitonique.



$\Delta\varepsilon$ = -70 M^{-1} cm^{-1} $\Delta\varepsilon$ = -500 M^{-1} cm^{-1}

Schéma 5 : exemple d'interrupteur moléculaire chiroptique *à stimulus rédox développé par le Professeur Canary.*

Le premier interrupteur chiroptique contrôlé par les propriétés d'oxydo-réduction et faisant intervenir un hélicène fut développé par le Professeur Suzuki. Il utilise un dérivé du dihydro[5]hélicène (Schéma 6).[2] Ce composé est substitué par deux groupements électro-donneurs qui permettent de casser la géométrie hélicoïdale de la molécule après oxydation en la transformant en un dérivé dicationique de binaphtyl. Ce dernier peut par la suite être réduit pour redonner le composé initial.

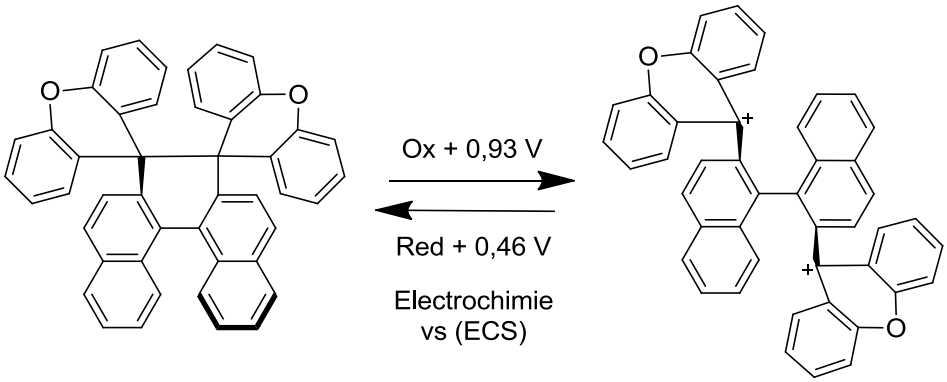


Schéma 6 : Oxydo-réduction d'un dérivé du dihydro[5]hélicène. Premier hélicène utilisé dans un interrupteur moléculaire chiroptique *à stimulus redox.*

II. *Synthèse*

1) Synthèse des ligands

La première étape de notre recherche a consisté à préparer les ligands hélicéniques. La synthèse du 2-éthynylcarbo[6]hélicène se déroule en deux étapes. La première étape est une réaction de Wittig entre le bromure de 2-méthylbenzophenanthrènetriphenylphosphonium **11**[10] et le 4-éthynylbenzaldehyde.[11] Pour cela, on utilise une base forte (*n*-butyllithium) qui va déprotonner le sel de phosphonium et former un ylure de phosphore. On utilise le THF comme solvant à une température de -78°C afin d'éviter la formation de sous-produits. On ajoute ensuite l'aldéhyde à la solution. On obtient alors une mélange *cis* et *trans* des isomères **12**, systèmes stilbéniques, que l'on a par la suite photocyclisé pour obtenir le ligand **13** (voir Ch.I) (Schéma 7).

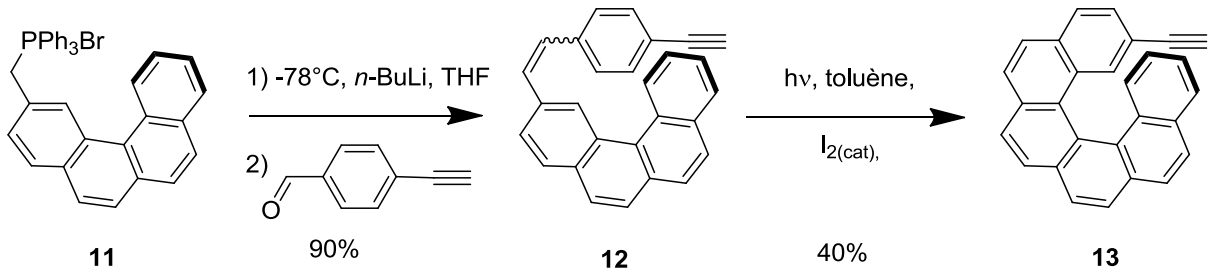


Schéma 7 : Synthèse du ligand hélicène-alcyne

La synthèse du bis-triméthylsilylethynylcarbo[6]hélicène se fait en trois étapes. Elle débute par une double réaction de Wittig faisant intervenir le dibromure de 2,7-bisméthylnaphtalène-bis-triphénylphosphonium **15**[12] et deux équivalents de 4-(2-triméthylsilyléthynyl)benzaldehyde.[8] La deuxième étape est une double photocyclisation du composé **16**. L'étape finale est une déprotection des fonctions alcynes qui nous permet d'obtenir notre ligand **18** (Schéma 8). [13]

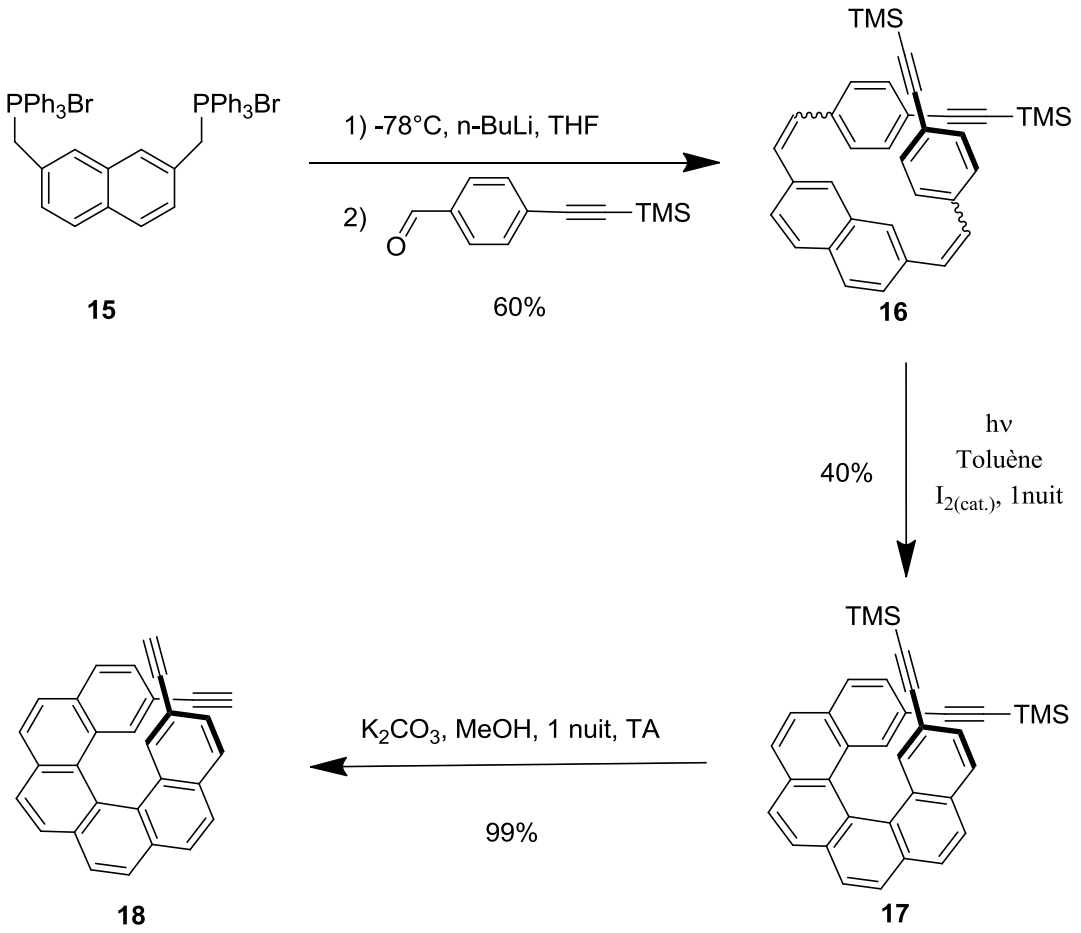


Schéma 8 : Synthèse du ligand hélicène-bis-alcyne

Les ligands **13** et **18** sont stables à l'air, à température ambiante et solubles dans les solvants usuels (THF, dichlorométhane… etc). Ils sont faciles à manipuler et ont été caractérisés par RMN du proton (Figure 3) et du carbone ainsi que par spectromètrie de masse et analyse élémentaire, IR et UV-vis. Le singulet de l'alcyne en RMN du proton est caractéristique et se situe à 2,70 ppm. Tous les autres protons se situent dans la zone des protons aromatiques entre 7 et 8,2 ppm.

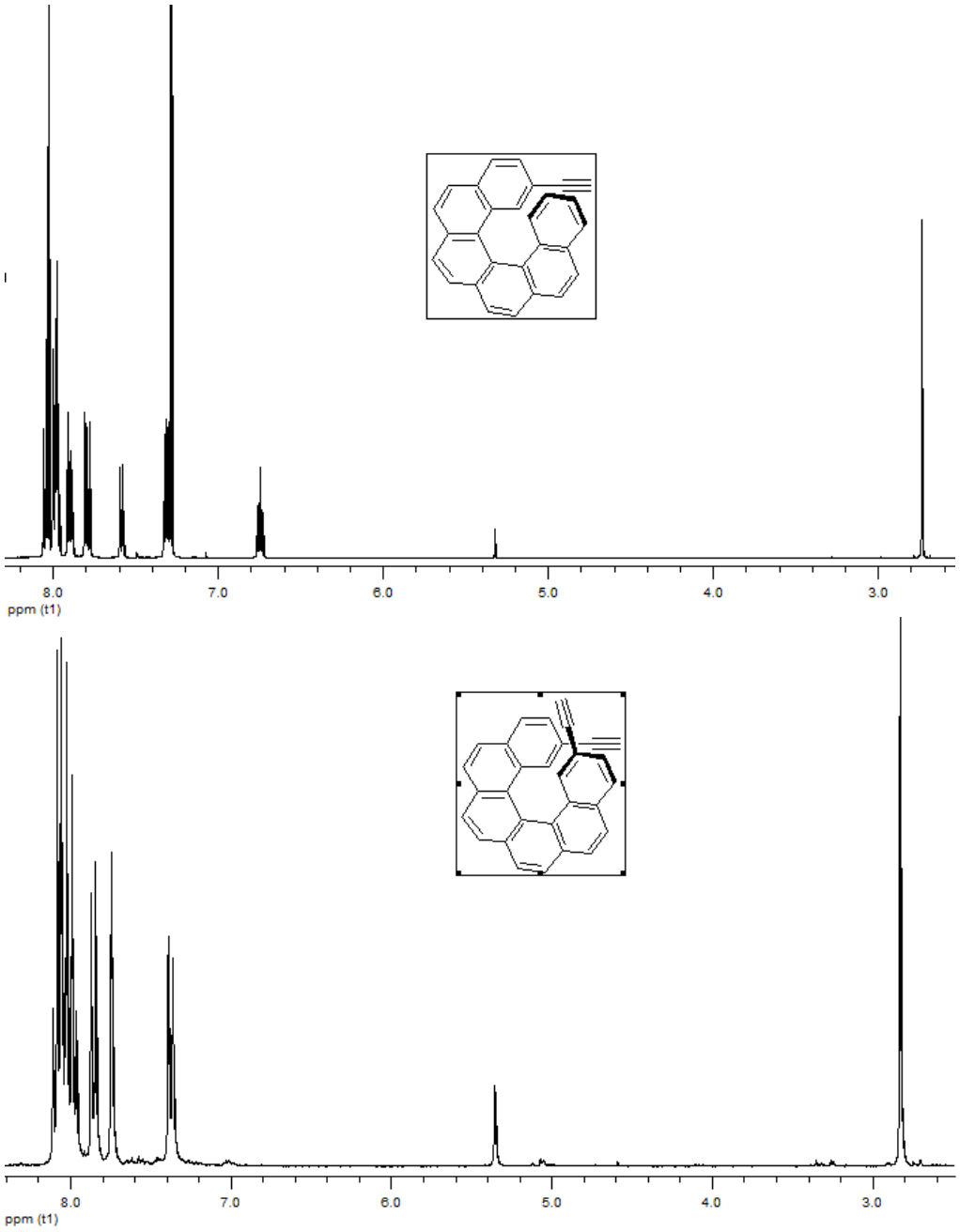


*Figure 3 : Spectre RMN du proton du ligand **13** ($CDCl_3$, 400 MHz, en haut) et du ligand **18** (CH_2Cl_2, 400 MHz, en bas).*

2) Dédoublement des éthynylcarbo[6]hélicènes 13 et 18

Les ligands **13** et **18** sont configurationnellement stables. Les énantiomères *P*-(+) et *M*-(-) ont pu être séparés par HPLC sur phase stationnaire chirale (collaboration avec le docteur Nicolas Vanthuyne et le Professeur Christian Roussel, Université de Marseille). Cette séparation se réalise sur une colonne Chiralcel OD-H avec un mélange hexane/éthanol (1 :1) comme phase mobile. Un détecteur UV à 254 nm et un polarimètre en ligne permettent de détecter les produits. Les colonnes utilisées pour les deux séparations ainsi que les temps de rétention des différents énantiomères sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : colonnes chirales et temps de rétention des énantiomères *M*-**13**, *P*-**13**, *M*-**18**, *P*-**18**.

Platinahélicène	Phase stationnaire	Phase mobile	Temps de rétention (min)
M-**13**	Chiralpak IB	Hexane/Ethanol (95/5)	5,31
P-**13**	Chiralpak IB	Hexane/Ethanol (95/5)	5,83
M-**18**	(S,S)-Whelk-O1	Hexane/Isopropanol (9/1)	9,34
P-**18**	(S,S)-Whelk-O1	Hexane/Isopropanol (9/1)	10,83

3) Synthèse des complexes de ruthénium

La formation des complexes **14** et **19** se fait par hydroruthénation[3,5a,14] des ligands **13** et **18** (Schéma 9). Pour cela, nous avons fait réagir le complexe de carbonylchlorohydridobis-(triisopropylphosphine)-ruthénium[13] sur les fonctions alcynes des ligands dans le dichlorométhane à température ambiante et sous argon pendant 5 minutes.

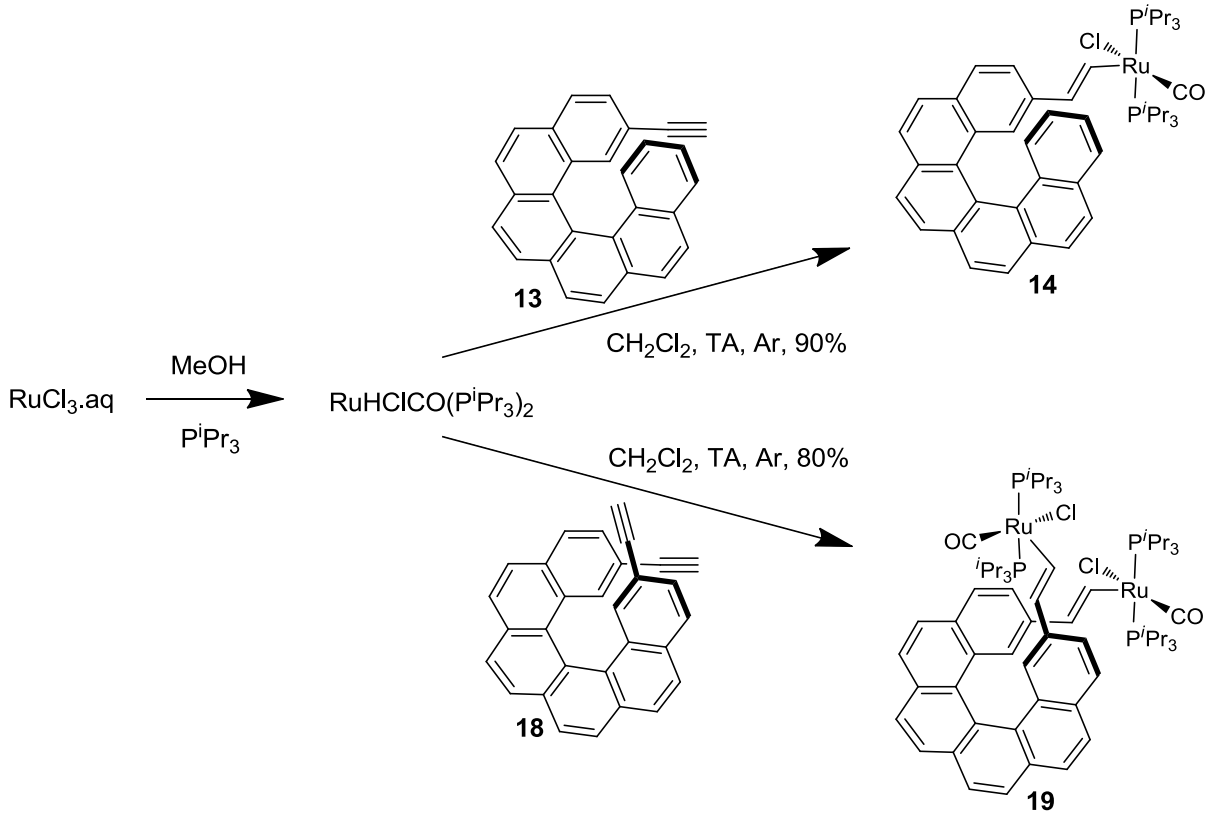


Schéma 9 : Synthèse de nos complexes.

Les complexes **14** et **19** sont stables à l'air, à température ambiante et solubles dans les solvants usuels (THF, dichlorométhane… etc). Ils sont faciles à manipuler et ont été caractérisés par RMN du proton (Figure 4 et 5), du phosphore et du carbone ainsi que par analyse élémentaire, infrarouge et UV-vis. Les déplacements chimiques des deux protons de la fonction vinyle en RMN du proton sont caractéristiques et se situent à environ 5,25 ppm pour le proton le plus près du centre métallique et environ 8,5 ppm pour celui proche de l'hélicène. Par ailleurs, on note que les déplacements chimiques des phosphines situées de part et d'autre des centres métalliques sont différents. Ces phosphines possèdent donc un environnement chimique différent. En RMN du phosphore, on obtient un système AB avec une constante de couplage $^{2}J_{P\text{-}P}$ de 275 MHz. Le spectre infrarouge de nos complexes montre une bande intense à 1912 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison CO.

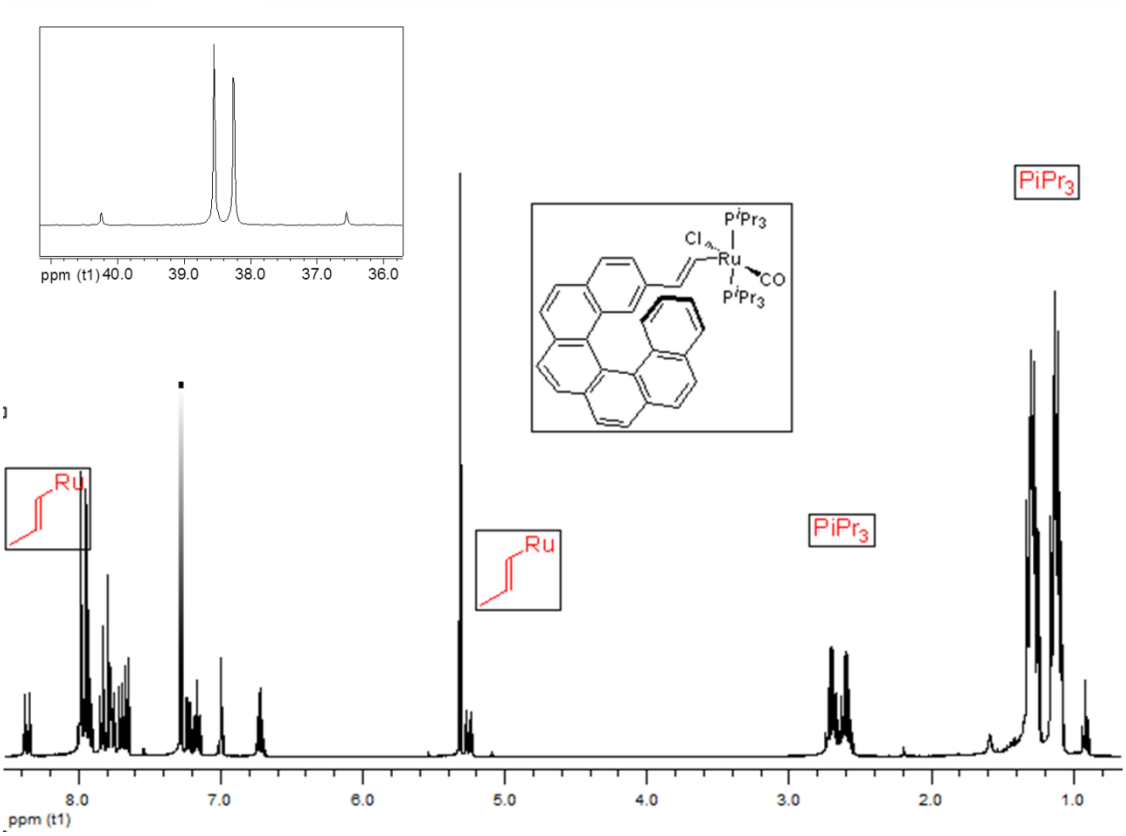


*Figure 4 : spectre RMN du proton du complexe **14** (CH_2Cl_2,400 MHz) et du phosphore (CH_2Cl_2, 75 MHz).*

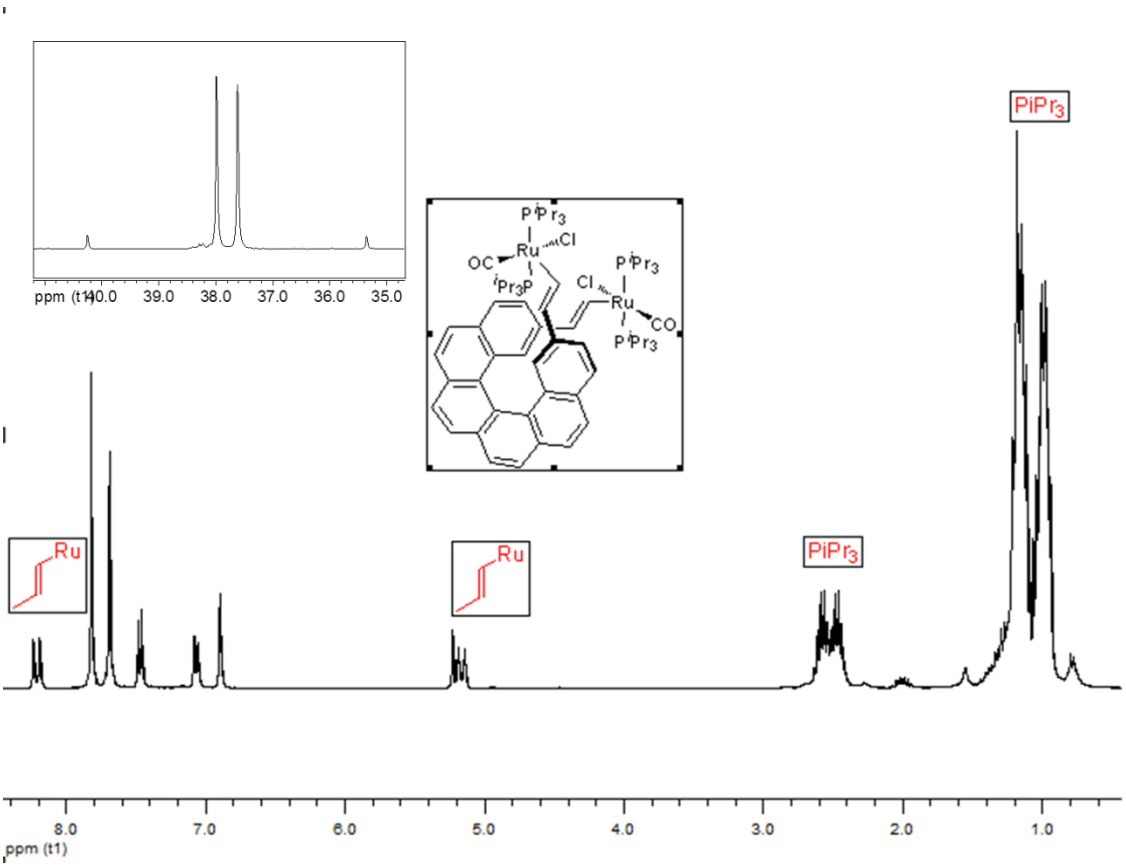


*Figure 5 : Spectre RMN du proton du complexe **19** (CH_2Cl_2, 400 MHz) et du phosphore (CH_2Cl_2, 75 MHz).*

III. *Propriétés des ligands **13** et **18** et des complexes **14** et **19**.*

1) Etude Structurale.

Des monocristaux de nos molécules **13**, **14**, **18** et **19** racémiques ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans des solutions de dichlorométhane (Figure 6) et l'étude par diffraction des Rayons X nous a permis de confirmer leur structure. La structure de l'hélicène **13** n'est pas optimale (facteur R= 0,1049) mais nous l'utiliserons à titre de comparaison.

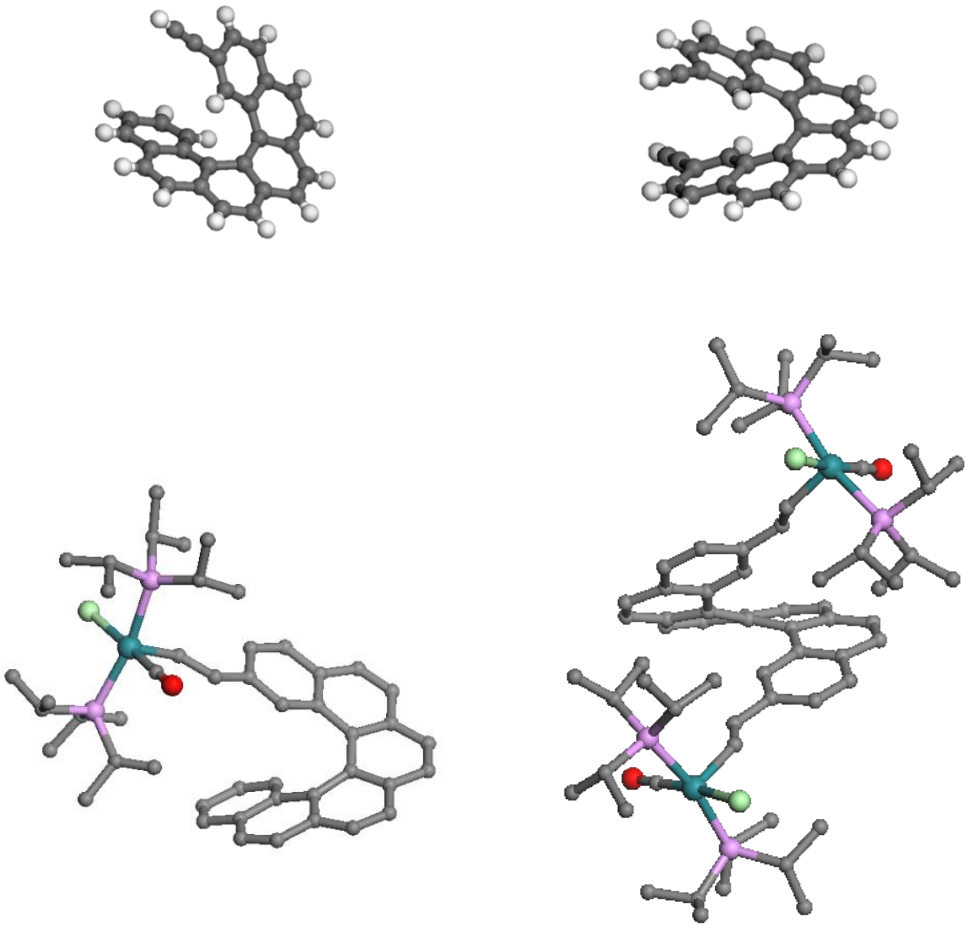


*Figure 6 : Structure moléculaire des hélicènes **13**, **14**, **18** et **19**.*

Dans tous les cas, les complexes cristallisent sous forme de paires hétérochirales comprenant une hélice *P* et *M* (voir Figure 7) sauf dans le cas de l'hélicène **18** qui cristallise sous forme de conglomérat.

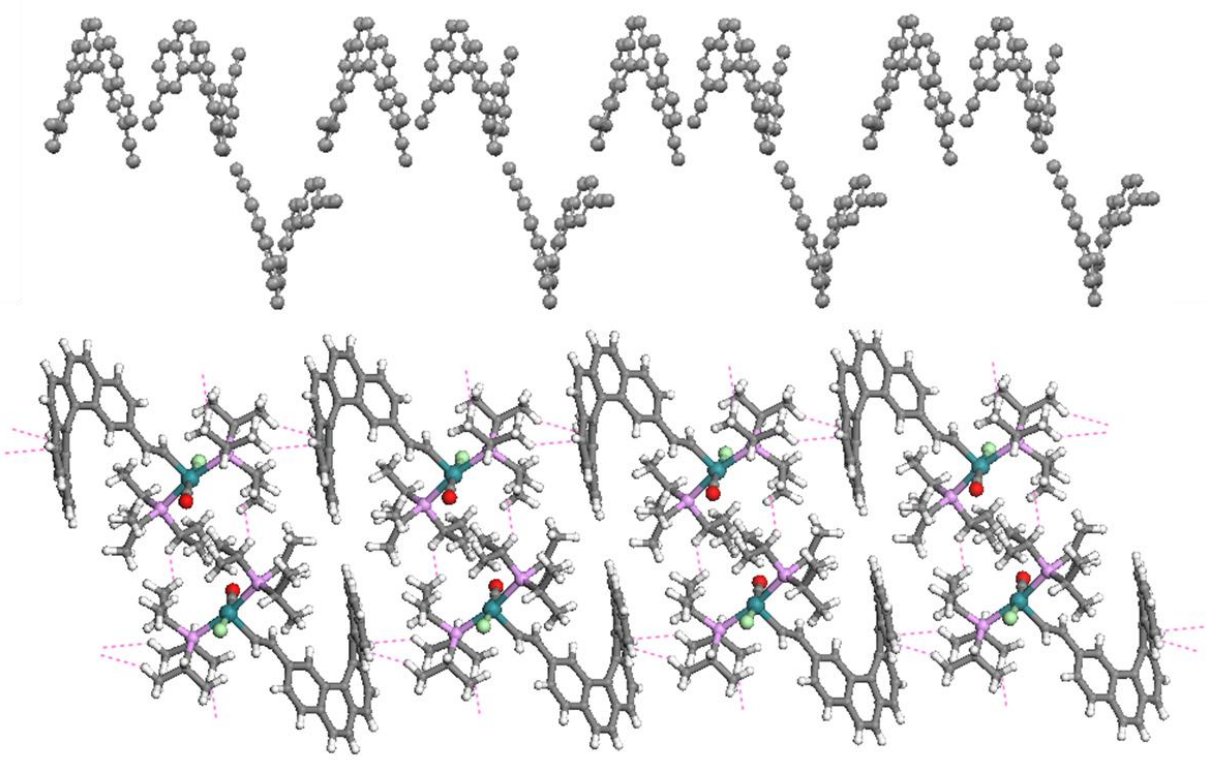


*Figure 7 : organisation à l'état solide du 2,11-bisethynyl-carbo[6]hélicène **18** (en haut) et du complexe **14** (en bas).*

Les angles de torsions expérimentaux (déterminés par analyse des données cristallographiques) des molécules **13** (50,4°) et **14** (49,7°) sont presque identiques. La géométrie autour du ruthénium est pyramidale à base carrée (contenant les deux triisopropylphosphines en position *trans*, le carbonyl et le chlore) avec le vinyl-hélicène en position apicale et l'autre site apical vacant. De plus, le système ruthénium-vinyl-hélicène est presque plan (176,33°). Ceci est probablement dû à la présence des deux ligands phosphorés encombrants[11] et permet une bonne interaction entre les orbitales d du ruthénium et le système π-conjugué de la partie vinyl-hélicène. Les angles de torsions expérimentaux (déterminés par analyse des données cristallographiques) des molécules **18** (53,4°) et **19** (60,9°) sont légèrement différents, ceci est probablement dû à une gêne stérique entre les deux centres métalliques. Pour la même raison, l'angle du complexe **19** est légèrement plus grand que l'angle du complexe **14**. En revanche, la géométrie autour du ruthénium est la même dans les deux complexes. On retrouve une coplanarité entre les centres métalliques et les parties terminales de l'hélice du complexe **19**. Ceci assure une bonne conjugaison entre les unités vinyl-ruthénium et l'hélicène comme observé en spectroscopie UV-visible.

2) *Absorption dans la région UV/visible de nos molécules*

Le spectre UV/visible des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le dichlorométhane à une concentration de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 8). Les ligands présentent essentiellement une bande d'absorption intense ($\varepsilon > 2\times10^4$ M^{-1} cm^{-1}) autour de 320 nm accompagnée d'un léger épaulement jusqu'à 380nm. Ces spectres sont typiques pour des molécules hélicoïdales possédant un système π-conjugué. Les complexes **14** et **19** présentent plusieurs bandes entre 300 et 470 nm décalées vers le rouge comparés aux spectres des ligands respectifs. Ce décalage est due à l'interaction du système π-conjugué de l'hélicène avec les orbitales d du ruthénium à travers la liaison vinyl.

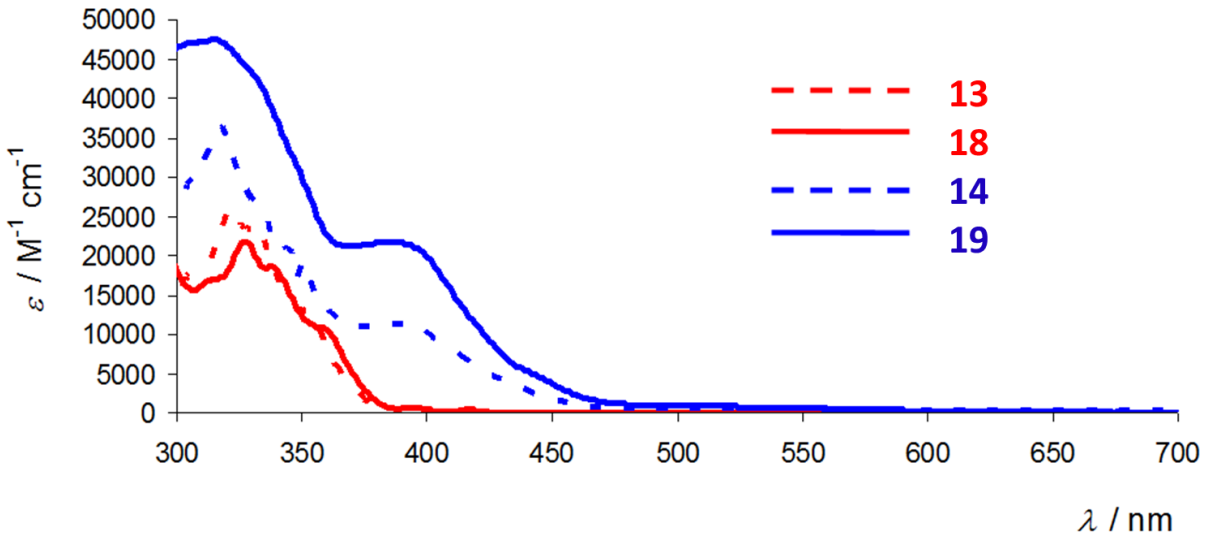


*Figure 8 : Spectres UV/visible expérimentaux des hélicènes **13**, **14**, **18** et **19**.*

Pour appuyer ces résultats expérimentaux, les spectres d'absorption UV/visible ont été calculés par TD-DFT. Les spectres simulés et expérimentaux correspondent bien (Figure 8 et 9).On remarque juste un décalage du maximum d'absorption pour les complexes **14** et **19** (environ 50 nm).

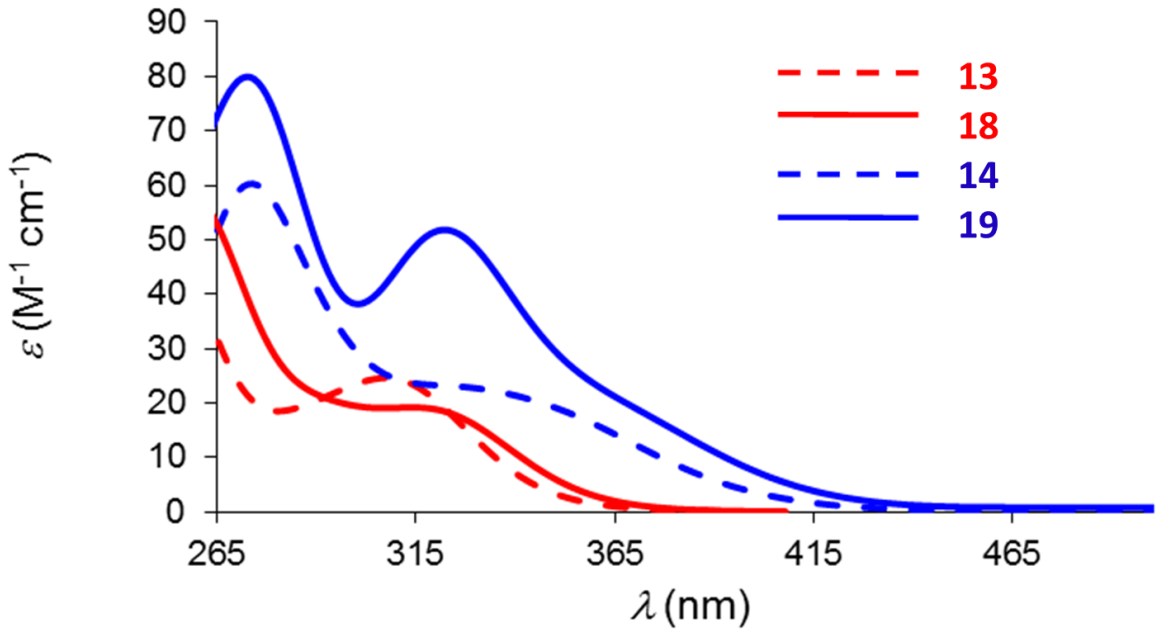


*Figure 9 : Spectres UV/visible calculés des hélicènes **13**, **14**, **18** et **19**.*

Propriétés chiroptiques

a) Dichroïsme Circulaire

Les spectres du dichroïsme circulaire des molécules **13**, **14**, **18** et **19** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante et à une concentration de 5.10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 9). L'énantiomère (+) du ligand **13** possède un spectre constitué de deux bandes, l'une positive autour de 330 nm avec un léger épaulement à 350 nm ($\Delta\varepsilon > 200$ $M^{-1}cm^{-1}$), l'autre négative autour de 260 nm ($\Delta\varepsilon < -150$ $M^{-1}cm^{-1}$). L'énantiomère (+) du ligand **18** possède un spectre constitué de deux bandes, l'une positive autour de 340 nm avec un léger épaulement à 370 nm ($\Delta\varepsilon > 300$ $M^{-1}cm^{-1}$), l'autre négative autour de 280 nm ($\Delta\varepsilon < -150$ $M^{-1}cm^{-1}$). Ces spectres sont proche de ceux du carbo[6]hélicène ((+)-carbo[6]hélicène, Bande positive : 325 nm, $\Delta\varepsilon = 200$ $M^{-1}cm^{-1}$; Bande négative : 245 nm, $\Delta\varepsilon = -200$ $M^{-1}cm^{-1}$). Le spectre du ligand **18** est décalé d'environ 15 nm vers le rouge par rapport à celui du ligand **13**. On peut aussi noter la présence d'une troisième bande aux faibles longueurs d'onde le maximum est en dehors de la fenêtre d'étude du CD. Le spectre du complexe **14** de l'énantiomère (+) est composé de deux bandes très intenses (Bande positive : 340 nm, $\Delta\varepsilon > 150$ $M^{-1}cm^{-1}$; Bande négative : 245 nm, $\Delta\varepsilon < -150$ $M^{-1}cm^{-1}$). La bande positive présente un large épaulement entre 380 et 480 nm. Le spectre CD du composé **19** de l'énantiomère (+) présente trois bandes, une large bande positive (330-470nm ; $\Delta\varepsilon > 180$ $M^{-1}cm^{-1}$) suivie de deux bandes négatives de plus faible intensité (250 nm ; $\Delta\varepsilon < -150$ $M^{-1}cm^{-1}$ et 300 nm ; $\Delta\varepsilon < -100$ $M^{-1}cm^{-1}$). La présence de la troisième bande (celle à 250 nm) est probablement due au fort déplacement bathochrome (50 nm pour la bande positive).

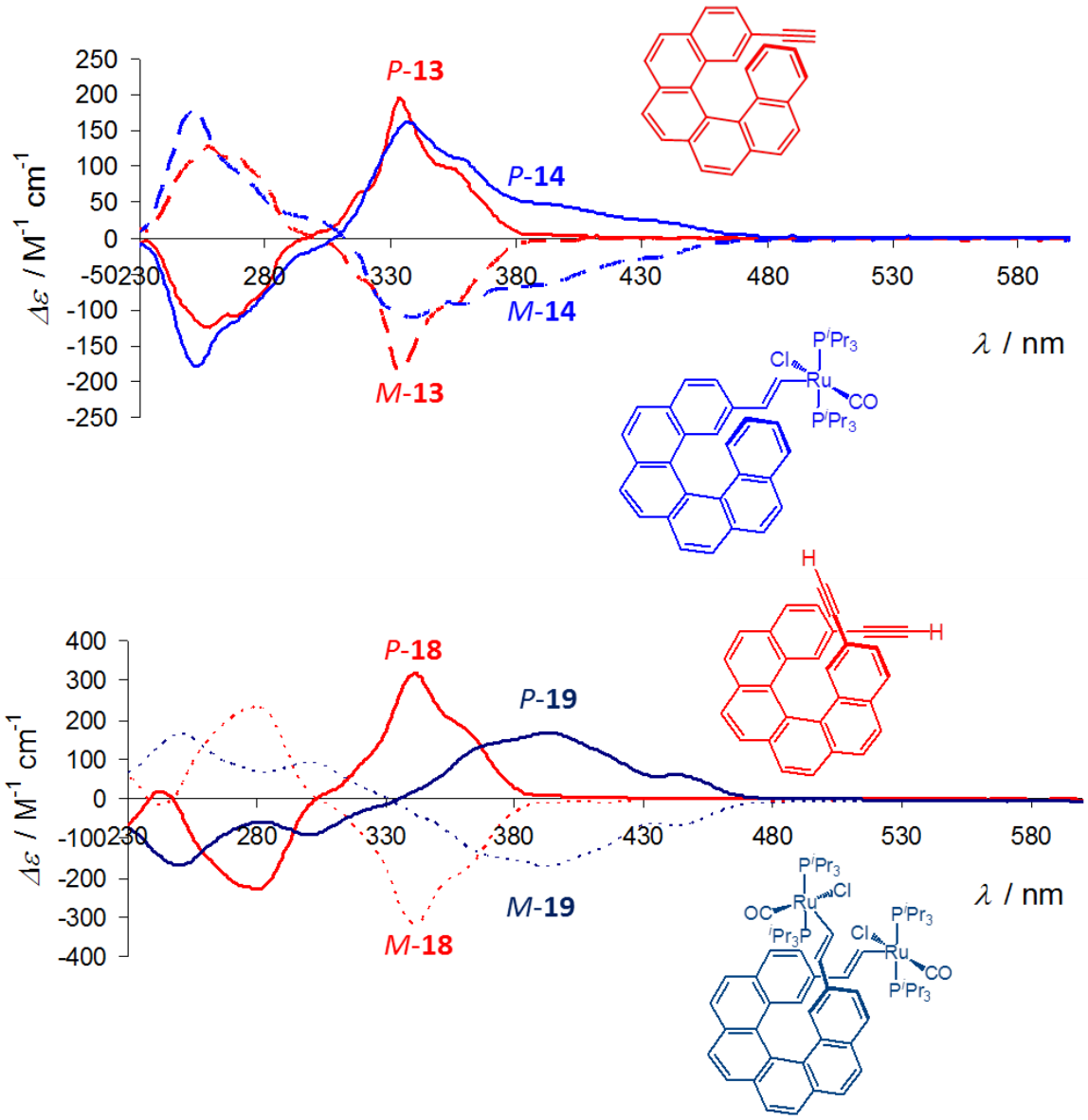


*Figure 10 : Spectre du dichroïsme circulaire des molécules **13**, **14**, **18** et **19.***

Pour appuyer ces résultats expérimentaux, les spectres CD ont été calculés par TD-DFT. Les spectres simulés et expérimentaux correspondent bien (Figure 10) avec seulement une différence pour la bande autour de 330 nm du complexe **19**.

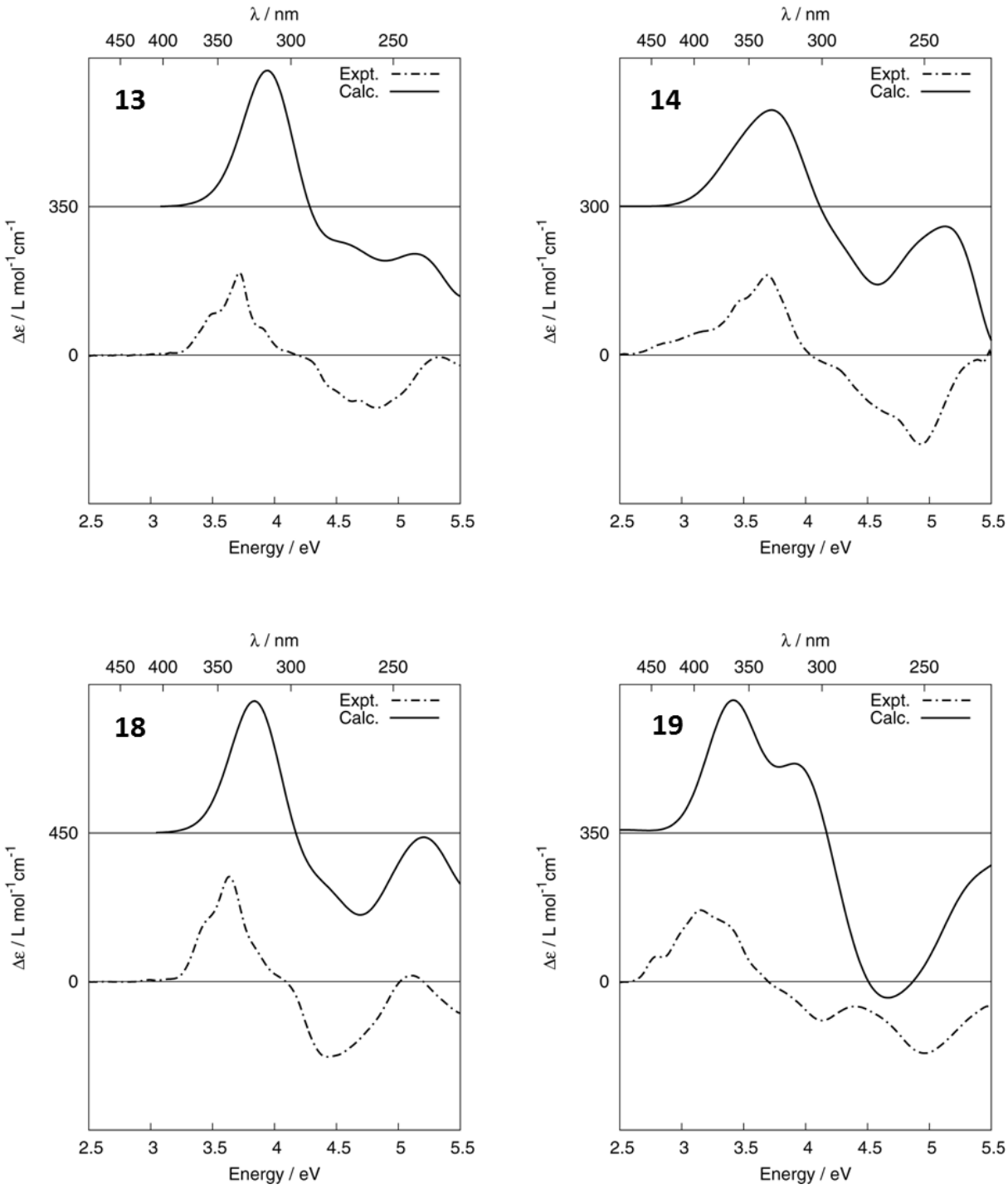


*Figure 11 : Comparaison entre les spectres CD expérimentaux et calculés des composés **13**, **14**, **18** et **19**.*

Comme dans les chapitres précédents, nous avons analysé les transitions les plus importantes en termes de force rotatoire et déterminé quelles orbitales moléculaires intervenaient (Figure 11 ; Tableaux 2, 3, 4 et 5). Concernant les ligands **13** et **18** (Tableau 2 et 3), on attribue la bande autour de 330 nm principalement à une transition HOMO-1/LUMO+1 et l'épaulement de cette bande est dû principalement à des transitions HOMO-1/LUMO et HOMO/LUMO (Figure 12). Pour le complexe de ruthénium **14** (Tableau 4), on attribue la bande autour de 350 nm principalement à des transitions HOMO/LUMO et HOMO/LUMO+1. La HOMO est répartie sur le métal et le ligand tandis que les LUMO et LUMO+1 sont centrées sur le ligand. Pour le complexe de ruthénium **19** (Tableau 5), la large bande autour de 400 nm correspond principalement aux transitions HOMO-2/LUMO, HOMO/LUMO et HOMO/LUMO+1. La HOMO est répartie sur le métal et le ligand tandis que les HOMO-2, LUMO et LUMO+1 sont centrées sur le ligand.

Tableau 2 : Analyse des trois premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour les complexes *P*-**13**.

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	f [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#1	3,53	0,5	9,4	92	93	42
				91	94	26
				91	93	10
#2	3,66	1,5	50,2	91	93	51
				92	94	22
				92	93	16
#3	3,97	35,7	971,8	91	94	57
				92	93	31

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

Tableau 3 : Analyse des trois premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour les complexes *P*-18.

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	f [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#1	3,49	0,8	39,2	98	99	56
				97	100	30
#2	3,64	1,2	-16,2	97	99	58
				98	100	33
#3	3,85	28,0	1242,5	97	100	56
				98	99	33

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

Tableau 4 : Analyse des trois premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour les complexes *P*-**14**.

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	f [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#3	3,40	5,5	125,6	206	207	64
				205	208	14
				204	207	10
#5	3,53	18,1	220,0	206	208	58
				205	207	18
#6	3,82	23,5	528,5	205	207	39
				205	208	34

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

Tableau 5 : Analyse des trois premières transitions possédant les plus importantes forces rotationelles et oscillatoires pour les complexes *P*-**19**.

Excitation	*E* / eV (nm) [a]	f [b]	*R* [c]	De l'OM	A l'OM	%
#5	3,38	0,2	400,7	326	327	64
#6	3,43	22,8	598,3	326	328	48
				325	327	12
				324	327	10
				326	327	10
#12	3,93	49,4	948,5	324	327	41
				324	328	34

a : l'énergie d'excitation a été décalée de -0,25 eV ; b : la force oscillatoire a été multipliée par 100 ; c : force rotatoire en 10^{-40} esu² cm².

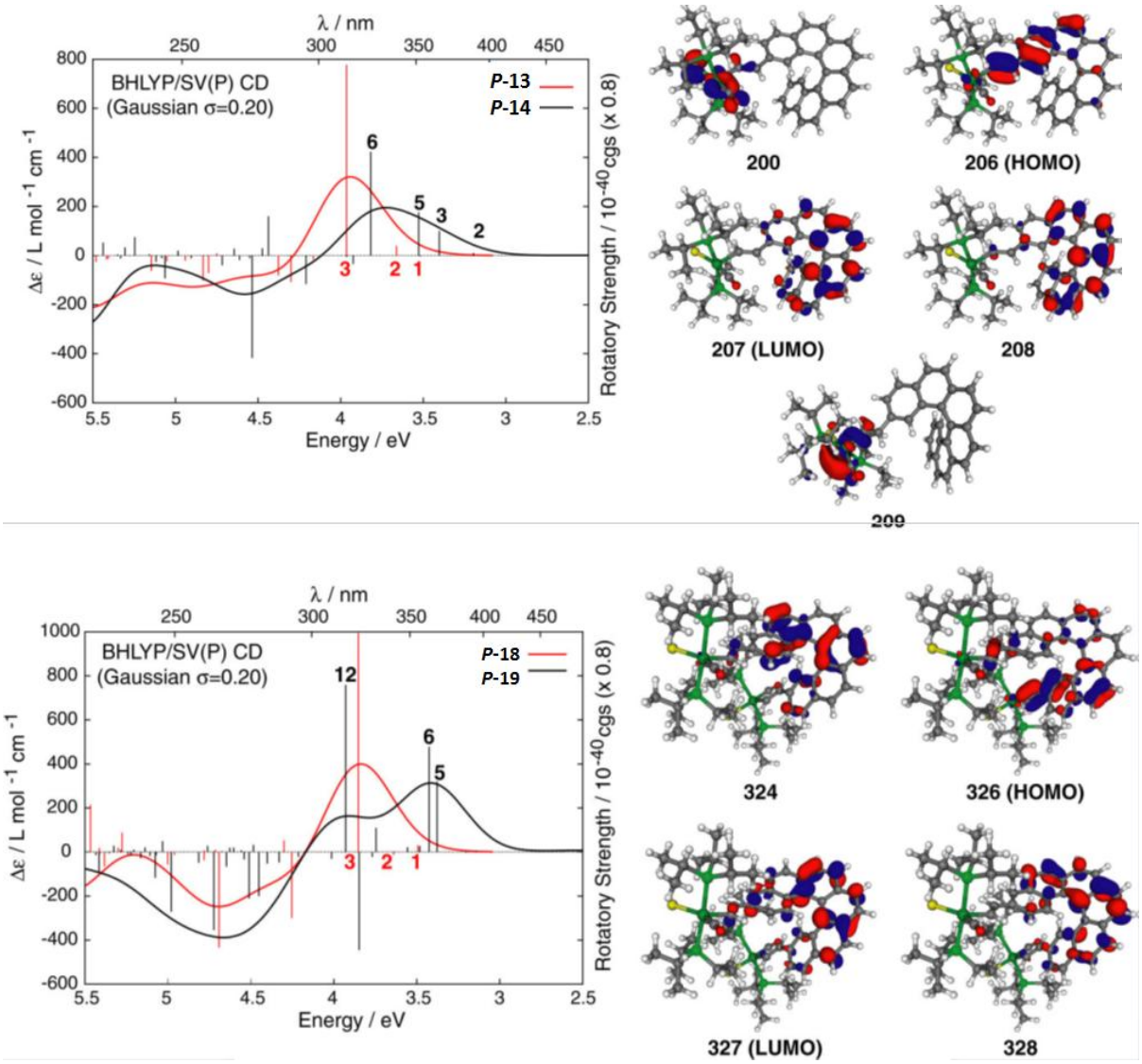


*Figure 12 : Comparaison entre les spectres UV/visible calculés des composés **13** et **14** (en haut) et des composés **18** et **19** (en bas). Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions les plus intenses du complexe **14** (en haut) et du complexe **19** (en bas).*

b) Pouvoir rotatoire spécifique et molaires

Les pouvoirs rotatoires spécifiques (en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1}) et molaires (en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1}) des molécules **13**, **14**, **18** et **19** ont été mesurés sur un polarimètre dans le dichlorométhane à des concentrations d'environ 0,01 g dans 100 mL à 23°C en utilisant la raie D du sodium (Tableau 2). Les énantiomères (+) et (-) donnent des valeurs opposés (±9%). Les valeurs mesurées pour les hélicènes **13** et **18** sont typiques ($[\phi]_D^{23}$ = ± 11000/20000).[15] Le greffage du ruthénium induit une augmentation considérable des valeurs du pouvoir rotatoire. Les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques molaires calculées par DFT sont très proches de celles obtenues expérimentalement avec une erreur maximum de 15%.

Tableau 6: pouvoirs rotatoires spécifiques et molaires.

	13	14	18	19	[6]carbo-helicene
$[\phi]_D^{23}$ [a,b]	-3130	-2850	-5180	-2909	-3860
$[\phi]_D^{23}$ [a,c]	-11030	-23770	-20000	-39150	-11950
$[\phi]$ [d]	-12662	-20583	-22230	-46076	-11950

a : mesuré dans le dichlorométhane sur le *M*-(-) énantiomères ; concentration 5.10^{-5} M. b : en 10^{-1}.deg.cm^2.g^{-1} erreur de 9%. c : en 10^{-3}.deg.cm^2.mol^{-1} erreur de 9% d : calcul TD-DFT utilisant l'énantiomère *M*.

IV. *Mise en évidence de la fonction d'interrupteur moléculaire chiroptique à stimulus rédox de nos complexes de ruthénium.*

La dernière partie de nos recherches s'est concentrée sur l'étude des propriétés électrochimiques de nos complexes afin de mettre en évidence leur fonction d'interrupteur moléculaire chiroptique à stimulus rédox (Schéma 10).[5a] La caractérisation de nos espèces radicocationiques est relativement difficile et la RMN paramagnétique ne peut être utilisée. En collaboration avec le Professeur Rigaut, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique et la spéctroélectrochimie[16] pour caractériser nos complexes oxydés. La voltammétrie cyclique cyclique permet de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction de nos complexes. La spectroélectrochimie permet d'enregistrer différents spectres (infrarouge, UV-Vis et aussi CD dans notre cas) correspondant aux différents états d'oxydations de nos complexes. La voltammétrie cyclique a été réalisée sous atmosphère d'azote avec un potentiostat Eco Chemieautolab PGSTATT 30. Nous avons utilisé du dichlorométhane dégazé comme solvant, le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6) comme sel de fond et le ferrocène comme référence interne. Notre système voltammétrique se compose de trois électrodes : une électrode de travail en platine, une électrode de référence au calomel saturée ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) et une électrode auxilliaire en platine. Pour l'étude spectroélectrochimique, nous avons utilisé une cellule OTTLE (pour Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical). Cette cellule est composée elle aussi de trois électrodes. L'électrode de travail, en forme de grille, est le siège de l'oxydo-réduction de nos complexes et peut être traversée par les différents faisceaux optiques permettant l'enregistrement des spectres. Le dichloroéthane, préalablement dégazé, a été utilisé comme solvant et NBu_4PF_6 comme sel de fond.

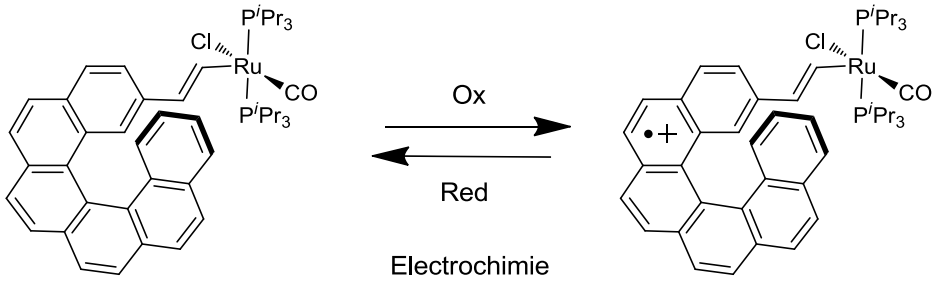


Schéma 10 : une variation du potentiel appliqué aux solutions électrochimiques de nos complexes va nous permettre de les oxyder et de les réduire.

1) Voltampérométrie cyclique de nos complexes

Grâce à la voltammétrie cyclique, nous avons pu déterminer les potentiels d'oxydo-réduction de nos complexes. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans le dichlorométhane à une concentration de 5.10^{-3} mol.L^{-1} de produit pour 0,2 mol.L^{-1} de sel de fond. (Figure 13). Ils révèlent une oxydation chimiquement et électrochimiquement réversible (100 mV.s^{-1}) à un potentiel de 0,173 V par rapport au couple ferrocene/ferrocene$^+$ pour le complexe 14 et deux vagues consécutives et réversibles (100 mV.s^{-1}) d'oxydation à un potentiel de 0,146 V et 0,285 V par rapport au couple ferrocene/ferrocene$^+$ pour le complexe 19.

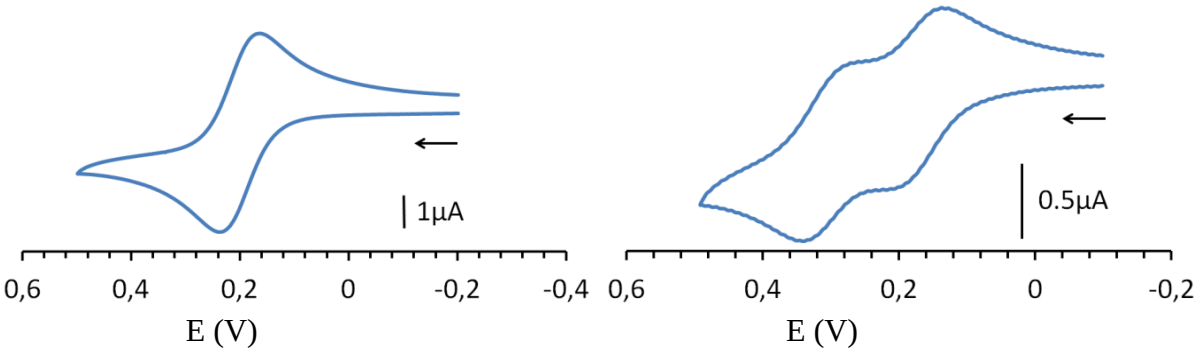


*Figure 13 : voltammétrie cyclique des complexes **14** (à gauche) et **19** (à droite).*

Les différents potentiels d'oxydo-réduction obtenues grâce à cette méthode sont résumés dans le Tableau 7. Ces valeurs sont proches des résultats publiés par le Professeur Winter sur des complexes de vinyl-ruthénium analogues à nos complexes.[3b]

Tableau 7 : potentiels d'oxydo-réduction des complexes **14** et **19** déterminés par voltammétrie cyclique versus ECS.

	$E_{1/2}^{0/+}$ (V)	$E_{1/2}^{+/2+}$ (V)
14	0,173	
19	0,146	0,285

2) Spectroélectrochimie infrarouge de nos complexes

La spéctro-électrochimie infrarouge nous permet de suivre par spectroscopie l'oxydation et la réduction de nos complexes. En effet, le changement d'état d'oxydation du métal va influencer très fortement la bande d'absorption de la liaison CO sur le spectre infrarouge de nos complexes mais aussi les bandes aromatiques et éthyléniques situées entre 1500 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}. On remarque un déplacement de la bande CO lors de l'oxydation du complexe **14** (Figure 14 : de 1912 cm^{-1} à 1968 cm^{-1}). On peut voir dans la zone aromatique et éthyléniques trois bandes diminuer et trois bandes augmenter durant l'oxydation du complexe.

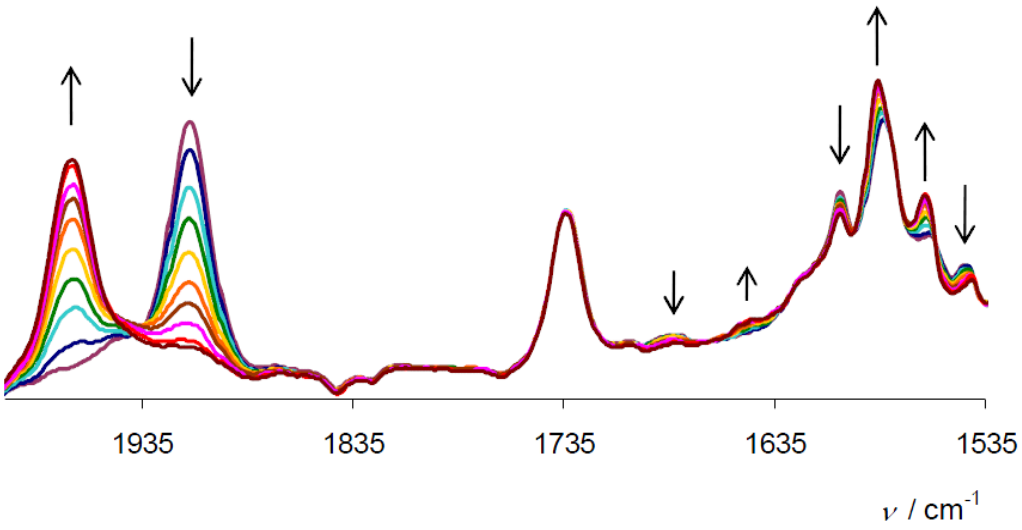


*Figure 14 : Spectroélectrochimie infrarouge de l'oxydation du complexe **14**.*

Pour le complexe **19** (Figure 15 et 16), la première oxydation (Figure 15) est caractérisée par la diminution de la bande d'absorption à 1913 cm^{-1} au profit de l'apparition d'une nouvelle bande à 1965 cm^{-1}. Ces bandes possèdent la même intensité lorsque la première oxydation est terminée, elles témoignent de la présence de deux ruthénium possédant un environnement électronique différent. Dans la zone aromatique et éthylénique, trois bandes apparaissent lors de l'oxydation du complexe **19**. La seconde oxydation est caractérisée par la formation d'une bande ν_{CO} = 1968cm^{-1} (Figure 16) et la disparition des bandes à 1913 cm^{-1} et 1965 cm^{-1}

attestant de l'oxydation des deux ruthéniums. Dans la zone aromatique et éthylénique, une bande à 1635 cm^{-1} augmente tandis qu'une bande autour de 1550 cm^{-1} diminue. Le décalage d'environ 55 cm^{-1} de la bande CO est la conséquence de la forte contribution du ligand hélicène-vinyl à l'oxydation des complexes **14** et **19**. En l'absence de ligand non-innocent, un décalage de l'ordre de 150 cm^{-1} est attendu.

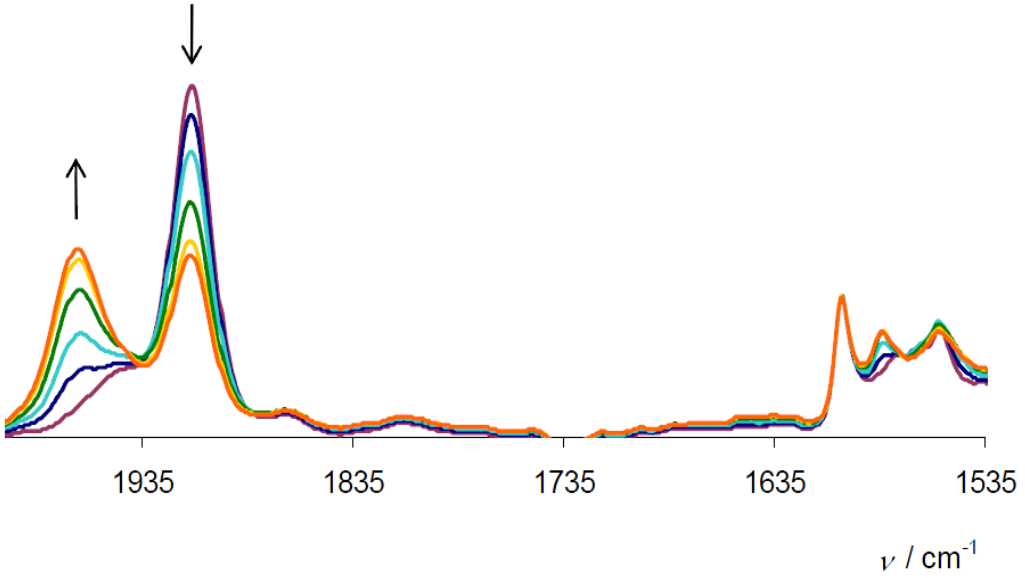


*Figure 15 : Spectroélectrochimie infrarouge de la première oxydation du complexe **19**.*

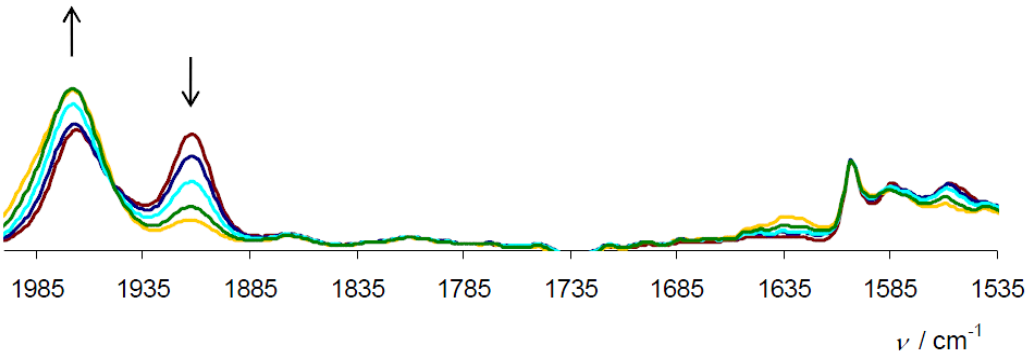


*Figure 16 : Spectroélectrochimie infrarouge de la deuxième oxydation du complexe **19**.*

3) Raisonnance paramagnétique électronique de nos complexes.

La RPE des complexes $[\mathbf{14}]^{\bullet+}$ et $[\mathbf{19}]^{\bullet+}$ a été enregistrées à une température d'environ 70K dans le THF et en utilisant le « magic blue » $[N(p\text{-}Br\text{-}C_6H_4)_3]^+SbCl_6^-$ comme oxydant chimique (Figure 17).[17] On trouve en RPE un signal rhombique pour le complexe $[\mathbf{14}]^{\bullet+}$ (Δg=0,076) avec un facteur g moyen $g_{<av>}$ = 2,055 relativement proche du facteur de landé g_e = 2,0023. Le complexe $[\mathbf{19}]^{\bullet+}$ présente un signal anisotrope avec un $g_{<av>}$ = 2,056 et un Δg = 0,079. Ces résultats montrent qu'une importante partie de la densité électronique se situe sur

le ligand vinyl-hélicène et viennent appuyer la faible variation de ν_{CO} observée en spectroélectrochimie infrarouge.[3c]

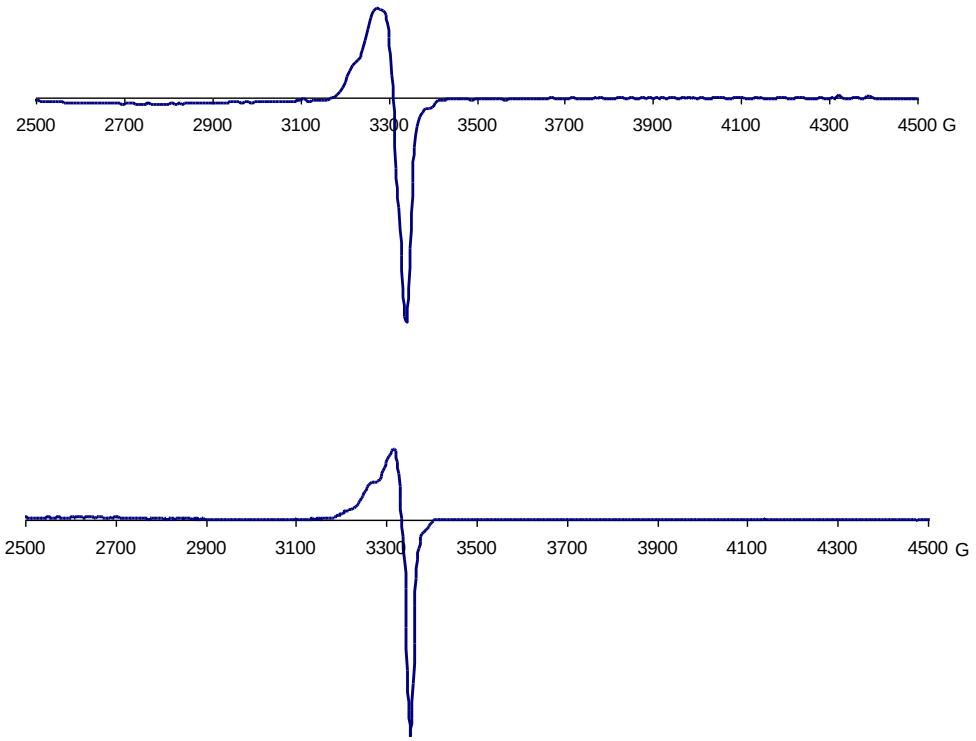


Figure 17 : Spectre RPE du complexe ***[14]***$^{\bullet+}$*(en haut) et* ***[19]***$^{\bullet+}$ *mono-oxydé (en bas).*

Une étude théorique de la structure électronique des radicaux cations **[14]**$^{\bullet+}$ et **[19]**$^{\bullet+}$ a confirmé ces résultats expérimentaux. On remarque que sur les orbitales moléculaires monoélectroniques (Figure 18) la densité électronique est délocalisée un peu partout sur la partie ruthénium-vinyl-hélicène du complexe. De plus, on peut voir que les caractéristiques des orbitales moléculaires mono-électroniques et des orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont relativement proches pour les deux complexe **14** et **19**. Ceci montre que l'oxydation des complexes n'entraîne qu'une faible réorganisation de la structure électronique.

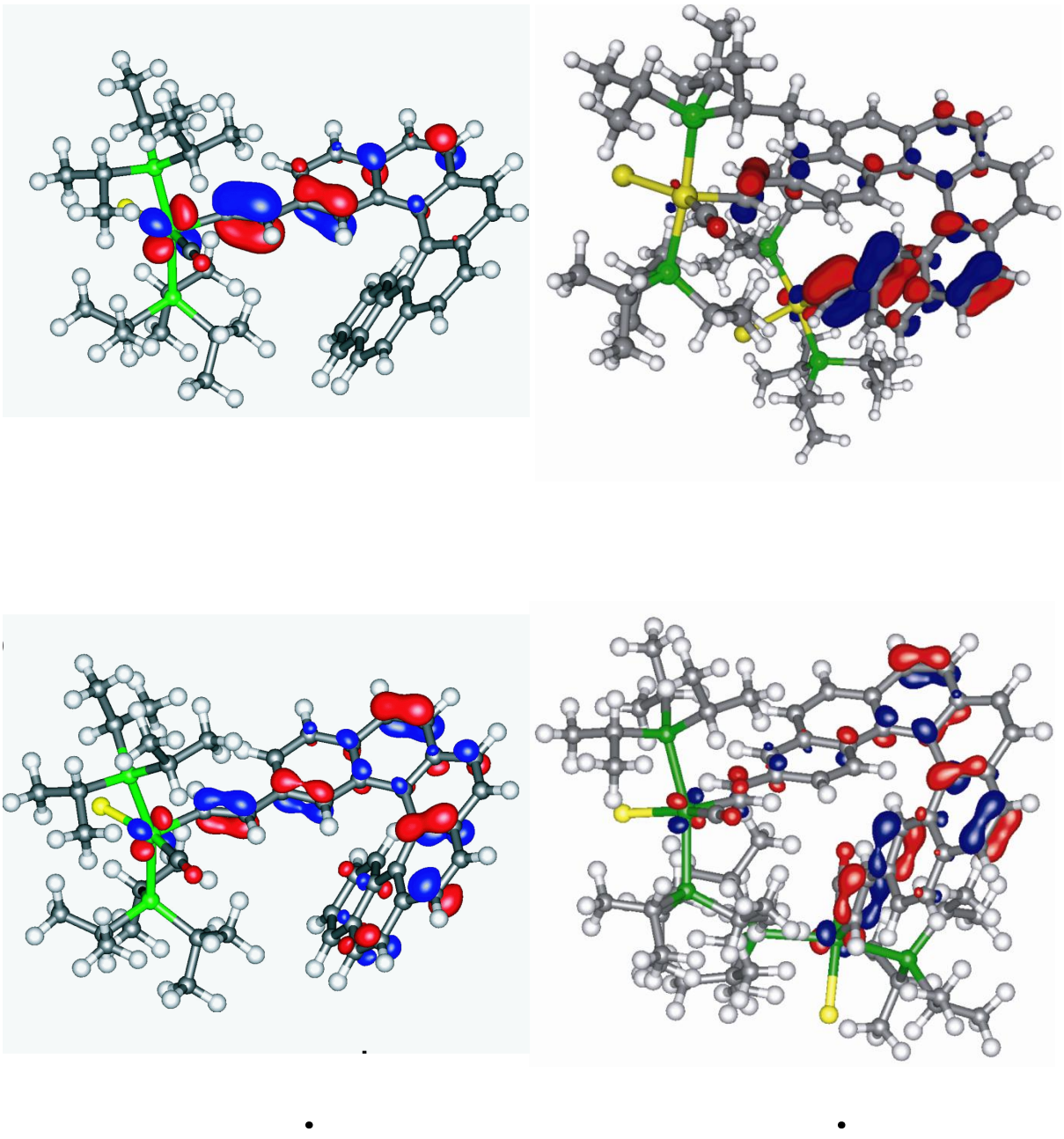


*Figure 18 : SOMO et HOMO calculées des complexes **[14]**$^{\bullet+}$ et **[19]**$^{\bullet+}$.*

4) Spectroélectrochimie UV/vis/NIR

Les spectroélectrochimies UV/vis des complexes **14** et **19** ont été enregistrées dans le dichlorométhane à une concentration de 5.10^{-5} mol.L^{-1} de complexe et 0,2 mol.L^{-1} de sel de fond (NBu_4PF_6). La formation du radical cation **[14]**$^{\bullet+}$ (E=0,4V) est caractérisée par l'apparition de cinq nouvelles bandes d'absorption (Figure 19), trois bandes fines autour de 500 nm, une bande plus large autour de 650 nm et une bande très étendue entre 800 et 1200 nm. Ces bandes sont attribuées à des transitions π-π* de la partie ruthénium-vinyl-hélicène du complexe et à des transferts de charges du ruthénium vers le ligand vinyl-hélicène. Après

réduction de ce radical cation (E=-0,4V), ces cinq bandes disparaissent et le spectre revient à son état d'origine, à l'exception de la bande autour de 400 nm qui a légèrement perdu en intensité (probablement à cause de la présence de dioxygène ou d'eau résiduel).

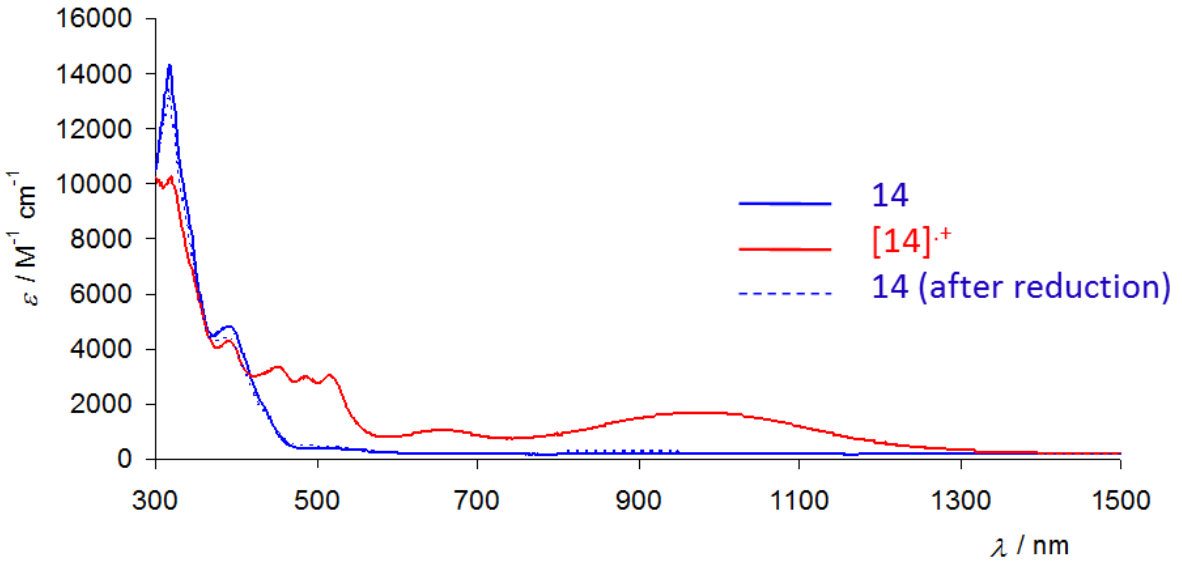


*Figure 19 : UV/Vis/NIR spectroélectrochimie: oxydation du complexe **14** dans le DCE/NBu_4PF_6 à températre ambiante.*

La formation du radical cation **[19]**$^{\bullet+}$ (E=0,2V) est caractérisé par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption aux mêmes longueurs d'ondes que pour le composé **14** (Figure 20)**.** On remarque cependant que l'on ne distingue plus les trois bandes fines autour de 500 nm, elles sont rassemblées en une seule bande large. Ces bandes sont attribuées aux mêmes transitions que pour le complexe **14**. Après réduction de ce radical cation (E=-0,2V), le spectre revient à son état d'origine, à l'exception de la bande autour de 400 nm. La seconde oxydation menant au dication **[19]**$^{2+}$ engendre une diminution des bandes à 500, 650 et 1000 nm. La réversibilité de cette seconde oxydation n'a cependant pas été observée malgré son observation en cyclovoltamétrie indiquant qu'une réaction chimique a sûrement lieu après cette seconde oxydation.

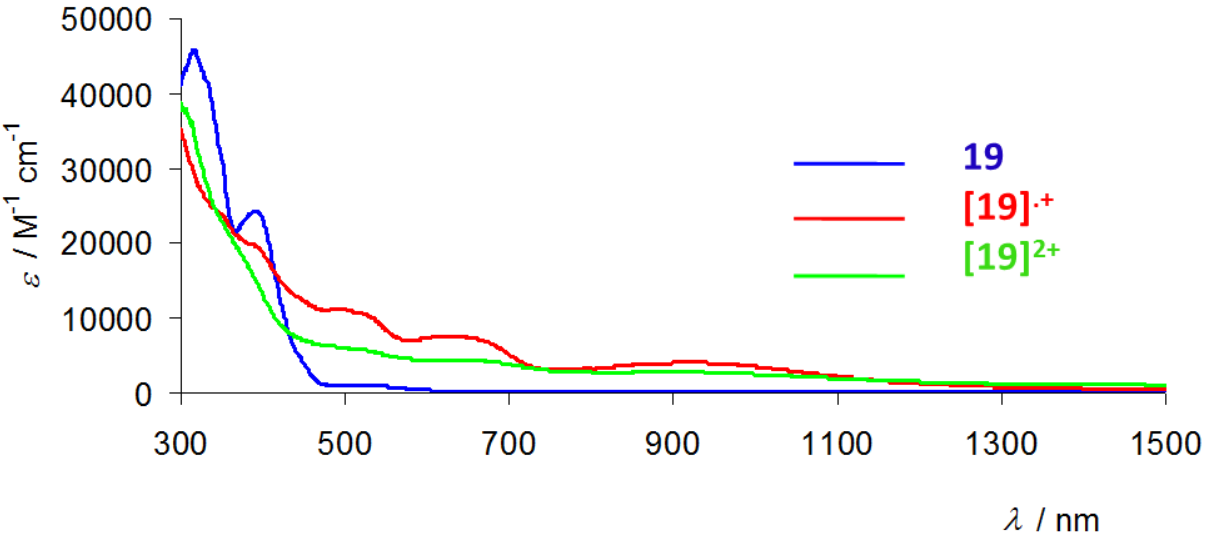


*Figure 20 : UV/Vis/NIR spectroélectrochimie: première et seconde oxidation du complexe **19** dans le DCE/NBu_4PF_6 à températre ambiante.*

5) *Spectroélectrochimie CD*

Plusieurs indices nous laissent imaginer une modulation du CD lors de l'oxydation de notre complexe. Le premier se trouve dans la littérature, il concerne les différentes publications du Professeur Winter concernant les propriétés non-innocentes des ligands aryl-vinyl des complexes de $RuClCO(PiPr_3)_2$,[5a] le deuxième est l'augmentation des bandes actives en dichroïsme circulaire et du pouvoir rotatoire lors du greffage du métal sur l'hélicène, enfin, la modulation des bandes d'absorption en UV/vis/NIR en spectroélectrochimie de nos complexes nous laisse penser qu'il y aura aussi des modifications en dichroïsme circulaire. La spectroélectrochimie de nos complexes a été enregistrée en utilisant les mêmes conditions que lors de nos expériences en spectroélectrochimie UV/vis/NIR. Le spectre de spectroélectrochimie CD du composé **14** est présenté Figure 21 (courbe bleu). La formation du radical cation **[14]**$^{\bullet+}$ (E=0,4V ; courbe rouge) est caractérisée par une diminution de la bande active en CD autour de 340 nm ($\Delta(\Delta\varepsilon)$ = -45 M^{-1} cm^{-1}), accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande entre 430 et 580 nm ($\Delta(\Delta\varepsilon)$ = +17 M^{-1} cm^{-1} at 500 nm pour l'énantiomère *P*) et dans le proche infrarouge à 900 nm ($\Delta(\Delta\varepsilon)$ = +8,7 M^{-1} cm^{-1}, Figure 22). Après réduction du radical cation (E=-0,4V), le spectre retourne à la normale. On peut réitérer l'oxydation et la réduction plusieurs fois avant de voir une dégradation du cycle que l'on a attribué à une passivation de l'électrode de travail.

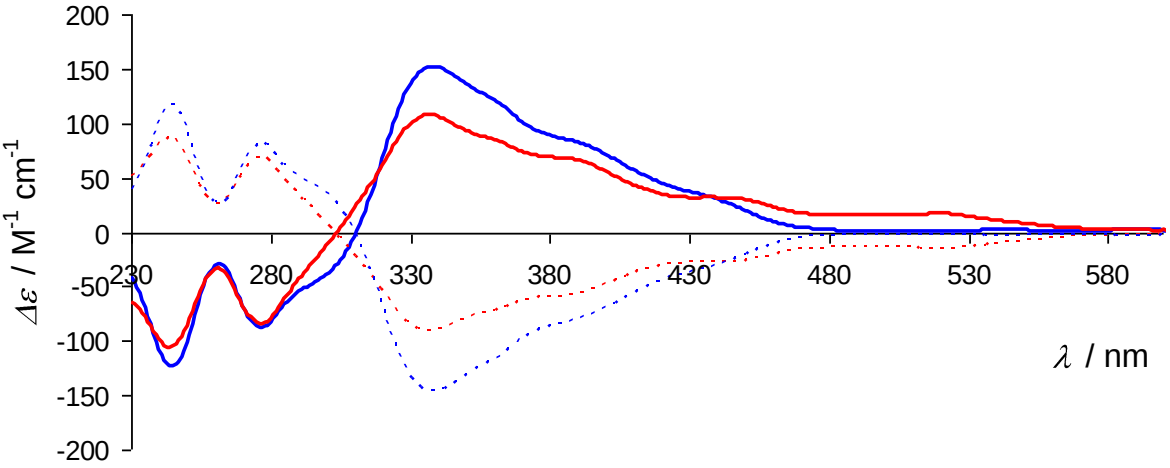


*Figure 21 : spectroélectrochimie du complexe **14**.*

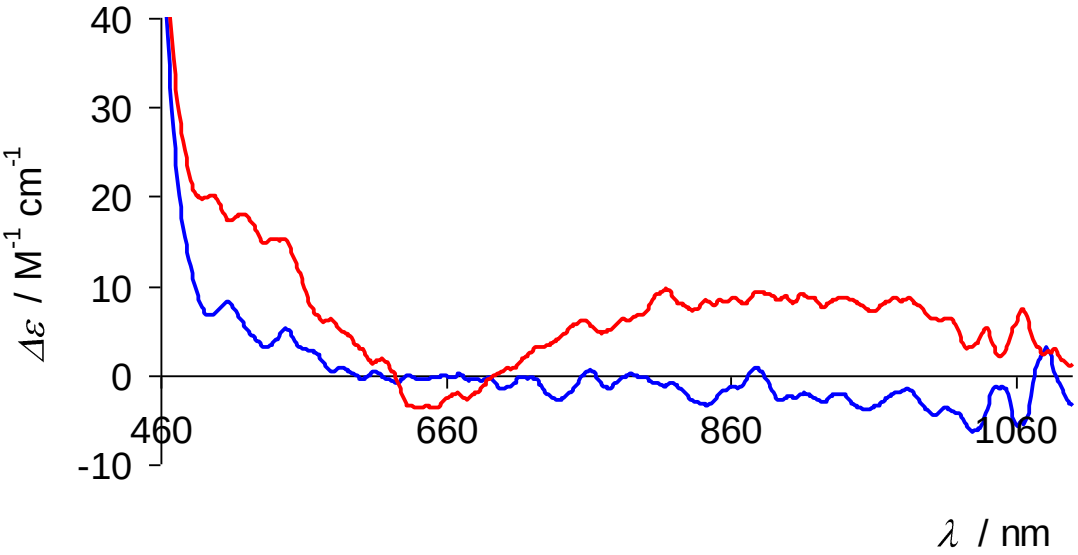


*Figure 22 : Spectroélectrochimie CD en proche infrarouge du complexe P-**14**.*

Le spectre de spectroélectrochimie CD du composé *P*-**19** est présenté Figure 23 (courbe rouge). La formation du radical cation *P*-**[19]**$^{\bullet+}$ (E=0,2V ; courbe bleu) est caractérisée par une diminution des bandes actives en CD autour de 340 nm, 300 nm et 250 nm accompagné de l'apparition d'une nouvelle bande entre 470 et 550 nm ($\Delta(\Delta\varepsilon)$ = +8,3 M^{-1} cm^{-1} à 500 nm pour l'énantiomère *P*) et dans le proche infrarouge à 900 nm ($\Delta(\Delta\varepsilon)$ = +3,7 M^{-1} cm^{-1}, Figure 24). Après réduction du radical cation (E=-0,2V), le spectre retourne à la normale. On observe une passivation de l'électrode de travail après plusieurs oxydations. L'oxydation en diradical dicationique $[19]^{2+}$ entraîne une évolution irréversible du complexe comme lors de la spectroélectrochimie UV/vis/NIR.

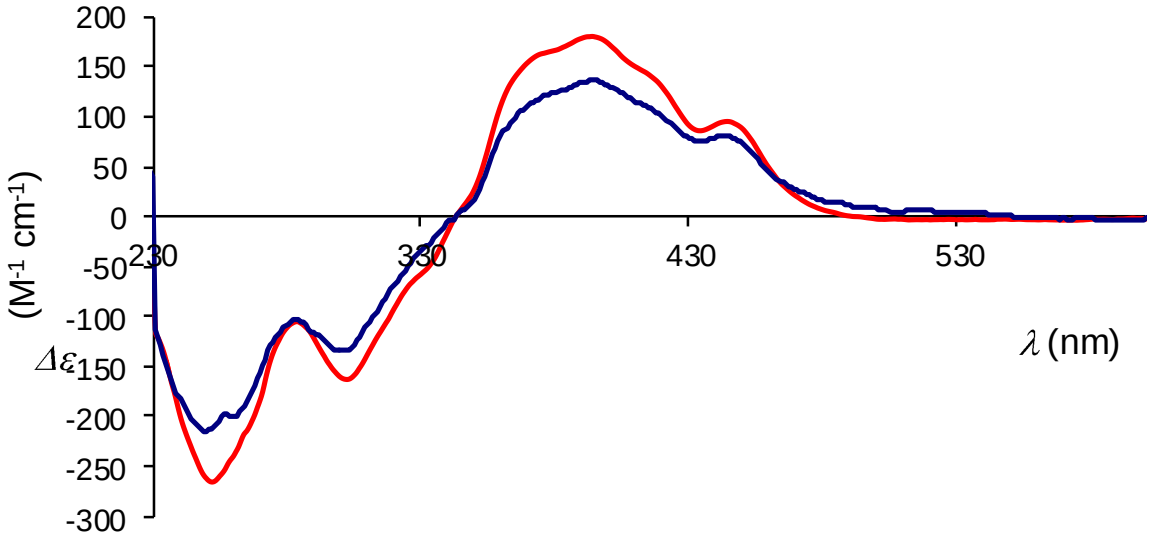


*Figure 23 : Spectroélectrochimie du complexe **19**.*

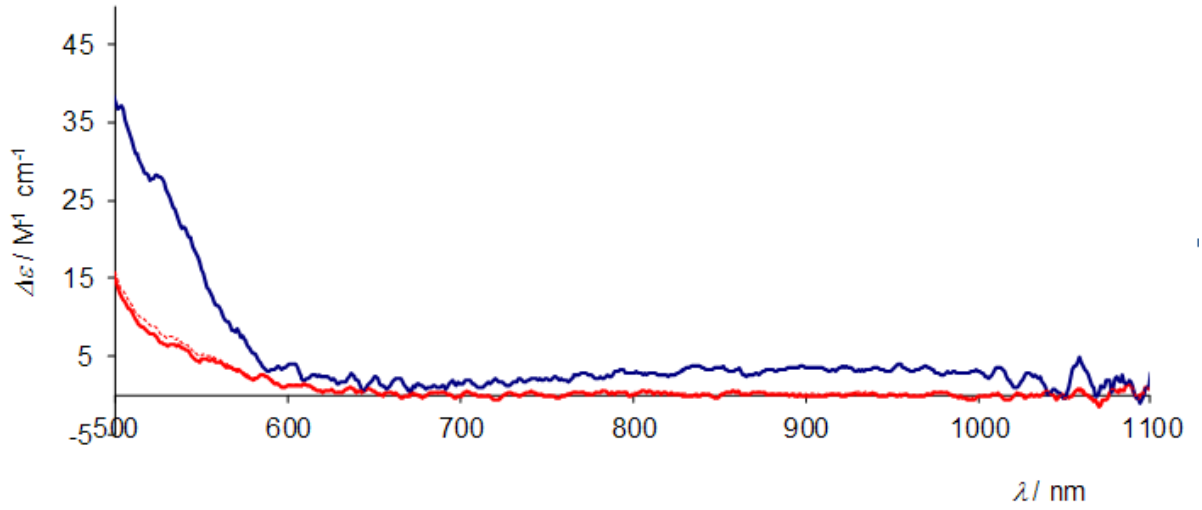


*Figure 24 : Spectroélectrochimie en proche infrarouge du complexe **19** après oxydation et réduction.*

6) *Interrupteur moléculaire chiroptique*

Afin de montrer expérimentalement la fonction d'interrupteur chiroptique rédox de nos complexes, nous avons enregistré leur réponse CD à différentes longueurs d'onde ponctuelles (Figure 25 et 26) et suivi leur évolution en fonction du potentiel électrochimique appliqué. Les résultats sont sans équivoque, on observe une évolution instantanée du dichroïsme circulaire avec une totale conversion rédox après un temps inférieur à 1 min. Cependant, tout comme lors de l'étude spectroélectrochimique, le système devient moins efficace après 8 à 10 cycles (1 cycle comprend 1 minute à 0,4 V d'oxydation suivi de 1 minute à 0,0 V de réduction) à cause de la passivation de l'électrode de travail.

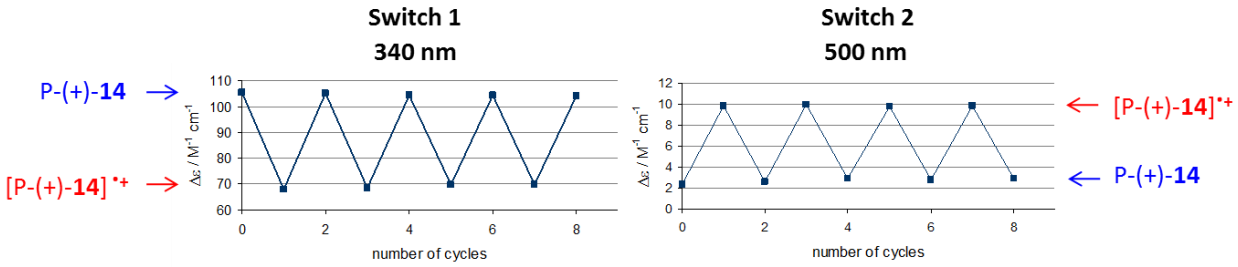


*Figure 25 : Interrupteur moléculaire chiroptique du complexe **14** observé à 340 et à 500 nm.*

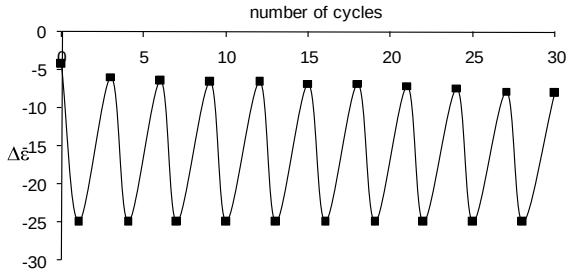


*Figure 26 : Interrupteur moléculaire chiroptique du complexe **19** observé à 500 nm.*

V. *Conclusion*

Deux nouveaux complexes chiraux organométalliques ont été synthétisés et leurs propriétés optiques, chiroptiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques ont été étudiées et récemment publiées.[18] Ces dérivés d'hélicènes ont vu leurs pouvoirs rotatoires molaires multipliés par deux après simple hydroruthénation. De plus, le greffage de ce métal permet de réaliser un interrupteur moléculaire contrôlé par les propriétés redox du métal. Ces travaux nous permettent d'imaginer la construction de nouveaux matériaux moléculaires. En effet, on peut imaginer mettre au point un interrupteur de lumière circulairement polarisée.

Références bibliographiques

1/ (a) S. I. Weissman, R. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8683. (b) L. Adriaenssens, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1072. (c) C. A. Liberko, L. L. Miller, T. J. Katz, L. Liu, *J. Am. Chem.* Soc., **1993**, *115*, 2478. (d) Z. K. Zak, M. Miyasaka, S. Rajca, M. Lapkowski, A. Rajca *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3246. (e) A. M. Gilbert, T. J. Katz, W. E. Geiger, M. P. Robben, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc*., **1993**, *115*, 3199. (f) F. Rose-Munch, M. Li, E. Rose, J. –C. Daran, A. Bossi, E. Licandro, P. R. Mussini, *Organometallics.*, **2012**, *31*, 92. (f) J. E. Field, T. J. Hill, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 6071. (g) M. Spassova, I. Asselberghs, T. Verbiest, K. Clays, E. Botek, B. Champagne, *Chem. Phys. Let.*, **2007**, *439*, 213.

2/ J. Nishida, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3251.

3/ (a) H. Werner, M. Esteruelas, H. Otto, Organometallics, **1986**, *5*, 2299. (b) S. Zalis, R. F. Winter, W. Kaim,. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1383, (c) P. Mücke, M. Zabel, R. Edge, D. Collison, S. Clément, S. Zálies, R. F. Winter, J. Organomet Chem., **2011**, 3186.

4/ B. L. Feringa, W.R. Browne, Molecular Switches, Wiley-VCH **2001**.

5/ (a) J. Maurer, M. Linseis, B. Sarkar, B. Schwederski, M. Niemeyer, W. Kaim, S. Zalis, C. Anson, M. Zabel, R. F. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 259; (b) S. Rigaut, C. Olivier, K. Costuas, S. Choua, O. Fadhel, J. Massue, P. Turek, J.-Y. Saillard, P. H. Dixneuf, D. Touchard, *J. Am.* Chem. Soc., 2006, 128, 5859; (c) M. Samoc, N. Gauthier, M. P. Cifuentes, F. Paul, C. Lapinte, M. G. Humphrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006** *45*, 7376; (d) E. Di Piazza, L. Norel, K. Costuas, A. Bourdolle, O. Maury, S. Rigaut, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6174.

6/ A. V. Marchenko, H. Gérard, O. Eisenstein and K. G. Caulton, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1244.

7/ R. A. van Delden, J. H. Hurenkamp, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2845

8/ (a) T. B. Norsten, A. Peters, R.McDonald, M. T. Wang, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7447. (b) T. J. Wigglesworth, D. Sud, T. B. Norsten, V. S. Lekhi, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7272. (c) Y. Tani, T. Ubukata, Y. Yokoyama, Y. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1639.

9/ J. W. Canary, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 747.

10/ (a) W. J. Bernstein, M. Calvin, O. Buchardt, *J. Am. Chem. Soc*., **1972**, *94*, 494. (b) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood, *J Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3492.

11/ B. William, N. B. Austin, J. K. William, S. Y. L. Kreisler, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2280

12/ A. Terfort, H. Görls, H. Brunner, *Synthesis* **1997**, *1*, 79.

13/ J. M. Fox, D. Lin, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 2031.

14/ M.A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *303*, 221.

15/ A. Collet, J. P. Dutasta, L. Guy, Molécules Chirales, CNRS Editions, Paris, **2006**.

16/ J. A. Crayston, Comprehensive coordination chemistry, Elsevier Editions, **2003**.

17/ N. G. Connelly W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 877.

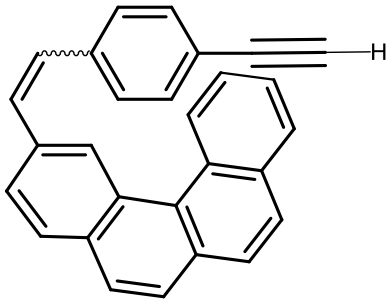
18/ E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, ASAP.

Partie expérimentale

Partie expérimentale:

All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (tetrahydrofuran, diethyl ether) or from phosphorus pentoxide (pentane, dichloromethane). Irradiation reactions were conducted using a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Preparative separations were performed by gravity column chromatography on basic alumina (Aldrich, Type 5016A, 150 mesh, 58 Å) or silica gel (Merck Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5-20 cm columns. ^{1}H, ^{13}C, and ^{31}P NMR spectra were recorded on a BrukerAM300, AV400 or AV500. ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to Me_4Si as external standard. ^{31}P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4 and were decoupled from the proton. Assignment of proton atoms is based on COSY experiment. Assignment of carbon atoms is based on HMBC, HMQC and DEPT-135 experiments. High-resolution mass spectra were obtained on a Varian MAT 311 or ZabSpec TOF Micromass instrument at CRMPO, University of Rennes 1. Elemental analyses were performed by the CRMPO, University of Rennes 1. Specific rotations (in deg cm^2 g^{-1}) were measured in a 1 dm thermostated quartz cell on a Perkin Elmer-341 polarimeter. Circular dichroism (in M^{-1} cm^{-1}) was measured on a JascoJ-815 Circular Dichroism Spectrometer (IFR140 facility - Université de Rennes 1), adapted with an extended wavelength option to 1100nm for NIR-CD.UV/vis/NIR spectroscopy was conducted on a Varian Cary 5000 spectrometer.

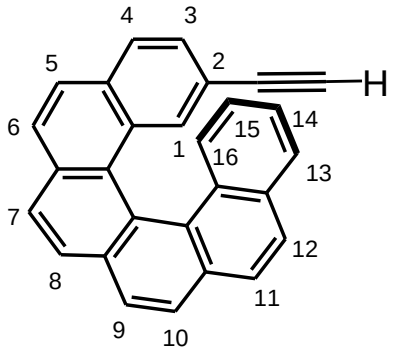
Benzo[c]phenanthrylmethylphosphoniumbromide [1], naphtyl -2,7- dimethyl phosphonium bromide [2], 4-[(trimethylsilyl)- ethynyl]benzaldehyde [3], 4-ethynylbenzaldehyde [3] and $RuHClCO(P^iPr_3)_2$ [4] were prepared according to literature procedures.



Synthesis of 2-[2-(4-ethynylphenyl)ethenyl]benzo[c]phenanthrene 12. To a stirred suspension of benzo[c]phenanthrylmethylphosphonium bromide **11**[1] (900mg , 1.54mmol) in anhydrous THF (20mL) cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-BuLi 1.6 M in hexanes (0.96 mL, 1.54 mmol). The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 30 min. Then the reaction mixture was cooled to -78°C and a solution of 4-ethynylbenzaldehyde (220 mg, 1.54 mmol) in anhydrous THF (10 mL) was added dropwise. After stirring under argon at room temperature for three hours, the reaction mixture was filtered over Celite. Evaporation of the solvent and column chromatography over silica gel (using heptane / EtOAc 8:2 as eluent) afforded a yellow solid (500 mg, 90%) as a *Z*/*E* isomeric mixture. Rf (heptane / EtOAc 8:2) 0.7.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ9.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 9.12 (s, 1H), 9.03 (s, 0.7H), 8.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 0.7H), 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 1.3H), 8.04 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 3.5H), 7.91-7.87 (m, 1.4H), 7.82 (m, 6.7H), 7.72 (dd, *J* = 15.0, 7.3 Hz, 2.4H), 7.62 (m, 3.5H), 7.59-7.52 (m, 3.5H), 7.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 1.8H), 7.21 (d, *J* = 16.3 Hz, 1.3H), 7.34 (d, *J* = 16.3 Hz, 1.1H), 6.75 (d, *J* = 12.1 Hz, 0.6H), 6.93 (d, *J* = 12.1Hz, 0.6H), 3.34 (s, 0.9H), 3.25 (s, 0.6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ138.2 (*C*), 138.0 (*C*), 135.0 (*C*), 134.8 (*C*), 133.7 (*C*), 133.5 (*C*), 133.3 (*C*), 132.70 (*C*), 132.6 (*C*H), 132.4 (*C*H), 132.1 (*C*H), 131.5 (*C*), 131.3 (*C*), 130.7 (*C*), 130.6 (*C*), 130.4 (*C*H), 130.3 (*C*), 130.0 (*C*H), 129.4 (*C*H), 129.1 (*C*H), 128.9 (*C*H), 128.6 (*C*H), 128.5 (*C*H), 128.2 (*C*H), 127.9 (*C*H), 127.7 (*C*H), 127.7 (*C*H), 127.6 (*C*H), 127.5 (*C*), 127.4 (*C*), 127.2 (*C*H), 127.2 (*C*), 127.2 (*C*H), 127.0 (*C*H), 126.9 (*C*H), 126.7 (*C*H), 126.6 (*C*H), 126.4 (*C*H), 126.0 (*C*H), 123.2 (*C*H), 121.1 (*C*), 121.0 (*C*), 84.1 (*C*H), 83.9 (*C*H), 78.4 (*C*H), 78.1 (*C*H).



2-ethynyl-carbo[6]helicene (±)-13. 2-[2-(4-Ethynylphenyl)ethenyl]benzo[c]phenanthrene **12** (250 mg, 0.75 mmol) in 700mL of toluene was irradiated for one night in the presence of catalytic quantities of iodine using Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Then the solvent was stripped off and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, heptane) to give 100 mg (0.3mmol, 40%) of 2-ethynyl-carbo[6]helicene (±)-**13** as a yellow solid. Rf (heptane) 0.20.

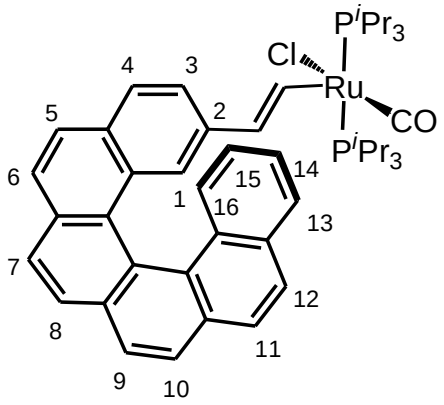
^{1}H NMR (500 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 8.06-8.02 (m, 3H), 8.01-7.95 (m, 4H), 7.92-7.87 (m, 2H, H^{helix} and H^{13}), 7.81 (s, 1H, H^{1}), 7.79 (d, $^{3}J_{\text{H-H}}$ = 8.2 Hz, 1H, H^{4}), 7.59 (d, $^{3}J_{\text{H-H}}$ = 8.5 Hz, 1H, H^{16}), 7.34-7.30 (m, 2H, H^{3} and H^{14}), 6.78-6.72 (m, 1H, H^{15}), 2.74 (s, 1H, ≡C*H*).

^{13}C NMR (126 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 133.2 (*C*), 132.5 (*C*H), 132.2 (*C*), 131.5 (*C*), 131.5 (*C*), 129.5 (*C*), 129.4 (*C*), 128.3 (*C*H), 128.1 (*C*H), 127.8 (*C*H), 127.7 (*C*), 127.6 (*C*H), 127.5 (*C*Hx2), 127.45 (*C*), 127.4 (*C*x2), 127.35 (*C*), 127.3 (*C*H), 127.1 (*C*H), 126.9 (*C*H), 126.1 (*C*H), 125.8 (*C*H), 124.7 (*C*H), 123.9 (*C*), 118.25 (*C*), 83.7 (*C*H), 76.1 (≡*C*H).

HRMS (EI) calcd for **$C_{28}H_{16}$,** $[M+Na]^{+}$**:** 375.11497**; found:** 375.1150.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{28}H_{16}$: C 95.42, H 4.58; found : C 95.34, H 4.67.

UV/Vis (6.8 10^{-5} M, CH_2Cl_2): 323 (26000), 329 (23500), 352 (12940), 391 (660), 413 (360).



Complex (±)-14. To a solution of 2-ethynylcarbo[6]helicene (±)-**13** (20 mg, 0.05 mmol) in 2mL of CH_2Cl_2 under argon was added RuHClCO(P^{i}Pr$_3$)$_2$ [4] (27mg, 0.05mmol) and the reaction mixture was stirred for 30 min. at room temperature. Dark red single crystals of (±)-**2a** (37 mg, 90%) were then grown upon slow evaporation under argon.

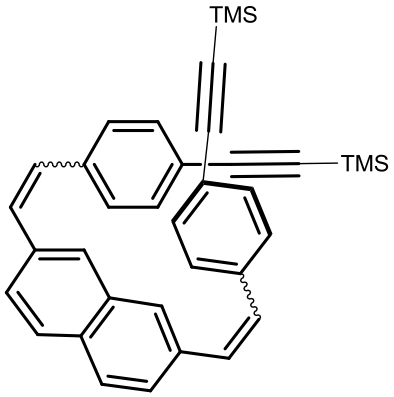
^{1}H NMR (400 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 8.36 (d, $^3J_{H\text{-}H}$= 13.3 Hz, 1H, RuC*H*=CH), 7.99-7.89 (m, 6H), 7.84 (d, $^3J_{H\text{-}H}$= 8.5 Hz, 1H), 7.79 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.00, 1.03 Hz, 1H, H^{13}), 7.70 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.1 Hz, 1H, H^{16}), 7.66 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.4 Hz, 1H, H^4), 7.23 (dd, $^3J_{H\text{-}H}$= 8.5 Hz, $^4J_{H\text{-}H}$= 1.6 Hz, 1H, H^3), 7.20-7.13 (m, 1H, H^{14}), 7.00 (s, 1H, H^1), 6.72 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.35 Hz, 1H, H^{15}), 5.26 (dt, $^3J_{H\text{-}H}$= 13.4 Hz, $^3J_{P\text{-}H}$= 2.1 Hz, 1H, RuCH=C*H*), 2.70 (sext, *J* = 7.1 Hz, 3H, PC*H*), 2.60 (sext, *J* = 7.1 Hz, 3H, PC*H*), 1.34-1.24 (m, 18H, PCH(C*H*$_3$)$_3$), 1.18-1.04 (m, 18H, PCH(C*H*$_3$)$_3$).

^{31}P NMR (162 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 39.39 (d, $^2J_{P\text{-}P}$= 275 Hz), 37.40 (d, $^2J_{P\text{-}P}$ = 275 Hz).

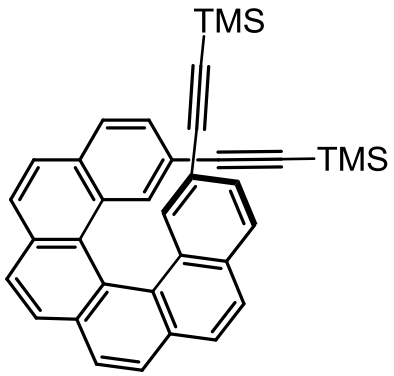
^{13}C NMR (101 MHz, C*D*Cl$_3$) δ 202.6 (t, $^2J_{P\text{-}C}$= 13 Hz, *C*O), 150.6 (t, $^2J_{P\text{-}C}$ = 10.7 Hz, Ru*C*H=CH), 135.5 (*C*), 134.4 (t, $^3J_{P\text{-}C}$ = 3 Hz, RuCH=*C*H), 132.8 (*C*), 131.7 (*C*), 131.5 (*C*), 131.0 (*C*), 130.7 (*C*), 129.9 (*C*), 129.2 (*C*), 128.2 (*C*), 128.1 (*C*), 127.7 (*C*H), 127.6 (*C*Hx2), 127.4 (*C*H), 127.3 (*C*H), 127.2 (*C*H), 126.9 (*C*H), 126.6 (*C*H), 126.4 (*C*H), 126.2 (*C*H), 125.3 (*C*H), 124.5 (*C*H), 124.2 (*C*), 124.1 (*C*H), 122.9 (*C*H), 122.1 (*C*H), 24.57-23.96 (*C*H ^{i}Pr x 6), 19.94 (*C*H$_3$^{i}Pr x 3), 19.90 (*C*H$_3$^{i}Pr x 3), 19.81 (*C*H$_3$^{i}Pr x 3), 19.56 (*C*H$_3$^{i}Pr x 3).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{47}H_{59}ClOP_2Ru$: C 67.33, H 7.09; found: C 66.89, H 7.30.

UV/Vis (2.4 10^{-5} M, CH_2Cl_2): 318 (36600), 334 (25500), 342 (22000), 350 (19350), 390 (11300), 530 (690).



2,7-*[2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethenyl]naphthalene 16*. To a stirred suspension of naphtyl-2,7-dimethylphosphonium bromide **15**[2] (1g , 1.2mmol) in anhydrous THF (40mL) cooled to -78°C under argon, was added dropwise *n*-BuLi 1.6 M in hexanes (1.55 mL, 2.4mmol). The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 30 min. Then the reaction mixture was cooled to -78°C and a solution of 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde [3] (485 mg, 2.4mmol) in anhydrous THF (5 mL) was added dropwise. After stirring under argon at room temperature for three hours, the reaction mixture was filtered over Celite. Evaporation of the solvent and column chromatography over silica gel (using heptane / EtOAc 8:2 as eluent) afforded 385 mg of a yellow solid (0.73 mmol, 60%), Rf (heptane / EtOAc 8:2) 0.4-0.5, which was used directly as an isomeric mixture for the next step.

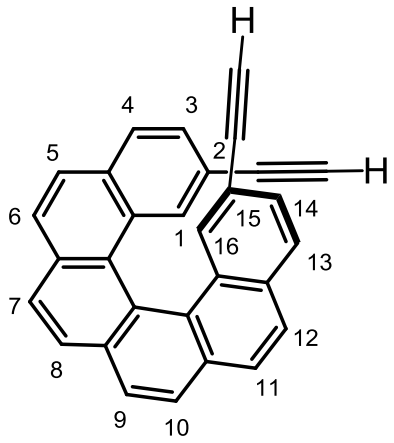


Synthesis of 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-carbo[6]hélicène 17. 2,7-Bis[2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-ethenyl]naphtalene **16** (190 mg, 0.36mmol) in 700mL of toluene was irradiated for one night in the presence of catalytic quantities of iodine using Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp. Then the solvent was stripped off and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, heptane) to give 75 mg (0.14 mmol, 40 %) of 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-carbo[6]hélicène **17** as a yellow solid. Rf (heptane / EtOAc 8:2) 0.4.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.79-7.74 (m, 4H), 7.36 (dd, J = 8.3,1.5 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 1.47 Hz, 1H), 0.20 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ133.3 (*C*), 132.2 (*C*H), 131.8 (*C*), 128.9 (*C*), 127.85 (*C*H), 127.8 (*C*H), 127.4 (*C*H), 127.35 (*C*H), 127.3 (*C*H), 127.30 (*C*H), 127.0 (*C*), 123.8 (*C*), 119.2 (*C*), 105.1 (*C*), 93.4 (*C*), -0.47 (CH_3x6).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{36}H_{32}Si_2$: C 83.02, H 6.19; found : C 82.76, H 6.57.



Synthesis of 2,7-bis(ethynyl)-carbo[6]helicene (±)-18. *2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-carbo[6]helicene* **17**. (145 mg, 0.28mmol) and K_2CO_3 (35mg, 0.25 mmol) in 30 mL of a mixture CH_2Cl_2/MeOH (1/1) was stirred for one night. After evaporation, the crude product was extracted using CH_2Cl_2 and water. Organic layer was dried over $MgSO_4$ then evaporated to give 100 mg (0.27 mmol, 99 %) of 2,7-bis(ethynyl)-carbo[6]helicene (±)-**18** as a yellow solid. Rf (heptane / EtOAc 8:2) 0.20.

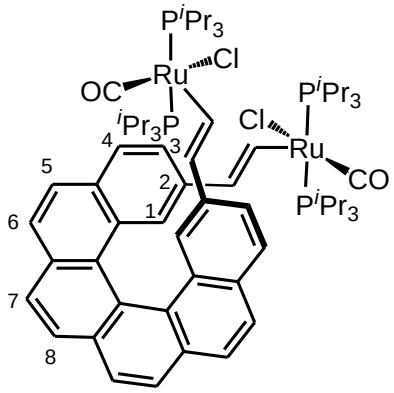
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.05 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.75 (ls, 2H), 7.36 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 2.73 (s, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, C*D*Cl_3) δ 133.7 (*C*), 132.3 (*C*), 132.25 (*C*H), 132.2 (*C*), 129.5 (*C*), 128.8 (*C*H), 128.3 (*C*H), 127.9 (*C*H), 127.8 (*C*H), 127.4 (*C*), 124.1 (*C*), 118.6 (*C*), 83.8 (*C*H), 76.6 (≡*C*H).

HRMS (EI), calcd. (%) for $C_{30}H_{16}$: 376.1252; found :376.1273.

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{30}H_{16}$: C 95.72, H 4.28; found : C 95.54, H 4.27.

UV/Vis (5.3 10^{-5} M, CH_2Cl_2): 326 (21540), 336 (18500), 355 (11000), 394 (670), 417 (380).



Complex (±)-19. To a solution of 2,15-diethynylcarbo[6]helicene[5] (±)-**18** (20 mg, 0.05 mmol) in 2 mL of CH_2Cl_2 under argon was added RuHClCO(P^{i}Pr$_3$)$_2$ [4] (50 mg, 0.1mmol). The reaction mixture was stirred for 30 min. at room temperature. Dark red single crystals of (±)-**2b** (56 mg, 80%) were then grown upon slow evaporation under argon.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.21 (d, $^3J_{H\text{-}H}$= 13.3 Hz, 2H, RuC*H*=CH), 7.82 (s, 4H), 7.69 (s, 4H), 7.47 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.4 Hz, 2H, H^4), 7.07 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 2H, H^3), 6.90 (s, 2H, H^1), 5.16 (dt, $^3J_{H\text{-}H}$= 13.4 Hz, $^3J_{P\text{-}H}$= 2.1 Hz, 2H, RuCH=C*H*), 2.58 (sext, *J* = 7.1 Hz, 6H, PC*H*(CH$_3$)$_3$), 2.48 (sext, *J* = 7.1 Hz, 6H, PC*H*(CH$_3$)$_3$), 1.34-1.24 (m, 36H, PCH(C*H*$_3$)$_3$), 1.18-1.04 (m, 36H, PCH(C*H*$_3$)$_3$).

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ 39.2 (d, $^2J_{P\text{-}P}$= 275 H), 36.48 (d, $^2J_{P\text{-}P}$ = 275 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 203.1 (t, $^2J_{P\text{-}C}$= 13.2 Hz, *C*O), 150.6 (t, $^2J_{P\text{-}C}$ = 10.9 Hz, Ru*C*H=CH), 135.5 (*C*), 135.1 (t, $^3J_{P\text{-}C}$ = 3.3 Hz, RuCH=*C*H), 132.8 (*C*), 131.5 (*C*), 131.1 (*C*), 129.5 (*C*), 128.6 (*C*), 128.0 (*C*H), 127.8 (*C*H), 127.2 (*C*H), 126.3 (*C*H), 124.5 (*C*), 124.4 (*C*H), 122.6 (*C*H), 122.3 (*C*H), 24.9, 24.8, 24.7, 24.6, 24 .5, 24.4 (*C*H ^{i}Pr), 20.2, 20.1, 20.0, 19.7 (*C*H$_3$^{i}Pr).

Elemental analysis, calcd. (%) for $C_{68}H_{102}Cl_2O_2P_4Ru_2$: C 60.57, H 7.62; found : C 58.98, H 8.02.

1/ D.A. Lightner, T. W. Powers, G. W. Frank, F. N. Trueblood, D. T. Hefelfinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3492.

2/ A. Terfort, H. Görls, H. Brunner, *Synthesis,* **1997**, *1*, 79.

3/ B. W. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2280.

4/ M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **1986**, *303*, 221.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives:

Aux cours de ces travaux, nous avons pu voir différents hélicènes possédant des propriétés chiroptiques remarquables. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une nouvelle famille d'hélicènes incorporant un cycle orthoplatiné. Nous avons nommé cette famille « platinahélicènes ». Le chapitre II repose sur la synthèse, le dédoublement (collaboration avec le Professeur Roussel, Marseille) et l'étude de platina[6]hélicènes et d'un platina[7]hélicène. Nous avons pu mettre en évidence la participation du métal dans les propriétés chiroptiques grâce à une étude théorique de ces complexes menée par le groupe du Professeur Autschbach de Buffalo (Etats-Unis). Par ailleurs, l'étude des propriétés photophysiques par le Professeur Williams (Durham, Angleterre) a permis de mettre en évidence la phosphorescence à température ambiante des platinahélicènes. Jusqu'à présent, aucun autre hélicène phosphorescent à température ambiante n'avait été reporté dans la littérature.

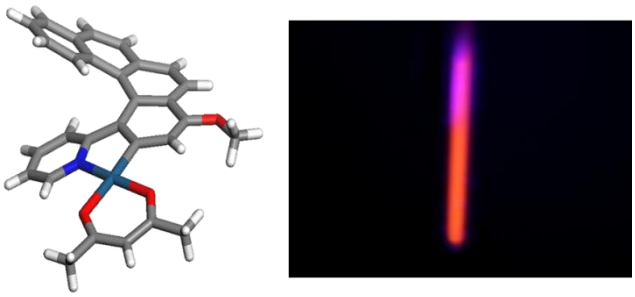


Figure 1 : platinahélicène et sa phosphorescence.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés aux platinahélicènes et en particulier à la chimie autour du cycle orthoplatiné. En effet, la modification des propriétés chiroptiques des différentes molécules étudiées dans le chapitre III prouvent l'importance de ce cycle. Nous avons montré principalement que le degré d'oxydation (Figure 2) et les ligands du platine jouent un rôle clé. Ainsi, une simple oxydation du platina[6]hélicène supprime la phosphorescence et diminue fortement la chiralité de nos molécules tandis que l'assemblage de platina[6]hélicènes en complexe homochiral ou hétérochiral augmente fortement les propriétés chiroptiques grâce à la présence d'une liaison σ-π reliant les systèmes π-conjugués des platina[6]hélicènes à travers la liaison Pt^{III}-Pt^{III}. Enfin, une isomérisation originale de l'assemblage hétérochiral en assemblage homochiral a pu être mis en évidence et suivi par RMN.

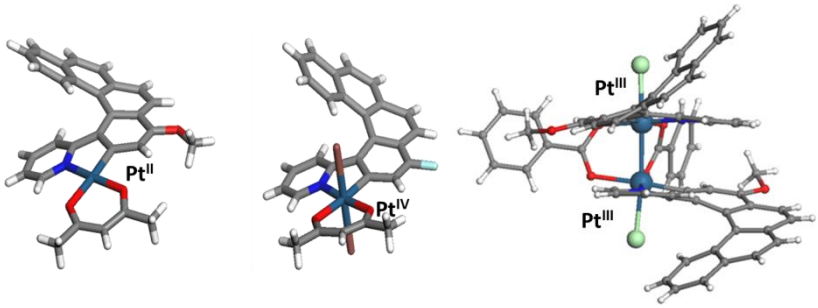


Figure 2 : platinahélicènes de degré d'oxydation (II), (III) et (IV).

Nous avons poursuivi nos recherches par l'étude de complexes électroactifs de ruthénium-vinyl-hélicène. Ces travaux sont inspirés des recherches du Professeur Rigaut[1] et du Professeur Winter[2] qui travaillent sur des dérivés organométalliques et électroactifs de ruthénium. Nous avons mis en évidence la forte augmentation des propriétés chiroptiques qui suivent le greffage du ruthénium sur des carbo[6]hélicènes. Enfin l'étude par voltammétrie cyclique et spectroélectrochimie de nos complexes a permis de montrer que l'on peut moduler les propriétés chiroptiques et réaliser un interrupteur moléculaire chiroptique rédox (Figure 3).

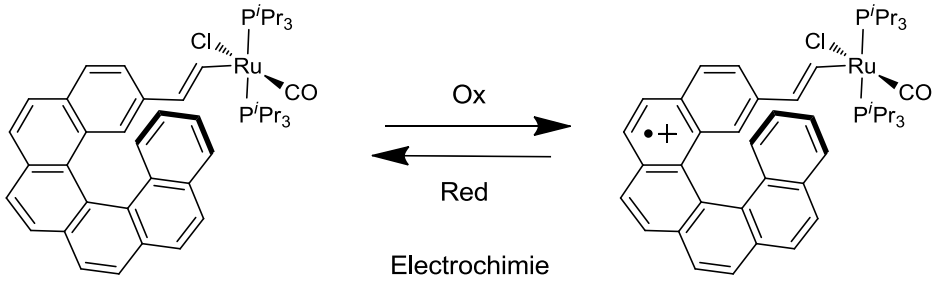


Figure 3 : interrupteur chiroptique rédox.

Ces travaux ont donné lieu à trois publications[3]. Ils ont ouvert d'intéressantes perspectives pour l'ingénierie moléculaire de composés à base d'hélicènes. Nous nous intéressons actuellement à la synthèse de complexes où le platine serait impliqué dans deux platinahélicènes[4] ou encore à des diastéréoisomères permettant la séparation de nos platina[6]hélicènes par cristallisation.[5] Par ailleurs, nous pouvons envisager la construction de matériaux moléculaires comme des diodes électroluminescentes[6] ou des guides d'ondes chiraux.[7] Nous étudions aussi de nouveaux assemblages de platina[6]hélicènes afin de mettre en évidence l'importance de la liaison Pt^{III}- Pt^{III} (Figure 4).[8]

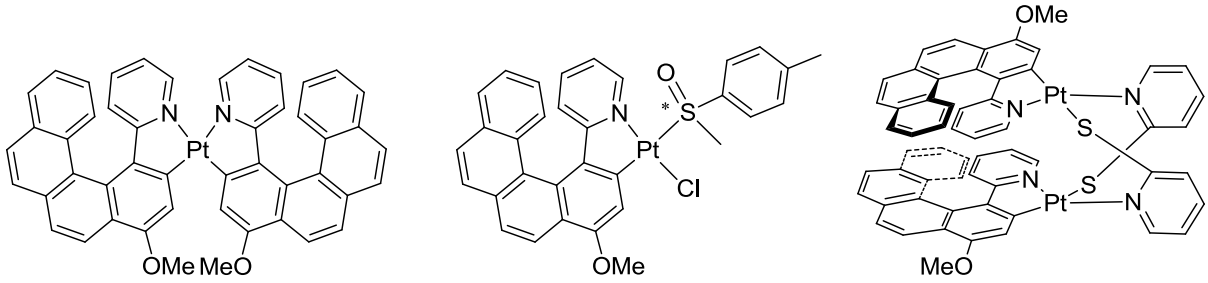


Figure 4 : projets en cours au laboratoire sur les platinahélicènes.

Enfin, nous travaillons actuellement sur la synthèse de complexes d'osmium analogues aux complexes de ruthénium développés dans le chapitre IV. Ces complexes sont intéressants car ils permettent de casser la conjugaison entre le centre métallique et le ligand hélicènique grâce à la formation d'un carbène (Os=C-C-hélicène, Figure 5).[9] Si ce système s'avérait réversible nous aurions accès à un nouveau type d'interrupteur chiroptique basé sur des carbènes.

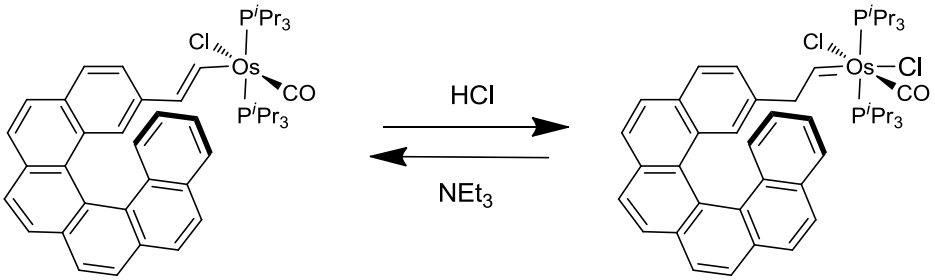


Figure 5 : projet en cours sur les métal-vinyl-hélicènes.

Références bibliographiques

1/ S. Rigaut, C. Olivier, K. Costuas, S. Choua, O. Fadhel, J. Massue, P. Turek, J.-Y. Saillard, P. H. Dixneuf, D. Touchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5859

2/ J. Maurer, M. Linseis, B. Sarkar, B. Schwederski, M. Niemeyer, W. Kaim, S. Zalis, C. Anson, M. Zabel, R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 259.

3/ (a) E. Anger, M. Rudolph, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3800; (b) E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 14178; (c) E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, ASAP.

4/ L. Chassot, A.Von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1855

5/ A. D. Ryabov, S. Otto, P. V. Samuleev, V. A. Polyakov, L. Alexandrova, G. M. Kazankov, S. Shova, M. Revenco, J. Lipkowski, M. H. Johansson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4286

6/ *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Ed.: H. Yersin), Wiley VCH, **2008**.

7/ P. Pelet, N. Engheta, *Journal of Applied Physics*, **1990**, *6*, 2742.

8/ M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi, Y. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3183.

9/ M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Oiiate, L. A. Oro, C. Valero, B. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7935.

Annexes

Annexes

I. *Pouvoir rotatoire*

DEFINITION : Le pouvoir rotatoire est la propriété caractéristique des molécules chirales. Si une lumière polarisée linéairement traverse un échantillon de l'un des énantiomères de la substance chirale, le plan de polarisation du faisceau subit une rotation d'un certain angle α (déxtrogyre ou lévogyre). Si la même expérience est exécutée avec l'autre énantiomère le plan de polarisation est d'un angle exactement égal, mais le sens est opposé.

$$\propto = (ng - nd)\ \frac{\pi l}{\lambda}$$ Loi de Fresnel

La loi de Fresnel donne l'expression de l'angle α en fonction de la différence (n_g-n_d) où n_g et n_d sont respectivement les indices de réfraction pour la lumière polarisée circulairement gauche (LPCG) et pour la lumière polarisée circulairement droite (LPCD), la longueur de la cuve *l* et la longueur d'onde étudiée λ.

En pratique, les chimistes utilisent le pouvoir rotatoire spécifique défini par Biot :

$$[\alpha]_{\lambda}^{T}$$

α est la rotation observées, en degrés, *l* la longueur de la cuve, en dm et C la concentration en $g.cm^{-3}$.

Pour un liquide pur, C est remplacée par la masse volumique ρ en $g.\ cm^{-3}$.

La température T est donnée en degrés Celsius. λ est la longueur d'onde d'enregistrement.

L'unité de $[\alpha]_{\lambda}^{T}$, correspond à $10^{-1}.deg.cm^{2}.g^{-1}$. C'est celle qui est conventionnellement utilisée dans la littérature, mais l'usage est de ne pas la préciser. Il est proscrit d'utiliser le symbole degrés (°) qui ne représente pas ici l'unité du pouvoir rotatoire spécifique.

On définit le pouvoir rotatoire molaire, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire d'une molécule ramené a sa masse moléculaire, par [Φ]:

$$[\Phi]_{\lambda}^{T} = \frac{M}{100}[\alpha]_{\lambda}^{T},$$ exprimé en $10^{-3}.deg.cm^{2}.mol^{-1}$

On constate que le pouvoir rotatoire est une valeur dépendant de divers facteurs :

La température (T) : La variation de température peut entraîner des changements de densité, de la position d'un équilibre conformationnel, etc… ce qui implique une modification du système chiral et donc une variation du pouvoir rotatoire. Les variations de [α] avec T sont faibles (1 a 2 % par °C) sauf dans certain cas exceptionnels.

La longueur d'onde (λ) : On enregistre les pouvoirs rotatoires à différentes valeurs de λ: la raie D du sodium à 589nm et les raies du mercure à 578, 546, 436 et 365 nm. En dehors des régions d'absorption, le pouvoir rotatoire décroît approximativement comme $1/\lambda^2$ (Loi de Biot). Quand il y a absorption, on parle de dispersion rotatoire optique (DRO). Dans les régions d'absorption la LPCG et la LPCD sont absorbées différemment.

La concentration (C) : L'effet du solvant est toujours important, du fait que les interactions soluté-solvant peuvent différer d'un solvant à l'autre. Le solvant influence les équilibres conformationnels et les interactions dipôle-dipôle.

II. *Dichroïsme Circulaire*

On peut faire une analogie entre les spectres UV-Vis des molécules (que nous nommerons A) possédant un groupement chromophores et les spectres de Dichroïsme Circulaire des molécules (que nous nommerons A*) possédant un groupement chromophores et un centre (ou élément) stéréogène.

Absorption UV-Vis :

Les molécules A présentent une ou plusieurs bandes d'absorption en spectroscopie électronique. L'absorption d'une lumière à travers une substance qui absorbe suit la loi de Beer-Lambert :

$$log\frac{Io}{I} = \varepsilon lC$$

Où I est l'intensité lumineuse transmise mesurée par rapport à l'onde incidente Io. ε est le coefficient d'absorption molaire, il s'exprime en $dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$, l est la longueur d'onde de la cuve contenant l'échantillon analysé en solution en cm et C la concentration en $mol.L^{-1}$. La grandeur εlC est appelé communément absorbance et notée A. L'aire de la bande d'absorption UV correspond à la **force dipolaire** de la transition notée D :

$$D = cste \int_{bande} \frac{\varepsilon}{\sigma}\, d\sigma = \mu^2$$

Où σ est le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ et s'exprime communément en cm^{-1} et λ la longueur d'onde. μ est le moment dipolaire de transition électrique.

Dichroïsme circulaire :

Les molécules A* présente une ou plusieurs bandes d'absorption en spectroscopie électronique. Mais contrairement aux molécules A, les molécules A* absorbent différemment les composantes d'une lumière polarisé linéairement. Une lumière polarisée linéairement résulte de la somme d'une Lumière Polarisé Circulairement Gauche (LPCG) et d'une Lumière Polarisé Circulairement Droite (LPCD) et lorsque celles-ci se propagent dans un milieu chiral absorbant elles subissent dans les régions d'absorption des changements d'intensités. Après

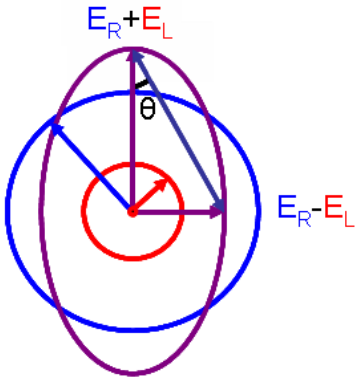
avoir traversé l'échantillon, la lumière initialement polarisée linéairement a non seulement tourné d'un angle α, mais ressort polarisée elliptiquement car la somme de la somme de deux ondes circulaires droite et gauche d'intensités différentes est une onde polarisé elliptiquement. Le dichroïsme circulaire noté Δε est la différence entre les coefficients d'absorptions molaires ε_g et ε_d d'une LPCG et d'une LPCD :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_d$$

Δε s'exprime en $dm^{-3}.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Le CD peut être relié à l'ellipsité ψ qui est un angle en radians :

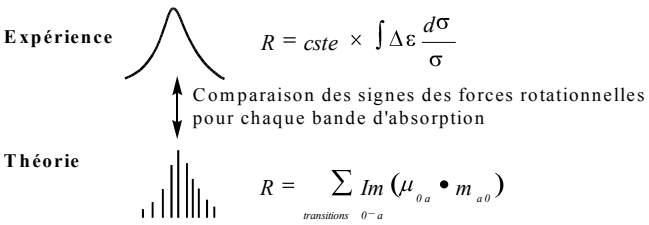
$$\psi = \frac{2{,}3Cl}{4}\ \varepsilon_g - \varepsilon_d\ = 3300\Delta\varepsilon$$



L'aire de la bande d'absorption en dichroïsme circulaire correspond à la force rotationnelle notée R :

$$R = cste \int_{bande} \frac{\Delta\varepsilon}{\sigma}\, d\sigma = \mathrm{Im}(\mu \,.\, \mathrm{m})$$

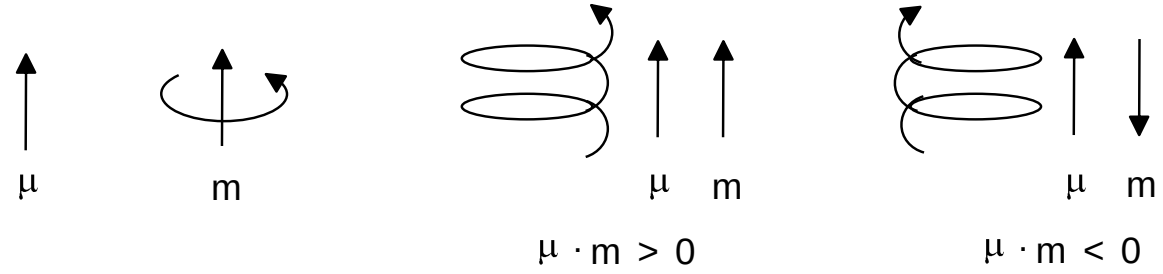
m est le moment de transition magnétique.



ANALOGIE UV-CD

En absorption UV-Vis, lors de l'excitation par l'onde électromagnétique, le nuage électronique est promu vers un niveau supérieur d'énergie (état excité) par un déplacement **linéaire** de la charge électronique. La direction et l'amplitude d'un tel déplacement sont décrites par le moment dipolaire de transition électrique μ. Les bandes d'absorptions sont toujours positives.

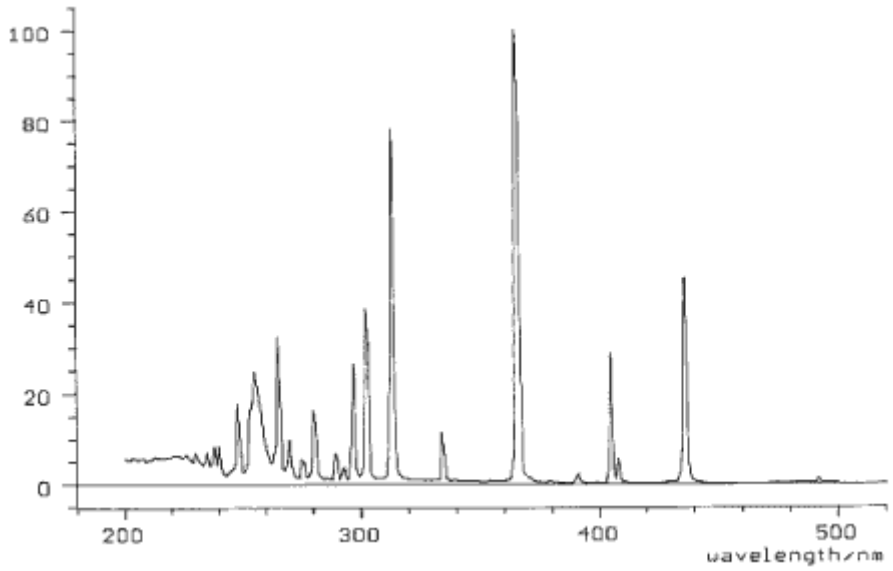
En dichroïsme circulaire lors de l'excitation par une onde électromagnétique, le nuage électronique est promu vers un niveau supérieur d'énergie (état excité) par un déplacement **linéaire** et **une rotation** de la charge électronique. La direction et l'amplitude d'un tel déplacement sont décrites par le moment dipolaire de transition électrique μ. La rotation est décrite par le moment magnétique m. Les bandes d'absorptions peuvent être positives ou négatives



III. *Photocyclisation avec lampe à immersion*

On parle de réaction photochimique quand un système subit une modification chimique due à l'absorption d'un rayonnement optique (rayonnement UV de différents domaines, ou rayonnement visible), à condition évidemment que cette modification ne soit pas due à l'éventuelle élévation de température liée au rayonnement. Pour une efficacité maximale de ce type de réaction, il est nécessaire d'étudier le spectre d'absorption de la substance. Il fournit des indications sur les gammes de longueurs d'ondes dans lesquelles la substance ne présente aucune absorption et dans lesquelles on ne peut espérer aucune efficacité photochimique.

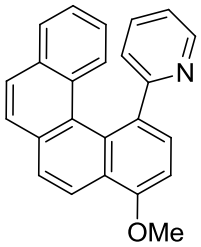
Nous avons utilisé une lampe à immersion à vapeur de mercure basse pression pour réaliser les cyclisations des hélicènes. Les tubes à immersion comme les tubes de refroidissement sont en quartz pour éviter toute absorption des rayons UV aux grandes énergies.



Longueur d'onde d'irradiation de la lampe à immersion

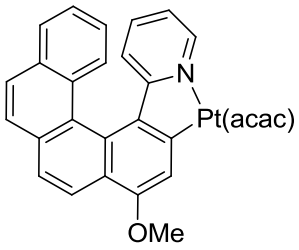
IV. *Données cristallographiques*

Table 1: 1-(2-pyridyl)-4-methoxy-benzo[g]phénanthrène **5a**



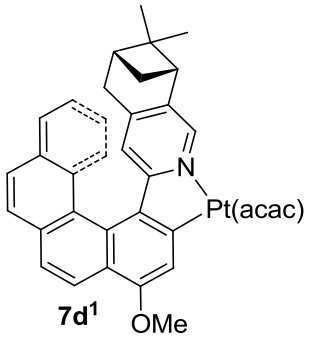
Formula	$C_{24}H_{17}N_1O_1$	**crystal size [mm]**	0.20 * 0.10 * 0.07
CCDC number	741118	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.326
M_r	335.39	F**(000)**	704
T[K]	100(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.081
crystal system	monoclinic	λ **[Å]**	0.71069
space group	P_{21}/c	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	6.052(1)	**Index ranges *hkl***	$-7 \le h \le 7$, $-15 \le k \le 10$, $-28 \le l \le 28$
***b*[Å]**	12.031(1)	θ **limit (°)**	1.76 – 26.52
***c*[Å]**	23.080(2)	**Reflections collected**	9645
α[°]	90	**Independent reflections**	3474
β[°]	91.160(4)	**Reflections [$I>2\sigma(I)$]**	2850
γ[°]	90	**Data/restraints/ parameters**	3474/0/235
***V*[Å^3]**	1680.1(3)	**Goodness-of-fit on F^2**	1.227
Z	4	**Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]**	$R1$= 0.0705 $wR2$= 0.1703
colour	colorless	***R* indices (all data)**	$R1$= 0.0867 $wR2$= 0.1936
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.391 and -0.427

Table 2: platina[6]hélicène **7a**

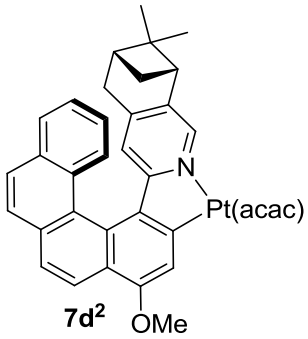


Formula	$C_{29}H_{23}N_1O_3Pt_1$	**crystal size [mm]**	0.1 * 0.08 * 0.03
CCDC number	741119	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.834
M_r	628.57	***F*(000)**	1224
T[K]	100(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.6196
crystal system	Monoclinic	λ **[Å]**	0.71069
space group	P_{21}/c	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	12.987(1)	**Index ranges *hkl***	$-16 \le h \le 13$, $-8 \le k \le 16$, $-10 \le l \le 17$
***b*[Å]**	12.826(1)	θ **limit (°)**	1.63 -26.40
***c*[Å]**	14.246(1)	**Reflections collected**	7560
α**[°]**	90	**Independent reflections**	4642
β**[°]**	106.391(2)	**Reflections [$I>2\sigma(I)$]**	3929
γ**[°]**	90	**Data/restraints/ parameters**	4642/0/308
***V*[Å^3]**	2276.5(3)	**Goodness-of-fit on F^2**	1.115
Z	4	**Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]**	$R1$= 0.0313 $wR2$= 0.0861
colour	yellow	***R* indices (all data)**	$R1$= 0.0388 $wR2$= 0.0972
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.746 and -2.270

Table 3: platina[6]hélicène **7d**



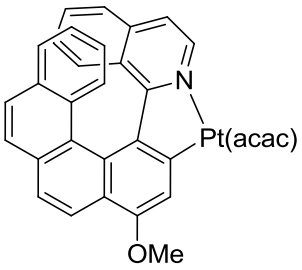
7d¹



7d²

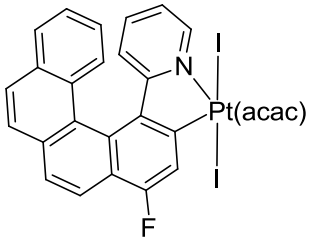
Formula	C72H66N2O6Pt2	**crystal size [mm]**	0.33 * 0.24 * 0.05
CCDC number	811696	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.697
M_r	1445.45-	***F*(000)**	1432
T[K]	140(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.4999
crystal system	Monoclinic	λ **[Å]**	0.71073
space group	P_{21}	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	10.67670(10)	**Index ranges *hkl***	-13 ≤ h ≤ 13 -31 ≤ k ≤ 31 -13 ≤ l ≤ 13
***b*[Å]**	24.4394(3)	θ **limit (°)**	2.54 – 27.00
***c*[Å]**	10.92650(10)	**Reflections collected**	40404
α**[°]**	90	**Independent reflections**	12283
β**[°]**	97.1620(10)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	11014
γ**[°]**	90	**Data/restraints/ parameters**	12283 / 1 / 739
***V*[Å^3]**	2828.83(5)	**Goodness-of-fit on F^2**	1.209
Z	2	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	*R*1= 0.0461 *wR*2= 0.1061
colour	yellow	***R* indices (all data)**	*R*1= 0.0521 *wR*2= 0.1074
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	2.472 and -2.842

Table 4: platina[6]hélicène **7e**



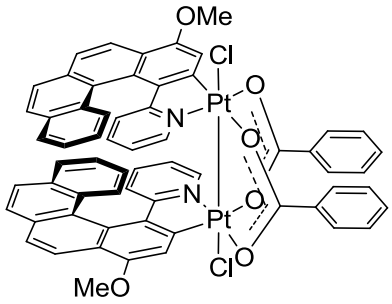
Formula	C33H25NO3Pt	**crystal size [mm]**	0.36 * 0.28 * 0.08
CCDC number	816870	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.851
M_r	678.63	***F*(000)**	664
T[K]	150(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.5799
crystal system	Triclinic	λ **[Å]**	0.71073
space group	P_{-1}	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	10.8102(3)	**Index ranges *hkl***	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14
***b*[Å]**	11.2760(3)	θ **limit (°)**	2.60 to 26.99
***c*[Å]**	11.5340(2)	**Reflections collected**	14676
α**[°]**	80.845(2)	**Independent reflections**	5312
β**[°]**	84.065(2)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	4847
γ**[°]**	61.379(3)	**Data/restraints/ parameters**	5312 / 0 / 345
***V*[Å^3]**	1217.83(5)	**Goodness-of-fit on *F*^{2}**	1.041
Z	2	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	*R*1= 0.0335 *wR*2= 0.0815
colour	red	***R* indices (all data)**	*R*1=0.0365 *wR*2=0.0823
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	3.107 and -3.669

Table 5: platina[6]hélicène **8b**



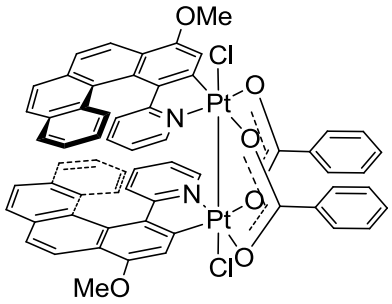
Formula	C29H20Cl2FI2NO2Pt	**crystal size [mm]**	0.1 * 0.08 * 0.05
CCDC number	741944	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	2.224
M_r	953.25	***F*(000)**	1776
T[K]	100(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.7321
crystal system	triclinic	λ **[Å]**	0.71069
space group	*P-1*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	8.766(1)	**Index ranges *hkl***	$-10 \le h \le 10$ $-21 \le k \le 15$ $-23 \le l \le 22$
***b*[Å]**	17.240(1)	θ **limit (°)**	1.08 – 26.37
***c*[Å]**	18.846(2)	**Reflections collected**	13698
α[°]	89.979(2)	**Independent reflections**	10040
β[°]	89.960(2)	**Reflections [$I>2\sigma(I)$]**	6960
γ[°]	91.930(1)	**Data/restraints/ parameters**	10040/0/651
***V*[Å^3]**	2846.5(4)	**Goodness-of-fit on F^2**	1.044
Z	4	**Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]**	$R1$= 0.0467 $wR2$= 0.0981
colour	orange	***R* indices (all data)**	$R1$= 0.0710 $wR2$= 0.1154
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.725 and -1.647

Table 6: bis-platina[6]hélicène **9a**[1]



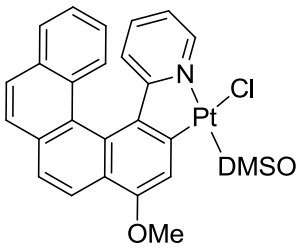
Formula	C64H46Cl6N2O6Pt2	**crystal size [mm]**	0.08*0.04*0.02
CCDC number	792903	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.824
M_r	1541.91	***F*(000)**	3000
T[K]	140(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0,5321
crystal system	monoclinic	λ **[Å]**	0.71073
space group	*P21/n*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	14.8232(8)	**Index ranges *hkl***	$-32 \le h \le 41$, $-24 \le k \le 24$, $-30 \le l \le 26$
***b*[Å]**	25.0490(10)	θ **limit (°)**	2.61-27.00
***c*[Å]**	15.2283(7)	**Reflections collected**	81279
α[°]	90	**Independent reflections**	12244
β[°]	96.895(4)	**Reflections [$I>2\sigma(I)$]**	5892
γ[°]	90	**Data/restraints/ parameters**	12244 / 0 / 721
***V*[Å^3]**	5613.5(5)	**Goodness-of-fit on F^2**	0.801
Z	4	**Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]**	R1 = 0.0548 wR2 = 0.1293
colour	red	***R* indices (all data)**	R1 = 0.1156, wR2 = 0.1394
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	4.053 and -1.065

Table 7: bis-platina[6]hélicène **9a**[2]



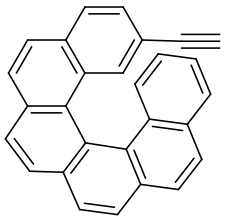
Formula	C65H45Cl11N2O6Pt2	**crystal size [mm]**	0.5*0.25*0.08
CCDC number	802376	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.799
M_r	1730.16	***F*(000)**	1680
T[K]	150(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0,4887
crystal system	Triclinic	λ **[Å]**	0.71073
space group	*P-1*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	12.7650(8)	**Index ranges *hkl***	-13 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
***b*[Å]**	14.6415(8)	θ **limit (°)**	1.18-26.36
***c*[Å]**	17.5626(10)	**Reflections collected**	30938
α**[°]**	92.314(3)	**Independent reflections**	12228
β**[°]**	99.295(4)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	8803
γ**[°]**	98.755(3)	**Data/restraints/ parameters**	12228 / 0 / 776
***V*[Å^3]**	3194.5(3)	**Goodness-of-fit on *F*^{2}**	1.146
Z	2	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	R1 = 0.0434 wR2 = 0.1077
colour	red	***R* indices (all data)**	R1 = 0.0771 wR2 = 0.1390
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.698 and -1.627

Table 8: platina[6]hélicène **10a**



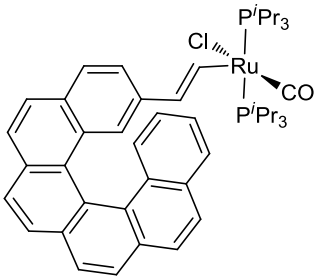
Formula	C27H24Cl3NO2PtS	**crystal size [mm]**	0.23*0.17*0.04
CCDC number	NC	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.861
M_r	727.97	***F*(000)**	2832
T[K]	140(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0,5814
crystal system	Orthorombic	λ **[Å]**	0.71073
space group	*Pbca*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	9.5249(2)	**Index ranges *hkl***	-10 ≤ h ≤ 12 -26 ≤ k ≤ 23 -26 ≤ l ≤ 34
***b*[Å]**	20.4922(4)	θ **limit (°)**	3.02-27.00
***c*[Å]**	26.6299(5)	**Reflections collected**	36984
α**[°]**	90	**Independent reflections**	5664
β**[°]**	90	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	4291
γ**[°]**	90	**Data/restraints/ parameters**	5664 / 0 / 316
***V*[Å^3]**	5197.79(18)	**Goodness-of-fit on F^2**	1.078
Z	8	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	R1 = 0.0350 wR2 = 0.0690
colour	yellow	***R* indices (all data)**	R1=0.0556 wR2 = 0.0787
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.289 and -1.039

Table 9: Complexe 13



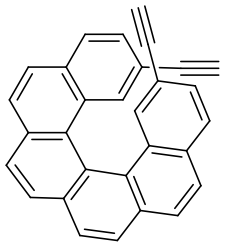
Formula	$C_{56}H_{32}$	**crystal size [mm]**	NC
CCDC number	NC	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.301
M_r	704.82	***F*(000)**	736
T[K]	163(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.74
crystal system	Monoclinic	λ **[Å]**	0.71069
space group	$P2_1$	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	12.9380(10)	**Index ranges *hkl***	-16 ≤ h ≤ 16 -9 ≤ k ≤ 9 -23 ≤ l ≤ 23
***b*[Å]**	7.4192(6)	θ **limit (°)**	2.68-27.00
***c*[Å]**	18.743(2)	**Reflections collected**	13676
α[°]	90	**Independent reflections**	12228
β[°]	90.317(7)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	NC
γ[°]	90	**Data/restraints/ parameters**	NC
***V*[Å^3]**	1799.1(3)	**Goodness-of-fit on F^2**	NC
Z	2	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	NC
colour	yellow	***R* indices (all data)**	10.49%
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	NC

Table 10: Complexe **14**



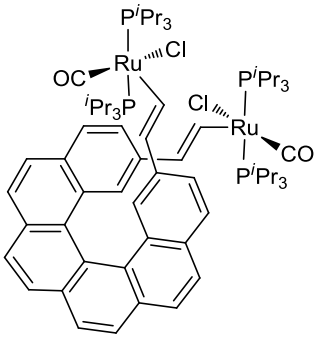
Formula	$C_{47}H_{59}ClOP_2Ru$	**crystal size [mm]**	0.24 x 0.18 x 0.09
CCDC number	NC	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.306
M_r	838,40	***F*(000)**	880
T[K]	163(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.539
crystal system	Triclinic	λ **[Å]**	0,71073
space group	*P-1*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	10.8723(3)	**Index ranges *hkl***	-13 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 12
***b*[Å]**	13.9019(5)	θ **limit (°)**	2.61 to 27.00
***c*[Å]**	14.4817(4)	**Reflections collected**	15463
α**[°]**	83.887(3)	**Independent reflections**	9157
β**[°]**	78.634(2)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	NC
γ**[°]**	86.384(3)	**Data/restraints/ parameters**	9157 / 0 / 470
***V*[Å^3]**	2131.73(11)	**Goodness-of-fit on F^2**	0.906
Z	2	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0866
colour	red	***R* indices (all data)**	R1 = 0.0685, wR2 = 0.0984
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.862 and -0.646

Table 11: Complexe **18**



Formula	$C_{30}H_{16}$	**crystal size [mm]**	0.32*0.16*0.12
CCDC number	802376	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.299
M_r	376.43	***F*(000)**	588
T[K]	120(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0,74
crystal system	Triclinic	λ **[Å]**	0.71073
space group	$P3_1$	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	10.0934(5)	**Index ranges *hkl***	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 20
***b*[Å]**	10.0934 (5)	θ **limit (°)**	2.64-26.95
***c*[Å]**	16.3671(8)	**Reflections collected**	10274
α[°]	90.000	**Independent reflections**	3989
β[°]	90.000	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	NC
γ[°]	120.000	**Data/restraints/ parameters**	3989 / 1 / 271
***V*[Å^3]**	1444.03	**Goodness-of-fit on F^2**	1.058
Z	3	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	R1 = 0.0820 wR2 = 0.2236
colour	yellow	***R* indices (all data)**	R1 = 0.1632 wR2 = 0.2460
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.233 and -0.230

Table 12: complexe **19**



Formula	$C_{72}H_{110}Cl_{10}O_2P_4Ru_2$	**crystal size [mm]**	0.286 x 0.251 x 0.062
CCDC number	NC	ρ_{calcd} **[Mg m^{-3}]**	1.380
M_r	1688.12	***F*(000)**	3504
T[K]	120(2)	μ **(Mo$_{K\alpha}$) [cm^{-1}]**	0.820
crystal system	Monoclinic	λ **[Å]**	0,71073
space group	*C2/c*	**Diffractometer**	APEX II Bruker-AXS
***a*[Å]**	12.1161(2)	**Index ranges *hkl***	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -45 ≤ l ≤ 45
***b*[Å]**	19.0277(2)	θ **limit (°)**	2.75 to 27.00
***c*[Å]**	35.7678(5)	**Reflections collected**	56651
α[°]	90	**Independent reflections**	8884
β[°]	99.7390(10)	**Reflections [*I*>2σ(*I*)]**	NC
γ[°]	90	**Data/restraints/ parameters**	8884 / 0 / 407
***V*[Å^3]**	8127.1(2)	**Goodness-of-fit on *F*^{2}**	1.030
Z	4	**Final *R* indices [*I*>2σ(*I*)]**	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0690
colour	red	***R* indices (all data)**	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0719
		Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.896 and -0.701

VU:

Le directeur de thèse

Jeanne Crassous

VU:

Le responsable de l'école doctorale

VU pour l'autorisation de soutenance

Rennes, le:

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINEAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le président de Jury, Stéphane RIGAUT

Dérivés organométalliques d'hélicènes : modulation des propriétés chiroptiques

RESUME :

De nouveaux dérivés organométalliques d'hélicènes à base de platine et de ruthénium ont été préparés et leurs propriétés photophysiques ont été étudiées.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous nous sommes intéressés aux différents travaux réalisés depuis plus de 60 ans sur les hélicènes et leurs propriétés originales. Par la suite, les différentes applications dans lesquelles les hélicènes ont été étudiés sont décrites.

Le deuxième chapitre est focalisé sur la description d'une nouvelle famille d'hélicènes, les platinahélicènes. Ces platinahélicènes ont la particularité d'être phosphorescents à température ambiante grâce à la présence du cycle orthoplatiné. La synthèse, les propriétés photophysiques et chiroptiques de cinq platinahélicènes sont reportées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'évolution des propriétés photophysiques et chiroptiques lorsque l'on utilise la réactivité du platine. Des platinahélicènes de degrés d'oxydation différents ainsi que l'assemblage hétérochiral et homochiral de deux platinahélicènes sont reportés dans ce chapitre. L'isomérisation de l'assemblage hétérochiral en assemblage homochiral a été étudiée.

Le quatrième chapitre traite de l'hydroruthénation d'hélicènes fonctionnalisés par une ou deux fonctions alcynes. Il en résulte la formation de ruthénium-vinyl-hélicènes. Ces complexes ont la particularité d'être électroactifs. La synthèse ainsi que l'étude des propriétés physiques, chiroptiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques de ces complexes sont reportés dans ce chapitre. La fonction d'interrupteur moléculaire chiral de ces composés a aussi pu être mise en évidence.

MOTS CLES :

Hélicènes	Organométallique
Chiralité	Systèmes π-conjugué
Platine	Ruthénium
Interrupteur moléculaire	Photophysique