



Assemblages de coordination de platine(II) à ligands métallo-quinonoïdes : conception, luminescence et chiralité

Hugo Salomon Sesolis

► To cite this version:

Hugo Salomon Sesolis. Assemblages de coordination de platine(II) à ligands métallo-quinonoïdes : conception, luminescence et chiralité. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066634 . tel-01149438

HAL Id: tel-01149438

<https://theses.hal.science/tel-01149438>

Submitted on 7 May 2015

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.

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe A.R.C.

Présentée par

Hugo Sesolis

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**ASSEMBLAGES DE COORDINATION DE PLATINE(II)
A LIGANDS METALLO-QUINONOÏDES :
CONCEPTION, LUMINESCENCE ET CHIRALITE**

Présentée et soutenue publiquement le 14 novembre 2014

Devant un jury composé de :

M. Hani AMOURI,	Directeur de thèse
Mme Jeanne CRASSOUS,	Rapporteur
M. Jean-Pierre DJUKIC,	Rapporteur
M. Andrea BARBIERI,	Examineur
M. Laurent BOUTEILLER,	Examineur
M. Alain IGAU,	Examineur
Mme Anny JUTAND,	Examinatrice

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe A.R.C.

Présentée par

Hugo Sesolis

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**ASSEMBLAGES DE COORDINATION DE PLATINE(II)
A LIGANDS METALLO-QUINONOÏDES :
CONCEPTION, LUMINESCENCE ET CHIRALITE**

Présentée et soutenue publiquement le 14 novembre 2014

Devant un jury composé de :

M. Hani AMOURI,	Directeur de thèse
Mme Jeanne CRASSOUS,	Rapporteur
M. Jean-Pierre DJUKIC,	Rapporteur
M. Andrea BARBIERI,	Examineur
M. Laurent BOUTEILLER,	Examineur
M. Alain IGAU,	Examineur
Mme Anny JUTAND,	Examinatrice

PREFACE

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes premiers remerciements à l'ensemble des membres de mon jury, Mme Jeanne Crassous (Directrice de Recherche) et Mr Jean-Pierre Djukic (Directeur de Recherche) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail, Mme Anny Jutand (Directrice de Recherche), Messieurs Laurent Bouteiller, Alain Igau et Andrea Barbieri (Directeurs de Recherche) qui en sont les examinateurs.

Mes remerciements vont ensuite bien sûr au Dr. Hani Amouri, mon directeur de thèse. Pour m'avoir appris la patience et la rigueur qui jusque-là pouvaient me manquer (et ce fut parfois dur !), pour m'avoir formé pratiquement de zéro à la chimie inorganique, pour sa disponibilité, son intérêt constant pour mon travail, son implication qui m'a permis de ne jamais me sentir « sans filet », sa réelle passion pour la science, le « jeune homme » que je suis, souhaite lui exprimer toute sa sincère reconnaissance !

Ensuite, je voudrais exprimer ma gratitude aux chercheurs avec qui j'ai eu l'honneur de travailler en collaboration. Le Dr. Andrea Barbieri, qui m'a accueilli dans son laboratoire durant dix jours, m'a permis d'effectuer moi-même les mesures des propriétés optiques sur mes produits. Ce séjour dans la fournaise de Bologne (43°C à l'ombre tout de même) m'a énormément appris, cela a été une vraie chance d'être accueilli de façon. Tous mes remerciements vont également au Dr. Anny Jutand qui m'a accueilli près de deux semaines dans son laboratoire de l'ENS et m'a initié à l'électrochimie. Sa disponibilité pour me recevoir et sa gentillesse ont toujours été présentes même quand mes péripéties de vélo venaient perturber pendant deux mois mon organisation, et par conséquent la sienne. Enfin, même si je n'ai jamais pu la rencontrer, je voudrais remercier le prof. Vivan Yam de l'université de Hong-Kong à qui j'ai eu la grande chance de pouvoir envoyer mes molécules pour étude.

Milles mercis à Marie-Noëlle Rager de l'ENSCP qui m'a appris la RMN quand je n'étais qu'un petit élève ingénieur et que j'ai eu le plaisir de retrouver en thèse pour qu'elle prenne de son temps pour débroussailler mes spectres les plus touffus. Tous mes remerciements également à Geoffrey Gontard et à Lise-Marie Chamoreau pour la résolution de toutes les structures DRX présentées dans ce manuscrit. Sans leur travail patient, ma thèse n'aurait pas été la même !

Je voudrais à présent remercier tous les membres de mon équipe qui m'ont porté et supporté. Ils ont chacun à leur manière contribué à rendre ce long séjour au laboratoire agréable.

Jamal Moussa et Christophe Desmarets qui en plus de m'avoir aidé à la relecture de ce manuscrit ont toujours su être là en cas de besoin. Michel Gruselle et son approche politique de la chiralité, Julien Dubarle-Offner, dont j'entends encore le rire résonner dans le labo, Thomas et Kamel : deux épiques stagiaires de M2 et tous les autres membres passés et présents de l'équipe.

Il y a au sein de l'UMR, il y a une grande série de personnes que je voudrais remercier. Cette liste est trop longue pour nommer tout le monde, mais je pense bien à eux ! Je voudrais adresser une pensée particulière à mes coreligionnaires thésards passés et présents du 4^e étage avec qui nous avons partagé joies et peines : Ben, Benjamin, Aurélie, Nathalie, Elodie, Corentin, Vincent, Marcello, Marion, Jérémie, Abby, etc. Bravo aux docteurs et bon courage aux futurs docteurs !

Je tiens également à remercier Michel Duteil, mon professeur de chimie en classe prépa qui, sans qu'il le sache, a grandement contribué à mon parcours.

Enfin, je ne peux terminer mes remerciements sans évoquer brièvement tous ceux qui m'entourent dans ma vie « non-scientifique ». J'ai une pensée particulière pour toute la troupe Seso dont l'effectif s'est beaucoup élargi pendant ces trois ans. Les copains des groupes bouchéen, CPéens, ou nanterrois toujours présents, mon « crazy fonky band » qui rythme mes semaines depuis presque cinq ans maintenant, sans oublier bien sûr mon éternelle compagne de vadrouille, ma coloc, mon indéfectible soutien, mon pauvre tak qui entre la fracture et la rédaction a dû assumer l'intendance toute seule ces derniers mois. Je te rendrais la pareille dans peu de temps !

Résumé

Assemblages de coordination de Platine(II) à ligands metallo-quinonoïdes : Conception, Luminescence et Chiralité.

Les travaux de recherche doctorale présentés dans ce manuscrit traitent de l'utilisation de ligands organométalliques associés à des briques organométalliques luminophores. Ces ligands organométalliques, appelés *organométalloligands* sont des complexes sandwichs où un ruthénium(II) ou un iridium(III) est π -coordonné à un cycle portant une ou deux fonctions chélatantes. Ces fonctions sont des atomes de soufre ou de sélénium. Les briques luminophores sont constituées d'un atome de platine(II) complexé par des ligands aromatiques. En faisant varier la topologie des organométalloligands employés ainsi que le type de briques de platine, des assemblages polynucléaires variés sont obtenus. Pour chaque famille d'assemblages synthétisés, une étude des propriétés d'absorption et de luminescence est menée. Au travers de ces divers assemblages, différents aspects particulier de la chimie de coordination sont mis en avant. Ainsi, nous pouvons avec un organométalloligand servant d'espaceur créer des chaînes monodimensionnelles, leur formation étant assurée par des interactions de type supramoléculaires Pt...Pt et π - π . La stratégie de l'organométalloligand permet par ailleurs d'amoindrir le caractère non-innocent d'un ligand dithiolène complexé à une brique de platine luminescente, ce qui peut être confirmé par étude électrochimique. Enfin, la synthèse d'un organométalloligand portant une information chirale mène, en contrôlant cette chiralité, à moduler les agrégations intermoléculaires ce qui permet d'observer une modulation en terme de luminescence.

Mots Clés : assemblage de coordination, platine(II), ligand organométallique, non-innocence, luminescence, interactions platinophiles, chiralité.

Abstract

Coordination platinum(II) assemblies imparted from metallo-quinonoid ligands : Design, Luminescence and Chirality.

The PhD research work presented herein deals with the use of organometallic ligands as connectors to luminescent organometallic building blocks to provide novel luminescent coordination assemblies. These organometallic ligands, called "*organometalloligands*" are sandwich-complexes where a ruthenium(II) or an iridium(III) is π -bonded to a carbo-cycle bearing one or two chelating ligands. These ligands are either sulfur or selenium atoms. The luminescent building blocks are basically cyclometallated platinum(II) or polypyridyl Pt(II) moieties. Upon variation of the geometrical structures of the organometalloligands as well as the platinum luminophores, various polynuclear assemblies displaying unique appealing architectures are obtained. Moreover for each type of coordination assembly, a full investigation of their absorption and emission properties is presented. For instance, such assemblies with organometalloligand spacer display 1D infinite chains, where the individual units exhibit supramolecular Pt...Pt and π - π interactions. On the other hand, the non-innocent character of the π -bonded dithiolene ligand is controlled as it is shown by electrochemistry experiments. Finally, the synthesis of a novel organometalloligand bearing chiral function allows, the control of the chirality of the assemblies, the modulation of the intermolecular Pt...Pt and π - π interactions and overall their luminescent properties.

Key Words : coordination assemblies, platinum(II), organometallic ligands, non-innocence, luminescence, platinophilic interactions, chirality.

Table des matières générale.

PREFACE

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières générale.	vii
Liste des abréviations	xii

EXPOSE DES TRAVAUX

Chapitre I Introduction générale

I.1 Contexte et intérêt des chromophores métalliques.	3
I.1.1 Historique.	3
I.1.2 Exemples actuels d'applications à l'optoélectronique.	4
Cellules à pigments photosensibles DSSC (Dye Sensitized Solar Cells :).	4
Dopants pour OLED (Organic Light Emitting Diode)	5
I.2 Principes généraux de la photoluminescence.	7
I.2.1 Absorption d'un photon.	7
I.2.2 Emission d'un photon.	9
I.3 Luminescence et chimie de coordination.	12
I.3.1 Particularités des chromophores métalliques.	12
I.3.2 Les complexes de Pt(II).	13
Stabilisation des états excités émissifs.	16
Destabiliser l'état excité MC.	19
I.4 La stratégie de l'organométalloligand.	20
I.4.1 Contexte et savoir-faire du laboratoire.	21
I.4.2 Un exemple d'application aux chromophores métalliques.	23
I.5 Organisation du manuscrit.	25
I.6 Bibliographie.....	27

Chapitre II Chaînes supramoléculaires de Pt(II) à organométalloligand quinonoïdes

II.1 Généralités.	31
II.1.1 Interactions platinophiles.....	31
II.1.2 Interactions supramoléculaires.	33
II.2 Contexte et objectifs.	37
II.2.1 Précédents travaux.	37
II.2.2 Objectif : utilisation d'un ligand cyclométallant.	39
II.3 Ligand N ^C N simple et assemblage.	41
II.3.1 Synthèse des organométalloligands.	41
II.3.2 Synthèse de la brique de platine(II).	43
II.3.3. Synthèse de l'assemblage.	44
II.3.4 Effet trans.	48
II.4 Ligand N ^C N fonctionnalisé et assemblages.	49
II.4.1 Synthèse d'une nouvelle brique de platine (II).	49
II.4.2 Synthèse des assemblages.	52
II.4.3 Propriétés optiques des assemblages.	55
Absorption.	55
Emission.	56
II.5 Conclusion.	60
II.6 Bibliographie.	60

Chapitre III : Complexes neutres de Pt(II) à organométalloligands o-dithioquinonoïdes

III.1 Les dithiolenes : des ligands non-innocents.	65
III.1.1 Les dithiolènes en chimie de coordination.	65
III.1.2 Application des dithiolènes à la chimie du Pt(II).....	68
III.1.3 Notre Objectif.	71
III.2 Synthèse et caractérisation.	72
III.2.1 Synthèse de l'organométalloligand.	72

III.2.2 Synthèse des assemblages.	77
III.2.3 Caractérisation.	79
Caractérisations spectroscopiques.....	79
Caractérisation cristallographique.....	81
III.2.4 Synthèse et caractérisation d'un analogue à ligand diimine.	84
III.3 Caractérisations optiques.	88
III.3.1 Absorption.	88
III.3.2 Emission.	91
III.4 Caractérisation électrochimique.	93
III.5 Conclusion.	97
III.6 Bibliographie.	98

Chapitre IV : Chiralité & luminescence : assemblages de Pt(II) à organométalloligands soufrés chiraux

IV.1 La chiralité en chimie de coordination.	103
IV.1.1 Introduction.	103
IV.1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.	105
Chiralité hélicoïdale.	106
Chiralité planaire.	110
Chiralité centrée.	112
IV.1.3 Précédents travaux de l'équipe.	114
IV.1.4 Objectifs.	117
IV.2 Organométalloligands soufrés chiraux.	118
IV.2.1 Synthèse.	118
IV.2.2 Caractérisations.	120
IV.3 Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.	122
IV.3.1 Synthèse.	122
IV.3.2 Caractérisations.	123

Caractérisations spectroscopiques.	123
Structures à l'état solide.	124
Propriétés chiroptiques.	128
IV.3.3 Propriétés optiques.	130
Absorption.	130
Emission.	131
IV.4 Seconde série d'assemblages à ligand fonctionnalisé.	134
IV.4.1 Synthèse.	134
IV.4.2 Caractérisations.	135
Caractérisations spectroscopiques.	135
Propriétés chiroptiques.	137
Structure à l'état solide.	138
IV.4.3 Propriétés optiques.	141
Absorption.	141
Emission.	142
IV.5 Conclusion.	144
IV.6 Bibliographie.	145
V. Conclusion	
V.1 Conclusions.	151
V.2 Perspectives.	153
V.2.1 Applications à d'autres métaux de transition : Vers de nouveaux assemblages de coordination luminescents.	153
V.2.2 Applications potentielles des propriétés de luminescence.	154
Interaction avec des biomolécules.	154
Optoélectronique.	155
Emetteur dans le proche Infra-Rouge.	156
V.3 Bibliographie.	157

ANNEXES

Annexe A. Partie expérimentale.	III
A.1 Procédures générales.	III
A.2 Précurseurs organométalliques est complexes de référence.	IV
A.3 Chapitre II.	VI
A.4 Chapitre III.	XIII
A.5 Chapitre IV.	XVII
Annexe B. Données Cristallographiques.	XXV
B.1 General procedures for XRD crystal structure determination.	XXV
B.2. Data collection and refinement parameters for XRD structures.	XXVI
Annexe C. Données électrochimiques.	XXXVI
C.1. Voltamétrie cyclique.	XXXVI
C.2. Voltampérogrammes.	XXXVI
Annexe D. Données spectroscopiques.	XXXIX
D.1. Chapitres II et IV.	XXXIX
D.2. Chapitre III.	XL
Annexe E. Publication et participations à des congrès.	XLI

Liste des abréviations

Acac	Acétylacétionate
A.E.	Analyse Elementaire
[α]	Pouvoir rotatoire spécifique
bpy	2,2'-bipyridine
BQ	Benzoquinone
bq	benzoquinoline
bdt	Benzène-1,2-dithiolate
Cat	Catéchol
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
dfppy	2-(2,4-difluorophenyl)pyridine
dbq	dibenzoquinoline
DC	Dichroïsme Circulaire
DCE	1,2-dichloroethane
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dpb	1,3-di(2-pyridyl)benzène
DRX	Diffraction aux Rayons X
DSCC	" <i>Dyes-Sensitized Solar Cell</i> ", Cellule solaire à colorant
ΔT	Δ -TRISPHAT = (Δ)-tris-(tétrachlorocatécholato)phosphate
ECS	Electrode au calomel saturé
ee	Excès énantiomérique
en	éthylène-1,2-diamine
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
HOMO	" <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ", Plus haute orbitale moléculaire occupée
ILCT	" <i>Intraligand Charge Transfer</i> ", Transfert de charge intraligand
IR	Infra-Rouge

J	Constante de couplage (RMN)
LC	<i>"Ligand Centered"</i> , Transition centrée sur le ligand
LL'CT	<i>"Ligand to Ligand Charge Transfer"</i> , Transfert de charge de ligand à ligand
LMCT	<i>"Ligand to Metal Charge Transfer"</i> , Transfert de charge du ligand au métal
LUMO	<i>"Lowest Unoccupied Molecular Orbital"</i> , Plus basse orbitale moléculaire vacante
MC	<i>"Metal Centered"</i> , Transition centrée sur le métal
MCP	1,3-bis(carbazole-9-yl)benzène
MLCT	<i>"Metal to Ligand Charge Transfer"</i> , Transfert de charge du métal au ligand
OLED	<i>"Organic Light Emitting Diode"</i> , Diode électroluminescente organique
OM	Orbitale Moléculaire
OTf	Triflate = Trifluoromethylsulfonate
pCy	<i>para</i> -Cymène , 4-isopropyltoluène
ppy	2-phénylpyridine
Φ	Rendement quantique
rac.	Racémique
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
S_n	Etat singulet
SQ	Semi-quinone
TBA	tetrabutylammonium
^t Bu	<i>tert</i> -butyle , tertio-butyle
TD-DFT	<i>"Time-Dependent Density Functional Theory"</i>
THF	Tetrahydrofuran
T_n	Etat triplet
τ	Temps de demi-vie radiatif
UV	Ultra-Violet

EXPOSE DES TRAVAUX

Introduction générale

I.1 Contexte et intérêt des chromophores métalliques.	3
I.1.1 Historique.	3
I.1.2 Exemples actuels d'applications à l'optoélectronique.	4
Cellules à pigments photosensibles DSSC (Dye Sensitized Solar Cells :).	4
Dopants pour OLED (Organic Light Emitting Diode).....	5
I.2 Principes généraux de la photoluminescence.	7
I.2.1 Absorption d'un photon.	7
I.2.2 Emission d'un photon.....	9
I.3 Luminescence et chimie de coordination.	12
I.3.1 Particularités des chromophores métalliques.....	12
I.3.2 Les complexes de Pt(II).	13
Stabilisation des états excités émissifs.....	16
Destabiliser l'état excité MC.....	19
I.4 La stratégie de l'organométalloligand.....	20
I.4.1 Contexte et savoir-faire du laboratoire.....	21
I.4.2 Un exemple d'application aux chromophores métalliques.	23
I.5 Organisation du manuscrit.	25
I.6 Bibliographie.....	27

Les travaux de recherche doctorale présentés dans ce manuscrit, sont ancrés dans les thématiques développées au laboratoire : chimie de coordination, chiralité, interactions supramoléculaires et luminescence. La synthèse d'espèces stabilisées que nous appellerons *organométalloligands* sera détaillée. Combinées avec des briques luminophores organométalliques, elles donneront naissance à de nouveaux assemblages possédant des topologies variées dont les propriétés optiques seront étudiées. Avant de présenter le détail des travaux, il convient de faire quelques rappels concernant les domaines abordés au cours de ce manuscrit. Ainsi dans un premier temps, nous présenterons les fondements qui régissent les propriétés optiques des complexes de coordination, puis nous verrons brièvement la stratégie que nous avons décidé d'adopter : l'utilisation des *organométalloligands* appliquée à la synthèse d'assemblages organométalliques photoluminescents.

I.1 Contexte et intérêt des chromophores métalliques.

I.1.1 Historique.

Les effets d'un rayonnement lumineux sur un composé métallique ont été très tôt un sujet d'étude pour les chimistes. Dès 1772, le chimiste suédois Scheele décrivait le noircissement du chlorure d'argent en présence de lumière, ce qui aboutit environ cinquante ans plus tard au développement des premières technologies photographiques. Edmond Becquerel qui découvrit l'effet photoélectrique, rapportait pour la première fois en 1842, un phénomène de luminescence sur un composé métallique : irradié sous lumière UV, il observa l'émission de lumière visible par le sulfure de cadmium. Cependant, il a fallu attendre pour disposer des bases théoriques permettant de mieux appréhender les phénomènes d'absorption lumineuse ou de luminescence. Parallèlement, au début du vingtième siècle, Werner (prix Nobel en 1913) a été le premier à lier la chimie inorganique aux propriétés optiques en s'intéressant notamment à la couleur des différents isomères du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. L'émergence de la mécanique quantique au début du vingtième siècle a permis de comprendre la nature de l'absorption lumineuse comme la capture par une molécule ou un matériau d'un photon d'énergie donnée. Ainsi, en 1933, le physicien polonais Jablonski pouvait publier le diagramme portant son nom qui décrivait assez précisément la nature des états excités impliqués dans ces processus.^[1] Avec l'émergence de la théorie du champ de ligand dans les années

[1] Jablonski A., *Nature*, **1933**, 131, 839-840.

1950, la discipline pris réellement son essor grâce notamment à la compréhension des phénomènes de transfert de charge.

Ainsi, depuis les années 1960, les études des propriétés optiques (absorption, émission) des composés de coordination constituent un vaste domaine de la chimie inorganique. Les chromophores organométalliques représentent aujourd'hui un enjeu de taille compte tenu des nombreuses applications qu'ils peuvent engendrer. Ces dernières reposent toutes sur le même principe : l'irradiation d'un photosensibilisateur porte ce dernier dans un état excité. Cet état excité peut réagir chimiquement (photochimie)^[2], ou encore générer de l'oxygène singulet pour tuer une cellule cancéreuse (photothérapie dynamique)^[3]. Parmi les nombreuses applications des chromophores métalliques, nous allons porter notre intérêt sur le domaine de l'optoélectronique qui est particulièrement étudié.

I.1.2 Exemples actuels d'applications à l'optoélectronique.

Cellules à pigments photosensibles DSSC (Dye Sensitized Solar Cells :).

Dans les années 1990, Graetzel et son équipe ont mis au point des cellules pour une application photovoltaïque.^[4] Inspirés de la photosynthèse, ces systèmes permettent la conversion d'une énergie lumineuse en différence de potentiel électrique. Sous l'effet de la lumière, le photosensibilisateur S passe à un état excité S* et peut alors transmettre un électron à la bande de conduction (conduction band, CB) d'un semi-conducteur et ainsi générer un courant (Figure I.1.a).^[5] Usuellement, des pigments photosensibles de type ruthénium(II) de géométrie octaédrique complexés par des ligands polypyridines sont utilisés. Le photosensibilisateur doit absorber la lumière sur une gamme de longueur d'onde la plus large possible pour avoir une meilleure efficacité. Ce sont donc les propriétés d'absorption de ces molécules qui sont déterminantes et au centre des préoccupations des chimistes. Le choix des ligands autour du centre métallique se révèle alors crucial. Par exemple, le « red dye » (Figure I.1.b) se montre très efficace pour absorber la lumière UV et bleue mais est insensible aux photons de plus basse énergie.

[2] a) Photogénération d'hydrogène : Meyer T.J., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 163-170. b) Réduction du CO₂ : Gholankass B., Mametsuka H., Koite K., Tanabe T., Furue M., Ishitani O., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2326-2336. c) Dimérisation d'alcène : Inagaki A., Edure S., Yatsuda S., Akita M., *Chem Commun.*, **2005**, 5468-5470.

[3] a) Schmitt F., Govindaswamy P., Zava O., Süß-Fink G., Juillerat-Jeanneret L., Therrien B., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, 14, 101-109. b) Schmitt F., Govindaswamy P., Süß-Fink G., Ang W.H., Dyson P.J., Juillerat-Jeanneret L., Therrien B., *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 1811-1816.

[4] a) O'Regan B., Grätzel M. *Nature*, **1991**, 353, 737-740. B) Grätzel M., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6851-6851.

[5] Campagna S., Puntoriero F., Nastasi F., Bergamini G., Balzani V., *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 280, 117-214.

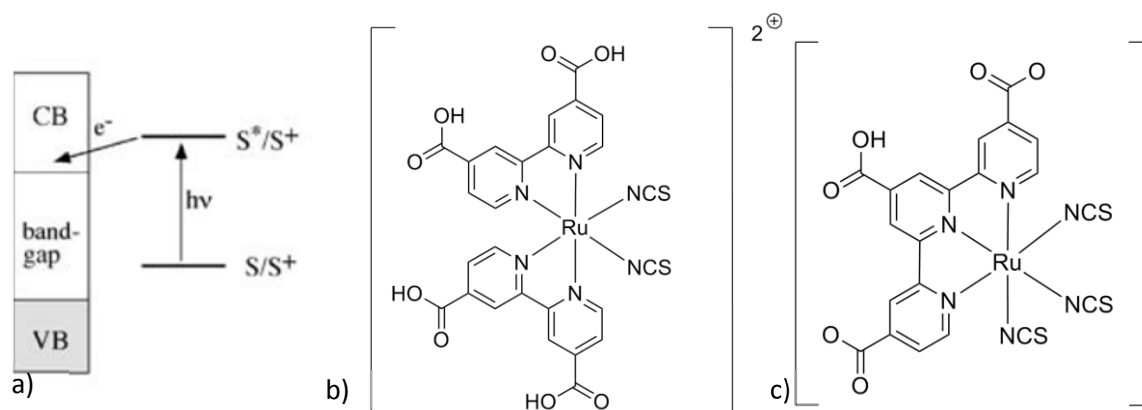


Figure I.1 a) Principe de fonctionnement des cellules de Graetzel b) red dye, c) black dye.

Le remplacement des ligands bipyridines par une terpyridine conduit au « black dye » (Figure I.1.c) qui absorbe la lumière jusque dans le proche infra-rouge, ce qui le rend beaucoup plus efficace pour un ensoleillement équivalent. D'intenses efforts de recherche sont toujours en cours pour préparer de nouveaux photosensibilisateurs qui donneront la meilleure efficacité au système final.^[6]

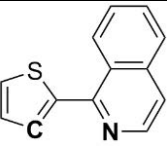
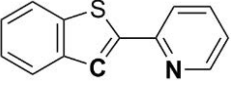
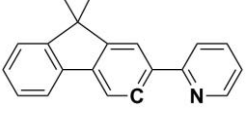
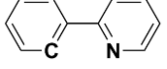
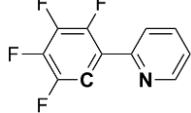
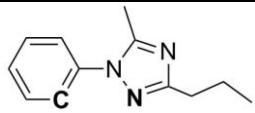
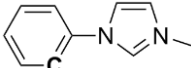
Dopants pour OLED (Organic Light Emitting Diode)

A l'inverse des cellules de Graetzel, les OLEDs sont des systèmes qui visent à créer de la lumière à partir d'une différence de potentiel électrique. Un dopant est incorporé dans une couche d'un semi conducteur organique. L'application d'une tension électrique entre l'anode et la cathode de la cellule donne naissance à une paire électron-trou, qui en se recombinant permet au dopant d'atteindre un état d'émissif qui produira alors de la lumière. Les travaux pionniers de Thompson et de son équipe ont montré l'intérêt d'utiliser des complexes organométalliques comme dopants en raison des propriétés d'émission de ces derniers.^[7] Ici encore, le choix des ligands autour de l'atome métallique est déterminant. Ainsi, lorsqu'un iridium(III) de géométrie octaédrique (les sommets d'une bipyramide à base carrée sont occupés par les atomes chélatants, le métal est au centre) est coordonné par trois ligands cyclométallants de type (C^N), les complexes de type $[fac-Ir(C^N)_3]$ sont obtenus (Tableau I.1) , des émissions peuvent être obtenues du proche UV jusqu'au rouge en fonction de la nature des ligands :^[8]

[6] a) Robertson N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2338-2345. b) Funaki T., Funakoshi H., Kitao O., Onozawa-Komatsuzaki N., Kasuga K., Sayama K., Sugihara H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 7528-7531.

[7] a) Baldo M.A., Thompson M.E., Forest S.R., *Nature*, **2000**, 403, 750-753. b) Adachi C., Baldo M.A., Forest S.R., Thompson M.E., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 904-906.

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

C [^] N	λ_{em} (nm)	Couleur de l'émission	Φ (%)
	644	Rouge	17
	596	Orange	12
	545	Vert	29
	514	Bleu-vert	40
	459	Bleu	53
	449	Bleu-violet	66
	380	Proche UV	2

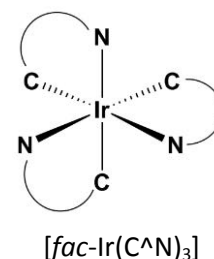


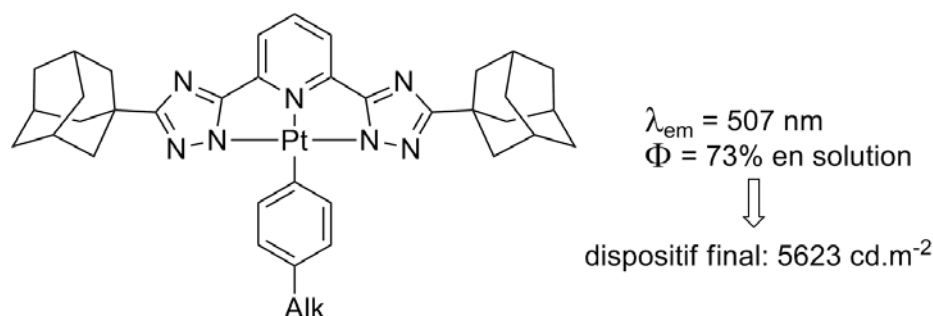
Tableau I.1 Longueur d'onde d'émission λ_{em} de complexes de type [fac-Ir(C[^]N)₃] et rendements quantiques Φ . Emission dans le toluène dégazé à température ambiante.

Par ailleurs, d'importantes recherches sont actuellement menées sur l'utilisation de complexes de platine(II) comme dopants dans le domaine des OLEDs. Le platine(II) possède en effet une géométrie plan-carrée qui lui confère des propriétés particulières. Ces dernières seront largement abordées au cours de ce manuscrit. Citons les travaux précurseurs de l'équipe de Thompson qui a exploré les propriétés optiques de complexes de type [(C[^]N)Pt(O[^]O)].^[9] Par la suite, l'équipe de Williams a montré l'intérêt de l'utilisation de ligands tridentes N[^]C[^]N ou C[^]N[^]N pour former des complexes de Pt(II) qui leur confèrent une meilleure rigidité et permettent d'obtenir de meilleurs résultats en émission.^[10] Enfin, l'équipe de De Cola a récemment pu développer une nouvelle famille de complexes de Pt(II) avec des ligands tridentes azotés triazoles-pyridine qui

[9] Brooks J., Babayan Y., LAmasky S., Djurovich P.I., Tsyba I., Bau R., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055-3066.

[10] Kalinowski J., Fattori V., Cocchi M., Williams J.A.G., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2401-2025.

atteignent des performances aussi bonnes que les meilleurs complexes d'iridium. Ces produits ont vu leur étude être menée jusqu'au dispositif optoélectronique final :^[11]



Figurel.2 Exemple de complexe de Pt(II) développé par l'équipe de De Cola.

Comme nous l'avons vu, les complexes de coordination possèdent des propriétés optiques qui peuvent avoir d'importantes applications. Celles-ci touchent à des domaines très variés allant de la biologie à l'optoélectronique. Le chimiste inorganicien, par le choix du métal et des ligands qui l'entourent peut alors finement moduler ces propriétés. Tous les exemples présentés jusqu'ici sont basés sur des ligands organiques. Notre démarche au cours de ces travaux doctoraux, consiste en l'utilisation de ligands organométalliques. Ces ligands particuliers, de par la présence d'un métal en leur sein, peuvent apporter d'intéressantes modulations aux propriétés optiques des complexes synthétisés. Avant de présenter ces ligands, nous nous intéressons ci-dessous aux fondements qui régissent les phénomènes d'absorption et d'émission d'un composé.

I.2 Principes généraux de la photoluminescence.

I.2.1 Absorption d'un photon.

La luminescence désigne l'émission d'un rayonnement lumineux, dans le domaine visible ou non, qui n'est pas d'origine thermique (incandescence). Cette émission peut avoir plusieurs origines. Citons par exemple la chimiluminescence (due à une réaction chimique), la bioluminescence (due à une réaction enzymatique) responsable de la brillance des vers luisants, la triboluminescence (due à une déformation physique) ou encore l'électroluminescence (créée par un courant électrique, dans

[11] a) Cebrian C., Mauro M., Kourkoulos D., Mercandelli P., Hertel D., Meerholz K., Strassert C.A., De Cola L., *Adv. Matt.*, **2013**, 25, 437-442. b) Mydlak M., Mauro M., Polo F., Felicetti M., Leonhardt J., Diener G., De Cola L., Strassert C.A., *Chem. Matter.*, **2011**, 23, 3659-3667.

les OLED par exemple). Nous nous intéresserons ici à la photoluminescence dont l'origine est l'irradiation du composé luminescent par un rayonnement lumineux. Ce phénomène est représenté par la figure suivante :



Figure I.3 Principe de la photoluminescence.

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique une molécule passe dans un état excité. Un état excité peut avoir des devenir très divers: il peut par exemple subir des transformations physico-chimiques, des changements conformationnels, des réactions chimiques. Il peut également revenir à son état fondamental, soit par conversion interne (perte d'énergie sous forme de phonon), soit par l'émission d'un photon : c'est la désexcitation lumineuse.^[12] Ces différentes voies de désexcitation sont présentées dans la figure ci-dessous :

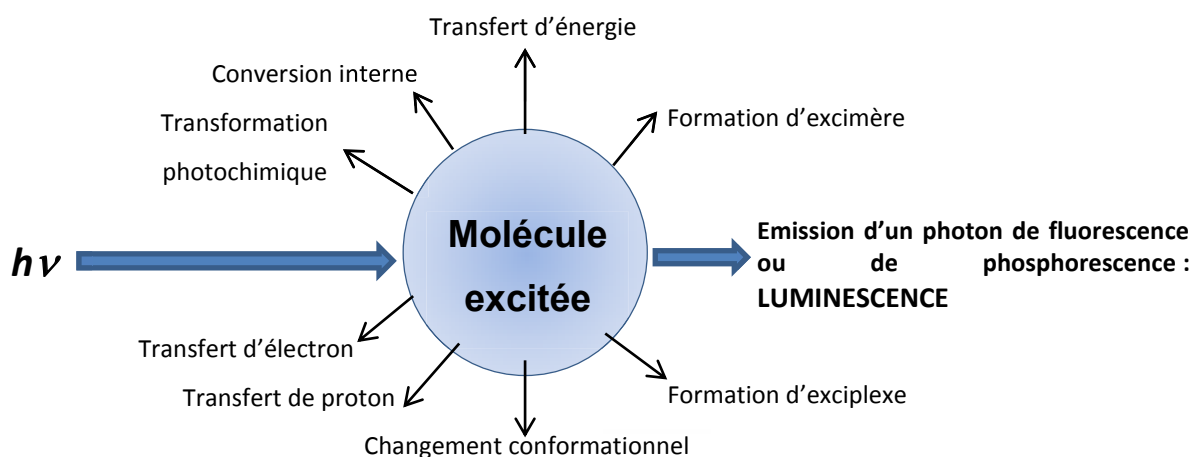


Figure I.4 Divers processus de désexcitation d'une molécule excitée.

L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par la molécule consiste au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) de valence à une OM vacante d'énergie plus élevée. L'écart d'énergie ΔE entre les deux OM impliquées doit répondre à l'inégalité $\Delta E \leq h\nu$. Cette transition obéit à plusieurs règles :

- **Règle de spin** : le passage à l'état excité doit se faire sans changement de spin. Si l'état fondamental de la molécule est un état singulet (ce qui sera notre cas tout au long du

[12] Valeur B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*, de boeck, 2004.

manuscrit), les états excités après absorption devront être également des singulets (c'est à dire que $S=0$, $2S+1 = 1$ où S est le spin total de la molécule)

- **Règle de symétrie** : les transitions électroniques entre orbitales de même parité sont interdites. Ainsi, les transitions de type $d \rightarrow d$ dans les complexes octaédriques de métaux de transition sont interdites car les orbitales d sont toutes centrosymétriques. En revanche les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont permises car l'OM π^* est centrosymétrique alors que l'OM π ne l'est pas.

Dans la pratique, ces transitions peuvent toutefois être observées : les vibrations des atomes d'une molécule provoquent de légers écarts à la symétrie idéale et permettent ainsi le peuplement d'états excités théoriquement interdits. Ces états sont néanmoins peu peuplés ce qui se caractérise par des coefficients d'extinction molaires ε faibles. Par ailleurs, il peut arriver que la molécule change de spin pour passer dans un état triplet ($S=1$, $2S+1 = 3$). Ce phénomène d'inversion, appelé *croisement intersystème* (CIS) donne naissance à un état excité de plus basse énergie que l'état singulet, la répulsion électronique étant plus forte pour des électrons appariés :

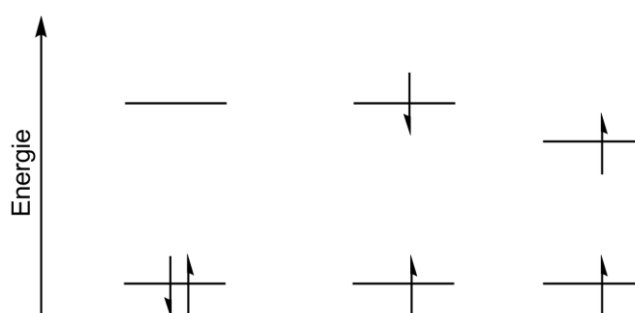


Figure I.5 Distinction entre états excités singulet et triplet d'une molécule. a) état fondamental, b) état excité singulet, c) état excité triplet.

I.2.2 Emission d'un photon.

Décrivons à présent les différentes transitions radiatives ou non qui peuvent se produire lorsqu'un composé a absorbé un photon dans le domaine UV ou visible. Le diagramme de Perrin-Jablonski résume les divers processus possibles comme nous allons le détailler ci-dessous.

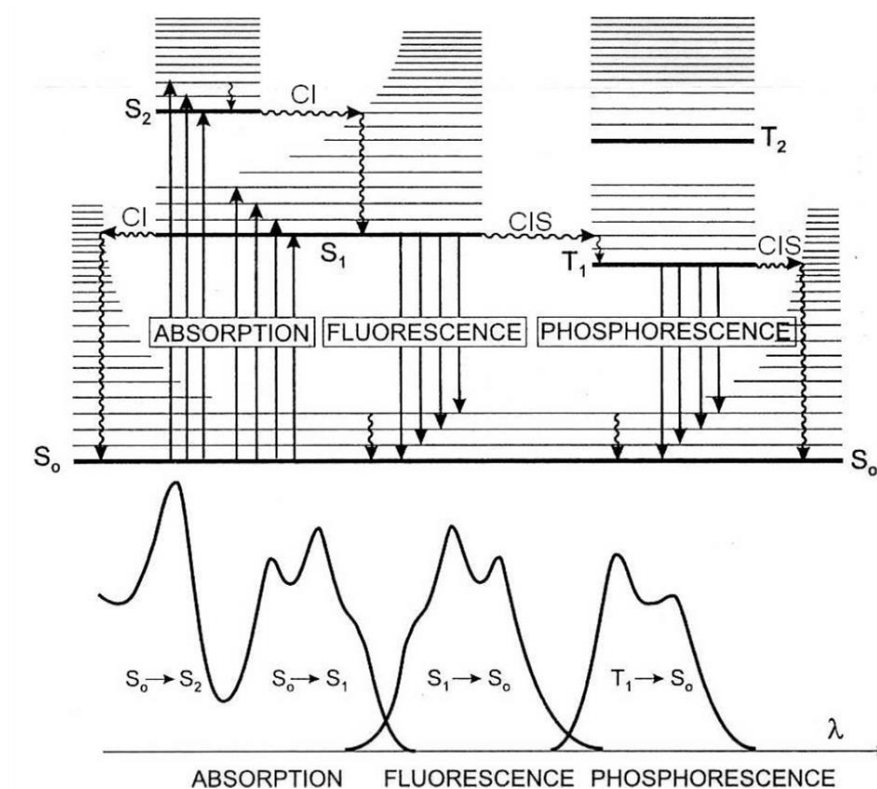


Figure I.6 Diagramme de Perrin-Jablonski. Position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence d'un composé.

Sur ce diagramme, les états électroniques singulets sont notés S_0 (état fondamental), S_1 , S_2 ... et les états triplets T_1 , T_2 ... Comme nous l'avons rappelé auparavant, des états vibrationnels (lignes horizontales fines) sont associés à chaque état électronique (lignes horizontales en gras). Il est important de signaler que l'absorption de photons est très rapide par rapport à tous les autres processus, et le principe de Frank-Condon permet d'affirmer qu'il n'y a pas de réarrangement de la molécule au cours de l'absorption de photons. Ce diagramme montre que l'absorption peut porter le système dans l'état excité S_1 et/ou S_2 ... S'ensuivent alors différents processus :

- **Conversion interne (CI)** : il s'agit d'une transition non radiative. Ce processus est suivi d'une relaxation vibrationnelle vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental. L'excès d'énergie vibrationnelle peut notamment être transféré au solvant suite aux collisions intermoléculaires. La conversion interne de S_2 vers S_1 est plus efficace que celle entre S_1 et S_0 en raison de la plus faible différence d'énergie entre S_2 et S_1 par rapport à celle entre S_1 et S_0 . La conversion interne apparaît donc comme un chemin qui entre en compétition avec la relaxation radiative (fluorescence et phosphorescence).

- **Fluorescence** : l'émission de photons permettant la relaxation radiative entre états de même multiplicité de spin est le phénomène de fluorescence. Dans la grande majorité des cas, la fluorescence correspond à la transition $S_1 \rightarrow S_0$, par conséquent, la fluorescence ne dépend pas de la longueur d'onde de la source d'excitation. Le spectre de fluorescence (maxima) est situé à des énergies plus faibles par rapport au spectre d'absorption (maxima correspondants) et ce en raison de la perte d'une partie de l'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité. L'écart d'énergie entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission est appelé décalage de Stokes.
- **Croisement intersystème (CIS)** : Comme évoqué précédemment, le système subit une relaxation non radiative à partir de l'état excité singulet S_1 vers un état excité triplet T_1 , ceci est en théorie interdit pour des raisons de spin mais néanmoins peut se produire dans certains cas, comme nous le verrons par la suite.
- **Phosphorescence** : après un croisement intersystème, deux voies de relaxation sont possibles, le système peut subir à nouveau un croisement intersystème de T_1 vers S_0 suivi d'une désexcitation vibrationnelle vers le niveau de plus basse énergie. L'autre voie de relaxation est une transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$, cette transition est le phénomène de phosphorescence: elle se produit entre un état triplet et un état singulet, il s'agit donc d'une transition théoriquement interdite de spin. A température ordinaire, en solution, la relaxation non radiative l'emporte généralement sur la phosphorescence. En revanche, en solution à basse température, lorsque le milieu se rigidifie (les collisions intermoléculaires sont évitées), la phosphorescence l'emporte généralement sur la voie non radiative. La durée de vie généralement notée τ des états excités triplets peut aller jusqu'à plusieurs heures, contrairement aux états excités singulets dont la durée de vie n'excède que très rarement la microseconde. En termes d'énergie, le spectre de phosphorescence se situe toujours à des énergies plus faibles que le spectre de fluorescence (pour une même espèce).

Ces principes généraux restent valables pour toutes les molécules. Nous allons à présent montrer pourquoi l'utilisation de complexes de coordination s'avère particulièrement intéressante pour obtenir des propriétés optiques.

I.3 Luminescence et chimie de coordination.

I.3.1 Particularités des chromophores métalliques.

Nous portons notre attention sur les propriétés de luminescence des complexes de métaux de transition. En effet, ceux-ci possèdent des caractéristiques qui les rendent particulièrement intéressants dans la recherche de propriétés luminescentes et leurs applications potentielles par rapport aux luminophores organiques.

On l'a vu aux paragraphes précédents, la phosphorescence d'une molécule dépend de sa capacité à subir un croisement intersystème. C'est ce phénomène qui est responsable du peuplement des états triplets à partir des états excités singulets. Or, cette transition $S_n \rightarrow T_n$ en principe interdite, est rendue possible par la présence d'atomes lourds. Ceux-ci présentent une importante interaction spin-orbite (proportionnelle à Z^4 où Z est le numéro atomique de l'atome). C'est ce couplage spin-orbite qui favorise le croisement intersystème. Ainsi, quand des espèces contiennent des atomes lourds comme le brome ou l'iode, des métaux de transition de la deuxième ou troisième série, ou encore des lanthanides, le croisement intersystème devient plus rapide et le peuplement des états triplets plus efficace. Ainsi, en photoluminescence, les composés organométalliques se révèlent être de bien meilleurs phosphores que les molécules organiques. Ces dernières n'ont souvent que leurs états singulets peuplés : leurs désexcitations radiatives (si elles ont lieu) ne peuvent conduire qu'à de la fluorescence.

Dans le domaine de l'électroluminescence, les complexes de métaux de transition présentent également des avantages par rapport à leurs concurrents organiques. Dans les OLED purement organiques, les recombinaisons des paires électrons-trous génèrent 25% d'états singulets et 75% d'états triplets. Ces derniers sont non radiatifs car les transitions $T_n \rightarrow S_0$ sont interdites de spin. L'énergie alors est dissipée par conversion interne : le système génère une perte de chaleur indésirable.^[13] Ces dispositifs ont donc un rendement théorique maximum de 25%. Il apparaît alors que recourir à des dopants organométalliques permet :

- Une meilleure efficacité de phosphorescence par rapport aux dopants organiques : les états triplets des complexes de coordination ayant une durée de demi-vie de plusieurs ordres de grandeur plus courte que ceux des composés organiques, sont moins susceptibles de subir

[13] Williams J.A.G., Develay S., Rochester D.L., Murphy L., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2596-2611.

les conversions internes non radiatives. Par exemple, l'état T_1 du naphthalène a une durée de demi-vie de 2 s, alors que celle du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est d'environ 1 μs .^[14]

- Une diminution des vibrations intramoléculaires grâce à la géométrie fixée autour du centre métallique.
- Une fine modulation des longueurs d'onde d'émission en jouant sur les ligands des complexes.

Ces caractéristiques en ont fait les composés de choix pour les industriels. Ainsi, l'entreprise Samsung a abandonné récemment la technologie LCD (liquid cristal device) pour équiper ses écrans d'OLED à dopants organométalliques : des complexes d'Al(III) et d'Ir(III) sont par exemple utilisés.

I.3.2 Les complexes de Pt(II).

Au cours de ce manuscrit, nous nous concentrerons sur les complexes de platine(II). Ce métal, à ce degré d'oxydation, possède des caractéristiques qui le rendent particulièrement attractif pour l'étude de la luminescence. De la même manière que l'or(III) et le palladium(II) entre autres, le platine(II) adopte une géométrie plan-carrée. C'est cette géométrie qui est largement responsable des propriétés d'absorption et d'émission des complexes de platine(II).

De configuration électronique d^8 , les orbitales d du platine(II) présentent l'éclatement simplifié présenté dans la figure I.7 ci-dessous.^[15] Considérons un Pt(II) avec quatre ligands L placés très loin de lui et de façon uniforme dans l'espace (symétrie sphérique autour du métal). Les cinq orbitales d du métal seront dans un état dégénéré. Si les quatre ligands s'approche plus près du centre métallique dans le plan (xy), il y a alors levée de dégénérescence des orbitales d comme cela est présenté ci-dessous. Les trois orbitales d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} seront stabilisées tandis que les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ seront destabilisées.

[14] Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.T., *Handbook of photochemistry*, **2006**, Taylor and Francis.

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

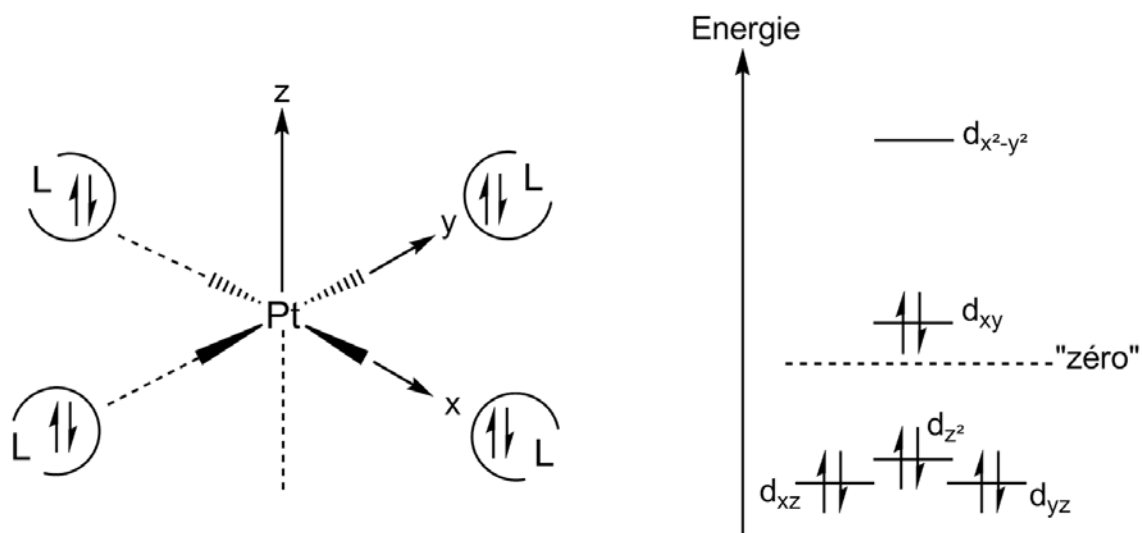


Figure I.7 Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du Pt(II) à l'approche de quatre ligands L sur les axes x et y.

Notons que dans les complexes $[\text{Pt(II)}\text{L}_4]$ l'ordre énergétique des orbitales d dépend en réalité des ligands L (force de la σ -donnation, π -conjugaison). Il demeure que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est toujours la plus haute en énergie. Cette dernière est fortement antiliante. Son peuplement par un électron, provoque une élongation des liaisons Pt-L le long des axes x et y. Cette sévère distorsion est très défavorable pour l'observation de luminescence, la molécule se désexcite via une conversion interne non radiative. Il en résulte que les complexes de platine(II) avec des ligands très simples (par exemple $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$) ne sont pas luminescents en solution à température ambiante.

Lorsque le platine(II) est coordonné par des ligands organiques conjugués (typiquement des cycles aromatiques), il se forme un complexe dont on peut schématiser le diagramme des orbitales moléculaire comme présenté dans la figure ci-dessous. Pour des raisons de clarté, seule les orbitales d du Pt(II) seront représentées ici. Se sont en effet, celles-ci sur lesquelles nous porterons notre attention pour l'étude des phénomènes optiques.

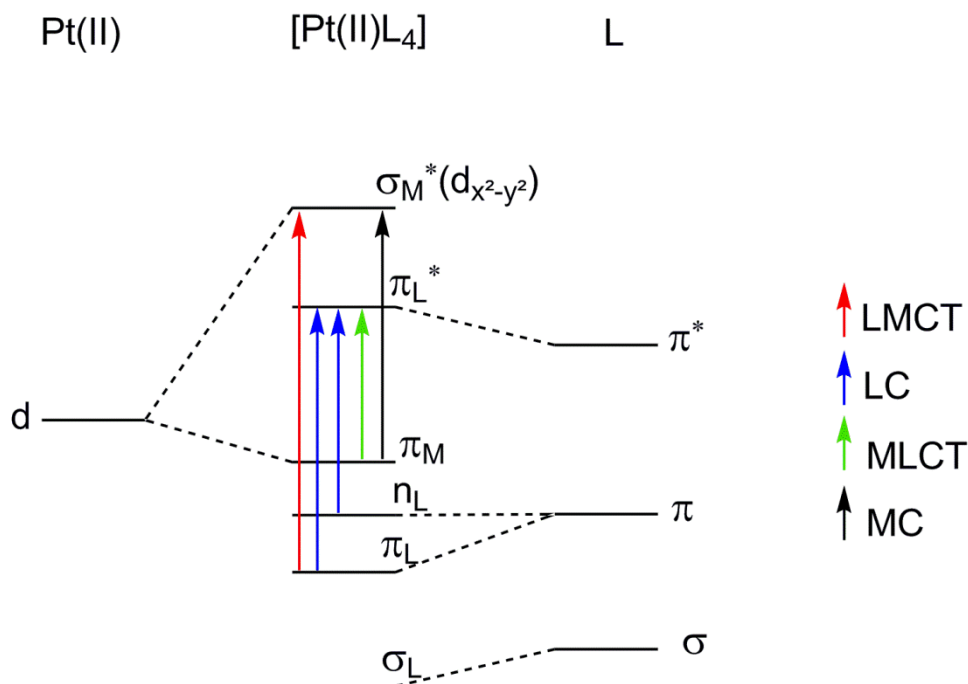


Figure I.8 Diagramme orbitalaire d'un complexe $[PtL_4]$. Différents types de transition.

Ici encore, l'ordre énergétique exact des orbitales dépend des ligands L . Les orbitales au fort caractère métallique portent un indice M alors que celles au caractère du ligand portent un indice L . Les transitions se caractérisent toujours par le passage d'un électron d'une OM occupée à une OM vacante. On voit qu'il existe plusieurs types de transitions :

- Transfert de charge du ligand au métal (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT). Cette transition peut être vue formellement comme une oxydation du ligand accompagnée d'une réduction du métal.
- Transition entre orbitales centrées sur le ligand (Ligand-Centered, LC)
- Transfert de charge du métal au ligand (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT). Cette transition est assimilable à une oxydation du métal et une réduction du ligand.
- Transition entre orbitales centrées sur le métal (Metal-Centered, MC)

Les termes LMCT, LC, MLCT et MC caractérisent à la fois les transitions électroniques et les états excités en résultant. Ils peuvent porter un indice qui indique leur multiplicité de spin (1 pour singulet, 3 pour triplet).

Comme cela a été dit précédemment, les transitions de type $d \rightarrow d$ peuplent l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, ce qui inhibe l'émission d'un photon. Ces transitions sont théoriquement interdites par la règle de symétrie (bien que cette règle puisse être violée grâce à de légers écarts à la symétrie idéale) mais

l'état excité MC peut néanmoins être peuplé à partir d'un autre état excité proche en énergie sans qu'il y ait eu directement de transition $d \rightarrow d$ comme cela est montré sur la figure ci-dessous :

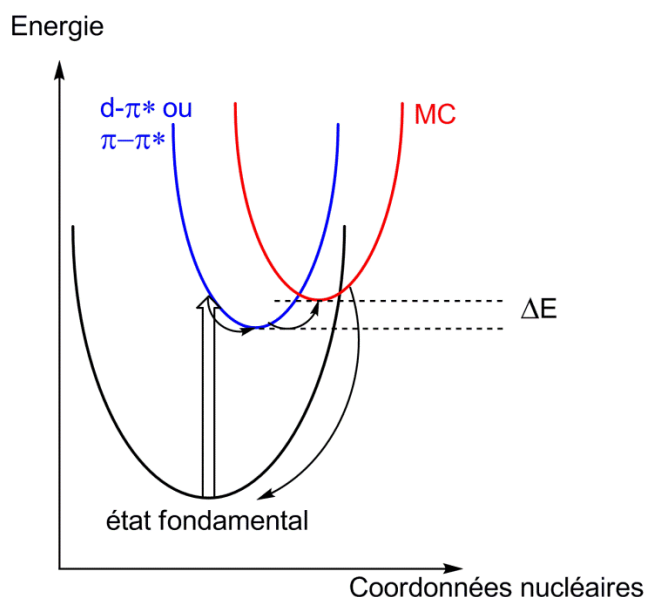


Figure I.9 Mécanisme de peuplement de l'état excité MC.

La flèche épaisse correspond à l'absorption d'un photon menant par exemple à un état excité MLCT (transition $d \rightarrow \pi^*$) ou LC (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). Si kT est de l'ordre de l'écart énergétique ΔE , le système peut passer à l'état excité MC, qui peut revenir à l'état fondamental par conversion interne non radiative (flèches fines). Ainsi, même si des états excités sont à plus basse énergie que l'état excité MC, ce dernier peut toujours avoir une influence négative sur les propriétés de luminescence du complexe (particulièrement à température ambiante). Toutes les stratégies développées sur les luminophores de Pt(II) visent donc à éviter le peuplement de cet état excité MC. D'une part, il convient de s'assurer qu'il ne s'agit pas de l'état excité de plus basse énergie (en utilisant des ligands conjugués), d'autre part il faut augmenter l'écart énergétique ΔE entre les états excités de basse énergie et l'état excité MC. Il existe pour cela deux façons de faire : on peut chercher à stabiliser les états excités émissifs ou déstabiliser l'état excité MC.

Stabilisation des états excités émissifs.

Les états excités émissifs triplets sont issus le plus souvent des transitions vers l'orbitale π^* du ligand (plus basse orbitale vacante, LUMO) suivies d'un croisement intersystème. McMillin et son équipe ont montré que l'utilisation de groupe électroattracteur sur les ligands permettait de

stabiliser cette orbitale.^[16] Ainsi, les complexes de type $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$ ne sont pas émissifs à température ambiante en solution ($\text{tpy} = 2,2';6',2''\text{-terpyridine}$). Mais lorsqu'un groupement électroattracteur est placé en position 4' de la terpyridine, une émission dans le visible peut être observée à température ambiante :

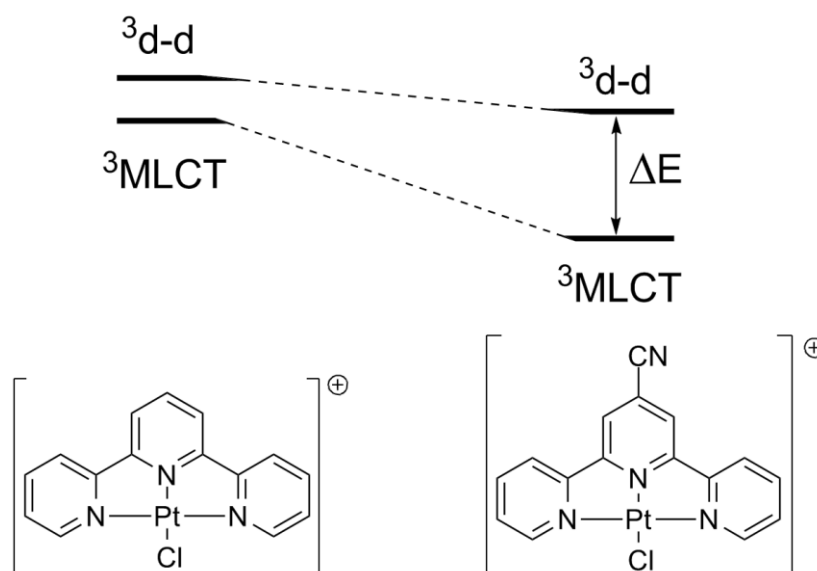


Figure I.10 Effet d'un groupement électroattracteur en position 4' de la terpyridine.

Les complexes $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$ ont un écart énergétique ΔE suffisamment faible pour que l'état excité $^3\text{d-d}$ puisse-t-être peuplé à température ambiante, d'où l'absence de phosphorescence. Les groupements $-\text{CN}$ ou $-\text{SO}_2\text{Me}$ placés en position 4', en stabilisant la LUMO, engendrent un ΔE plus important et empêchent le peuplement de l'état excité $^3\text{d-d}$ rendant ainsi les complexes luminescents à température ambiante.

Le groupe de Che^[17] a étendu cette stratégie à d'autres complexes de type $[(4'\text{Ar-tpy})\text{-Pt-Cl}]^+$. En plaçant un groupement aryl en position 4' d'une terpyridine, ils ont pu stabiliser l'orbitale π^* et ont de cette façon obtenu des complexes luminescents à température ambiante. Le même type de résultat a été observé par l'équipe de McMillin.^[18]

[16] Crites D.K., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 273, 346-353.

[17] Yip H.K., Cheng L.K., Cheung K.K., Che C.M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2933-2938.

[18] a) Michalec J.F., Bejune S.A., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2708-2709. b) Michalec J.F., Bejune S.A., Cuttell D.G., Summerton G.C., Gertenabch J.A., Field J.S., Haines J.S., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2193-2200.

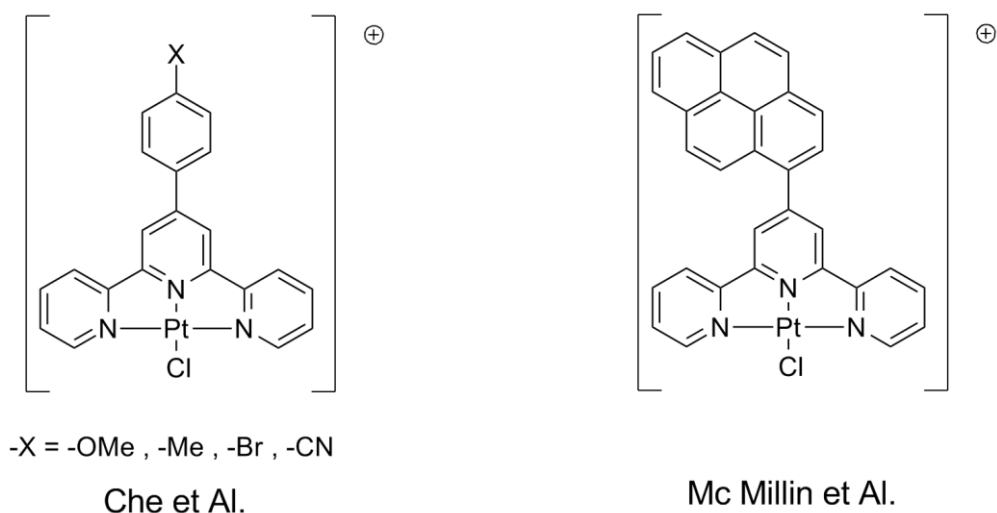


Figure I.11 Stabilisation de la LUMO par un groupement aryl.

Le complexe de McMillin (Figure I.11 à droite) donne une émission à 640 nm qui a été attribuée à un état excité de fort caractère $^3\text{ILCT}$ (Intra Ligand Charge Transfer, transfert de charge au sein d'un même ligand) mais comprenant également un caractère $^3\text{MLCT}$ et ^3LC .

Par ailleurs, l'équipe de Weinstein a utilisé des ligands 8-hydroxyquinoline et quinoline-8-thiol pour obtenir des états excités de type ILCT avec des énergies bien inférieures à celle de l'état excité MC.^[19]

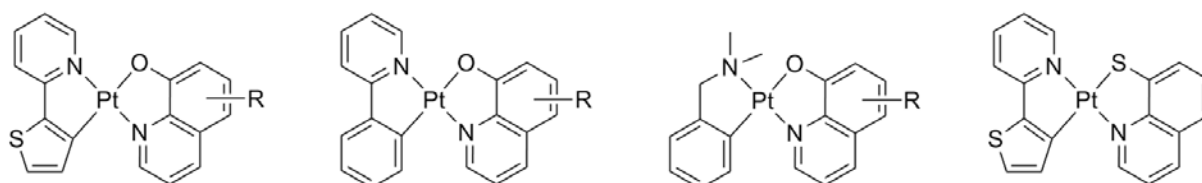


Figure I.12 Complexes développés par Weinstein et al.

Weinstein a montré que la LUMO de ces complexes reposait sur le cycle pyridine du ligand quinoline alors que la plus haute orbitale occupée (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO), reposait sur le cycle thiolate/phenolate du même ligand. Ainsi, la transition de plus basse énergie (correspondant à une transition HOMO→LUMO) donne naissance à un état excité émissif $^3\text{ILCT}$ suffisamment bas en énergie pour empêcher un passage à l'état excité MC, et ce même à température ambiante.

[19] Shavaleev N.M., Adams H., Best J., Edge R., Navaratnam S., Weinstein J.A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9410-9415.

Déstabiliser l'état excité MC.

Afin de rendre énergétiquement inaccessible l'état excité d-d, on peut également chercher à déstabiliser l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Pour cela, des ligands à champ fort, ayant un caractère fortement σ -donneurs sont utilisés. La théorie du champ de ligand nous indique en effet que plus un ligand est à champ fort, plus l'éclatement des orbitales d du métal est grand. Ainsi, alors que le complexe $[(bpy)PtCl_2]$ n'est que très faiblement luminescent à température ambiante ($bpy = 2,2'$ -bipyridine), le remplacement des ligands chlorures à champ faible par des ligands cyanures fortement σ -donneurs rend le complexe $[(bpy)Pt(CN)_2]$ luminescent à température ambiante.^[20]

Cet effet est encore plus marqué lorsque des ligands de type aryl-acétylures (encore plus fortement σ -donneurs) sont employés. De nombreux groupes se sont penchés sur cette stratégie.^[21] Citons le groupe de Yam qui a développé une méthode pour synthétiser les complexes de type $[(tpy)Pt-C\equiv C-Ar]^+$.^[22] Son groupe a pu montrer (Figure I.13) que dans de tels composés, la HOMO possède à la fois une contribution du métal et de l'aryl-acétylure. Par ailleurs, la LUMO repose principalement sur le ligand terpyridine.

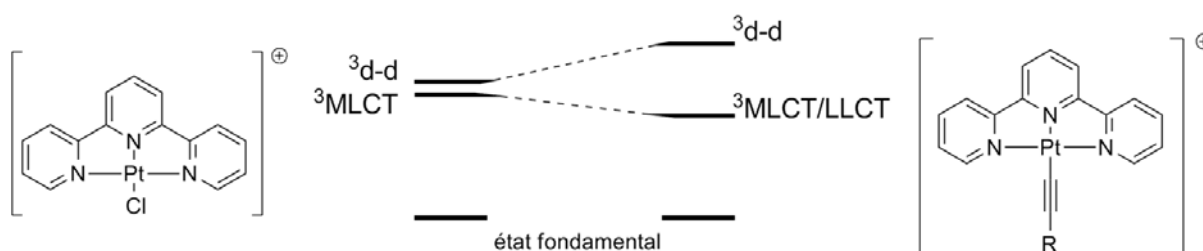


Figure I.13 Utilisation d'un acétylure comme ligand ancillaire.

Il en résulte que l'état émissif de plus basse énergie (issu de la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO puis d'un croisement intersystème) de ces complexes est qualifié de $^3MLCT/LLCT$ car la transition qui lui donne naissance est un mélange des transitions $[d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*(tpy)]$ et $[\pi(C\equiv CR) \rightarrow \pi^*(tpy)]$.^[23] Ici, le terme LLCT (Ligand to Ligand Charge Transfert) correspond au passage d'un électron entre les orbitales de deux ligands différents.

De nombreux autres ligands à champ fort ont été employés pour déstabiliser l'état excité MC. Les ligands carbocyclométallants en constituent une famille très importante. Ils seront

[20] a) Che C.M., Wan K.T., He L.Y., Poon C.K., Yam V.W.W., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1989**, 943-944. b) Wilson M.H., Ledwaba L.P., Field J.S., Mc Millin D.R., *Dalton Trans.*, **2005**, 2754-2759.

[21] Castellano F.N., Pomestchenko I.E., Shikhova E., Hua F., Muro M.L., Rajapakse N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1819-1826.

[22] Yam V.W.W., Tang R.P.L., Wong K.M.C., Cheung K.K., *Organometallics*, **2001**, 4476-4482.

[23] Yam V.W.W., Wong K.M.C., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11579-11592.

largement abordés au cours du manuscrit. On peut également citer les ligands carbènes *N*-hétérocycliques qui ont très récemment permis d'obtenir des émetteurs dans le bleu à température ambiante grâce à leur forte σ -donation et leur quasi absence de π -rétrodonation.^[24]

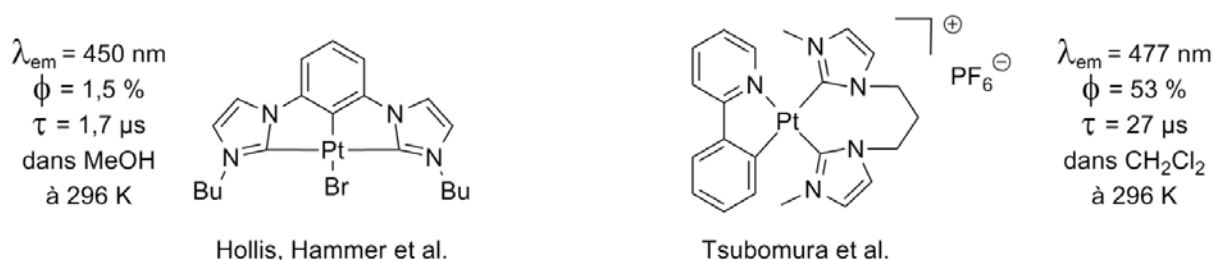


Figure I.14 Utilisation de ligands carbènes *N*-hétérocycliques.

Au travers de ces exemples, on voit que la compréhension des phénomènes d'absorption et d'émission des complexes de platine(II) continue d'être un important sujet de recherche. L'influence des ligands se révèle encore être un point crucial dans ce domaine. Leur géométrie, leurs fonctionnalisations, leurs modes de coordination influencent grandement les niveaux énergétiques des transitions électroniques, et de ce fait les propriétés optiques des complexes qui en résultent. Dans ce contexte, nous allons à présent aborder notre stratégie d'étude : l'utilisation de ligands particuliers, les *organométalloligands* pour réaliser de nouveaux assemblages de coordination de platine(II) luminescents.

I.4 La stratégie de l'organométalloligand.

La plupart des travaux présentés jusqu'à présent reposent sur l'utilisation de ligands organiques. La stratégie que nous présenterons au cours de ce manuscrit repose sur l'utilisation de ligands organométalliques, autrement appelés *organométalloligands*. La présence d'un deuxième métal au sein même du ligand engendre des modifications importantes des propriétés des chromophores synthétisés. La méthodologie adoptée est issue du savoir faire du laboratoire dans la stabilisation d'espèces instables par des fragments "Cp*M" (Cp*=1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl; M = Ir, Rh, Ru). Nous présenterons ici ces molécules ainsi que quelques-unes de leurs applications.

[24] a) Zhang X., Wright A.M., DeYonker N.J., Hollis T.K., Hammer N.I., Webster C.E., Valente E.J., *Organometallics*, **2012**, 31, 1664-1672. b) Uesugi H., Tsukuda T., Takao K., Tsubomura T., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7396-7403.

I.4.1 Contexte et savoir-faire du laboratoire.

La π -coordination d'un fragment " Cp^*M " a montré son efficacité pour stabiliser des espèces très réactives, non isolables à leur état libre. Ainsi, en 1998 l'*o*-méthylène quinone a été stabilisé par π -coordination par un fragment " Cp^*Ir ".^[25]

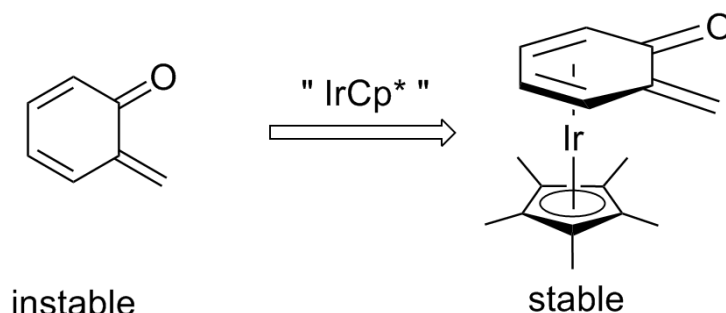


Figure I.15 Stabilisation de l'*o*-méthylène quinone par le fragment Cp^*Ir .

La méthodologie a été par la suite élargie à des *o*-méthylène quinones substituées et à la coordination d'un fragment " Cp^*Rh ".^[26]

A la suite de ces premiers travaux, une méthodologie a été développée au laboratoire pour permettre la stabilisation par π -complexation d'un fragment " Cp^*M ", d'analogues soufrés^[27] (Figure I.16.a-b), sélénisés^[28] (Figure I.16.c) de quinones, ou encore d'une espèce comportant deux chalcogènes différents^[29] (Figure I.16.d). Ces composés «quinonoïdes» sont tous très instables sous leur forme non métallée.

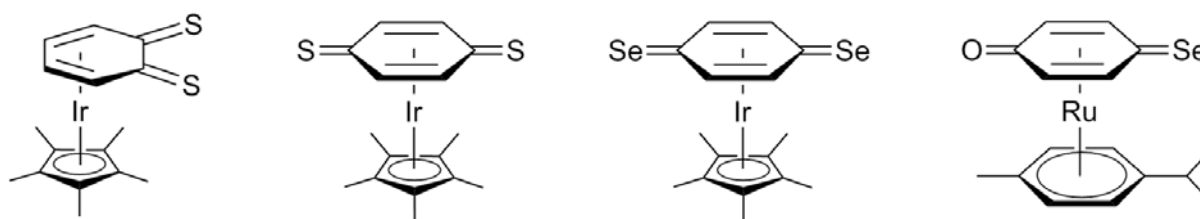


Figure I.16 Exemples de thio- et séléno-quinones π -métallées.

[25] a) Amouri H., Besace Y., Le Bras J., Vaissermann J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6171-6172. b) Amouri H., Vaissermann J., Rager M.N., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2000**, 19, 1740-1748.

[26] Amouri H., *SYNLETT*, **2011**, 10, 1357-1369.

[27] a) Moussa J., Lev D.A., Boubekour K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858.

b) Moussa J., Rager M.N., Boubekour K., Amouri H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 18, 2648-2653.

[28] Amouri H., Moussa J., Renfrew A.K., Dyson P.J., Rager M.N., Chamoreau L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530-7533.

[29] Dubarle-Offner J., Clavel C.M., Gontard G., Dyson P.J., Amouri H., *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5795-5801.

Notons que les molécules sélénées possèdent d'intéressantes propriétés antitumorales sur les cellules cancéreuses ovariennes humaines.

Nous allons ici présenter quelques une des caractéristiques communes à ces molécules qui peuvent les mener à être utilisés comme organométalloligands. La présence du fragment $[\text{Cp}^*\text{M}]^{n+}$ ($n=2$ pour $\text{M} = \text{Ru}$; $n=1$ pour Ir, Rh) présente plusieurs avantages. Dans un premier temps, les cinq méthyles du Cp^* permettent aux composés une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels. En se liant aux quatre carbones diéniques, le métal stabilise le système pour conduire à des molécules isolables. Par ailleurs, la rétrodonation du métal permet d'exalter la nucléophilie des chalcogènes qui peuvent ainsi se lier à un autre métal. Enfin, les systèmes π du cycle Cp^* et du cycle quinonoïde peuvent être impliqués dans des assemblages supramoléculaires via des interactions faibles de type $\pi \cdots \pi$ ou $\text{C-H} \cdots \pi$, comme nous le verrons par la suite.

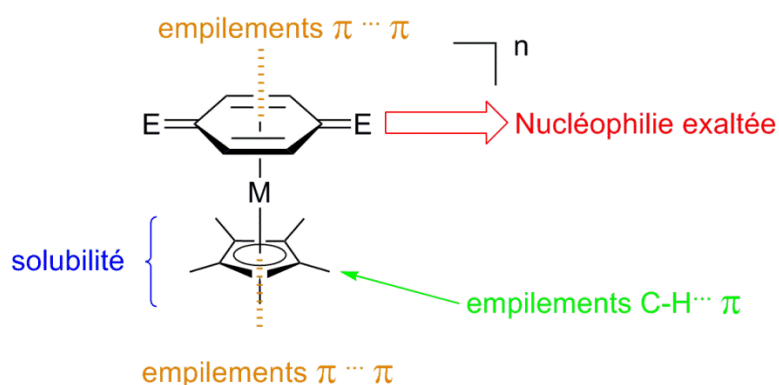


Figure I.17 Propriétés des organométalloligands. $\text{E} = \text{O} / \text{S} / \text{Se}$; $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ($n = 0$), Ru ($n = -1$).

Toutes ces caractéristiques, ainsi que leur topologie amènent ces molécules à être de bons candidats pour se coordonner au platine(II) plan carré ou encore à d'autres métaux de géométrie octaédrique et ainsi être considérés comme des organométalloligands. La théorie HSAB (« *Hard and Soft Acids Bases* ») pousse à étudier la coordination des dérivés quinonoïdes à des métaux durs, oxophiles. Leurs analogues soufrés et sélénés, plus mous, seront plus adaptés à des métaux mous comme le platine. Cette stratégie nous a permis d'assembler ces composés à des briques luminophores pour former des complexes de coordination ayant des propriétés d'absorption et d'émission intéressantes.

Dans la section suivante, nous verrons un exemple précis où l'emploi de ces ligands organométalliques particulier se justifie pour l'étude de phénomènes de luminescence.

I.4.2 Un exemple d'application aux chromophores métalliques.

De nombreux assemblages de coordination luminescents ont été synthétisés au laboratoire en employant des organométalloligands et différents métaux (Pt(II), Ru(II), Ir(III), Rh(III), Au(I), Au(III), etc...)^[30] Ils seront largement décrits au cours du manuscrit. Nous allons ici présenter un exemple particulier pour montrer l'intérêt de cette stratégie.

Les ligands de type dioxolènes sont communément qualifiés de « non innocents ». La notion d'innocence d'un ligand a été introduite par Jørgensen en 1966 : « *les ligands sont dits innocents lorsque le degré d'oxydation du métal auquel ils sont lié peut être défini* ». ^[31] Il en découle qu'un ligand est qualifié de non-innocent s'il est capable de délocaliser la charge électronique du système auquel il appartient et peut par conséquent être le lieu de processus redox. En règle générale, pour observer un tel phénomène, la présence de ligands aux états redox ambivalents, c'est-à-dire facilement oxydables ou réductibles, est nécessaire. Les dioxolènes font partie de cette catégorie. Ainsi, lorsqu'un catéchol est lié à la brique luminescente $[(bpy)_2Ru]^{2+}$, on peut former le complexe $[(bpy)_2Ru(Cat)]$ (Cat = catéchol). Lever a montré que ce dernier pouvait subir deux oxydations monoélectroniques pour donner respectivement les complexes $[(bpy)_2Ru(SQ)][PF_6]$ et $[(bpy)_2Ru(BQ)][PF_6]_2$ (SQ = semiquinone, BQ = benzoquinone)^[32] comme cela est illustré sur la figure ci-dessous. Chacun des états d'oxydation du système possède une signature propre en absorption. Par contre, l'activité redox du ligand dioxolène a un effet délétère puissant sur les propriétés d'émission.

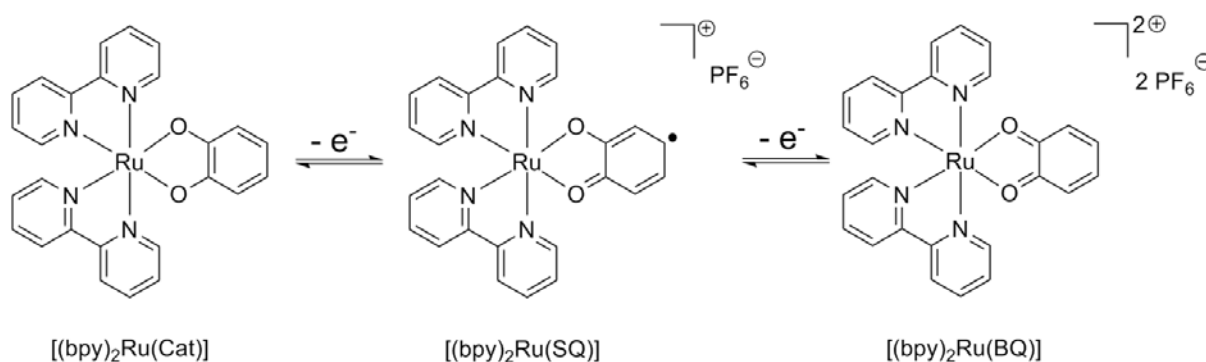


Figure I.18 Oxydations monoélectroniques successives du complexe $[(bpy)_2Ru(Cat)]$.

[30] Moussa J., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1372-1380.

[31] Jørgensen C.K., *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, 1, 164-178.

[32] Haga M., Dodsworth E.S., Lever A.B.P., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 447-453.

En effet, la benzoquinone libre se réduit très facilement en semiquinone (à -0.210 V vs ECS). Lorsqu'elle est coordonnée au ruthénium, sa réduction est encore plus facile (à +0.31 V vs ECS). Par ailleurs, après absorption d'un photon, la brique $[(bpy)_2Ru]^{2+}$ se trouve dans un état excité au pouvoir réducteur suffisamment puissant pour transférer son électron. Après irradiation du complexe $[(bpy)_2Ru(BQ)][PF_6]_2$ il y a donc transfert d'un électron du cœur $[(bpy)_2Ru]^{2+}$ vers la benzoquinone complexée qui est réduite en semiquinone (Figure I.19 à gauche). La désactivation radiative ne peut plus avoir lieu et la luminescence disparaît : on parle alors d'extinction de la luminescence ou de "quench".

Pour s'affranchir de ce phénomène notre équipe a synthétisé une benzoquinone π -complexée par le fragment "Cp*Ru". Le ruthénium est lié dans un mode η^4 au système diénique de la benzoquinone. L'emploi de cet organométalloligand permet d'éviter le quench (Figure I.19). En effet, le fragment "Cp*Ru" fixé sur la benzoquinone stabilise fortement cette dernière et ainsi, aucune activité électrochimique liée au système Cat/SQ/BQ n'a pu être observée dans la version métallée.^[33]

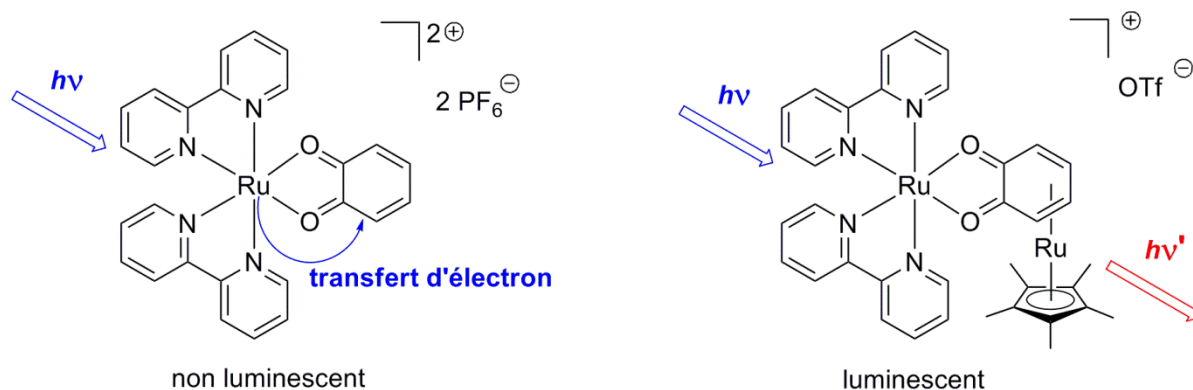


Figure I.19 Le fragment "Cp*Ru" empêche le quench de la luminescence.

La benzoquinone métallée est donc devenue un ligand au caractère innocent et le complexe homobimétallique devient luminescent à température ambiante en solution dans le proche Infra Rouge (IR). De cet exemple on tire un enseignement important quant à l'emploi de nos organométalloligands : la stabilisation du système quinonoïde par un fragment "Cp*M" permet de rendre innocent des ligands qui sous leur forme libre non métallée possèdent une importante activité rédox. Cet exemple illustre l'efficacité de la méthodologie proposée. Les organométalloligands, par la présence d'un métal en leur sein, peuvent donner naissance à des propriétés inaccessibles avec des ligands purement organiques.

[33] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3793-3798.

I.5 Organisation du manuscrit.

Au cours de cette introduction nous avons montré l'importance des combinaisons métal-ligands pour obtenir des complexes luminescents. La diversité des ligands, associée aux différents métaux de transition de géométries variées permet de finement moduler les propriétés optiques des composés. Généralement, ces ligands sont purement organiques. Les organométalloligands de par la présence d'un deuxième métal, constituent une classe de ligands particuliers. Leurs applications aux complexes de coordination luminescents sont rares. L'objectif des travaux doctoraux présentés dans ce manuscrit consiste à étudier l'influence de ces organométalloligands sur les propriétés optiques de nouveaux assemblages luminescents de platine(II). Les caractéristiques de ces ligands vont permettre la synthèse de nouveaux assemblages, l'étude de phénomènes particuliers directement attribuables à ces ligands. Notre démarche consiste dans un premier lieu à un travail de synthèse tant sur les ligands aromatiques « classiques » que sur les organométalloligands ancillaires qui seront associés au métal pour créer de nouveaux complexes et assemblages. Les propriétés optiques des objets obtenus seront ensuite présentées. Ces travaux se décomposent en quatre chapitres. Différents aspects de la luminescence des complexes de platine(II) et de leur chimie de coordination seront abordés au travers d'organométalloligands de topologies variées. Ainsi, après la présente introduction générale, le chapitre deux abordera la préparation d'organométalloligands soufrés et sélénisés analogues de la *p*-dibenzoquinone. Ceux-ci seront associés à des briques luminescentes de platine(II) cyclométallées. L'intérêt de l'utilisation des ligands cyclométallants sera mis en avant. Grâce à la topologie de nos organométalloligands, des interactions supramoléculaires, de type Pt...Pt et π - π , pourrons être obtenues. Un exemple de tels assemblages est donné à la figure suivante :

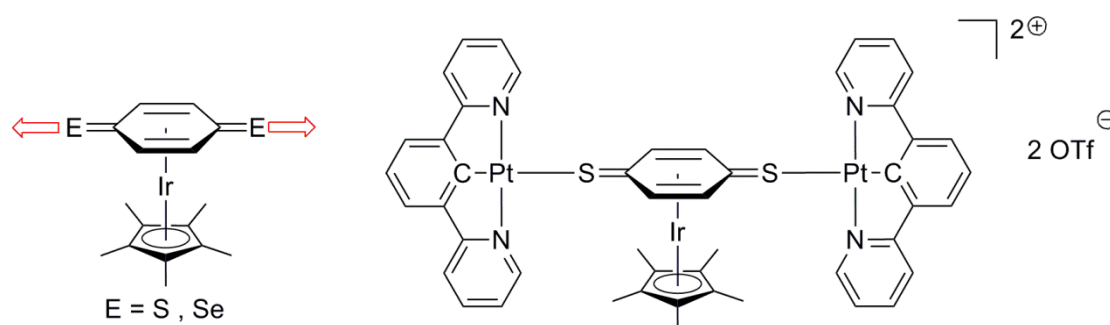


Figure I.20 Chapitre II, organométalloligand et exemple d'assemblage synthétisé.

Au cours du chapitre trois, un organométalloligand soufré bidentate anionique sera présenté. Il sera associé avec des briques de platine(II) cyclométallées $[(C^N)Pt]^+$ pour former des complexes neutres (Figure I.21). Les propriétés de luminescence étudiées seront détaillées. L'utilisation de ce

ligand particulier permet de former la première famille de complexes de type $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ luminescents et stables.

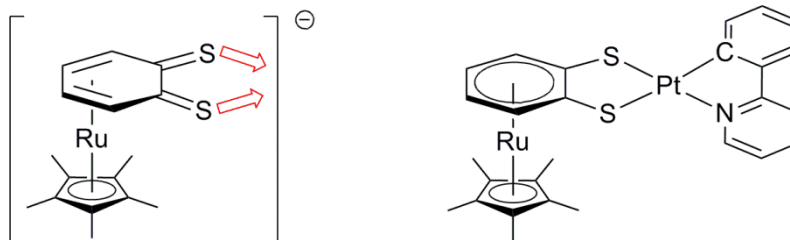


Figure I.21 Chapitre III, organométalloligand et exemple d'assemblage synthétisé.

Dans le chapitre quatre, nous utiliserons un organométalloligand soufré possédant une chiralité centrée et planaire (Figure I.22.a). Ce dernier servira à former des assemblages à partir d'une brique $[\text{terpyridine-Pt}]^{2+}$. L'influence de la chiralité sur les propriétés optiques des assemblages sera alors discutée.

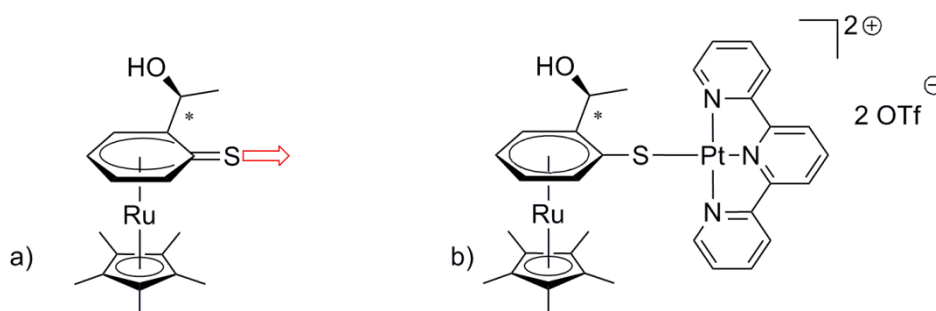


Figure I.22 Chapitre IV, organométalloligand et exemple d'assemblage synthétisé.

Enfin, pour clore ce manuscrit, les conclusions qui découlent de nos travaux seront dégagées. Puis enfin quelques perspectives possibles seront proposées.

I.6 Bibliographie.

- [1] Jablonski A., *Nature*, **1933**, 131, 839-840.
- [2] a) Photogénération d'hydrogène : Meyer T.J., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 163-170. b) Réduction du CO₂ : Gholankass B., Mametsuka H., Koite K., Tanabe T., Furue M., Ishitani O., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2326-2336. c) Dimérisation d'alcène : Inagaki A., Edure S., Yatsuda S., Akita M., *Chem Commun.*, **2005**, 5468-5470.
- [3] a) Schmitt F., Govindaswamy P., Zava O., Süss-Fink G., Juillerat-Jeanneret L., Therrien B., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, 14, 101-109. b) Schmitt F., Govindaswamy P., Süss-Fink G., Ang W.H., Dyson P.J., Juillerat-Jeanneret L., Therrien B., *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 1811-1816.
- [4] a) O'Regan B., Grätzel M. *Nature*, **1991**, 353, 737-740. B) Grätzel M., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6851-6851.
- [5] Campagna S., Puntoriero F., Nastasi F., Bergamini G., Balzani V., *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 280, 117-214.
- [6] a) Robertson N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2338-2345. b) Funaki T., Funakoshi H., Kitao O., Onozawa-Komatsuzaki N., Kasuga K., Sayama K., Sugihara H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 7528-7531.
- [7] a) Baldo M.A., Thompson M.E., Forest S.R., *Nature*, **2000**, 403, 750-753. b) Adachi C., Baldo M.A., Forest S.R., Thompson M.E., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 904-906.
- [8] Flamigni L., Barbieri A., Sabatini C., Ventura B., Barigelletti F., *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 143-203.
- [9] Brooks J., Babayan Y., LAmasky S., Djurovich P.I., Tsyba I., Bau R., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055-3066.
- [10] Kalinowski J., Fattori V., Cocchi M., Williams J.A.G., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2401-2025.
- [11] a) Cebrian C., Mauro M., Kourkoulos D., Mercandelli P., Hertel D., Meerholz K., Strassert C.A., De Cola L., *Adv. Matt.*, **2013**, 25, 437-442. b) Mydlak M., Mauro M., Polo F., Felicetti M., Leonhardt J., Diener G., De Cola L., Strassert C.A., *Chem. Matter.*, **2011**, 23, 3659-3667.
- [12] Valeur B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*, de boeck, **2004**.
- [13] Williams J.A.G., Develay S., Rochester D.L., Murphy L., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2596-2611.
- [14] Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.T., *Handbook of photochemistry*, **2006**, Taylor and Francis.
- [15] Williams J.A.G., *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 205-268.
- [16] Crites D.K., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 273, 346-353.

- [17] Yip H.K., Cheng L.K., Cheung K.K., Che C.M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2933-2938.
- [18] a) Michalec J.F., Bejune S.A., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2708-2709. b) Michalec J.F., Bejune S.A., Cuttall D.G., Summerton G.C., Gertenabch J.A., Field J.S., Haines J.S., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2193-2200.
- [19] Shavaleev N.M., Adams H., Best J., Edge R., Navaratnam S., Weinstein J.A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9410-9415.
- [20] a) Che C.M., Wan K.T., He L.Y., Poon C.K., Yam V.W.W., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1989**, 943-944. b) Wilson M.H., Ledwaba L.P., Field J.S., Mc Millin D.R., *Dalton Trans.*, **2005**, 2754-2759.
- [21] Castellano F.N., Pomestchenko I.E., Shikhova E., Hua F., Muro M.L., Rajapakse N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1819-1826.
- [22] Yam V.W.W., Tang R.P.L., Wong K.M.C., Cheung K.K., *Organometallics*, **2001**, 4476-4482.
- [23] Yam V.W.W., Wong K.M.C., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11579-11592.
- [24] a) Zhang X., Wright A.M., DeYonker N.J., Hollis T.K., Hammer N.I., Webster C.E., Valente E.J., *Organometallics*, **2012**, 31, 1664-1672. b) Uesugi H., Tsukuda T., Takao K., Tsubomura T., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7396-7403.
- [25] a) Amouri H., Besace Y., Le Bras J., Vaissermann J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6171-6172. b) Amouri H., Vaissermann J., Rager M.N., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2000**, 19, 1740-1748.
- [26] Amouri H., *SYNLETT*, **2011**, 10, 1357-1369.
- [27] a) Moussa J., Lev D.A., Boubekour K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858. b) Moussa J., Rager M.N., Boubekour K., Amouri H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 18, 2648-2653.
- [28] Amouri H., Moussa J., Renfrew A.K., Dyson P.J., Rager M.N., Chamoreau L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530-7533.
- [29] Dubarle-Offner J., Clavel C.M., Gontard G., Dyson P.J., Amouri H., *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5795-5801.
- [30] Moussa J., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1372-1380.
- [31] Jørgensen C.K., *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, 1, 164-178.
- [32] Haga M., Dodsworth E.S., Lever A.B.P., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 447-453.
- [33] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3793-3798.

Chaînes supramoléculaires de Pt(II) à organométalloligands quinonoïdes

II.1 Généralités.	31
II.1.1 Interactions platinophiles.	31
II.1.2 Interactions supramoléculaires.....	33
II.2 Contexte et objectifs.	37
II.2.1 Précédents travaux.	37
II.2.2 Objectif : utilisation d'un ligand cyclométallant.	39
II.3 Ligand N ^C N simple et assemblage.....	41
II.3.1 Synthèse des organométalloligands.....	41
II.3.2 Synthèse de la brique de platine(II).	43
II.3.3. Synthèse de l'assemblage.	44
II.3.4 Effet <i>trans</i>	48
II.4 Ligand N ^C N fonctionnalisé et assemblages.....	49
II.4.1 Synthèse d'une nouvelle brique de platine (II).	49
II.4.2 Synthèse des assemblages.	52
II.4.3 Propriétés optiques des assemblages.....	55
Absorption.	55

Emission.....	56
II.5 Conclusion.	60
II.6 Bibliographie.....	60

Au cours de ce chapitre nous aborderons les assemblages obtenus en liant des organométalloligands *para*-dithio et disélenoquinonoïdes à des briques de platine(II) cyclométallées. Avant de présenter la synthèse de ces composés et de décrire leurs propriétés optiques, nous allons évoquer la possibilité d'observer des interactions de type supramoléculaires dans les complexes de platine(II).

II.1 Généralités.

II.1.1 Interactions platinophiles.

Parmi les métaux de transition pouvant donner naissance à des briques luminescentes, le platine(II) a, en particulier, une tendance à développer des interactions Pt(II)⋯Pt(II). Ces interactions métalophiles ont pu être observées avec d'autres métaux comme l'or(I), l'argent(I) ou encore le palladium(II). Pour le platine(II), elles se caractérisent à l'état solide par des distances inférieures à 3,5 Å entre deux centres métalliques (la somme de leur rayon de Van Der Waals étant de 3,44 Å). Il s'agit d'interactions faibles en énergie et les liaisons métal-métal qui en découlent pourront se former et se rompre réversiblement contrairement aux liaisons covalentes. Analysons à présent du point de vue orbitalaire l'influence de ces interactions.

Nous l'avons vu au paragraphe I.3.2, le platine(II) possède une orbitale d_{z^2} perpendiculaire au plan du complexe, occupée par deux électrons. Lorsque deux unités Pt(II) s'approchent l'une de l'autre selon l'axe z , il peut alors y avoir recouvrement entre les deux orbitales d_{z^2} et entre les orbitales π et π^* des ligands. On peut ainsi dresser le diagramme d'orbitales du dimère, né de cette interaction métal-métal. Il est présenté dans la figure II.1 ci-dessous. Cette figure illustre les changements importants qu'une telle agrégation engendre au niveau orbitalaire et permet d'expliquer les modulations des propriétés optiques, comme cela sera exposé plus bas.

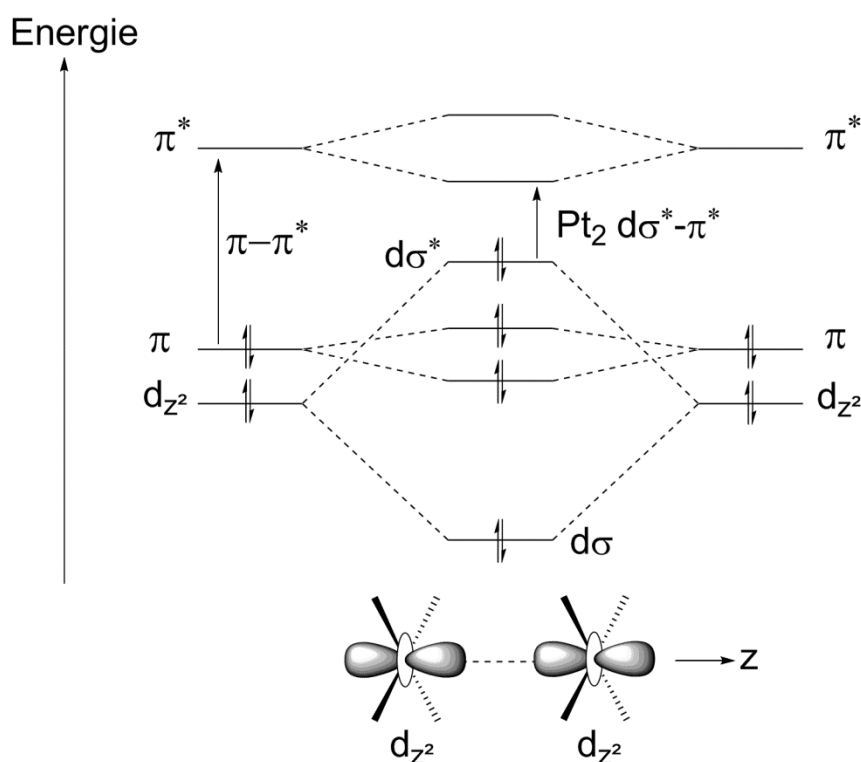


Figure II.1 Eclatement orbitalaire résultant d'une interaction Pt(II)⋯Pt(II).

Le recouvrement des deux orbitales d_{z^2} donne naissance à deux orbitales faiblement liante et antiliante $d\sigma$ et $d\sigma^*$, toutes deux peuplées. Ainsi, la plus haute orbitale à caractère métallique occupée est à une énergie plus haute en présence d'interaction que dans les molécules isolées. Nous voyons ainsi que la transition de plus basse énergie est décalée vers le rouge (écart énergétique plus faible). Cette transition peut aussi changer de nature : dans l'exemple figure II.1, la transition de plus faible énergie est une $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les molécules isolées et devient une $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ en cas d'interaction Pt⋯Pt. L'état excité résultant de cette transition est alors appelé MMLCT pour "*metal-metal to ligand charge transfer*" : l'électron est transféré de l'orbitale $d\sigma^*$ aux ligands. Plus le recouvrement entre les deux orbitales d_{z^2} est important, plus l'éclatement des orbitales qui en découle est grand et plus la transition $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ est faible en énergie. Ainsi, Thompson et son équipe ont montré que la diminution de la distance Pt-Pt dans un complexe bimétallique engendrait un décalage vers le rouge de l'absorption correspondant à la transition $^1\text{MMLCT}$.^[1] Le même effet a été observé en émission. Les formules de ces complexes bimétalliques ainsi que leur spectre d'émission sont présentés dans la figure suivante :

[1] Biwu Ma B., Jian Li J., Peter I. Djurovich P.I., Muhammed Yousufuddin M., Robert Bau R., and Mark E. Thompson M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 28-29.

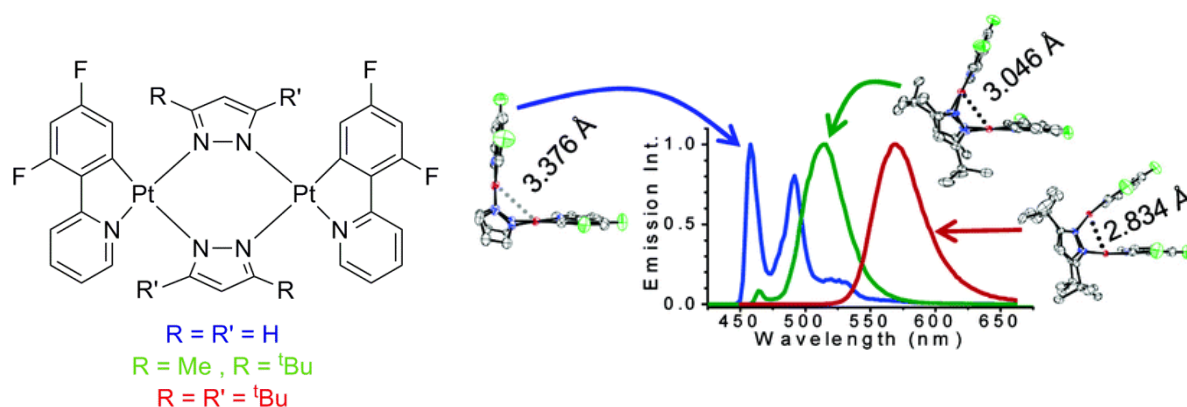


Figure II.2 Modulation de l'émission par la variation de la distance Pt-Pt.

Sur l'exemple de cette figure, plus les cycles pyrazoles portent des groupements encombrants, plus les atomes de platine sont contraints de se rapprocher. En émission, lorsque les deux atomes métalliques sont les plus éloignés (3,376 Å à l'état solide), la molécule émet à partir d'un état $^3\text{MLCT/LC}$ équivalent à l'émission des deux complexes monométalliques isolés. La fonctionnalisation des pyrazoles par des groupes tertio-buthyl encombrants conduit à une distance Pt-Pt très courte (2,834 Å) et l'émission observée est alors due à un état excité de type $^3\text{MMLCT}$, fortement décalée vers le rouge.

II.1.2 Interactions supramoléculaires.

Dans ce dernier exemple, c'est le ligand qui permet aux deux atomes de platine d'interagir au sein d'une même molécule. De très nombreux exemples existent où ces interactions sont intermoléculaires, donnant lieu à des agrégations de type supramoléculaires.^[2] La chimie supramoléculaire est un vaste domaine de recherche dont l'étendue dépasse largement le cadre de ce manuscrit. Nous en rappelons néanmoins le principe. Si la chimie moléculaire est fondée sur la liaison covalente, la chimie supramoléculaire se caractérise quant à elle par des interactions faibles non covalentes (ioniques, dipolaires, hydrogène, π - π , C-H $\cdots$ π , Van der Waals, ...). Elles permettent, entre autres, la formation de liaisons faibles intermoléculaires et par conséquent d'assemblages polymoléculaires discrets ou infinis aux propriétés structurales, conformationnelles, thermodynamiques, cinétiques et dynamiques spécifiques. Il est à noter que le caractère non

[2] Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.

covalent de ces interactions confère aux systèmes supramoléculaires un certain degré de réversibilité. Les complexes de platine(II), grâce aux interactions Pt...Pt et π - π des ligands peuvent former de tels assemblages. Cela rend ces complexes particulièrement intéressants puisque la formation ou non d'assemblages supramoléculaires va en effet avoir une grande influence sur les propriétés optiques. Ces interactions peuvent ensuite être modulées en modifiant les ligands, le solvant, la température, etc...

L'équipe de Che a développé par exemple des nanomatériaux caractérisés par des interactions Pt...Pt et/ou C-H... π . Des nanofils^[3] (assemblages 1D) présentés Figure II.3 et des nanoplaques^[4] (assemblages 2D) luminescents ont ainsi pu être obtenus.

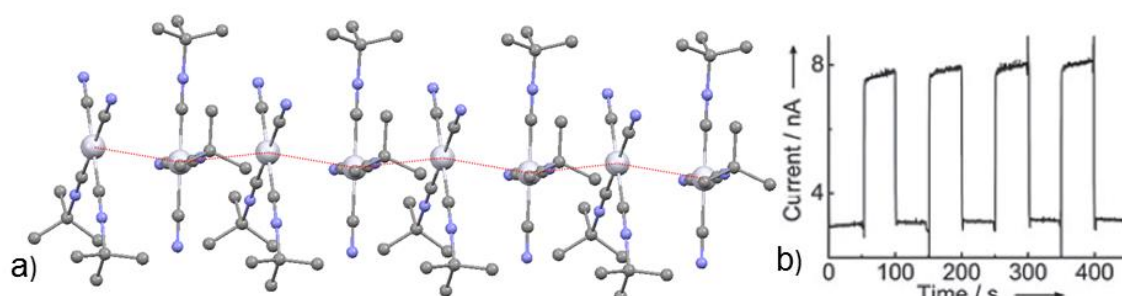


Figure II.3 Nanofil $[\text{Pt}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CN})_2]_n$ a) Structure à l'état solide montrant les interactions Pt...Pt (en rouge). b) Phénomène de photo-détection influant sur la conductivité, le courant le plus élevé correspond à une excitation par irradiation à 450 nm.

Par l'analyse de microscopie AFM et l'étude des structures à l'état solide, il a pu être prouvé que ce sont bien les interactions faibles qui dictent la croissance des matériaux synthétisés. Ces nanosystèmes présentent des propriétés de conduction, qui couplées avec la nature chromophorique des complexes de platine(II) employés, permettent par irradiation de moduler les propriétés de conduction de ces solides: la conductivité de leur nanofil est ainsi multipliée par quatre en cas d'irradiation par rapport au même composé dans le noir comme le montre le graphique de la figure ci-dessus.

[3] a) Sun Y., Ye, Kaiqi, Zhang H., Zhang J., Zhao L., Li B., Yang G., Yang B., Wang Y., Lai S.W. Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5610-5613. b) Zhang Y., Zhang H., Mu X., Lai S.W., Xu B., Tian W., Wang Y., Che C.M., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7727-7729.

[4] Yong C., Li K., Lu W., Chui S.S.Y., Ma C.W., Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9909-9913.

De tels phénomènes d'agrégation peuvent également être observés en solution. Ainsi, l'équipe de Yam a par exemple pu montrer un puissant effet de solvatochromisme sur le complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})][\text{OTf}]$ comme cela est représenté sur la figure ci-dessous.^[5]

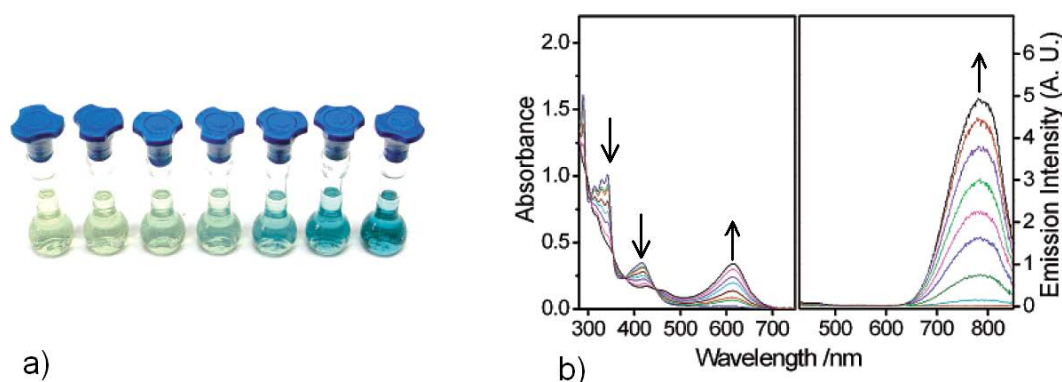


Figure II.4 Phénomène d'agrégation en solution contrôlée par la polarité du solvant. a) Solution de $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})][\text{OTf}]$ à concentration constante dans différents mélanges diethyl ether / acétonitrile (de gauche à droite : de 64 à 80% de diethyl ether) b) spectres d'absorption et d'émission en solution et évolution avec la diminution de la polarité.

La diminution de la polarité du milieu (en augmentant la proportion de diethyl ether dans le solvant) induit une agrégation des complexes par interactions $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ et π - π . Cela donne naissance à une bande d'absorption $^1\text{MMLCT}$ à 615 nm et à une bande d'émission $^3\text{MMLCT}$ à 785 nm : la solution jaune du complexe dans l'acétonitrile devient bleue et émet dans le rouge en milieu plus apolaire.

Ces phénomènes d'agrégaions intermoléculaires ont récemment trouvé une application dans le domaine de l'optoélectronique : Cocchi et Williams ont pu créer un système d'OLED émettant de la lumière blanche en contrôlant le taux d'agrégaions de complexes de platine.^[6] Le dopant qu'ils ont utilisé est présentés dans la figure II.5 ci-dessous. Les groupements diméthylamino sur les cycles pyridiniques et fluoro sur le cycle aryl central permettent respectivement de d'augmenter l'énergie la LUMO et de baisser celle de la HOMO du complexe présenté. Ainsi, la transition HOMO→LUMO est décalée vers les hautes énergies (proche UV) par rapport au même complexe non substitué.

[5] Yam V.W.W., Wong K.M.C., Zhu N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6506-6507.

[6] Murphy L., Brulatti P., Fattori V., Cocchi M., Williams J.A.G., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5817-5819.

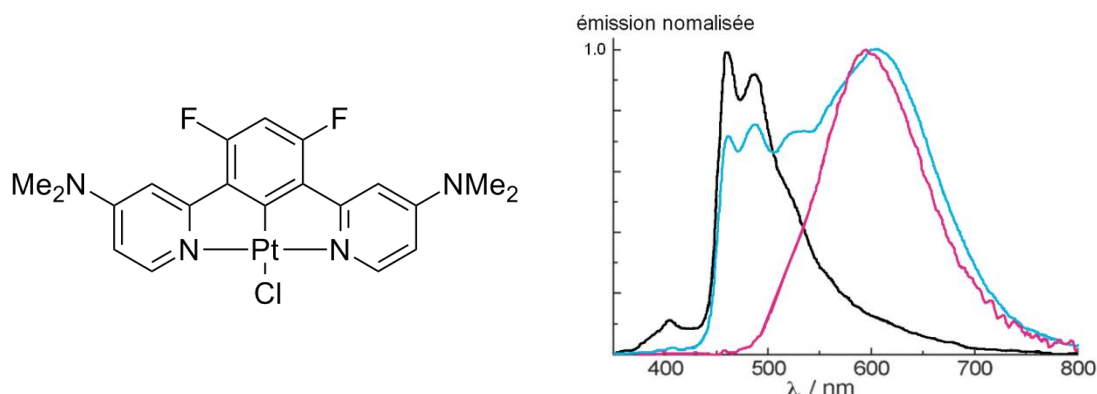


Figure II.5 Emission d'une lumière blanche contrôlée par les interactions Pt...Pt.

Dans un dispositif OLED, le composé émissif sert de dopant à la couche émissive de la cellule électroluminescente. On peut faire varier la concentration de ce produit au sein de cette couche qui est composée d'un polymère conducteur. De cette manière, à faible concentration, on observe le monomère, correspondant à la courbe noire, qui émet dans le bleu. A haute concentration en complexe, toutes les molécules sont agrégées entre elles : on n'observe plus que l'émission (courbe rose) de l'excimère (de l'anglais "*excited dimer*", état excité formé par deux molécules) formé par interactions Pt...Pt. En faisant varier la concentration en complexe entre ces deux concentrations limites, le taux d'agrégation atteint un niveau intermédiaire et conduit à un mélange de l'émission du monomère et de l'excimère (courbe bleue). Cette émission est répartie sur toute la gamme visible: l'OLED émet alors de la lumière blanche. L'obtention de lumière blanche constitue un enjeu de taille pour les industriels. Une émission panchromatique est en effet nécessaire pour obtenir des dispositifs d'éclairage.

Le platine(II) a donc par rapport aux autres métaux de transition la possibilité de former des interactions métal-métal de manière intramoléculaire ou intermoléculaire et conduire ainsi à des assemblages supramoléculaires. La formation de ces agrégats, par les changements qu'ils induisent au niveau orbitalaire peuvent influencer sur les propriétés optiques. Notre équipe a, précédemment à ces travaux doctoraux, exploité cette propriété pour créer des assemblages présentant des interactions Pt...Pt où la luminescence est dépendante de l'agrégation des molécules. Ces complexes sont présentés dans la section suivante.

II.2 Contexte et objectifs.

II.2.1 Précédents travaux.

En collaboration avec l'équipe du professeur Yam, l'équipe a précédemment synthétisé différents complexes hétéro-trimétalliques à l'aide de ligands ancillaires *p*-thio-^[7] et sélén-quinonoïdes.^[8] Ces ligands organométalliques *p*-quinonoïde stabilisé par un fragment "Cp*Ir" coordinent de part et d'autre deux unités [(tpy)Pt]²⁺ comme cela est montré sur la figure suivante.

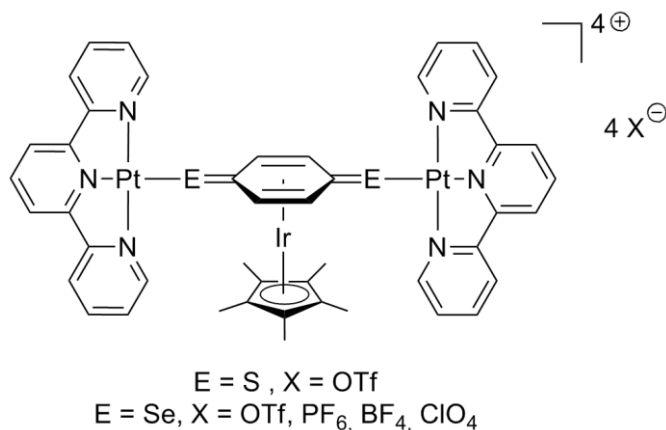


Figure II.6 Assemblages hétéro-trimétalliques précédemment synthétisés.

Les structures à l'état solide obtenues par diffraction aux rayons X (DRX), montrent que ces molécules peuvent s'agréger par le biais d'interactions Pt...Pt et π - π pour former des assemblages supramoléculaires discrets ou infinis selon l'anion employé. Lorsque $E = Se$ et $X = PF_6$, il se forme un dimère à l'état solide. Par ailleurs, lorsque $E = S$ ou Se et $X = OTf$, on peut observer la formation de chaînes supramoléculaires infinies. Dans toutes les structures obtenues, les interactions se font entre deux unités [(tpy)Pt] de deux molécules distinctes parallèles entre elles et orientées en tête-bêche : l'angle de torsion [S1-Pt1-Pt1'-S1'] vaut 180°. Il a également été montré qu'il n'y avait pas aromatisation du cycle dithioquinonoïde avec la complexation : l'iridium reste coordonné à ce cycle via un mode η^4 .

[7] Moussa J., Wong K.M.C., Chamoreau L.M., Amouri H., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3330.

[8] Moussa J., Wong K.M.C., Le Goff X.F., Rager M.N., Chan C.K.M., Yam V.W.W., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 4985-4992.

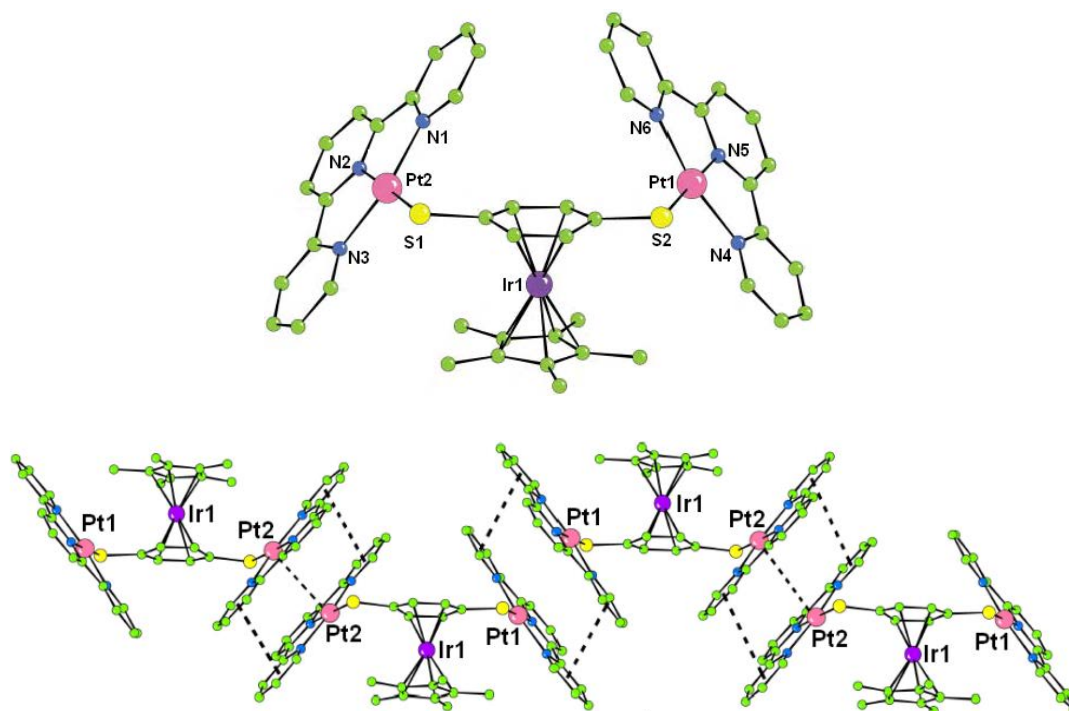


Figure II.7 Structure à l'état solide de la partie cationique du composé avec E = S et X = OTf.
Monomère (en haut) et assemblage 1D (en bas).

Dans la structure présentée ci-dessus, les distances Pt...Pt sont élevées ($d_{\text{Pt1-Pt1}}=4,037 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Pt2-Pt2}}=3.596 \text{ \AA}$), les interactions sont donc faibles. Cependant, elles ont néanmoins une influence notable sur les propriétés optiques des assemblages.

Tout comme son précurseur $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$, l'assemblage n'est pas luminescent dans l'acétonitrile dégazé ou dans un mélange MeOH/EtOH à température ambiante. Cela est dû au fait que le ligand tpy n'est pas suffisamment σ -donneur : l'état excité non radiatif d-d est suffisamment bas en énergie pour pouvoir être peuplé à température ambiante. Cela provoque une extinction de la luminescence. En solution à température ambiante, les molécules sont à l'état de monomères, non luminescents.

Néanmoins, lorsque la température est baissée (jusqu'à 100 K), des changements apparaissent tant en absorption qu'en émission. La couleur de l'assemblage en solution passe de jaune à magenta et provoque progressivement une luminescence intense dans le rouge. De la même manière le complexe est luminescent à l'état solide à la fois à basse température et à température ambiante. Les spectres d'absorption et d'émission d'un de ces composés sont présentés ci-dessous en fonction de la température.

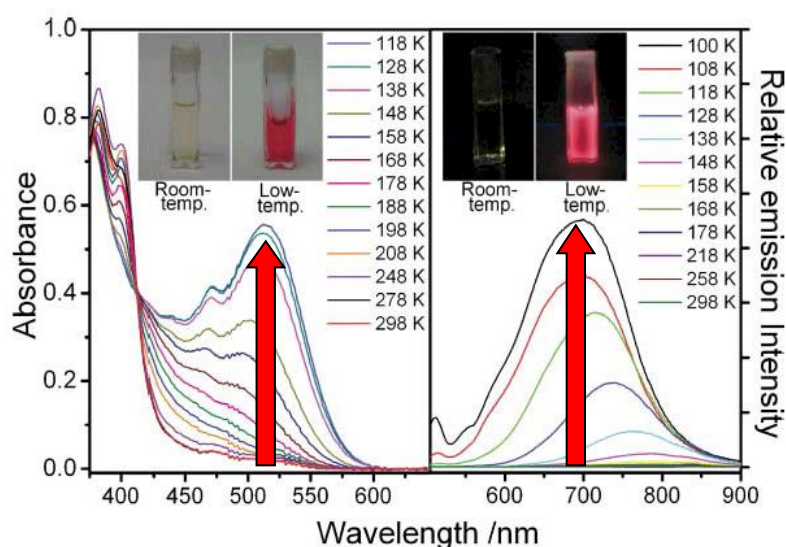


Figure II.8 Variation de l'absorption et de l'émission en fonction de la température (mélange EtOH/MeOH 4 : 1 v/v ; excitation à 412 nm pour l'émission).

Ces variations sont attribuées, comme dans les exemples de la partie précédente, à des transitions de type MMLCT. Ce phénomène de thermochromisme s'explique donc par la formation à basse température d'agrégats supramoléculaires formés par des interactions Pt...Pt et π - π . A température ambiante, l'agitation moléculaire est trop forte pour obtenir ces agrégats dans un solvant dissociant comme l'acétonitrile. On voit donc à travers cet exemple que l'utilisation d'un organométalloligand *p*-quinonoïde peut conduire à des assemblages hétéro-trimétalliques. Ces derniers présentent d'intéressantes propriétés thermochromiques dues à la formation en solution d'espèces supramoléculaires. Nos organométalloligands apparaissent donc être des outils efficaces pour exploiter les interactions métal-métal propres aux complexes de platine(II).

II.2.2 Objectif : utilisation d'un ligand cyclométallant.

L'objectif de cette partie est un travail synthétique basé sur la conception et la fonctionnalisation du ligand organique tridentate coordonnant le platine(II). On l'a vu au chapitre I, le choix des ligands utilisés affecte profondément les propriétés optiques d'un complexe organométallique. Nous présentons ici la démarche qui tend à améliorer les performances des systèmes présentés au paragraphe II.2.1 en remplaçant la terpyridine (tpy) par le ligand 1,3-di(2-pyridyl)benzene (dpb) très fortement σ -donneur. Complexé au platine(II), ce ligand, de type N^2C^1N ,

donne un précurseur luminescent à température ambiante avec un excellent rendement quantique de 60%.^[9]

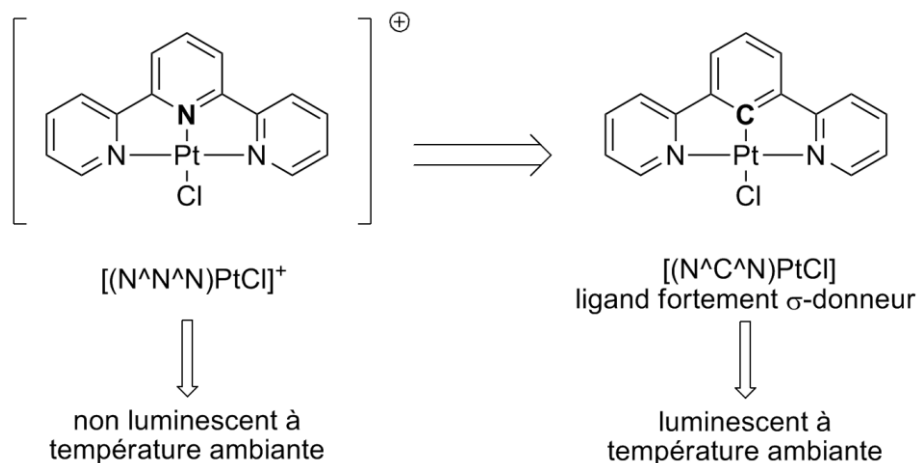


Figure II.9 Intérêt du passage au ligand N^C^N .

On parle de ligands carbocyclométallants (ou plus simplement cyclométallants) lorsque, complexés à un métal, ils forment un ou plusieurs cycles (généralement à cinq chaînons pour des raisons thermodynamiques) comprenant une liaison carbone-métal. De manière générale, les complexes de platine(II) cyclométallés ont de meilleures performances du point de vue de la luminescence que leurs analogues azotés. En effet, le carbone anionique, très fortement σ -donneur, crée un champ de ligand important et repousse ainsi les transitions d-d à des niveaux énergétiques suffisamment élevés pour être difficilement atteignables même à température ambiante. Des ligands cyclométallants de type C^N^N ^[10] ou C^N^C ^[11] ont déjà été complexés au platine(II) mais Williams et son équipe ont montré que ce sont les complexes $[(N^C^N)Pt]^+$ qui donnent les meilleurs rendements quantiques. En effet, la très courte distance C-Pt (1,903 Å) observée à l'état solide dans le complexe $[(dpb)PtCl]$ est la marque d'une σ -donnation plus forte qu'avec des ligands cyclométallants d'autres classes: par exemple dans le complexe $[(C^N^N)PtCl]$ où C^N^N est la 6-phenyl-2,2'-bipyridine, la distance C-Pt est de 2,036 Å (soit 0,133 Å de plus qu'avec le dpb) et le rendement quantique à température ambiante est de 2,5 %. De plus, comme avec tous les ligands de type pinces, la rigidité autour du centre métallique limite fortement les relaxations vibrationnelles. Enfin, grâce à leur carbone anionique, les complexes cyclométallés sont moins chargés positivement que leurs analogues azotés. On peut ainsi espérer avoir de meilleure solubilité dans les solvants

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

b) Farley S.J., Rochester D.L., Thompson A.L., Howard J.A.K., Williams J.A.G., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9690-9703.

[10] Lai S.W., Chan M.C.W., Cheung T.C., Peng S.M., Che C.M., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4046-4055.

[11] Lu W., Chan M.C.W., Cheung K.K., Che C.M., *Organometallics*, **2001**, 20, 2477-2486.

organiques usuels. Nous présentons donc ici la synthèse d'assemblages hétérotrimétalliques comprenant un ligand cyclométallant.

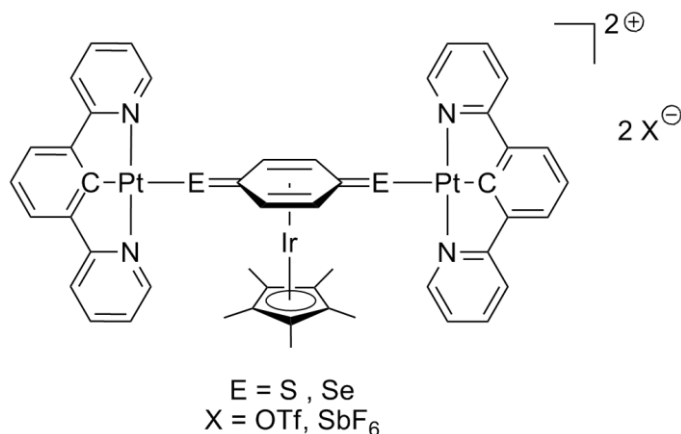


Figure II.10 Molécules cibles du chapitre.

Les propriétés optiques de ces assemblages en émission et absorption seront ensuite décrites.

II.3 Ligand N^C^N simple et assemblage.

Avant de présenter la synthèse de nos assemblages, nous allons dans un premier temps décrire la synthèse des éléments qui les constituent : d'une part les organométalloligands irido *p*-dithiobenzoquinone **2** et irido *p*-disélenobenzoquinone **2'** (Schéma II.1), et d'autre part le complexe $[(N^C^N)Pt]^+$ que nous appellerons communément brique de platine.

II.3.1 Synthèse des organométalloligands.

La synthèse des organométalloligands irido *p*-dithiobenzoquinone **2** ^[12a] et Irido *p*-disélenobenzoquinone **2'** ^[12b] ont été décrites dans l'équipe précédemment à ces travaux doctoraux. Nous rappelons dans le schéma II.1 la méthode qui permet de les obtenir.

[12] a) Moussa J., Lev D.A., Boubekeur K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858.
 b) Amouri H., Moussa J., Renfrew A.K., Dyson P.J., Rager M.N., Chamoreau L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530-7533.

L'ajout d'un sel d'argent sur le précurseur d'iridium $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ permet d'obtenir, après filtration du chlorure d'argent formé, le fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ solvaté. Pour la π -complexation de ce dernier avec le *p*-dichlorobenzène, un acide de Lewis fort ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est utilisé. Après précipitation à l'éther diéthylique, le chloroarène métallé **1** est isolé sous forme d'un solide blanc avec un bon rendement. Il est ensuite mis à réagir avec un excès de sulfure de sodium ou de sélénure de sodium dans l'acétonitrile. Il se produit une double substitution nucléophile aromatique des chlorures par les atomes de soufre ou de sélénium et, après traitement, la *p*-dithiobenzoquinone métallée **2** et la *p*-disélenoquinone métallée **2'** sont obtenues avec de très bons rendements (93% pour **2**, 95% pour **2'**), sous la forme de solides respectivement jaune et orange foncé, stables sous atmosphère d'argon et solubles dans la plupart des solvants organiques.

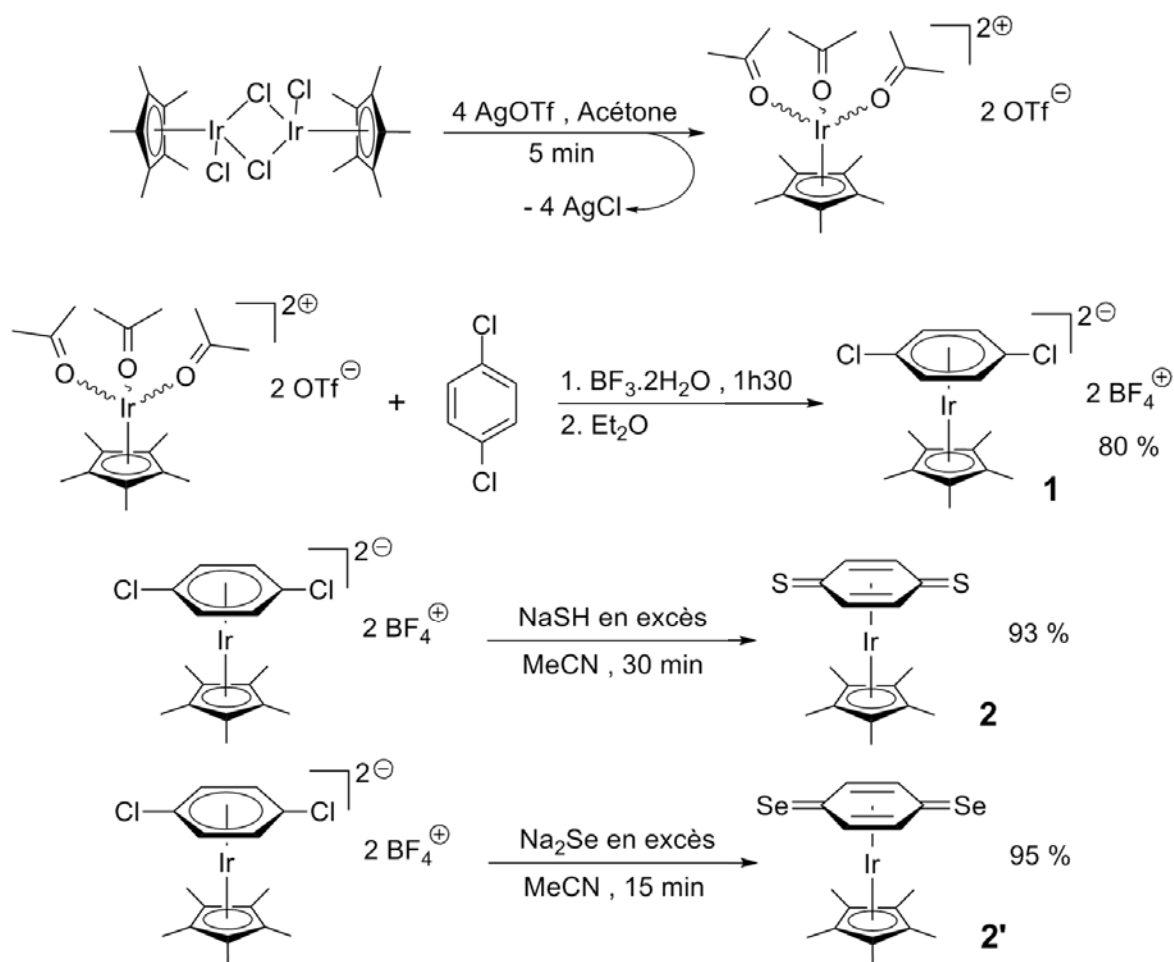


Schéma II.1 Synthèse des organométalloligand **2** et **2'**.

Notons que le passage par l'intermédiaire chloré **1** est nécessaire car il est impossible de π -coordonner directement un thioarène sur un fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$. En effet, Maitlis a montré que l'iridium étant plus thiophile que carbophile, il se coordonnait préférentiellement par l'atome de

soufre d'un thioarène plutôt que par π -complexation.^[13] L'étape de π -complexation du chloroarène est elle-même difficile car le *p*-dichlorobenzène est un arène très électro-appauvri : il a été montré que l'emploi d'un acide de Lewis fort est indispensable pour obtenir **1**. Le fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ a alors l'avantage d'activer fortement le chloroarène π -coordonné : ainsi la substitution nucléophile aromatique se fait très efficacement à température ambiante pour donner les produits **2** et **2'**.

II.3.2 Synthèse de la brique de platine(II).

Le ligand 1,3-di(2-pyridyl)benzene (dpb) **3-H** n'étant pas disponible commercialement, il a fallu le synthétiser. Pour cela nous avons suivi la voie de synthèse décrite par Cardenas et Echavarren qui décrit sa synthèse ainsi que sa cycloméallation avec un sel de platine(II) :^[14]

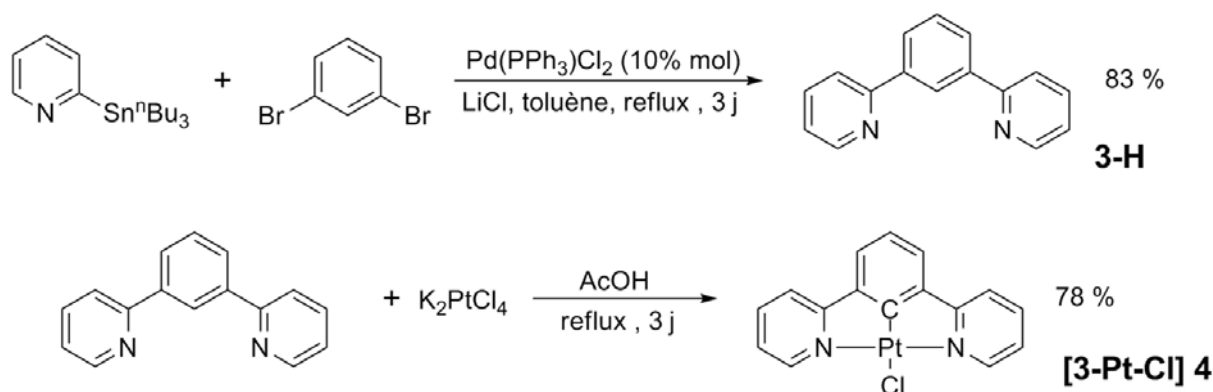


Schéma II.2 Synthèse du ligand dpb **3-H** et du complexe $[(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Pt-Cl}]$ **4**.

Le 1,3-dibromobenzène et deux équivalents de 2-(trisbutylstannyl)pyridine sont mis à réagir par un couplage de Stille permettant après purification par chromatographie sur gel de silice d'obtenir le ligand dpb **3-H** avec un bon rendement de 83%. La brique cycloméallée **4** se forme par la réaction stœchiométrique du ligand **3-H** avec du K_2PtCl_4 après trois jours de reflux dans l'acide acétique. Le produit **4** se présente sous la forme d'un solide jaune pâle stable à l'humidité et à l'air et peu soluble dans les solvants organiques.

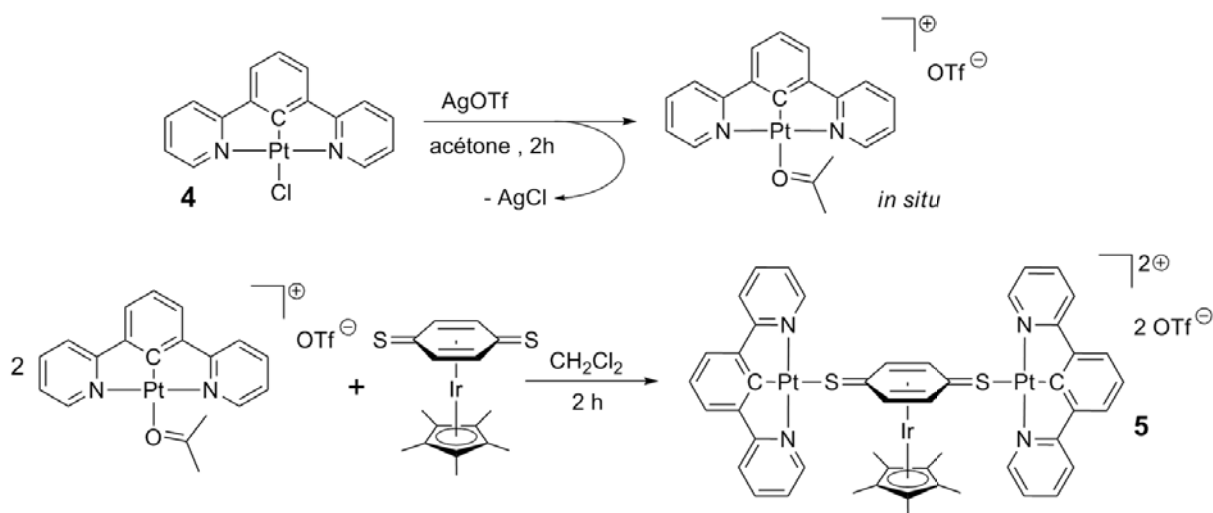
[13] Garcia J.J., Torrens H., Adams H., Bailey N.A., Schacklady A., Maitlis P.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1529-1536.

[14] Cárdenas D.J., Echavarren A.M., Ramirez de Arellano M.C., *Organometallics*, **1999**, 18, 3337-3341.

Les produits **1**, **2**, **2'**, **3-H** et **4** étant décrits dans la littérature, nous n'aborderons pas en détail leur caractérisation. Les données correspondant à ces produits seront néanmoins exposées dans la partie expérimentale.

II.3.3. Synthèse de l'assemblage.

Disposant à la fois de la brique de platine(II) **4** et de l'organométalloligand ancillaire **2**, nous pouvons alors les assembler pour former l'espèce hétéro-trimétallique correspondante. Une étude exploratoire a permis la préparation du composé **5** en faisant varier le temps de réaction, les solvants, la température. La voie de synthèse donnant les meilleurs résultats est présentée dans le schéma suivant.



Schema II.3 Voie de synthèse menant au produit **5**.

La brique de platine **4** est mis à réagir avec le triflate d'argent afin de libérer un site de coordination. Après filtration du chlorure d'argent formé, une solution dans l'acétone de la brique de platine solvatée est obtenue. L'organométalloligand **2** préalablement dissout dans le dichlorométhane (DCM) est ajouté à cette solution. Après deux heures de réaction, la précipitation au diethyl ether et lavage conduit à l'assemblage hétérotrimétallique désiré $[\{Pt(dpb)\}_2\{Cp^*Ir-p-(C_6H_4S_2)\}][OTf]_2$ **5**.

Le produit **5** a été caractérisé par spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR) ainsi que par RMN 1H . Le spectre IR confirme la décooordination des chlorures par la disparition de la fine bande intense à 256 cm^{-1} caractéristique de la liaison Pt-Cl, présente dans le précurseur **4**. De plus, la

présence des anions triflates est confirmée par les deux fines bandes intenses à 1251 et 1044 cm^{-1} . Concernant le spectre RMN ^1H , enregistré dans le nitrométhane deutéré, un singulet à 1,98 ppm intégrant pour 15 protons correspond aux cinq groupes $-\text{Me}$ du Cp^* . Un unique singulet à 6.98 ppm attribué aux quatre protons de la *p*-dithioquinone métallée confirme la coordination symétrique des platines de part et d'autre de l'organométalloligand, ces quatre protons étant équivalents. Notons que ces signaux sont déblindés par rapport à l'organométalloligand libre (5,96 ppm dans CD_2Cl_2) ce qui confirme la coordination des briques $[(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Pt}]^+$ par les atomes de soufre du ligand organométallique **2**. Ceci est également confirmée par un groupe de signaux dans la zone des protons aromatiques qui montrent par leurs intégrations qu'il y a bien deux unités $[(\text{dpb})\text{Pt}]^+$ pour un organométalloligand dans le produit final. Un doublet à 9,01 ppm possède les satellites caractéristiques dus au couplage $^3J_{\text{H-Pt}}$ ce qui confirme l'intégrité de l'assemblage **5** en solution.

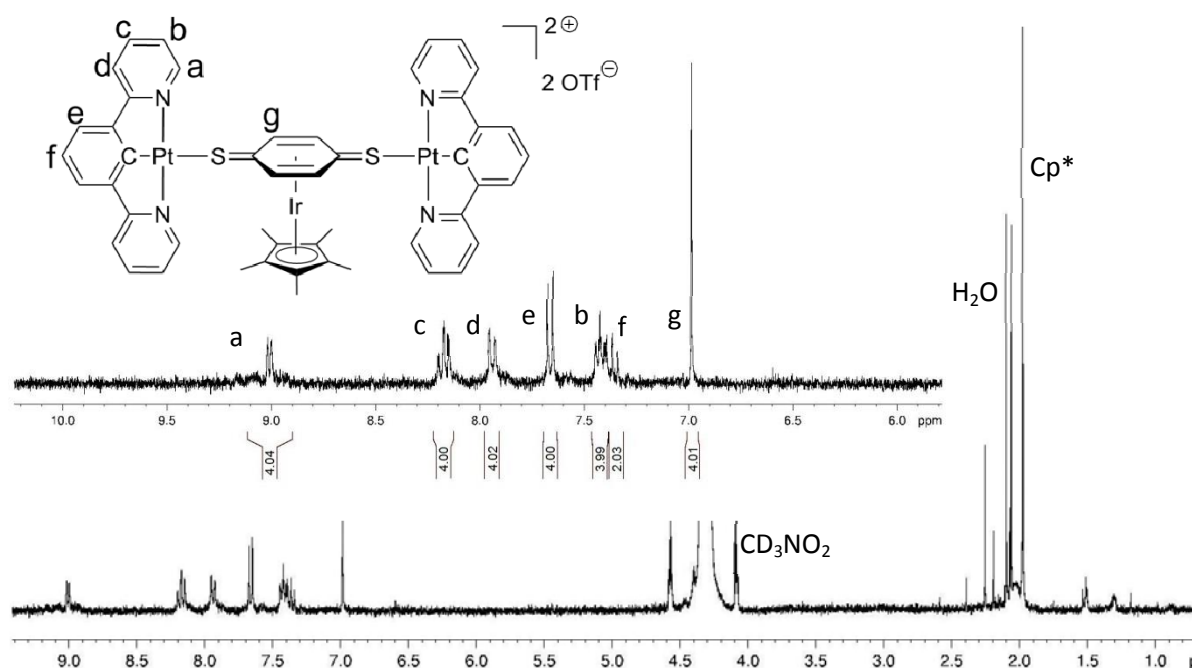


Figure II.11 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 300 MHz) du composé **5**.

Par diffusion liquide-liquide de diethyl ether dans une solution de **5** dans l'acétone, des monocristaux rouge-orangés ont été obtenus. La diffraction aux rayons X (DRX) effectuée sur ces monocristaux confirme la formation de la molécule.

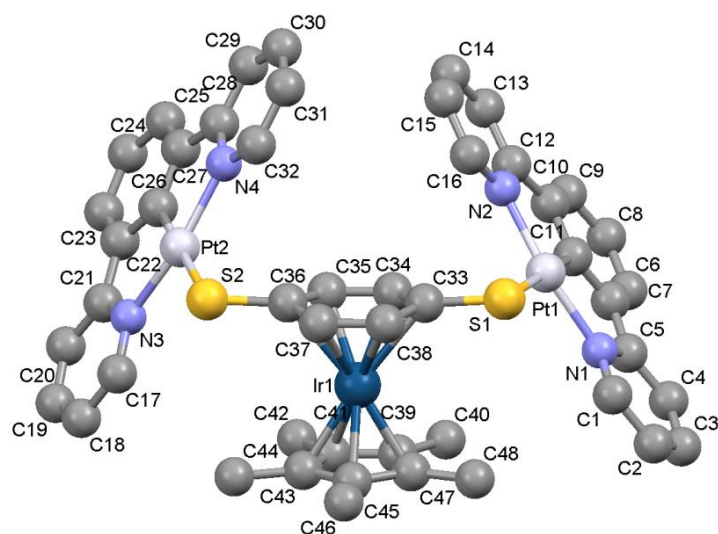


Figure II.12 Partie cationique de $[\{Pt(dpb)\}_2\{Cp^*Ir-(C_6H_4S_2)\}][OTf]_2$ **5**.

Cet assemblage cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ selon une maille monoclinique. L'unité asymétrique est composée d'une molécule trimétallique et la maille contient quatre molécules ($Z=4$). L'analyse des distances et angles (Tab. II.1) est en accord avec le mode de coordination proposé.

Pt1-C11	1,929(5)	Ir1-C35	2,218(5)
Pt1-N1	2,050(4)	Ir1-C36	2,344(4)
Pt-N2	2,047(4)	Ir1-C37	2,236(4)
Pt1-S1	2,421(1)	Ir1-C38	2,200(4)
S1-C33	1,720(4)	S1-Pt1-N1	98,8(1)
S2-C36	1,719(4)	N1-Pt1-C11	80,4(2)
Ir1-C33	2,348(4)	Pt1-Pt2 _{intra}	7,8383(3)
Ir1-C34	2,220(4)	Pt1-Pt2 _{inter}	3,2999(3)

Tableau II.1 Sélection de distances (Å) et angles (°) pour **5**.

On peut ainsi noter que le fragment $[Cp^*Ir]^{2+}$ conserve bien un mode de coordination η^4 , les distances Ir1-C33 et Ir1-C35 présentant par exemple une différence entre elles de près de 0,15 Å. Le cycle π -coordonné adopte une conformation légèrement coudée en forme de bateau : il existe un angle dièdre de 7,81° entre le plan [C34-C35-C37-C38] et le plan [C34-C33-C38], et de 7,85° entre le plan [C34-C35-C37-C38] et le plan [C35-C36-C37]. Cette non planarité du cycle, présente également dans le composé **2**, indique qu'il n'y a pas eu aromatisation lors de la complexation du platine. Notons également les distances C(33)–S(1) et C(36)–S(2) de 1.720 Å et 1.719 Å respectivement. Ces

distances sont en accord avec un caractère de double liaison de la liaison carbone-soufre en comparaison avec la distance C–S trouvée pour le 1,4-dithiobenzène (1.796 Å)^[15] et les distances C=S (1.674 Å - 1.702 Å) rencontrées dans plusieurs thiourées.^[16] Chaque centre Pt(II) se trouve dans un environnement plan carré faiblement distordu par la présence du ligand dpb. L'analyse de l'arrangement cristallin au sein de cette structure révèle l'existence d'interactions supramoléculaires π - π et Pt...Pt comme le montre la figure suivante :

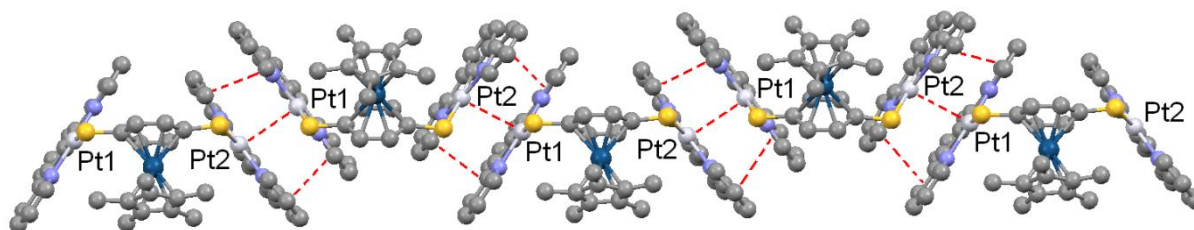


Figure II.13 Partie cationique de $\{[Pt(dpb)]_2[Cp^*Ir-p-(C_6H_4S_2)]\}[OTf]_2\}_n$ montrant les interactions π - π et Pt...Pt.

On voit sur cette figure que le composé **5** s'agrège par le biais d'interactions π - π et Pt...Pt. La distance entre deux platines de deux molécules adjacentes est de 3,300 Å. Cette distance est plus courte que dans les molécules analogues avec un ligand tpy : avec le même organométalloligand soufré^[7] les distances intermétalliques sont de 4,037 et de 3,671 Å, avec l'organométalloligand sélénié^[8] elles sont selon le contre anion employé au minimum de 3,356 Å. Cela s'explique par le pouvoir plus σ -donneur du ligand dpb par rapport à la tpy. En effet, plus le métal est électro-enrichi, plus il peut efficacement développer des interactions métal-métal.^[17] De plus, contrairement aux analogues obtenus avec le ligand tpy, deux unités [(dpb)Pt] de l'agrégats ne sont pas orientées en tête bêche l'une avec l'autre : il existe entre deux unités distinctes, un angle de torsion [S1-Pt1-Pt2'-S2'] de 58,6° (cet angle est exactement de 180° dans les structures avec le ligand tpy). La dernière différence notable est la longueur de la liaison Pt-S qui est plus longue pour **5** (2,421 Å) que pour l'analogue avec le ligand tpy (2,330 Å). Cette longueur est le signe d'une liaison Pt-S plus faible que dans les assemblages synthétisés précédemment. Nous allons voir dans la partie ci-dessous que la faiblesse de cette liaison a des effets importants sur la stabilité du produit dans les solvants coordinants.

[15] Ohashi T., Kobayashi E., Jinbo T., Furukawa J., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **1997**, 35, 1621-1625.

[16] Venkatachalam T.K., Sudbeck E., Uckun F.M., *J. Mol. Struct.*, **2005**, 751, 41-54.

[17] Pyykkö P., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563-594.

II.3.4 Effet *trans*.

Le produit **5** s'est montré assez instable en solution en particulier lorsque le solvant est coordinant (acétonitrile ou DMSO par exemple). En solution, il se produit une décoordination progressive de l'organométalloligand, cet effet augmentant avec le pouvoir coordinant du solvant employé. Cet effet est illustré par la figure ci-dessous :

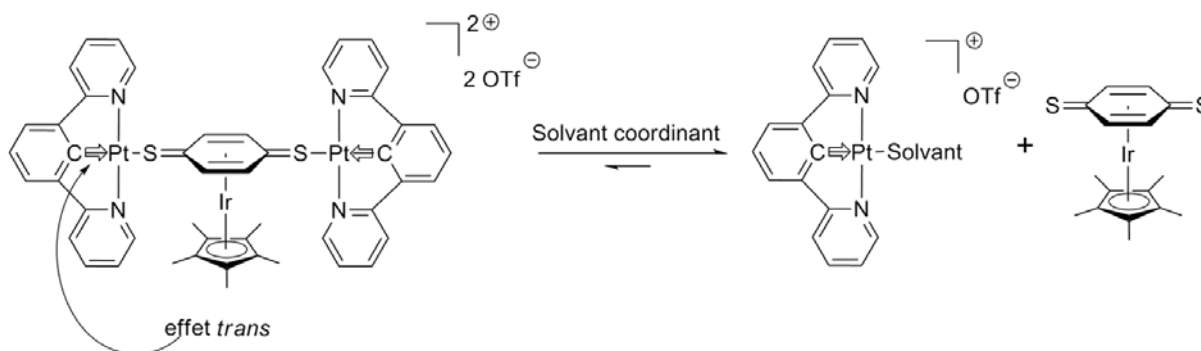


Figure II.14 Dissociation de l'assemblage par effet *trans*.

En effet, le carbone anionique fortement σ -donneur du ligand $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ provoque un effet *trans* important. Il en résulte que la liaison *trans* au carbone Pt-S est fortement labilisée.^[18] Il a par exemple été montré que le ligand chloro du complexe $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)PtCl]$ subissait une substitution par un bromure ou une thiourée 100.000 fois plus rapidement qu'un complexe analogue $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)PtCl]$ dans des conditions similaires. Ce phénomène est cohérent avec la longueur de la liaison Pt-S observée dans le produit **5** ainsi que sa décoordination en solution. Afin d'obtenir des assemblages hétéro-trimétalliques luminescents comprenant un ligand cyclométallant de type $N^{\wedge}C^{\wedge}N$, il faut donc réussir à affaiblir cet effet *trans* en rendant le carbone anionique moins σ -donneur.

[18] Hofmann A., Dahlenburg L., Van Eldik R., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6528-6538.

II.4 Ligand N^C^N fonctionnalisé et assemblages.

II.4.1 Synthèse d'une nouvelle brique de platine (II).

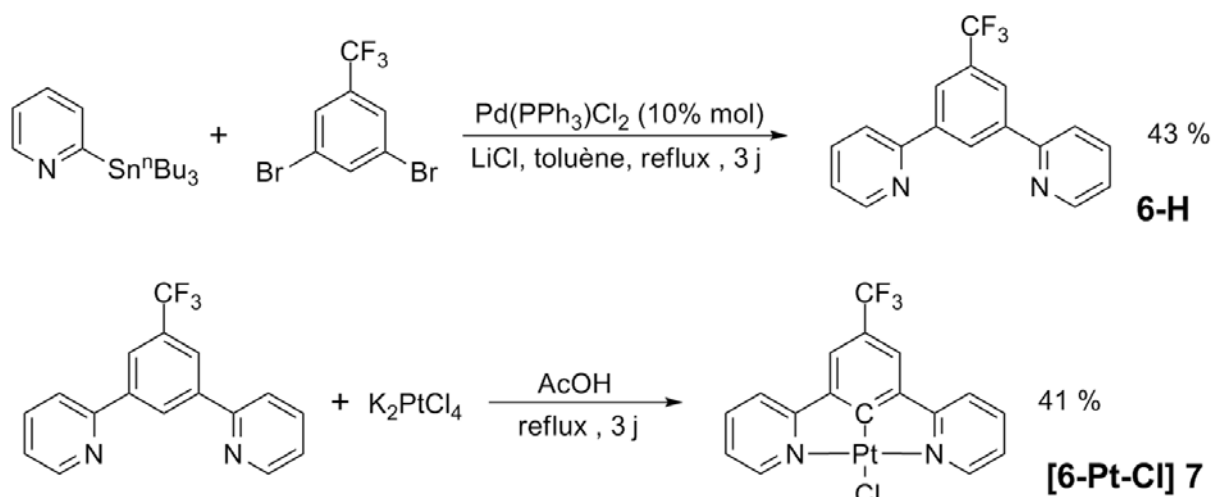
Afin de diminuer l'effet *trans* du ligand N^C^N qui peut provoquer une dissociation de l'assemblage dans les solvants coordinants, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de ce ligand par un groupement électroattracteur. Une telle fonctionnalisation du ligand permettrait en effet d'amoindrir sa σ -donation sur le platine et ainsi de limiter la décooordination du ligand ancillaire. Notre objectif est alors de synthétiser une autre brique de platine et de l'utiliser à nouveau pour former des assemblages et ainsi confirmer notre approche.



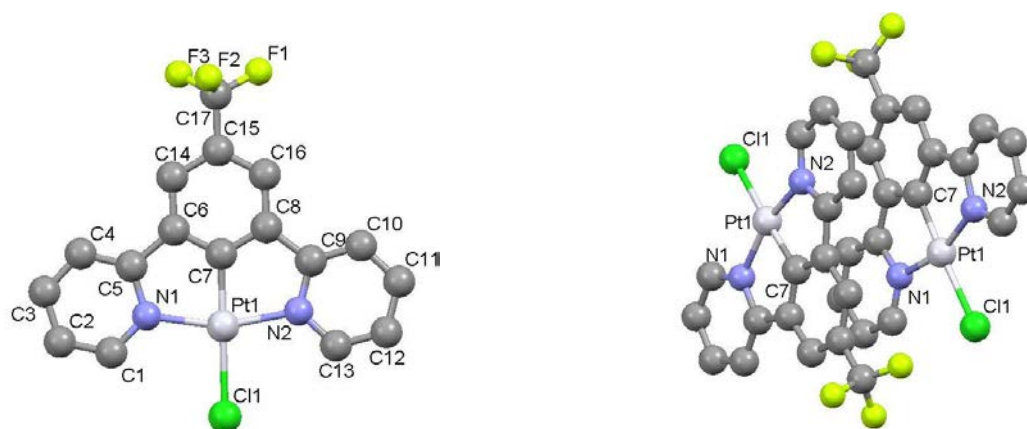
Figure II.15 Ligand **6-H** et complexe de platine **7** ciblés.

Nous visons donc le ligand **6-H** portant un groupement électroattracteur CF_3 en position 5 du cycle benzénique. Complexé avec le platine(II), il forme la brique **[6-Pt-Cl]**. Cette dernière a été déjà citée par le groupe de Che,^[19] associée à des ligands ancillaires carbène ou acétyllure, mais jamais la synthèse ni la caractérisation de **6-H** ou de **7** n'ont été détaillées. Par ailleurs, le groupement trifluorométhyl, en plus d'affaiblir la σ -donation, doit également augmenter la lipophilie de la brique et donc rendre les assemblages plus solubles dans les solvants organiques. La méthodologie suivie pour obtenir les composés **6-H** et **7** est la même que celle utilisée pour la préparation de **3-H** et **4** mais en utilisant cette fois du 1,5-dibromo-3-(trifluorométhyl)benzène comme précurseur:

[19] a) Lu W., Chen Y., Roy V.A.L., Chui S.S.Y., Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7621-7625. b) Li K., Chen Y., Lu W., Zhu N., Che C.M., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4109-4112. c) Chen Y., Lu W., Che C.M., *Organometallics*, **2013**, 32, 350-353.

Schéma II.4 Synthèse du ligand **6-H** et du complexe $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Pt-Cl]$ **7**.

Le composé **7** est purifié par lavage à l'eau et à l'éther, puis par recristallisation dans un mélange DMSO-méthanol. Sa caractérisation complète est décrite pour la première fois en partie expérimentale. Lors de la purification, de fines aiguilles jaunes microcristallines se forment, et celles-ci peuvent être analysées par DRX.

Figure II.16 Structure par DRX de **7** : monomère et agrégation sous forme de dimère.

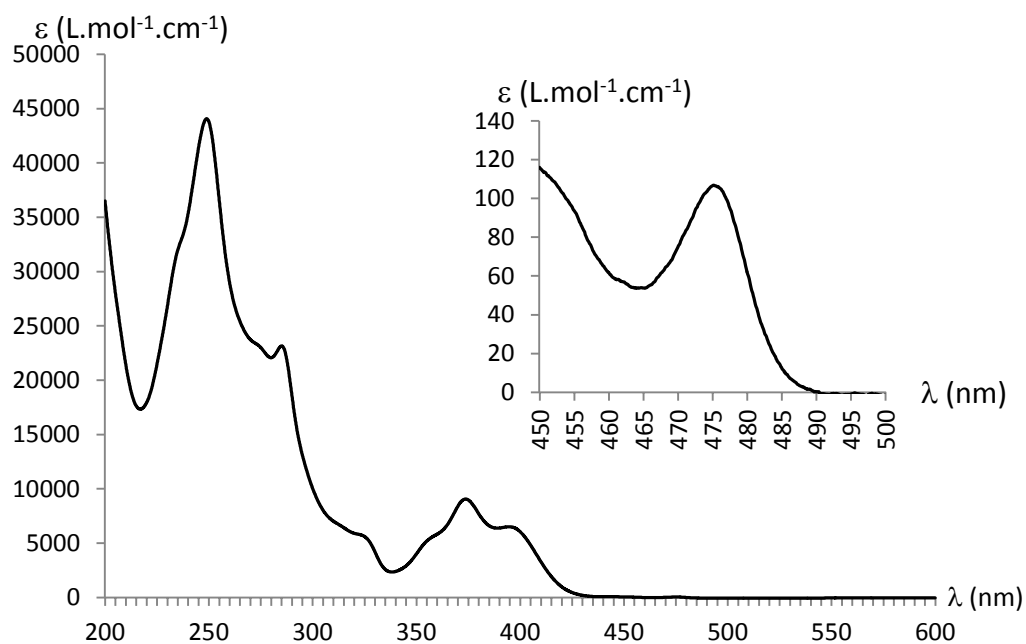
La molécule **7** cristallise dans le groupe d'espace P_{bca} dans une maille orthorhombique avec huit molécules par maille. Les molécules s'associent sous forme de dimères : deux unités parallèles entre elles interagissent par des interactions π - π ($d=3,411 \text{ \AA}$; $\alpha=17,5^\circ$). Elles présentent un angle de torsion $[Cl1-Pt1-Pt1'-Cl1']$ de $156,4^\circ$. Les principales valeurs de cette structure sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. L'atome de platine présente une géométrie plan-carré distordue. Il n'existe pas d'interaction métal-métal à l'état solide pour ce composé : la distance entre deux atomes de platine est de $5,086 \text{ \AA}$.

a	16,6911(7)	Pt1-C7	1,907(3)	Cl1-Pt1-N1	98,59(8)
b	8,2350(4)	Pt1-N1	2,036(3)	N1-Pt1-C7	80,9(1)
c	21,7156(10)	Pt1-N2	2,036(3)	N1-Pt1-N2	161,2(1)
$\alpha=\beta=\gamma$	90	Pt1-Cl	2,4058(8)	C7-Pt1-Cl1	176,13(9)

Tableau II.2 Sélection de distances (Å) et angles (°) pour **7**.

Les valeurs exposées dans le tableau II.2 sont très proches de celles de la brique non fonctionnalisée [(dpb)PtCl] :^[14] pour le composé **7**, les distances Pt-C et Pt-Cl sont respectivement de 1,907 et 2,4058 Å (respectivement 1,907 et 2,417 Å pour [(dpb)PtCl]). Ce léger renforcement de la liaison Pt-Cl semble confirmer la diminution de l'effet *trans*. Comme nous le verrons par la suite, cela joue un rôle dans le comportement en solution des espèces.

Les propriétés d'absorption en solution du complexe **7** ont pu être étudiées. Le spectre d'absorption UV-vis d'une solution de **7** à 2.10^{-5} mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile a été enregistré à température ambiante. Il est exposé sur la figure ci-dessous.

**Figure II.17** Spectre d'absorption UV-Vis du composé **7**.

L'assignation des bandes d'absorption a pu être faite par comparaison à l'étude réalisée par l'équipe de Williams sur des complexes [(N[^]C[^]N)PtCl] substitués en position 5 du cycle phenyl par des groupements électrodonneurs ou électroaccepteurs.^[9a] Le spectre présente des bandes d'absorption de fortes intensités en dessous de 300 nm (à 249 nm et 285 nm). Elles sont attribuées

aux transitions $^1\pi-\pi^*$ du ligand. L'enveloppe entre 350 et 420 nm est similaire aux complexes étudiés par Williams. Elle est composée d'au moins trois bandes d'absorption distinctes à 356 nm, 373 nm et 409 nm. Celle de plus basse énergie est attribuée à un mélange de transition $^1\pi-\pi^*$ et de transfert de charge de type $^1\text{MLCT}$. Enfin, à 475 nm une bande avec un très faible coefficient d'extinction correspond à la transition interdite correspondant à la population directe de l'état $^3\pi-\pi^*$. Cette transition est tout de même rendue possible par le fort couplage spin-orbite du platine(II).

II.4.2 Synthèse des assemblages.

Pour obtenir les assemblages souhaités, le même protocole que pour la synthèse de **5** a été suivi avec la brique fonctionnalisée $[(\text{CF}_3\text{-N}^+\text{C}^-\text{N})\text{PtCl}]$ **7**. La méthodologie a été étendue à l'utilisation de l'organométalloligand sélénié **2'** :

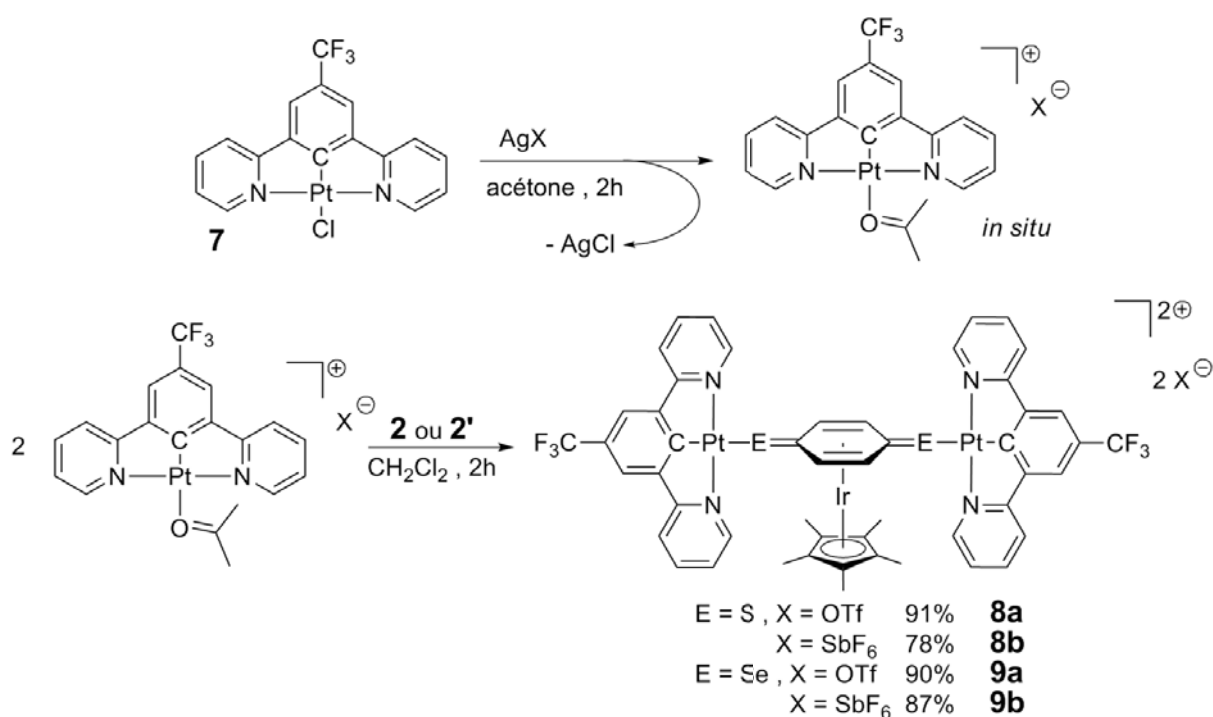


Schéma II.5 Synthèse des assemblages **8** et **9**.

Les assemblages soufrés **8** et séléniés **9** ont pu ainsi être isolés avec de très bons rendements sous la forme respectivement de solides jaunes-orangés (pour **8a** et **8b**) et ocres-rouges (**9a** et **9b**). Ces quatre composés ont été caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie IR, et analyse élémentaire. Ces caractérisations sont analogues à celles obtenues pour l'assemblage non fonctionnalisé **5**. Ainsi les spectres IR montrent comme précédemment la disparition des liaisons Pt-

Cl et l'apparition des bandes caractéristiques des anions triflate (à 1256 et 1027 cm^{-1}) ou hexafluoroantimonate (à 1270 cm^{-1}). Les spectres RMN ^1H (dont un exemple est présenté dans la figure II.18) possèdent également des caractéristiques similaires.

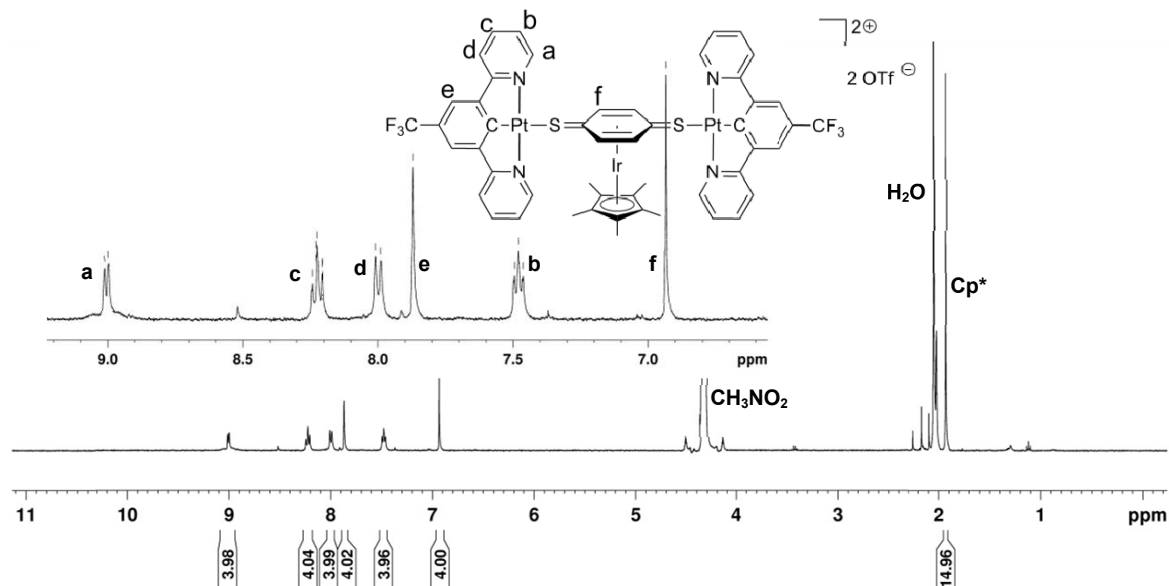


Figure II.18 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz) du composé **8a**.

La brique $[\text{CF}_3\text{-(N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N)Pt}]^+$ apparaît sous la forme de cinq signaux entre 7,45 et 9,00 ppm. Si les cycles pyridines possèdent des signaux de même multiplicité que dans les assemblages avec le ligand $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ non fonctionnalisé, le cycle benzénique apparaît lui sous la forme d'un unique singulet à 7,71 ppm (H_e). Comme précédemment, les protons H_a présentent des satellites dûs au couplage $^3J_{\text{H-Pt}}$. Les intégrations indiquent un rapport de deux briques $[(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N)Pt}]^+$ pour un organométalloligand. Les protons de ce derniers se présentent sous la forme d'un singulet à 1,93 ppm pour le Cp^* et d'un singulet à 6,94 ppm pour le cycle quinonoïde confirmant sa coordination symétrique. Le déblindage des protons du cycle quinonoïde d'une part, et les satellites dus au couplage $^3J_{\text{H-Pt}}$ d'autre part, indiquent que les atomes de platine sont à la fois coordonnés à l'organométalloligand par les atomes de soufre et au ligand pince **6**. Une structure à l'état solide du composé **8a** a pu être déterminée par DRX, un monocristal orange ayant été obtenu par diffusion de diethyl ether dans une solution du complexe dans l'acétone. Cette structure confirme la formation de l'espèce désirée.

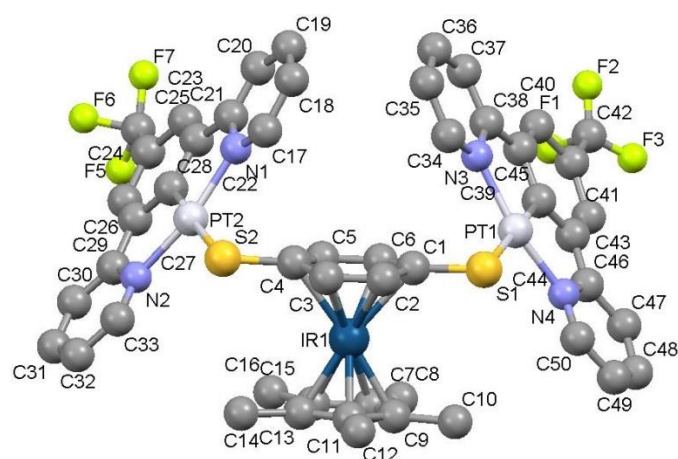


Figure II.19 Structure à l'état solide de la partie cationique du composé **8a**.

La molécule cristallise selon une maille orthorhombique dans le groupe d'espace P_{bcn} avec $Z=8$. Les principales valeurs de cette structure, présentées dans le tableau ci-dessous, sont très similaires à celles de la molécule **5**.

Groupe d'espace	P_{bcn}	Pt1-S1	2,410(4)	Ir1-C1	2,33(1)	S1-Pt1-N3	100,2(3)
a	20,8691(5)	Pt1-N3	2,04(1)	Ir1-C2	2,22(1)	S1-Pt1-N4	98,2(4)
b	25,7676(6)	Pt1-N4	2,04(1)	Ir1-C3	2,20(1)	S1-Pt1-C45	178,4(5)
c	20,7572(4)	Pt1-C45	1,91(2)	Ir1-C4	2,32(1)	N3-Pt1-C45	80,2(5)
α	90	Pt2-S2	2,413(4)	Ir1-C5	2,22(1)	S2-Pt2-N1	98,9(3)
β	90	Pt2-N1	2,03(1)	Ir1-C6	2,23(1)	S2-Pt2-N2	100,3(3)
γ	90	Pt2-N2	2,05(1)	S1-C1	1,73(1)	S2-Pt2-C28	175,5(4)
V	11162,1 Å ³	Pt2-C28	1,89(1)	S2-C4	1,75(1)	N1-Pt2-C28	79,9(5)

Tableau II.3 Sélection de distances (Å) et angles (°) pour **8a**.

On peut noter que par rapport à la structure de **5**, les distances Pt-S sont très légèrement plus courtes, signe d'une liaison plus forte. De plus, on voit que le cycle π -coordonné s'est légèrement aromatisé : la différence entre les distances Ir-C1/4 et Ir-C2/3/5/6 est plus faible. Enfin, les distance S1-C1 et S2-C4 sont plus longues et adoptent ainsi un caractère de simples liaisons plus marqué. De la même manière que pour **5**, on observe des chaînes supramoléculaires infinies, agrégées par des interactions Pt...Pt et π - π .

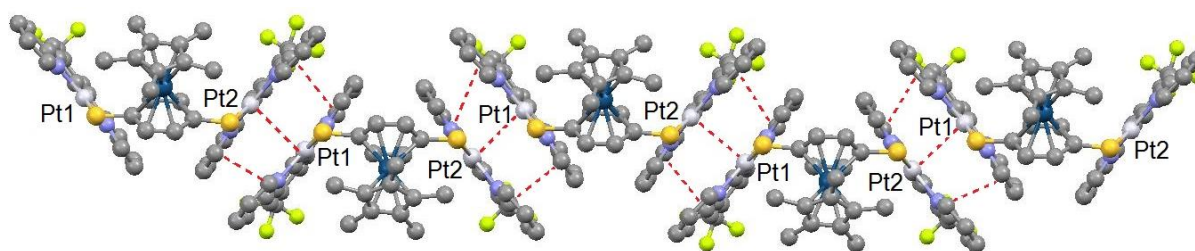


Figure II.20 Partie cationique de **8a** montrant les interactions π - π et Pt...Pt.

Les distances entre deux atomes de platine consécutifs (3,355 et 3,305 Å) sont plus longues que dans la structure de **5** (3,300 Å). Cela pourrait s'expliquer par l'effet électroattracteur dû aux groupements $-CF_3$ qui peut affaiblir la densité électronique sur le platine(II). Ces distances restent tout de même plus courtes que dans les analogues avec ligand tpy présentés en section II.2.1.

Contrairement à l'assemblage non fonctionnalisé **5**, les assemblages **8a-b** et **9a-b**, sont stables en solution et à l'état solide. La fonctionnalisation du ligand N^C^N par un groupe électroattracteur afin de limiter l'effet *trans* se révèle donc être une stratégie efficace. La décooordination des organométalloligands de la brique de platine n'est observée qu'avec l'acétonitrile comme solvant. Il faudra donc veiller à éviter ce milieu pour la caractérisation des espèces et l'étude des propriétés optiques.

II.4.3 Propriétés optiques des assemblages.

Absorption.

Les spectres d'absorption UV-vis ont été mesurés dans le méthanol à une concentration de 1.10^{-5} mol.L⁻¹ en composé. Dans un souci de clarté nous ne présentons dans la figure ci-dessous que les spectres d'absorption des assemblages soufrés **8a** et **8b** comparés aux absorptions de l'organométalloligand **2** et de la brique de platine **7**. Les assemblages sélénisés présentent un comportement analogue.

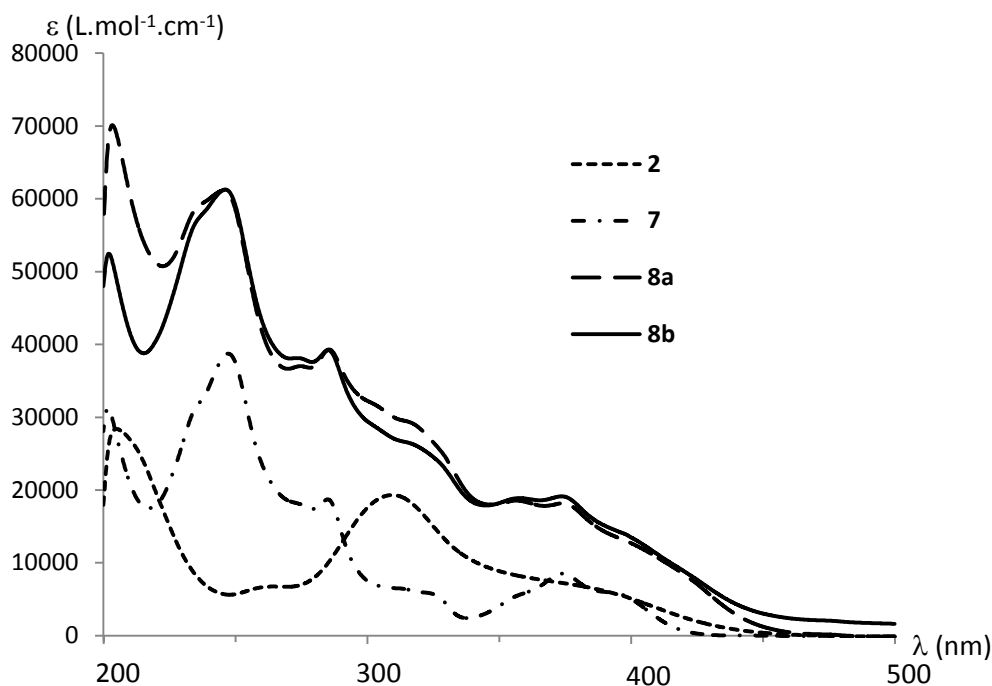


Figure II.21 Spectres d'absorption UV-Vis des composés **2**, **7**, **8a**, **8b**.

Le spectre d'absorption de l'organométalloligand **2** présente une intense bande à 320 nm et un épaulement à 395 nm qui ont été précédemment attribués à des transitions π - π^* IL de la *p*-dithiobenzoquinone et du Cp*. Les spectres d'absorption des assemblages **8a** et **8b** présentent une enveloppe issue à la fois de l'absorption de **2** et de la brique métallique **7**. On y observe ainsi à haute énergie les transitions $^1\pi$ - π^* du ligand N^{^C^}N, un épaulement à 320 nm lié à l'organométalloligand, et au-delà de 350 nm un mélange des transitions 1 MLCT de la brique de platine et de la transition IL de l'organométalloligand **2**. Enfin, comme pour la brique **7**, une transition à 475 nm avec un très faible coefficient d'extinction ($\epsilon < 100$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) correspond à la transition interdite de spin $^3\pi$ - π^* .

Emission.

En collaboration avec l'équipe du professeur Yam, les spectres d'émission des composés **8a-b** et **9a-b** ont été enregistrés à température ambiante à l'état solide et dans des films minces de 1,3-bis(carbazole-9-yl)benzène (MCP) dopés à 5 % en complexes. Tous les complexes se sont révélés luminescents à température ambiante. La figure suivante illustre les émissions obtenues en film mince.

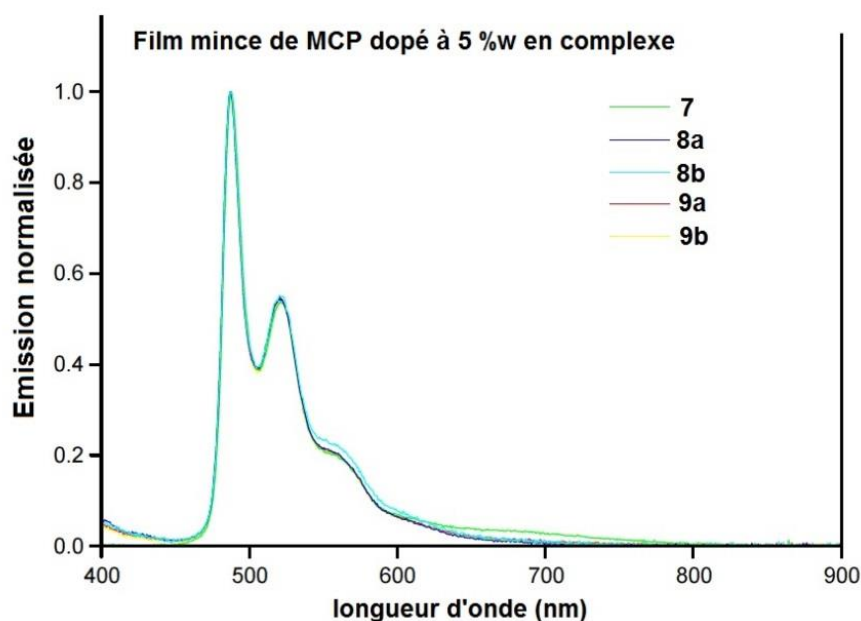


Figure II. 22 Spectres d'émission dans des films minces de MCP dopés à 5 %w (296K, λ_{ex} =340 nm).

On peut voir sur cette figure que les spectres d'émission des assemblages sont très similaires à celui de la brique de platine **7**, et ce, quel que soit l'anion et les atomes chalcogènes des organométalloligands. Ces spectres d'émission présentent deux fines bandes à 486 et 521 nm ainsi qu'un épaulement à 557 nm. On l'a vu précédemment, l'absorption correspondant à la transition $^3\pi-\pi^*$ de plus basse énergie est située à 475 nm, soit très proche en longueur d'onde de l'émission de plus haute énergie. Ce très faible décalage de Stokes (écart en longueur d'onde entre l'absorption et émission d'une même transition) a également été observé par Williams sur d'autres complexes $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)PtCl]$ et laisse penser que l'émission à 486 nm est due à l'état $^3\pi-\pi^*$ LC. Cela est également confirmé par la présence des deux fines raies consécutives en émission. Ce spectre a une structure qualifiée de vibronique : les deux fines bandes bien définies correspondent aux émissions de deux niveaux énergétiques vibrationnels distincts de l'état excité $^3\pi-\pi^*$. Le nombre d'onde σ correspondant à l'écart entre ces deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 est d'environ 1380 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec les modes vibrationnels des liaisons C=N et C=C du ligand $N^{\wedge}C^{\wedge}N$. Une illustration schématique de ce phénomène est donnée ci-dessous :

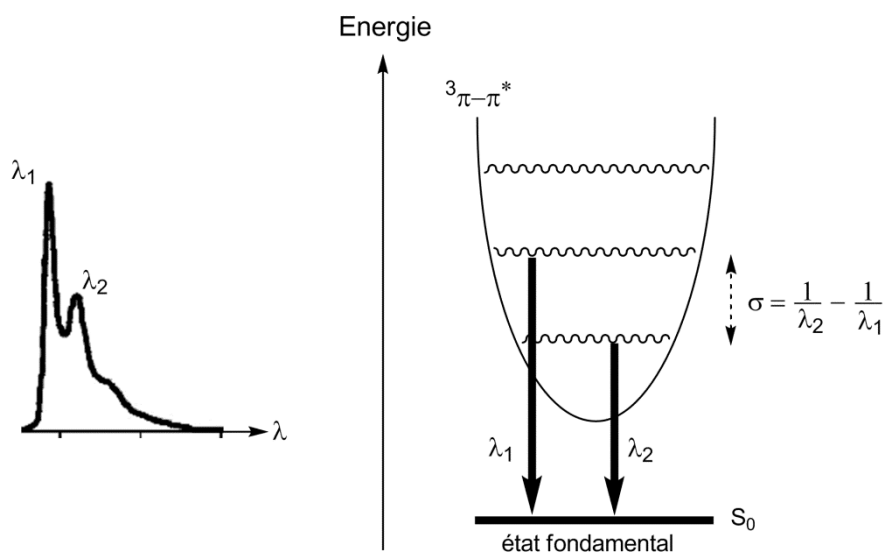


Figure II.23 Schéma énergétique expliquant la structure vibronique du spectre d'émission.

Il est intéressant de noter que le passage d'un ligand terpyridine $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ à un ligand cyclométallant $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ change la nature de l'état excité émissif de 3MLCT à 3LC . Williams explique ce changement par la nature de la HOMO dans les complexes $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Pt]^+$ principalement centrée sur le cycle phenyl du ligand. La HOMO des complexes $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt]^+$ et $[(N^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt]^{2+}$ ayant un caractère métallique beaucoup plus prononcé, l'état émissif est de nature 3MLCT .^[9a] L'épaule observé à 557 nm est attribué, en comparaison avec les études de Che^[19c] à un état triplet excimère (état excité dimérique) ou à un état 3MMLCT . Les assemblages précédemment synthétisés à base de brique $[(tpy)Pt]^{2+}$ ^[7-8] ont généralement des émissions dans le jaune-orangé. Pour nos complexes, l'émission est de couleur bleue-verte, ce qui correspond à une énergie plus élevée. La forte σ -donation du ligand cyclométallant engendre un éclatement orbitalaire plus important entre orbitales occupées et vacantes : les émissions sont alors décalées vers les longueurs d'onde plus faibles.

Les performances de nos complexes en émission peuvent être comparées à celles obtenues avec les complexes $[(Pt(tpy))_2\{Cp^*Ir-p-(C_6H_4Se_2)\}][X]_4$ ^[8]. Les valeurs des rendements quantiques obtenues sont présentées dans le tableau II.4 ci-dessous. Dans ce tableau on définit le rendement quantique Φ comme le rapport entre le nombre de photons émis par luminescence et le nombre de photons absorbés par l'échantillon. Cette valeur sert de mesure d'efficacité de la luminescence d'un composé.

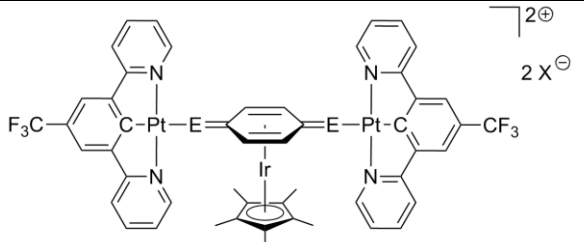
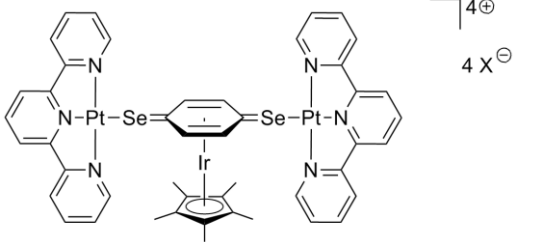
Composés	$\Phi_{\text{solide}} (\%)^a$	$\Phi_{\text{film}} (\%)^b$	
	E=S ; X=OTf 8a	0,5	37,4
	E=S ; X=SbF ₆ 8b	0,2	37,0
	E=Se ; X=OTf 9a	0,4	34,7
	E=Se ; X=SbF ₆ 9b	0,2	23,7
	X=OTf	- ^c	18,1
	X=PF ₆	- ^c	17,2
	X=BF ₄	- ^c	5,8
	X=ClO ₄	- ^c	8,8
	X=BPh ₄	- ^c	1,4

Tableau II.4 Comparatif des rendements quantiques de nos complexes avec leurs analogues azotés.

^a Excitation à 340 nm à 296 K à l'état solide. ^b Excitation à 340 nm à 296 K dans un film mince de MCP dopé à 5 %w. ^c Valeur trop faible pour être significative.

On voit que le passage à un ligand cyclométallant permet une amélioration notable des performances de nos systèmes. En effet, tous nos complexes possèdent de meilleurs rendements quantiques que les assemblages avec un ligand terpyridine et ce, à l'état solide et en film mince dopé. Comme cela a été dit précédemment, le fort champ de ligand engendré par le ligand cyclométallant, permet de repousser à haute énergie l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et limite ainsi le peuplement de l'état non radiatif $^3d-d^*$ MC. Les voies de relaxation radiatives sont favorisées et le rendement quantique Φ des complexes est alors amélioré.

II.5 Conclusion.

Nous avons au cours de ce chapitre montré l'importance de la conception des ligands associés au platine(II) pour créer des assemblages de coordination luminescents. Nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères de coordination monodimensionnels assurés par des interactions Pt...Pt et π - π en solution et à l'état solide. Celles-ci jouent un rôle important dans les propriétés optiques des assemblages. Afin d'améliorer l'efficacité lumineuse des assemblages précédemment synthétisés, nous nous sommes tournés vers des ligands cyclométallants fortement σ -donneurs. La forte σ -donation permet à la fois de renforcer les interactions platinophiles mais également d'augmenter le rendement quantique des complexes. Cependant, elle provoque un effet *trans* qui peut totalement dissocier les assemblages. Nous avons donc suivi une démarche rationnelle de fonctionnalisation du ligand N⁺C⁻N par un groupement électroattracteur pour d'une part conserver les avantages d'une brique cyclométallée, et d'autre part limiter l'effet *trans* dû à ces ligands. Complexés à une nouvelle brique de platine(II), les organométalloligands **2** et **2'** par leur géométrie, permettent la formation d'agrégats supramoléculaires. Les assemblages synthétisés présentent finalement de meilleurs rendements quantiques tout en étant stables. Ce travail illustre la recherche menée sur les ligands au sein de complexes de coordination. Leurs modifications raisonnées permettent l'optimisation et la modulation des propriétés optiques recherchées.

II.6 Bibliographie.

[1] Biwu Ma B., Jian Li J., Peter I. Djurovich P.I., Muhammed Yousufuddin M., Robert Bau R., and Mark E. Thompson M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 28-29.

[2] Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.

[3] a) Sun Y., Ye, Kaiqi, Zhang H., Zhang J., Zhao L., Li B., Yang G., Yang B., Wang Y., Lai S.W. Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5610-5613. b) Zhang Y., Zhang H., Mu X., Lai S.W., Xu B., Tian W., Wang Y., Che C.M., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7727-7729.

- [4] Yong C., Li K., Lu W., Chui S.S.Y., Ma C.W., Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9909-9913.
- [5] Yam V.W.W., Wong K.M.C., Zhu N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6506-6507.
- [6] Murphy L., Brulatti P., Fattori V., Cocchi M., Williams J.A.G., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5817-5819.
- [7] Moussa J., Wong K.M.C., Chamoreau L.M., Amouri H., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3330.
- [8] Moussa J., Wong K.M.C., Le Goff X.F., Rager M.N., Chan C.K.M., Yam V.W.W., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 4985-4992.
- [9] a) J Williams J.A.G., Beeby A., Davies E.S., Weinstein J.A., Wilson C., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8609-8611. b) Farley S.J., Rochester D.L., Thompson A.L., Howard J.A.K., Williams J.A.G., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9690-9703.
- [10] Lai S.W., Chan M.C.W., Cheung T.C., Peng S.M., Che C.M., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4046-4055.
- [11] Lu W., Chan M.C.W., Cheung K.K., Che C.M., *Organometallics*, **2001**, 20, 2477-2486.
- [12] a) Moussa J., Lev D.A., Boubekour K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858. b) Amouri H., Moussa J., Renfrew A.K., Dyson P.J., Rager M.N., Chamoreau L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530-7533.
- [13] Garcia J.J., Torrens H., Adams H., Bailey N.A., Schacklady A., Maitlis P.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1529-1536.
- [14] Cárdenas D.J., Echavarren A.M., Ramirez de Arellano M.C., *Organometallics*, **1999**, 18, 3337-3341.
- [15] Ohashi T., Kobayashi E., Jinbo T., Furukawa J., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **1997**, 35, 1621-1625.
- [16] Venkatachalam T.K., Sudbeck E., Uckun F.M., *J. Mol. Struct.*, **2005**, 751, 41-54.
- [17] Pyykkö P., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563-594.
- [18] Hofmann A., Dahlenburg L., Van Eldik R., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6528-6538.
- [19] a) Lu W., Chen Y., Roy V.A.L., Chui S.S.Y., Che C.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7621-7625. b) Li K., Chen Y., Lu W., Zhu N., Che C.M., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4109-4112. c) Chen Y., Lu W., Che C.M., *Organometallics*, **2013**, 32, 350-353.

Complexes neutres de Pt(II) à organométalloligand *o*-dithioquinonoïdes

III.1 Les dithiolenes : des ligands non-innocents.....	65
III.1.1 Les dithiolènes en chimie de coordination.....	65
III.1.2 Application des dithiolènes à la chimie du Pt(II).	68
III.1.3 Notre Objectif.....	71
III.2 Synthèse et caractérisation.	72
III.2.1 Synthèse de l'organométalloligand.....	72
III.2.2 Synthèse des assemblages.	77
III.2.3 Caractérisation.	79
Caractérisations spectroscopiques.....	79
Caractérisation cristallographique	81
III.2.4 Synthèse et caractérisation d'un analogue à ligand diimine.....	84
III.3 Caractérisations optiques.....	88
III.3.1 Absorption.....	88
III.3.2 Emission.....	91
III.4 Caractérisation électrochimique.	93
III.5 Conclusion.	97
III.6 Bibliographie.....	98

Au cours de ce chapitre nous aborderons la synthèse, les structures et les propriétés d'une nouvelle famille de complexes de platine(II) comportant un ligand cyclométallant et un *o*-benzènedithiolate π -métallé comme organométalloligand ancillaire chélate. Les composés présentés constituent à notre connaissance les premiers exemples de complexes de type $[(C^N)Pt(S^S)]$ luminescents, stables en solution et à l'état solide. Avant de décrire plus précisément ces objets, nous allons aborder dans un premier temps quelques caractéristiques des ligands de type dithiolène ainsi que leurs utilisations en chimie de coordination.

III.1 Les dithiolenes : des ligands non-innocents.

III.1.1 Les dithiolènes en chimie de coordination.

D'une manière analogue aux composés de type dioxolènes, des équilibres d'oxydoréduction peuvent avoir lieu dans les systèmes α -dithiolènes. Ainsi, l'exemple de la figure III.1 montre les deux réductions monoélectroniques hypothétiques sur le benzène-1,2-dithiol qui donnent successivement accès à l'*o*-semidithioquinone et à l'*o*-dithioquinone :

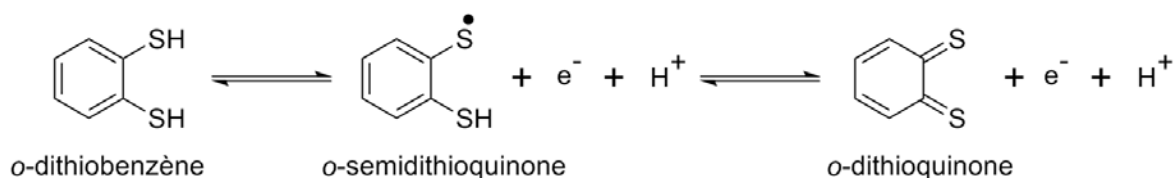


Figure III.1 Série rédox hypothétique des α -dithiolènes cycliques.

Cependant, contrairement à leurs analogues oxygénés, seule la forme la plus réduite (à gauche sur la figure ci-dessus) des équilibres ci-dessus peut être isolée, les deux formes oxydées ne peuvent l'être. Depuis leur première synthèse reportée en 1962,^[1] les complexes formés par un métal de transition et un ligand dithiolène ont fait l'objet d'études approfondies. L'activité rédox de ces ligands ainsi que la mollesse des atomes de soufre font des dithiolènes des ligands non-innocents de choix pour être coordonnés à divers métaux de transition. De manière similaire au catéchol, c'est le caractère redox des dithiolènes qui intéresse principalement les auteurs de ces études : les complexes formés ayant souvent des propriétés magnétiques, optiques ou de conduction spécifiques. Les équipes de Gray et Holm ont par exemple pu illustrer cette activité rédox dans des

[1] Schrauzer G.N., Mayweg V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3321-3321.

complexes plan-carrés de Ni(II) et de Co(II) et mesurer son influence sur les propriétés magnétiques des complexes.^[2] Sur l'exemple de la figure III.2, nous pouvons voir que la réduction du centre métallique s'accompagne d'une oxydation des ligands dithiolène. Malgré le changement formel d'état d'oxydation du métal, ce dernier reste dans une géométrie plan-carré comme s'il était resté au degré d'oxydation +II: la non-innocence des ligands rend en effet difficile l'attribution précise d'un état d'oxydation pour le métal et les ligands tant les orbitales $d(\pi)$ du métal et $p(\pi)$ des ligands se recouvrent.

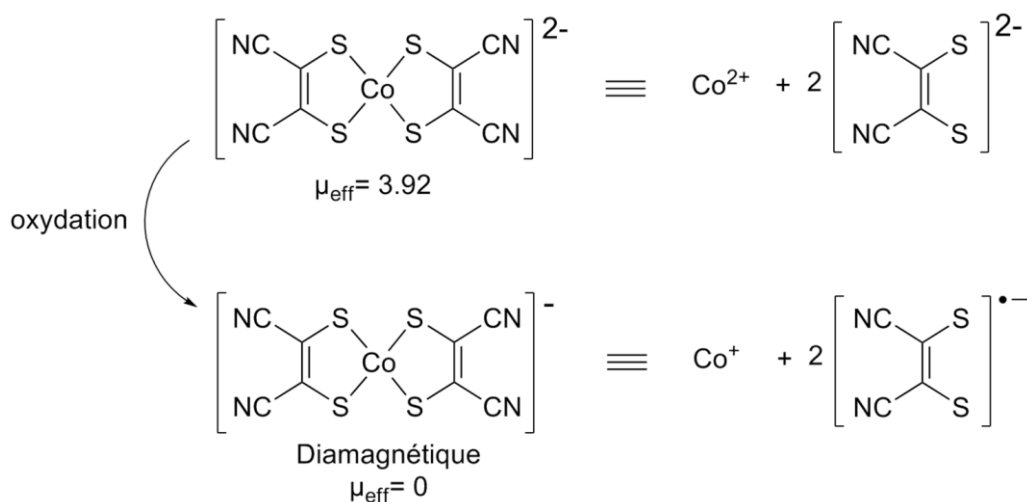


Figure III.2 Gray et al. Non-innocence du ligand dithiolène dans un complexe homoleptique plan-carré de cobalt, influence sur les propriétés magnétiques.

Depuis ces travaux précurseurs, l'étude des dithiolènes en chimie de coordination a connu un essor important.^[3] De nombreux métaux ont pu être complexés donnant des composés aux propriétés très variées. La possibilité de délocaliser un électron dans le système π des complexes à ligands dithiolènes a trouvé de nombreuses applications. A ce jour, celle qui a donné lieu au plus de travaux est la préparation de matériaux conducteurs composés de complexes de coordination à base de ligands dithiolènes associés à divers métaux (Pd(II), Au(III), Ni(II), Co(II), ...).^[4] L'exemple de la figure III.3 ci-dessous a été ainsi le premier matériau à base de complexes de coordination à présenter une propriété de superconduction.^[5]

[2] a) Gray H.B., Williams R., Bernal I., Billig E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3596-3597. b) Gray H.B., Billig E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2019-2020. c) Davison A., Edelstein N., Holm R.H., Maki A.H., *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1227-1232.

[3] Eisenberg R., Gray H.B., *Inorg. Chem.*, **2011**, 9741-9751.

[4] a) Matsubayashi G., Nakano M., Tamura H., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 143-151. b) Kato R., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5319-5346. c) Kobayashi A., Fujiwara E., Kobayashi H., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5243-5264.

[5] Brossard L., Ribault M., Bousseau M., Valade L., Cassoux P., *C.R. Acad. Sci., Ser. II*, **1986**, 302, 205.

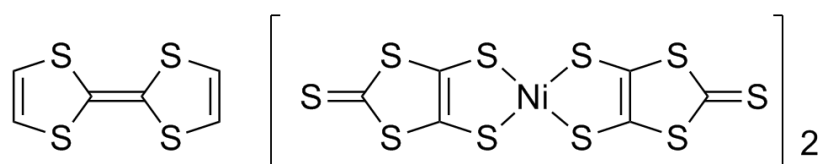


Figure III.3 Premier matériau superconducteur à base de complexe à ligand dithiolènes.

Les caractéristiques redox des ligands dithiolènes ont trouvé d'autres applications. Citons par exemple les composés de coordination polynucléaires paramagnétiques où les métaux ont des degrés d'oxydation mixtes grâce à la non-innocence des ligands.^[6] La non-innocence des dithiolènes a également été exploitée en intervenant dans des cycles catalytiques de catalyseurs au cobalt pour la génération d'un radical cation $P(OR)_3^{++}$ ^[7] ou pour la photosynthèse artificielle en milieu aqueux.^[8] Enfin, certains métalloenzymes au tungstène ou au molybdène comportent un site actif où le métal est coordonné à un cofacteur dithiolène (Figure III.4.a). Ici encore le caractère non-innocent de ce ligand est important car ces enzymes sont le siège de réactions rédox par transfert oxo pour passer par exemple d'un sulfite à un sulfate (pour la sulfite oxydase). De nombreux mimes de métalloenzymes au tungstène ou au molybdène ont alors été synthétisés avec des ligands dithiolènes (Figure III.4.b).^[9]

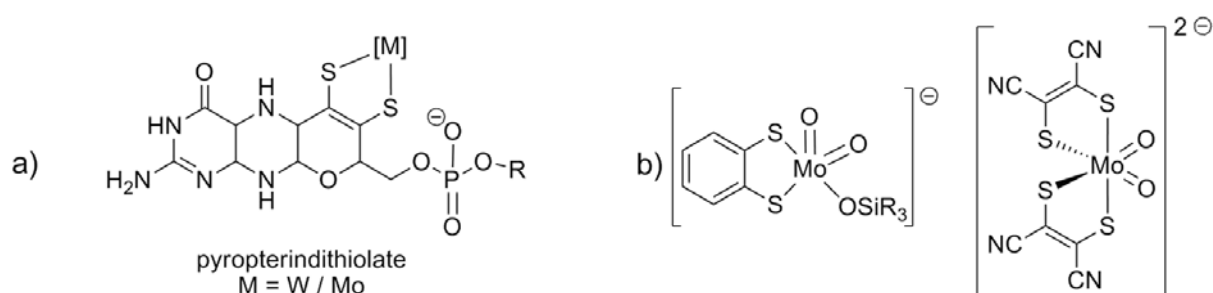


Figure III.4 a) Cofacteur dithiolène des métalloenzymes au W ou Mo. b) Exemples de mimes de métalloenzymes au Mo avec des ligands dithiolènes.

Ainsi, nous avons vu par ces quelques exemples que les propriétés redox des dithiolènes faisaient d'eux une classe particulière de ligand donnant des complexes où leurs caractéristiques redox peuvent être exploitées. De nombreux métaux ont pu être complexés par ce type de ligand donnant lieu à des applications diverses. Dans la partie suivante, nous présenterons plus en détail quelques exemples de leur utilisation pour former des complexes avec le platine(II).

[6] Fourmigué M., *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 179-186.

[7] Nomura M., Fourmigué M., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1301-1312.

[8] McNamara W.R., Han Z., Alperin P.J., Brennessel W.W., Holland P.L., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15368-15371.

[9] a) Holm R.H., *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 183-221. b) Holm R.H., Solomon E.I., Majumdar A., Tenderholt A., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 993-1015.

III.1.2 Application des dithiolènes à la chimie du Pt(II).

L'application de la chimie des dithiolènes aux complexes de platine(II) a été largement étudiée par le groupe d'Eisenberg. Cette équipe a été la première à reporter un exemple de complexe de type $[(N^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ luminescent en solution.^[10] Par la suite, une étude systématique effectuée sur des complexes (dithiolato)(diimine) de platine(II) leur a permis de comprendre en détail les transitions existant au sein de ces composés.^[11] L'analyse des spectres d'absorption, d'émission et des voltampérogrammes des complexes synthétisés a conduit à localiser précisément les orbitales limites de ces complexes:

- La HOMO est généralement un mélange d'orbitales d du platine et d'orbitales p des soufres.
- La LUMO est principalement située sur le ligand diimine.

La transition HOMO→LUMO est alors appelée transfert de charge à la diimine. Ainsi en fonctionnalisant respectivement le ligand dithiolate et le ligand diimine, ce groupe a pu modifier les niveaux énergétiques respectivement de la HOMO et de la LUMO des complexes. Le gap énergétique HOMO-LUMO est alors contrôlé, donnant lieu à des modulations des propriétés optiques en absorption et en émission. La figure III.5 montre quelques exemples des résultats que cette équipe a pu obtenir. Dans les exemples ci-dessous, le ligand ($S^{\wedge}S$) est systématiquement le toluène-3,4-dithiolate. Les modulations ne s'effectuent donc que sur la LUMO des complexes, localisées sur les ligands diimines, la HOMO restant inchangée. Nous observons que la fonctionnalisation du ligand ($N^{\wedge}N$) par un groupe électrodonneur, décale l'absorption et l'émission vers le bleu. En effet, ces groupements en déstabilisant la LUMO, engendrent un gap HOMO-LUMO plus important, ce qui décale les transitions vers des énergies plus élevées. A l'inverse un groupement électroattracteur stabilise la LUMO et décale donc les transitions vers le rouge. Ainsi l'équipe d'Eisenberg a réussi à faire varier la couleur de ces composés sur pratiquement tout le domaine du visible. De même les émissions de leurs composés vont du jaune au proche Infra-Rouge. Cependant, comme nous le verrons plus en détail par la suite, ces complexes se sont tous révélés instables en solution en présence de lumière.

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

[11] a) Cummings S.D., Eisenberg R., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2007-2014. b) Cummings S.D., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1949-1960. c) Paw W., Cummings S.D., Mansour M.A., Connick W.B., Geiger D.K., Eisenberg R., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 125-150.

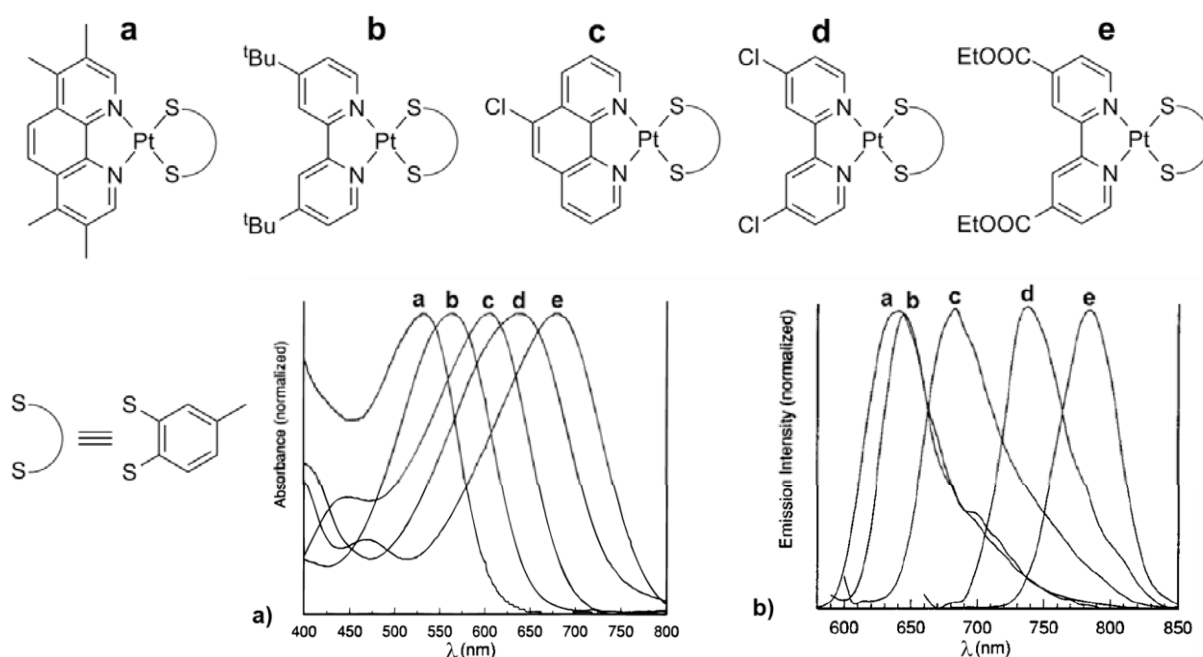


Figure III.5 Modulation des propriétés optiques de complexes $[(N^N)Pt(S^S)]$. S^S = toluène-1,2-dithiolate. a) Absorptions normalisées dans le dichlorométhane à température ambiante des bandes de transfert de charge des complexes **a-e**. b) Emissions normalisées des complexes **a-e** dans le butyronitrile à 77K.

De la même manière que pour les ligands tridentes présentés au chapitre précédent, de nombreux groupes s'intéressent à remplacer les ligands diimines par des ligands cyclométallants bidentes (C^N). Comme pour les ligands tridentes, la cyclométallation permet de repousser à hautes énergie les états excités MC non radiatifs et doit ainsi permettre d'éviter certaines voies de désactivation non radiatives. Les complexes de type $[(C^N)Pt(O^O)]$ où (O^O) est un ligand ancillaire β -dicétone ont été par exemple particulièrement étudiés.^[12] Cependant très peu d'exemples de complexes cyclométallés avec un dithiolate comme ligand ancillaire existent. A notre connaissance, seuls deux publications présentent des complexes de ce type. Elles sont présentées dans la figure III.6 ci-dessous. Sur cette figure, le premier exemple du groupe de Matsubayashi est un complexe étudié pour ses propriétés de conduction.^[13] Il n'existe pas de propriété de luminescence pour de tels composés car une fois irradiés, l'électron excité est délocalisé sur l'ensemble de la molécule ou est transféré de façon intermoléculaire à une autre unité. Cela empêche l'état excité de relaxer de façon radiative.

[12] a) Brooks J., Babayan Y., Lamansky S., Djurovitch P.I., Tsyba I., Bau R., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055-3066. b) Ghedini M., Pugliese T., LaDeda M., Godbert N., Aiello I., Amati M., Belviso S., Lelj F., Accorsi G., Barigelletti F., *Dalton Trans.*, **2008**, 37, 4303-4318.

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

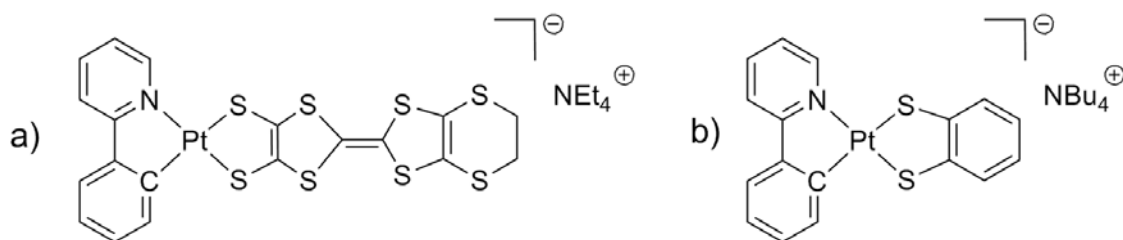


Figure III.6 Exemples publiés de complexes de type $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$ avec un ligand ancillaire dithiolate.
a) Matsubayashi et al. b) Gonzáles-Herrero et al.

Le complexe de l'équipe de Gonzáles-Herrero (figure III.6 b) est lui émissif à basse température et à température ambiante.^[14] Cependant, de la même manière que les complexes $[(N^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ de Eisenberg présentés Figure III.5, ce composé $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$ se dégrade également en solution en présence de lumière.

L'instabilité des complexes $[(N^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ et $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$ en solution peut s'expliquer par la non-innocence du ligand dithiolate. L'équipe de Gray a en effet pu montrer que complexé au platine(II) en présence de lumière et d'oxygène, ce ligand s'oxydait de façon irréversible en environ 30 minutes pour former un mono ou un bis sulfinate.^[15]

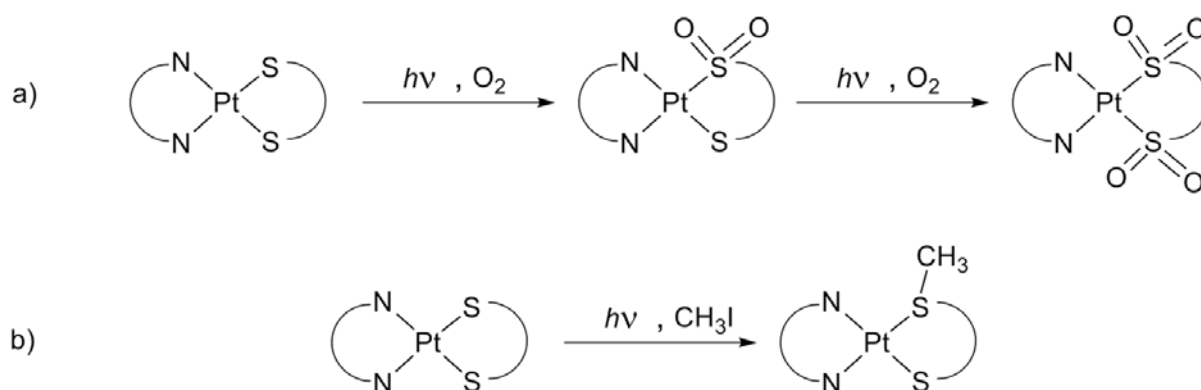


Figure III.7 Oxydation du ligand dithiolate dans $[(bpy)Pt(bdt)]$. a) En présence d'oxygène. b) En présence d'iodure de méthyl.

En l'absence d'oxygène, ils ont également prouvé l'oxydation du dithiolate en présence de lumière et d'iodure de méthyl (figure III.7.b). Ainsi, le fort caractère rédox du ligand dithiolate semble être un frein à la stabilité des complexes $[(N^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ et $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$. Les dithiolates s'oxydent en présence de lumière au niveau de leurs atomes de soufre. Cette réactivité représente un problème pour l'étude des propriétés optiques des complexes formés par ces ligands.

[14] Julia F., Jones P.G., Gonzáles-Herrero P., *Inorg Chem.*, **2012**, 51, 5037-5049.

[15] Connick W.B., Gray H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11620-11627.

III.1.3 Notre Objectif.

La non-innocence des ligands dithiolènes peut être exploitée comme nous l'avons vu plus haut pour transférer des électrons. Cependant, elle représente un frein pour observer un phénomène d'émission. D'une part les transferts électroniques inter et intramoléculaires peuvent provoquer une extinction complète de la luminescence, d'autre part cette activité rédox peut engendrer une instabilité des complexes qui peuvent s'oxyder au niveau des atomes de soufre. Les ligands de type S[^]S, complexés au platine(II), donnent pourtant des croisements intersystème beaucoup plus rapides que leurs analogues O[^]O, ce qui permet une population plus efficace des états triplets émissifs.^[16] Notre objectif est donc de conserver un ligand dithiolate complexé à un platine(II) cyclométallé tout en essayant de s'affranchir de son caractère non-innocent qui peut être un obstacle au phénomène de luminescence. Nous l'avons vu au cours du chapitre I, la π -complexation d'un fragment "Cp*Ru" sur l'*o*-benzoquinone permettait de rendre cette dernière innocente. L'organométalloligand [Cp*Ru-*o*-(C₆H₄O₂)], complexée à un ruthénium(II) octaédrique conduisait alors un complexe luminescent.^[17] L'objectif de ce chapitre est d'appliquer cette même stratégie de l'organométalloligand à diverses briques cyclométallées de platine(II) [(C[^]N)Pt]²⁺: un organométalloligand *o*-disoufré bidente devrait pouvoir se coordonner à un platine(II) de la même façon qu'un benzènedithiolate tout en s'affranchissant du caractère fortement réducteur de ce dernier. Par le passé notre équipe a synthétisé l'organométalloligand [Cp*Ir-*o*-(C₆H₄S₂)] et l'a complexé à la brique [(bpy)Pt]²⁺.^[18]

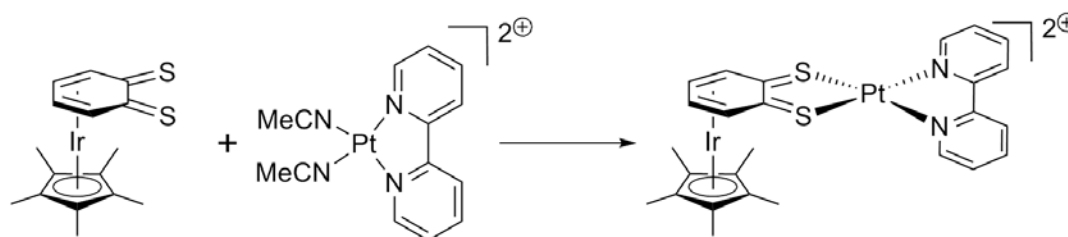


Figure III.8 Synthèse de [(bpy)Pt-{Cp*Ir-*o*-(C₆H₄S₂)}]²⁺.

Cependant, ce complexe s'est également révélé instable en solution: progressivement l'iridium se décoordonne du cycle soufré pour former un chélate avec les atomes de soufre. La brique de platine est alors dissociée. Pour parer à ce problème, nous visons un nouvel organométalloligand **10** anionique où le métal π -coordonné sera cette fois-ci le ruthénium(II) :

[16] Yang J., Kersi D.K., Giles L.G., Stein B.W., Chanjiang F., Tichnell C.R., Shultz D.A., Kirk M.L., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4791-4793.

[17] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3793-3798.

[18] Amouri H., Moussa J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1372-1380.

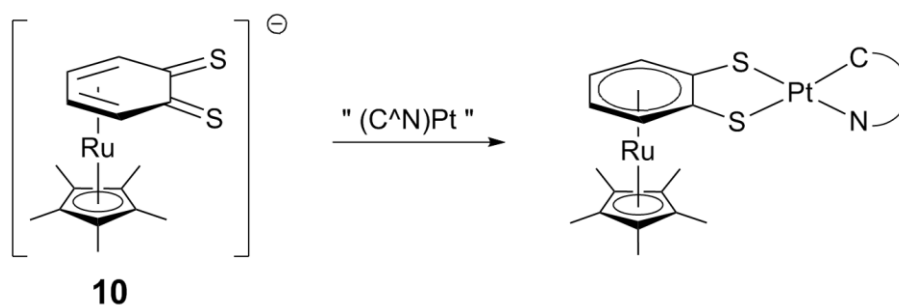


Figure III.9 Organométalloligand cible **10** et assemblages attendus.

Les assemblages composés d'un organométalloligand anionique et d'une brique monocationique $[(C^N)Pt]^+$ devraient être neutres ce qui peut présenter un intérêt pour de potentielles applications à l'optoélectronique.

III.2 Synthèse et caractérisation.

III.2.1 Synthèse de l'organométalloligand.

Nous allons présenter ici la nouvelle voie de synthèse qui a été développée pour former l'organométalloligand désiré $[Na][Cp^*Ru-\eta^4-o-(C_6H_4S_2)]$ **10-Na**. On l'a vu au chapitre précédent, la π -coordination directe d'un arène soufré à un fragment " Cp^*Ir " est impossible. En effet, les atomes de soufre se coordonnent préférentiellement à l'iridium et donnent des produits de S -coordination. L'exemple de la figure ci-dessous illustre ce phénomène : la topologie particulière de l'*o*-dithiobenzène induit un effet chélate qui favorise un mode de coordination σ par rapport à une π -coordination.^[19]

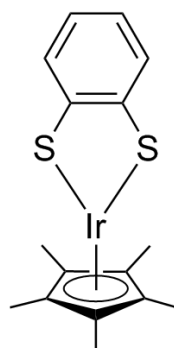


Figure III.10 Complexe $[Cp^*Ir(o\text{-dithiobenzène})]$.

[19] Xi R., Abe M., Suzuki T., Nishioka T., Isobe J., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 549, 117-125.

Le même phénomène existe avec le ruthénium. Le précurseur $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$ s'associe dans des conditions très douces et avec d'excellents rendements à des arènes variés pour donner des complexes sandwichs $[\text{Cp}^*\text{Ru}-\eta^6\text{Ar}][\text{OTf}]$. En revanche, les arènes soufrés se coordonnent préférentiellement par leurs atomes de soufre au centre métallique. Le ruthénium possède en effet un caractère thiophile très marqué. Ainsi, Hidai et son équipe ont montré que la coordination du précurseur $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ à un thioarène conduisait quelles que soient les conditions réactionnelles adoptées, exclusivement à des produits de *S*-coordination (Figure III.11.a).^[20] Ces résultats ont été confirmés par l'équipe de Kölle qui a obtenu avec le dithiocatéchol un complexe bimétallique $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_2-\eta^4\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\text{RuCp}^*]$ où les deux unités " Cp^*Ru " sont *S*-coordonnées aux dithiocatéchols (Figure III.11. b).^[21]

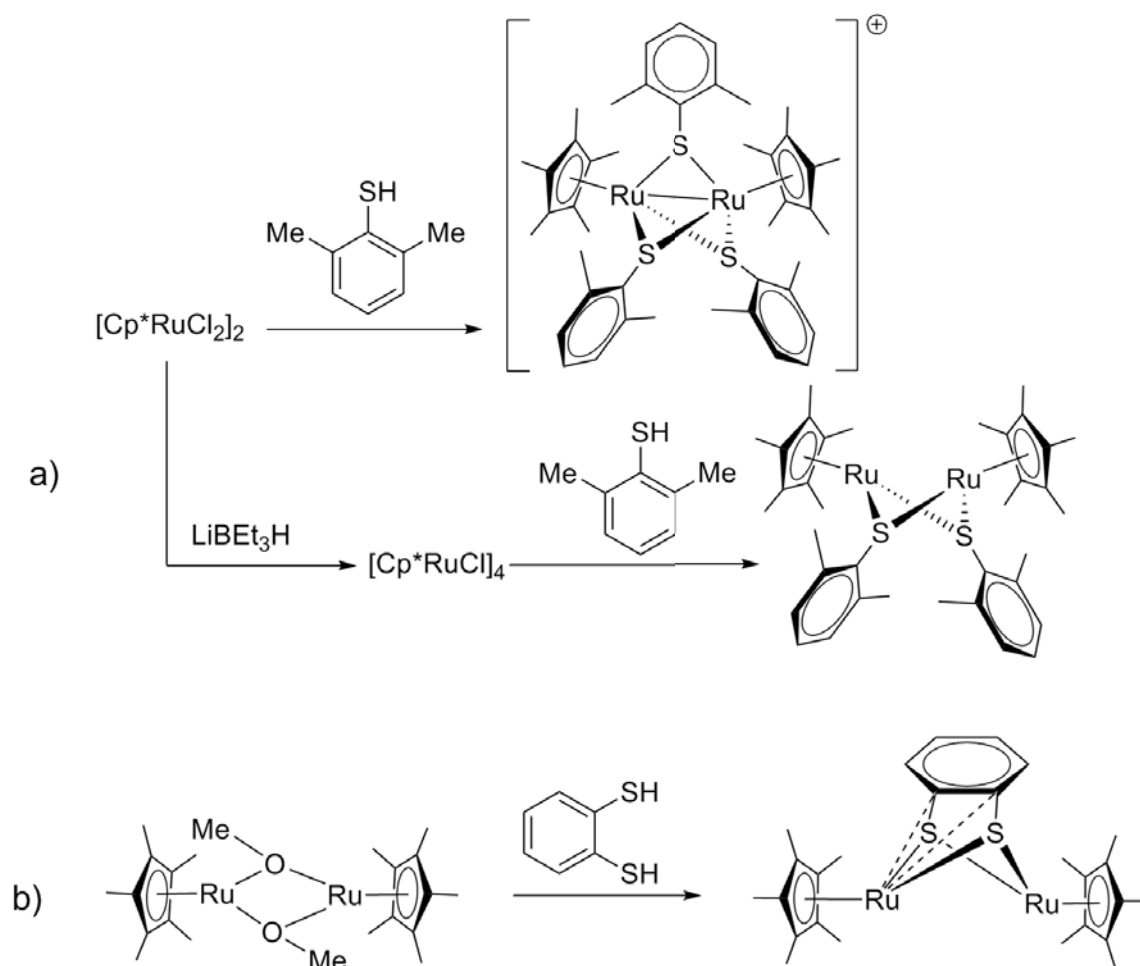


Figure III.11 *S*-coordination du fragment " Cp^*Ru " à un thioarène. a) Hidai et al. b) Kölle et al.

[20] Takahashi A., Mizobe Y., Matsuzaka H., Dev S., Hidai M., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 243-253.

[21] Hörnig A., Englert U., Kölle U., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 464, C25-C28.

Plus récemment enfin, Mochida et son équipe ont montré que même s'il ont pu obtenir un complexe π -coordonné avec un arène monosoufré, celui-ci s'isomérisait rapidement en présence de lumière pour reformer un complexe *S*-coordonné.^[22]

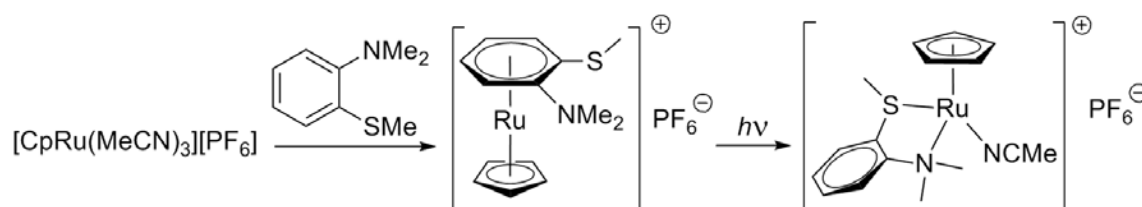


Figure III.12 Travaux de Mochida et al., photoisomérisation.

A notre connaissance, le seul exemple d'un produit stable de π -complexation d'un thioarène sur un fragment "Cp*Ru" a été décrit par Nishibayashi (Figure III.12).^[23] Un encombrement stérique très important autour de l'atome de soufre du thioarène est apporté par des groupements triméthylsilyles. De cette façon, le produit de π -coordination est thermodynamiquement favorisé par rapport au produit de *S*-coordination.

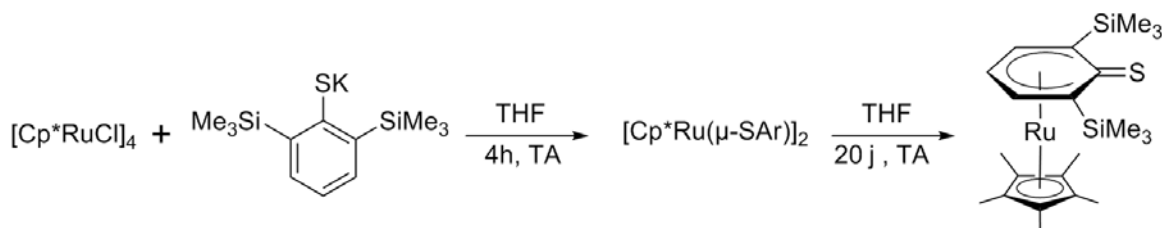


Figure III.13 Travaux de Nishibayashi.

Après la formation rapide du produit cinétique de *S*-coordination, le produit thermodynamique $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-SAr})]$ est formé après vingt jours de réaction. A travers ces exemples, on voit que la forte affinité du ruthénium pour le soufre est un défi pour la synthèse de l'organométalloligand **10**. Ainsi la complexation directe du 1,2-benzènedithiol sur le précurseur de ruthénium $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$ s'est avérée infructueuse : seules des mélanges complexes de produits ont pu être obtenus.

On l'a vu au chapitre précédent, un organométalloligand soufré a pu être obtenu grâce à la substitution nucléophile aromatique de chlorures par des soufres sur le précurseur $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-Ar-Cl})][\text{BF}_4]_2$ **1**. Nous avons donc cherché à appliquer la même stratégie. En effet, l'équipe de Dembek a montré que des complexes de chloroarènes π -métallés par un fragment "Cp*Ru" étaient fortement

[22] Mori S., Mochida T., *Organometallics*, **2013**, 32, 283–288.

[23] Yuki M., Miyake Y., Nishibayashi Y., *Organometallics*, **2010**, 29, 4148–4153.

activés et pouvaient ainsi subir des substitutions nucléophiles aromatiques avec des nucléophiles variés.^[24] Nous avons alors dans un premier temps synthétisé le chloroarène π -métallé **11** qui nous a servi de précurseur à la synthèse de l'organométalloligand **10-Na**. La voie de synthèse adoptée est présentée dans le schéma ci-dessous :

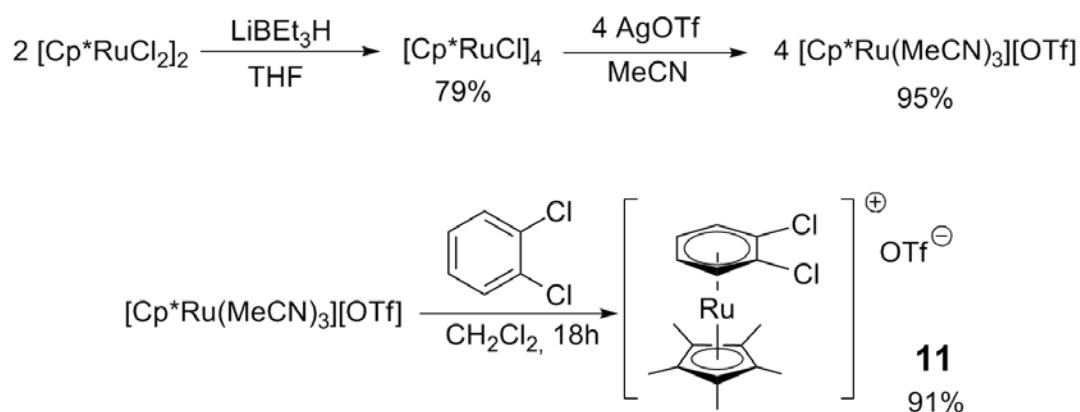


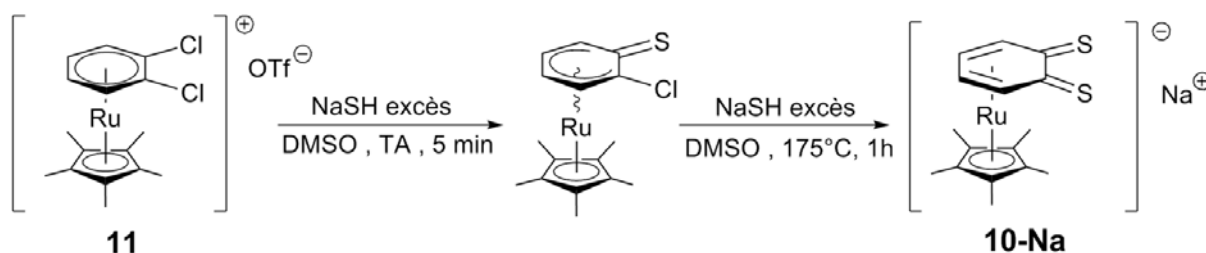
Schéma III.1 Synthèse du chloroarène métallé **11**.

La synthèse du chloroarène métallé **11** se fait facilement par des réactions classiques de la chimie du fragment "Cp*Ru".^[25] Le précurseur de ruthénium(III) $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ est réduit par un borohydrure de lithium, et après réaction avec le triflate d'argent, le fragment "Cp*Ru" solvaté est obtenu avec un très bon rendement sous la forme d'un solide jaune-orangé. Celui-ci est mis à réagir dans des conditions douces avec le 1,2-dichlorobenzène en excès pour donner le chloroarène métallé **11** avec un très bon rendement, sous la forme d'un solide incolore. Ces produits ayant déjà été décrits, nous ne détaillerons pas leurs caractérisations, mais celles-ci seront néanmoins données en partie expérimentale.

Dans un second temps, nous avons cherché les conditions permettant d'obtenir, après une double substitution nucléophile aromatique des chlorures par des atomes de soufre, l'organométalloligand $[\text{Na}][\text{Cp}^*\text{Ru}-\eta^4-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ **10-Na**. La méthode de synthèse adoptée est présentée dans le schéma III.2 suivant. Pour étudier la réactivité de **11** face à un nucléophile soufré, un suivi de la réaction par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 (400 MHz, TA) a été effectué. Contrairement au fragment "Cp*Ir" qui permet la double substitution nucléophile aromatique du dichloroarène métallé **1** par des atomes de soufre à température ambiante en moins de 30 minutes, la réaction de **11** avec un excès de sulfure de sodium à température ambiante ne permet pas d'obtenir le produit **10-Na**.

[24] a) Dembek A.A., Fagan P.J., *Organometallics*, **1995**, 14, 3741-3745. b) Dembek A.A., Fagan P.J., *Organometallics*, **1996**, 15, 1319-1322.

[25] Fagan P.J., Ward M.D., Calabrese J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1698-1719.

Schéma III.2 Synthèse de l'organométalloligand **10-Na**.

On observe en effet après cinq minutes de réaction à température ambiante la formation d'un produit présentant en RMN ^1H un unique signal pour le Cp^* (non visible sur la figure) et quatre protons non équivalents à plus bas champ, ce qui est incompatible avec une homo-disubstitution sur le cycle chloré (Figure III.14 en rouge). Lorsque le milieu réactionnel est laissé à réagir jusqu'à trois jours à température ambiante, ce produit se dégrade sans donner naissance au composé **10-Na**. Bien qu'il n'ait pas été isolé, nous pouvons émettre l'hypothèse que cet intermédiaire est le produit d'une mono-substitution nucléophile aromatique d'un chlorure par un sulfure. En effet, la non-équivalence des protons, leur multiplicité (deux triplets à 5,36 et 5,47 ppm et deux doublets à 5,63 et 5,86 ppm) ainsi que leur intégration (1H pour chaque signal) montrent que ce produit est constitué d'un cycle *o*-hétéro-disubstitué pour un fragment " Cp^*Ru ". De plus, le blindage de ces signaux par rapport à ceux de **11** (Figure III.14 en bleu), est cohérent avec un passage à un mode de coordination en η^5 .

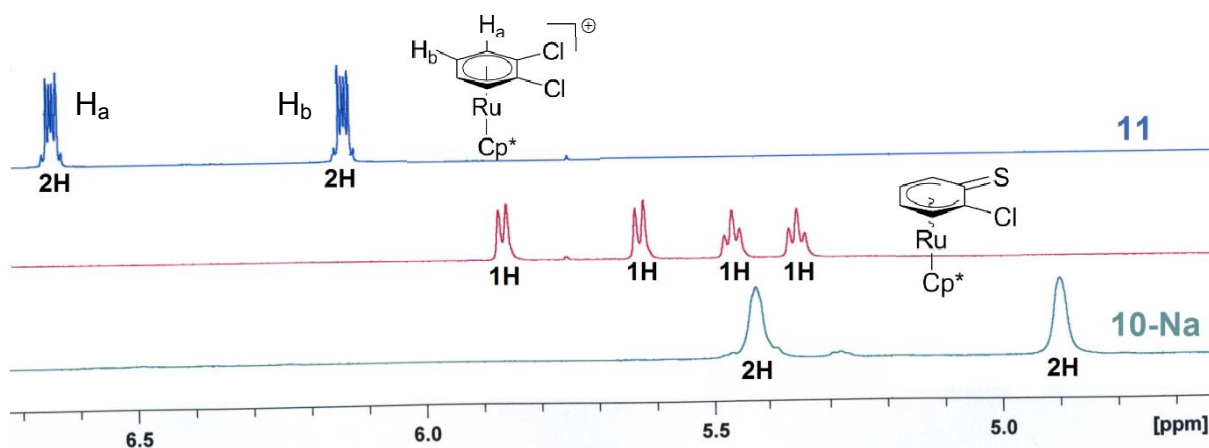


Figure III.14 Etude en RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 296K) de la réaction de **11** avec un excès de sulfure de sodium. En bleu : **11** seul ; en rouge : après 5 min de réaction avec le sulfure de sodium à TA ; en vert : après une heure de réaction à 175°C.

Partant de cette hypothèse, nous avons cherché à effectuer la seconde substitution nucléophile aromatique. Par suivi de la réaction en RMN, nous avons pu montrer que la deuxième attaque d'un sulfure ne s'effectuait qu'à une température d'au minimum 170°C. Après une heure de chauffage à 175°C, nous avons obtenu un spectre RMN ^1H cohérent avec la formation du produit **10-Na** (Figure III.14 en vert). Deux signaux à 5,43 et 4,90 ppm qui intègrent chacun pour deux protons,

correspondent au cycle homo-*o*-disubstitué. Un singulet à 1,62 ppm (non visible sur la figure) intègre pour quinze protons et correspond au Cp*. Le fort blindage des protons du cycle π -métallé par rapport à **11** semble corroborer l'hypothèse d'une coordination via un mode η^4 . Ce décalage vers les hauts champs accompagnant le passage d'une coordination d'un mode η^6 à η^4 a en effet déjà été observé par notre équipe lors de la synthèse de l'organométalloligand *o*-quinonoïde [Cs][Cp*Ru(η^4 -C₆H₄O₂)].^[26]

Ayant ainsi déterminé les conditions réactionnelles permettant la formation de **10-Na**, nous pouvions alors effectuer la réaction sur des quantités plus importantes. Le chloroarène métallé **11** est mis à réagir avec un large excès de sulfure de sodium dans le DMSO. Après une heure de chauffage à 175°C, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu en résultant est alors extrait à l'acétonitrile puis filtré sur célite pour retirer l'excès de sulfure de sodium. Une solution brune de **10-Na** dans l'acétonitrile est alors obtenue. Le complexe **10-Na** n'a pas pu être isolé, se dégradant rapidement en solution ainsi qu'à l'état solide. Il a pu néanmoins être piégé par divers briques de platine(II) pour former des complexes qui confirment sa formation comme nous allons le voir dans la partie suivante.

III.2.2 Synthèse des assemblages.

Disposant de l'organométalloligand **10-Na** en solution dans l'acétonitrile, nous avons pu le faire réagir avec plusieurs briques de platine cyclométallées pour donner différents composés hétéro-bimétalliques.

Afin d'étudier la modulation du ligand cyclométallant sur les propriétés optiques, nous avons appliqué la même méthodologie à quatre ligands de type (C^N) qui seront appelés par la suite **L_{a-d}** (Schéma III.2 en bas). Le ligand **L_a** est la 2-phenylpyridine (ppy), le ligand aromatique de type C^N cyclométallant le plus commun. Le ligand **L_b** (2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, dfppy) permettra de voir ou non l'influence de la fonctionnalisation du cycle phenyl par des groupements électroattracteurs. Enfin, les ligands **L_c** (benzoquinoline, bq) et **L_d** (dibenzoquinoline, dbq) permettront de mesurer l'influence de la conjugaison dans des systèmes π -étendus. Dans un premier temps, ces ligands sont mis à réagir avec un sel inorganique de platine(II) pour former les dimères cyclométallés [(**L_{a-d}**)-Pt-(μ_2 -Cl)]₂. Cette réaction bien connue dans la chimie du platine(II) a été décrite par Lewis et son

[26] Damas A., Ventura B., Moussa J., Degli Espoti A., Chamoreau L.M., Barbieri A., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1739-1750.

équipe ^[27] et consiste à chauffer les réactifs pendant une nuit dans un mélange ethoxyéthanol/eau (Schéma III.3). Les dimères sont obtenus par simple filtration et lavage à l'eau sous la forme de solides jaune pâles avec des rendements supérieurs à 70%.

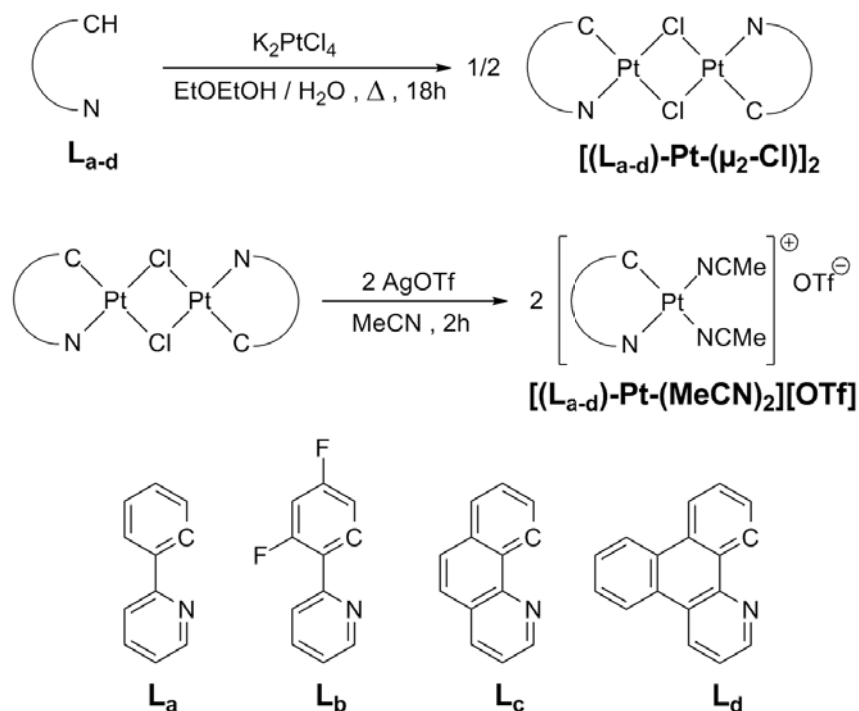
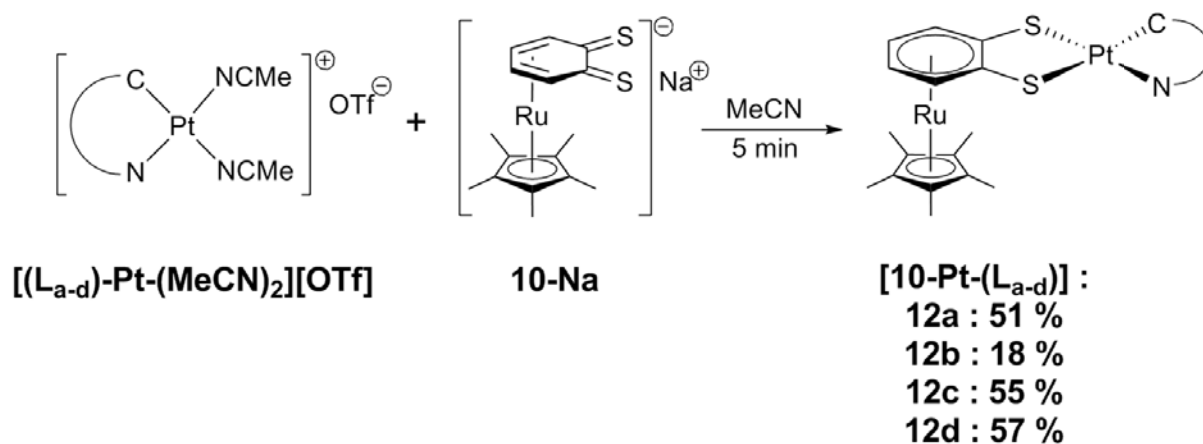


Schéma III.3 Synthèse des briques de platine(II) cyclométallées présentant deux sites de coordination solvatés.

Dans un second temps, la réaction dans l'acétonitrile de ces dimères avec le triflate d'argent donne, après filtration du chlorure d'argent formé, les briques solvatées. Les deux molécules d'acétonitrile constituent deux ligands suffisamment labiles pour être substitués par l'organométalloligand **10-Na**. Ainsi, à la solution d'organométalloligand **10-Na** sont ajoutées celles des briques solvatées $[(\text{L}_{a-d})\text{Pt}(\text{MeCN})_2][\text{OTf}]$ (Schéma III.4). Après quelques secondes d'agitation, des précipités apparaissent. Après filtration de ces derniers et lavages à l'acétonitrile et au diethylether, les complexes hétéro-bimétalliques $[\mathbf{10}\text{-Pt-L}_{a-d}]$ **12a-d** sont isolés sous la forme de solides jaunes-ocres avec des rendements allant de faibles à moyens.

[27] Cockburn B.N., Howe D.V., Keating T., Johnson B.F.G., Lewis J., *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1973**, 399-404.

Schéma III.4 Synthèse des assemblages **12a-d**.

III.2.3 Caractérisation.

Caractérisations spectroscopiques

Ces quatre composés ont été caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie IR et analyse élémentaire. Nous présentons ci-dessous quelques éléments de caractérisation pour le composé **12b**. Le spectre d'absorption IR montre la disparition de la bande caractéristique de la liaison Pt-Cl (vers 250 cm^{-1}), présente pour le précurseur $[\text{L}_b\text{-Pt}(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Notons également la disparition des deux bandes de l'anion triflate vers 1250 et 1040 cm^{-1} qui étaient présentes pour le composé **11**. Le spectre de RMN ^{19}F , réalisé dans CD_2Cl_2 à température ambiante à 375 MHz , montre l'absence d'anion triflate (apparaissant généralement comme un singulet à -76 ppm). Deux multiplets (respectivement à $-109,3$ et $-111,5 \text{ ppm}$) intégrant chacun pour 1F sont attribués aux deux fluors non équivalents du ligand dfppy L_b . Ces multiplets présentent tous les deux des couplages $^4J_{\text{F-F}}$ mais également des couplages $^4J_{\text{Pt-F}}$ qui confirment que la coordination du platine au ligand dfppy est maintenue. Le spectre de RMN ^1H mesuré à 400 MHz , présenté dans la figure ci-dessous, est également cohérent avec la formation du produit. Les attributions complètes ont pu être effectuées grâce à des expériences de RMN 2D COSY.

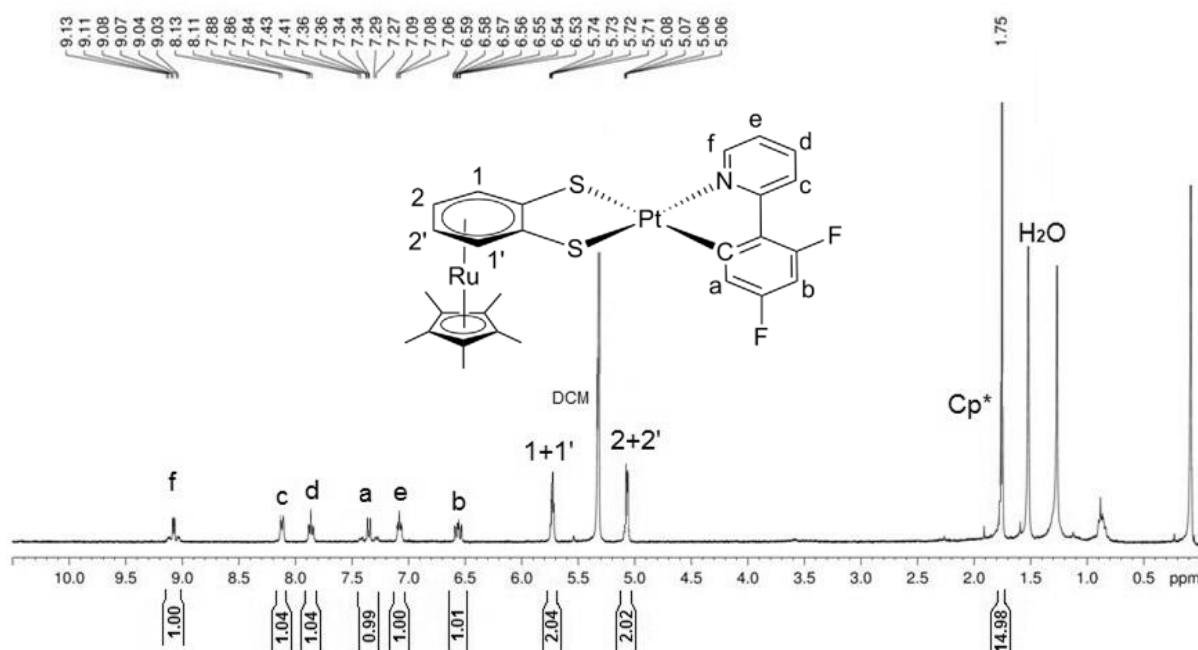


Figure III.15 Spectre RMN¹H (CD₂Cl₂, 296K, 400 MHz) de **12b**.

Un singlet à 1,75 ppm intégrant pour 15H correspond au Cp*. Deux massifs à 5,07 et 5,72 ppm intégrant chacun pour 2H sont attribués aux protons de l'organométalloligand. Bien que les protons 1 et 1' d'une part et 2 et 2' d'autre part ne soient pas équivalents, ils se trouvent dans des environnements électroniques suffisamment proches pour que leurs signaux soient assimilables à un système AB. Les protons aromatiques du ligand dfppy **L_b** apparaissent sous la forme de six signaux intégrant chacun pour 1H. Le rapport des intégrations prouve qu'il y a bien un organométalloligand pour une brique de platine(II). Les satellites dus aux couplages $^3J_{\text{Pt-H}}$ observés pour les protons a et f d'une part, et le léger déblindage des protons de l'organométalloligand par rapport au spectre de l'organométalloligand libre **10-Na** d'autre part confirment que le platine(II) est à la fois complexé par le ligand **L_b** et par l'organométalloligand **10**. Ces caractéristiques sont donc bien en accord avec la formation du produit attendu **12b**. En guise de comparaison, nous présentons dans la figure ci-dessous les spectres RMN ¹H des produits **12a**, **12c** et **12d**. Remarquons qu'ils présentent des caractéristiques proches du spectre du composé **12b**. Ainsi, les Cp* apparaissent sous la forme de singlets à 1,76 ppm pour tous les produits. Deux multiplets à environ 5,05 et 5,75 ppm sont attribués aux quatre protons des organométalloligands qui forment des systèmes AB apparents. Enfin, entre 7,0 et 9,5 ppm, les signaux des ligands cyclométallants montrent, par la présence de couplages $^3J_{\text{Pt-H}}$, l'intégrité des assemblages en solution. Les intégrations de ces signaux confirment le rapport d'une brique [(C^N)Pt] pour un organométalloligand **10**.

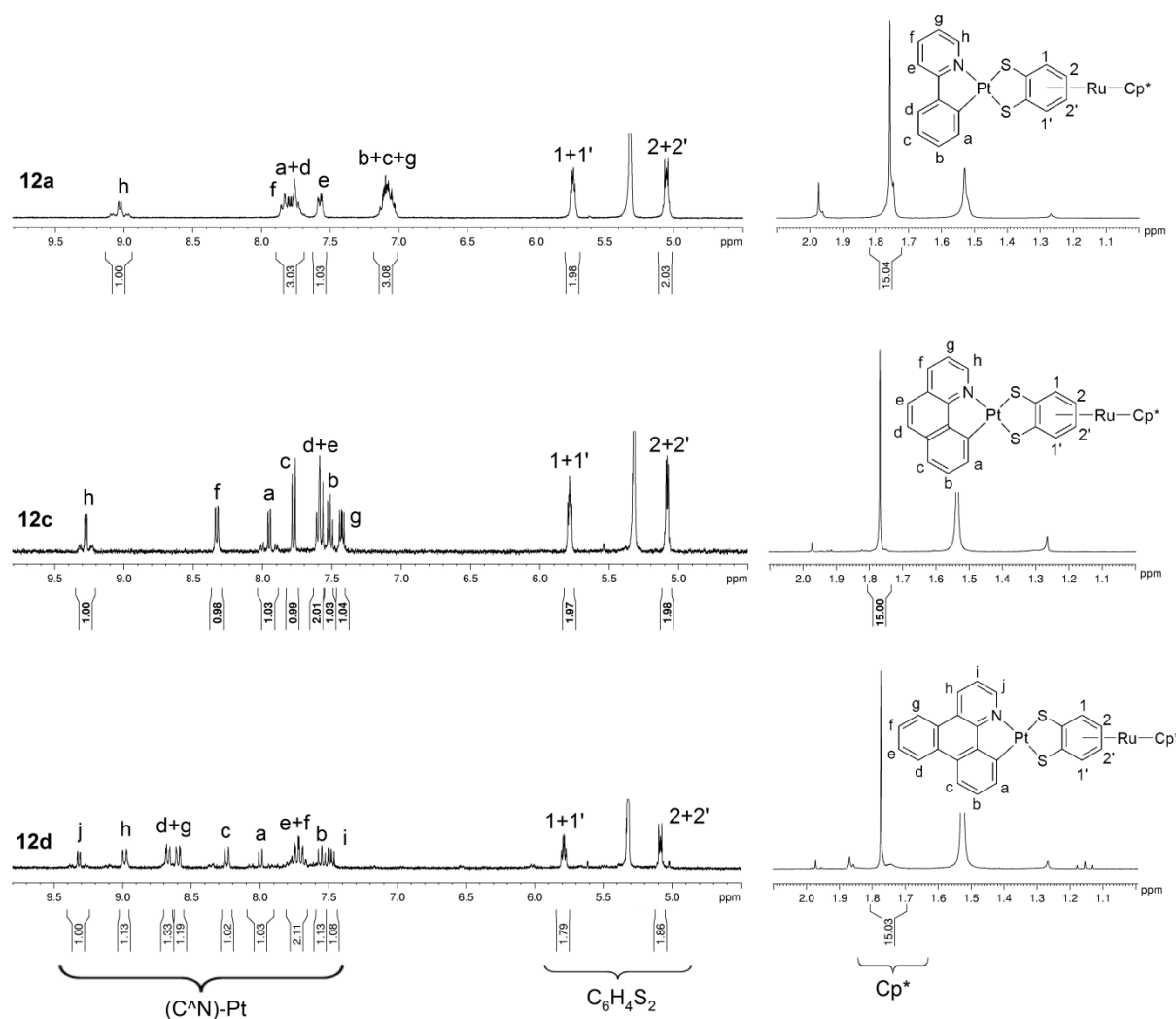


Figure III.16 Spectres RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 296 K, 400 MHz) des composés **12a**, **12c** et **12d**.

Caractérisation cristallographique

Par diffusion de diethylether dans des solutions de **12a**, **12b** et **12d** dans le dichlorométhane, des monocristaux ont pu être obtenus et ceux-ci ont été analysés par DRX pour donner les structures à l'état solide de ces molécules. Elles constituent à notre connaissance les premiers exemples de structures à l'état solide de complexes cyclométallés de platine(II) coordonnés à une unité benzènedithiolate. Ces structures confirment les données spectroscopiques. Ainsi, bien que l'organométalloligand **10-Na** n'ait pas été isolé, la figure III.17 ci-dessous apporte la preuve que les deux chlores du précurseur $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{OTf}]$ **11** ont bien été tous les deux substitués par le sulfure de sodium. Cela confirme la formation *in situ* du composé **10-Na**.

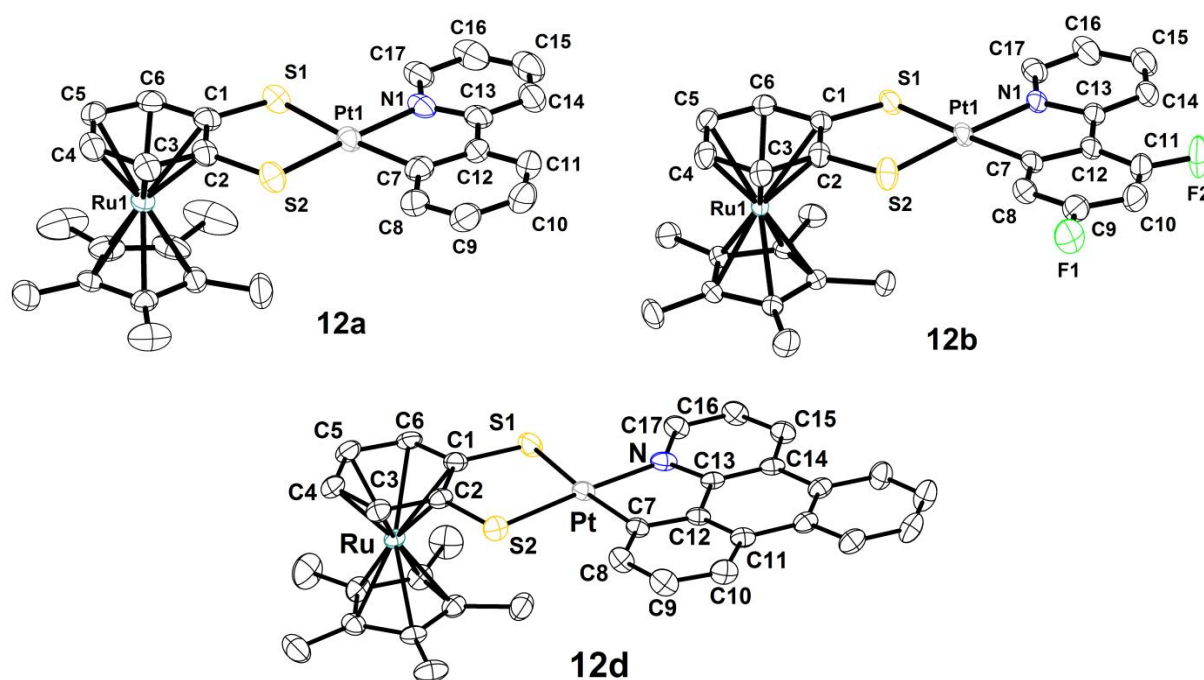


Figure III.17 Structure à l'état solide des composés **12a**, **12b** et **12d**.

Ces structures apportent plusieurs informations importantes : le platine(II) se lie bien à l'organométalloligand **10** en mode chélate par les deux atomes de soufre. Les principales valeurs de distances et d'angles de ces structures sont exposées dans le tableau suivant. Remarquons que pour chaque structure, l'atome d'azote et le carbone cyclométallant n'ont pas pu être distingués cristallographiquement. Ainsi les valeurs des distances Pt1-S, Pt1-C7, Pt1-N et les angles S2-Pt-C7 et S1-Pt-N ne doivent pas être considérées de façon significative. Dans chacune des structures, l'atome de platine se trouve dans un environnement plan-carré distordu. Les atomes S1-S2-Pt1-C7-N1 sont parfaitement coplanaires, cependant les angles de morsure des ligands cyclométallants (C7-Pt1-N1) sont de l'ordre de 80° contrairement à ceux des benzédithiolates (S1-Pt1-S2) qui sont beaucoup plus proches de l'angle droit. Notons que pour les trois structures le ruthénium reste bien coordonné au cycle disoufré. Cette coordination de fait via un mode η^6 . En effet, pour chaque structure, les atomes C1-C2-C3-C4-C5-C6 sont coplanaires, ce qui est cohérent avec une forme benzènedithiolate plutôt que *o*-dithioquinone. De plus, bien que les distances Ru1-C1 et Ru1-C2 soient légèrement plus longues (entre 2,286 et 2,308 Å) que les autres distances Ru1-C des cycles soufrés (entre 2,199 et 2,214 Å), ces distances sont assez courtes pour considérer qu'il existe bien une interaction Ru-C et par conséquent que le ruthénium est bien π -coordonné au benzènedithiolate via un mode η^6 . Enfin, les distances S-C (autour de 1,75 Å pour les trois composés) laissent penser à un caractère plutôt simple pour ces liaisons.

	12a	12b	12d
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Z	4	4	4
a	9,4042(3)	7,9705(2)	8,6031(2)
b	32,3818(12)	12,8005(3)	12,3905(3)
c	17,4083(6)	23,7135(5)	25,6290(7)
$\alpha=\gamma$	90	90	90
β	95,707(2)	96.8710(10)	96,861(2)
S1-C1	1,750(5)	1,744(5)	1,744(3)
S2-C2	1,745(5)	1,738(5)	1,746(3)
Ru1-C1	2,290(5)	2,286(4)	2,297(3)
Ru1-C2	2,290(5)	2,308(5)	2,288(3)
Ru1-C3	2,214(5)	2,204(5)	2,205(4)
Ru1-C4	2,197(5)	2,189(5)	2,202(4)
Ru1-C5	2,202(5)	2,203(5)	2,199(4)
Ru1-C6	2,200(5)	2,211(4)	2,209(3)
S1-Pt1-S2	89,14(5)	89,25(5)	89,72(3)
S2-Pt1-C7	95,1(1)	94,4(1)	93,94(9)
C7-Pt1-N1	79,9(2)	81,3(2)	81,2(1)
N1-Pt1-S1	95,8(1)	95,0(1)	95,19(8)

Tableau III.1 Principales valeurs de distances (Å) et angles (°) des structures à l'état solide des composés **12a**, **12b** et **12d**.

Dans le cas du composé **12a**, l'unité asymétrique est composée de deux molécules distinctes agrégées l'une à l'autre par des interactions C-H... π entre le proton d'un Cp* et le cycle aromatique d'une molécule adjacente. Des interactions π - π ($d=3.650$ Å, $\theta=31^\circ$) entre le cycle Cp* d'une molécule et les cycles de la phenylpyridine d'une molécule adjacente sont aussi présentes et assurent également la cohésion du cristal comme cela est montré sur la figure suivante :

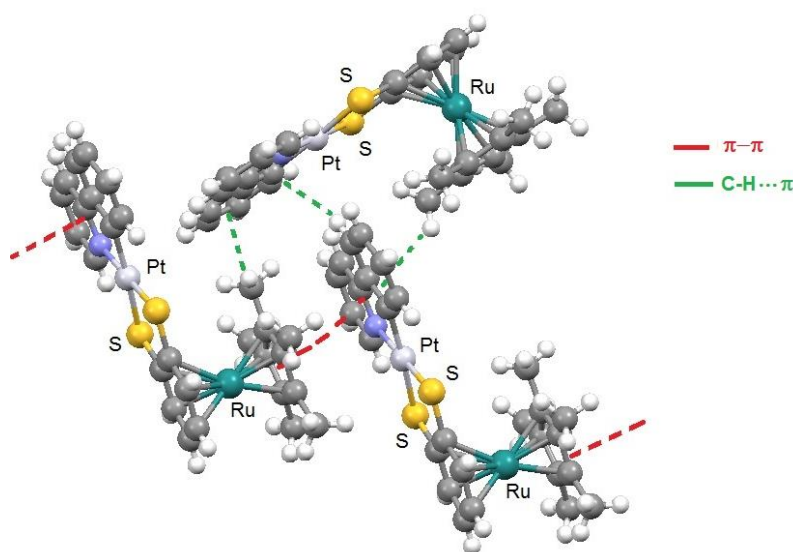


Figure III.18 Cohésion du cristal de l'assemblage **12a** assuré par des interactions C-H... π et π - π .

Pour les composés **12b** et **12d**, la cohésion des cristaux est principalement assurée par des interactions π - π (pour **12b** $d=3.481$ Å, $\theta=15^\circ$; pour **12d** $d=3.599$ Å, $\theta=8^\circ$) entre deux unités, formant ainsi des dimères :

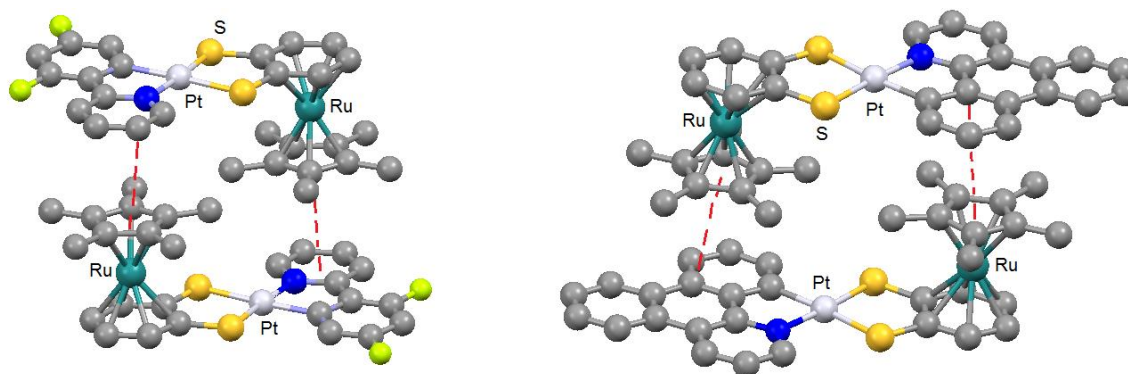
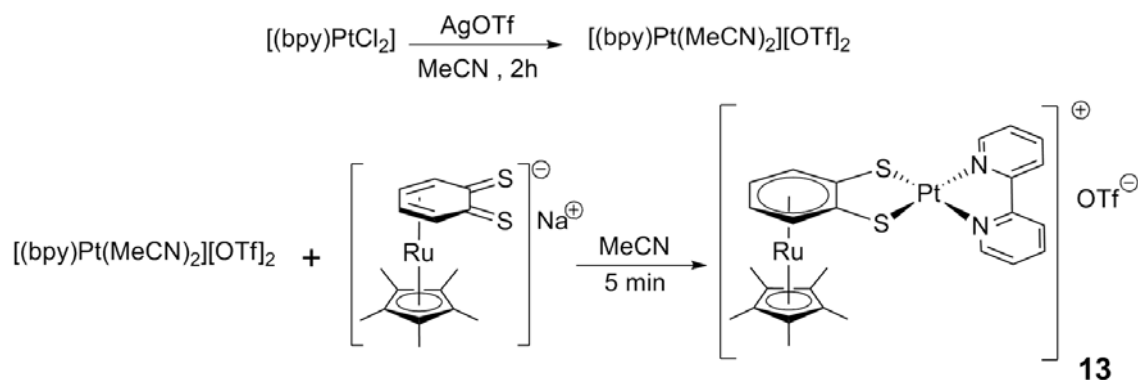


Figure III. 19 Dimères à l'état solide des composés **12b** (à gauche) et **12d** (à droite) assurés par interactions π - π (en pointillés rouges).

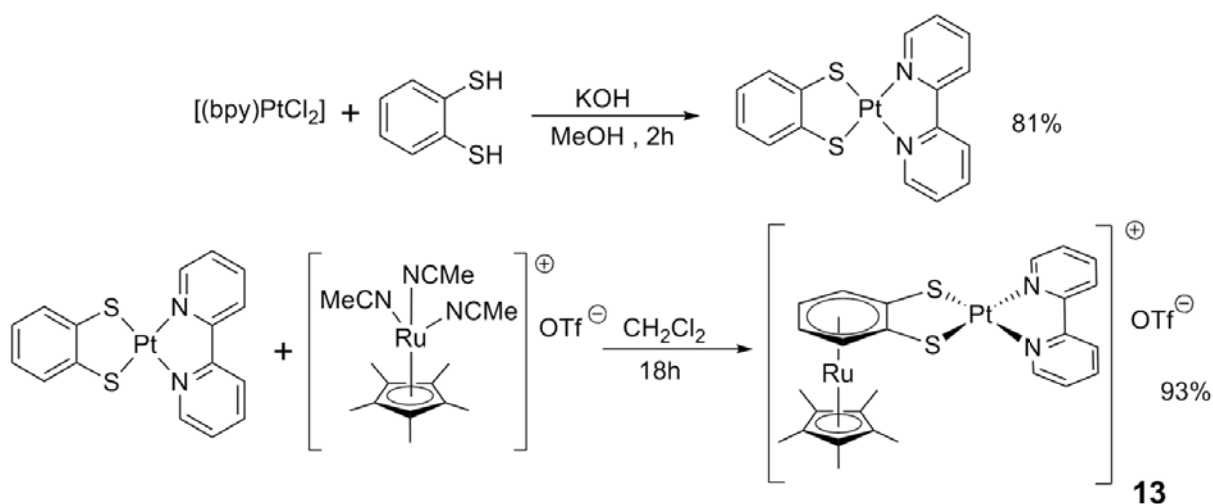
D'autre part, nous pouvons constater que dans toutes les structures obtenues, il n'existe pas d'interactions Pt...Pt, comme cela avait été observé dans le chapitre précédent. Enfin, remarquons que ces composés, grâce à la π -coordination du fragment "Cp*Ru", présentent une chiralité planaire. Il serait intéressant à l'avenir de dédoubler les deux énantiomères, par exemple par l'emploi d'un anion chiral. Notons que des composés de platine optiquement actifs avec des ligands organométalliques seront présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

III.2.4 Synthèse et caractérisation d'un analogue à ligand diimine.

Afin de comprendre l'influence de la cycloméallation sur les propriétés de nos complexes, nous avons également synthétisé l'analogue **13** du composé **12a** où le ligand cyclométallant ppy est remplacé par le ligand diimine 2,2'-bipyridine (bpy). Deux voies de synthèse se sont révélées efficaces pour synthétiser cet assemblage. La première est la transposition de la synthèse des assemblages **12a-d** appliquée au précurseur [(bpy)PtCl₂]. Elle est exposée dans le schéma ci-dessous. Après réaction de [(bpy)PtCl₂] avec le triflate d'argent, la brique de platine solvatée [(bpy)Pt(MeCN)₂][OTf] est mise à réagir avec l'organométalloligand **10-Na** et donne après traitement l'assemblage [(bpy)Pt-**10**][OTf] **13** sous la forme d'un solide rouge brique. Cette voie de synthèse est présentée dans la figure ci-dessous.

**Schéma III.5** Première voie de synthèse du composé **13**.

Cette stratégie de synthèse repose sur la π -métallation préalable du cycle soufré pour former l'organométalloligand avant de le coordonner au platine(II). La seconde voie de synthèse consiste en l'ordre inverse. Le platine est tout d'abord chélaté par les deux soufres du benzenedithiolate, puis le complexe résultant $[(N^N)Pt(S^2S)]$ est ensuite π -métallé par le fragment "Cp*Ru". Dans un premier temps, le complexe neutre $[(N^N)Pt(S^2S)]$ est préparé en suivant le mode opératoire décrit par Eisenberg.^[11b] Ensuite, la π -coordination de $[Cp^*Ru(MeCN)_3][OTf]$ sur ce composé se fait directement sur le cycle soufré dans des conditions douces avec un très bon rendement.

**Schéma III.6** Deuxième voie de synthèse du composé **13**.

Il est intéressant de noter que cette seconde voie de synthèse de **13** n'est pas applicable aux analogues possédant des briques de platine cyclométallées **12a-d**. En effet, les essais de coordination directe du fragment "Cp*Ru" aux complexes $[(C^N)Pt(S^2S)]$ s'étaient révélés infructueux. En effet, nous n'avons obtenu que des complexes mélanges de produits. De même que pour les composés **12a-d**, le composé **13** a été caractérisé par RMN 1H , RMN ^{13}C , spectroscopie IR et analyse élémentaire. Ces caractéristiques seront exposées en partie expérimentale.

La diffusion lente de diethylether dans une solution de **13** dans l'acétone a permis d'obtenir des monocristaux. Une analyse par DRX a donné la structure à l'état solide qui est présentée sur la figure III.20 ci-dessous. Les principales valeurs de distances et d'angles obtenues pour cette structure sont présentées dans le tableau III.2. Notons que de la même façon que ses analogues cyclométallés, le composé **13**, possède une géométrie plan-carrée distordue autour du platine(II).

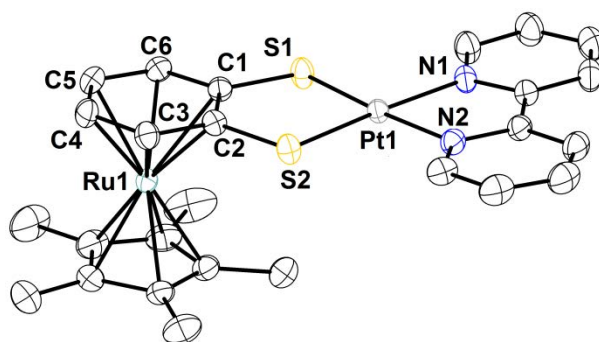


Figure III.20 Partie cationique de la structure à l'état solide du composé **13**.

Groupe d'espace	<i>P</i> -1	Ru1-C1	2,266(2)	Pt1-S1	2,2607(9)
<i>Z</i>	2	Ru1-C2	2,267(2)	Pt1-S2	2,2519(7)
<i>a</i>	8,3599(3)	Ru1-C3	2,214(2)	Pt1-N1	2,047(2)
<i>b</i>	12,7145(4)	Ru1-C4	2,211(3)	Pt1-N2	2,051(3)
<i>c</i>	15,2571(6)	Ru1-C5	2,199(4)	S1-Pt1-S2	89,94(3)
α	66,147(2)	Ru1-C6	2,208(3)	S1-Pt1-N1	95,61(7)
β	78,323(2)	C1-S1	1,756(2)	N1-Pt1-N2	79,9(1)
γ	72,5950(10)	C2-S2	1,747(3)	S2-Pt1-N2	94,56(7)

Tableau III.2 Principales valeurs de distances (Å) et angles (°) de la structure à l'état solide du composé **13**.

De même, la coordination du ruthénium au cycle soufré se fait via un mode η^6 comme en témoignent les longueurs des liaisons Ru1-C de ce cycle (montrant une interaction du ruthénium avec les six carbones) et la coplanarité des atomes C1-C2-C3-C4-C5-C6. Deux unités distinctes s'agrègent sous forme de dimères. Cette agrégation est assurée par des interactions π - π ($d=3,258$ Å, $\theta=38^\circ$) et également de façon plus originale, par des interactions S- π . Ce type d'interaction a montré son importance dans la conformation de certaines protéines et a trouvé d'importantes conséquences dans le domaine de la bio-reconnaissance.^[28] Cependant peu d'exemples ont été reportés sur des complexes de coordination. Cette interaction entre le doublet libre du soufre et l'orbitale π^* du cycle aromatique se caractérise généralement par des distances inférieures à 4 Å entre un atome de soufre

[28] a) Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1211-1250. b) Daeffler K.N.M., Lester H.A., Dougherty D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14890-14896. c) Ringer A.L., Senenko A., Sherrill C.D., *Protein Sci.*, **2007**, 16, 2216-2223.

et le centre géométrique d'un cycle aromatique. Dans le cas du composé **13**, cette distance est de 3,574 Å. Ceci est illustré sur la figure ci-dessous :

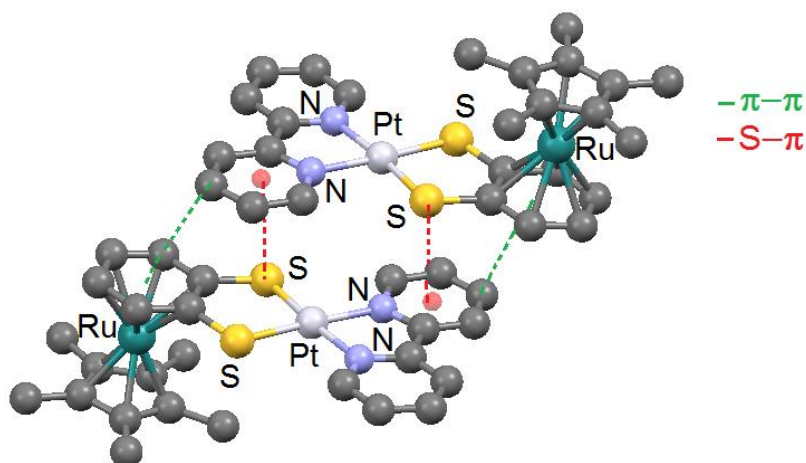


Figure III.21 Formation de dimère dans le cristal de **13** assurée par interactions π - π et S- π .

Ici encore, comme pour les structures des composés à ligands cyclométallants, nous pouvons constater qu'il n'existe pas d'interaction Pt...Pt à l'état solide pour **13**.

Qu'il s'agisse des produits cyclométallés **12a-d**, ou du produit **13**, nous n'avons pas observé de dégradation de ces composés. Ils ont pu être conservés en solution dans le dichlorométhane au moins pendant une dizaine de jours. Par ailleurs, à l'état solide, ils restent stable plusieurs mois. Cela contraste avec les complexes $[(N^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ synthétisés par l'équipe d'Eisenberg présentés figure III.5 mais également avec le complexe $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$ du groupe de Gonzáles-Herrero de la figure III.6.b. Comme nous le verrons plus loin, la π -coordination du fragment "Cp*Ru" au benzenedithiolate limite le caractère réducteur de ce dernier et limite ainsi sa capacité à s'oxyder. Les composés **12a-d** constituent donc à notre connaissance les seuls exemples de complexes de platine(II) cyclométallés comportant un ligand benzenedithiolate stable en solution et à l'état solide. De plus, nous avons pu montrer que la voie de synthèse développée peut se décliner à de nombreux ligands $C^{\wedge}N$ cyclométallants ce qui pourra permettre de moduler finement les propriétés optiques des complexes obtenus. La stabilité observée constitue un point fort de nos composés pour d'éventuelles applications optiques comparés aux complexes de type $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]^{-}$ et $[(C^{\wedge}N)Pt(S^{\wedge}S)]$ précédemment décrits.

III.3 Caractérisations optiques.

Les résultats présentés ci-dessous ont été établis en collaboration avec le groupe du Dr. Andrea Barbieri lors d'un voyage au C.N.R. de Bologne. Ils consistent en une étude des propriétés d'absorption et d'émission des complexes synthétisés précédemment.

III.3.1 Absorption.

Les spectres d'absorption UV-Vis des composés **12a-d**, **13** ainsi que le composé non π -métallé [(bpy)Pt(bdt)] ont été mesurés. Toutes les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane avec des concentrations en complexe de $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Les principaux résultats de cette étude sont résumés dans le tableau suivant :

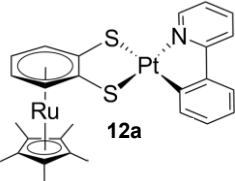
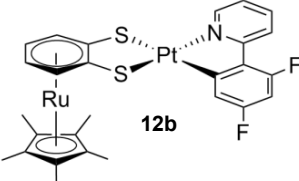
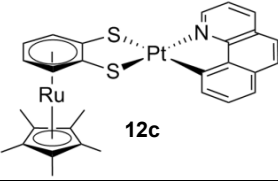
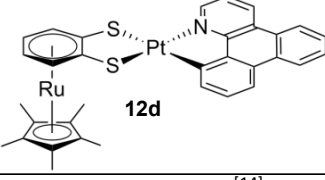
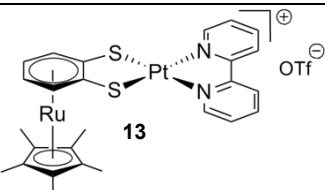
Composés	$\lambda_{abs,Max}$, nm (ϵ_{Max} , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
 12a	259 (21 800), 291 (19 300), 426 (9000)
 12b	254 (17 700), 286 (17 900), 420 (8200)
L = C^N  12c	264 (25 400), 358 (9 200), 433 (6 100)
 12d	283 (30 100), 357 (13 700), 434 (9 300)
[TBA][[(ppy)Pt(bdt)]^[14]	280 (31 600), 336 (5 700), 479 (5 500)
L = N^N  13	301 (27 100), 477 (6 400)
[(bpy)Pt(bdt)]	260 (31 800), 306 (24 700), 575 (6400)

Tableau III.3 Paramètres d'absorption des composés **12a-d**, [TBA][[(ppy)Pt(bdt)]], **13** et [(bpy)Pt(bdt)].

Les attributions des bandes d'absorption observées pour nos composés ont été faites par analogie avec leurs équivalents non π -métallés : les caractéristiques d'absorption du complexe [TBA][ppy]Pt(bdt) ont été précédemment discutées par l'équipe de Gonzáles-Herrero.^[14] Le complexe [(bpy)Pt(bdt)] a quant à lui   t  tudi   en absorption par le groupe de Gray.^[15] Ainsi comme dans leur analogue non π -métallé, les bandes d'absorption observées à haute énergie (   $\lambda < 400$ nm) pour nos complexes sont attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ LC centrées sur les ligands C^N (pour **12a-b**) ou bpy (pour **13**). Il existe également à haute énergie des transitions centrées sur l'organométalloligand comme cela a d  j  t   observé pour d'autres assemblages avec des organométalloligands ancillaires synthétisés par l'équipe. Les forts coefficients d'extinction molaires ϵ sont la marque de transitions permises donc de parité singulet. Les bandes de plus faibles énergie observées dans le visible (   $\lambda > 400$ nm) correspondent au passage d'un électron de la HOMO à la LUMO des composés. Ces transitions sont attribuées à des transferts de charge vers les ligands C^N ou bpy. En effet, il a pu précédemment être montré par calculs DFT que dans le complexe [(bpy)Pt(bdt)] l'orbitale LUMO reposait majoritairement sur le ligand diimine bpy.^[29] Dans le cas des complexes cyclométallés [(C^N)Pt(S^S)] il a également   t  tablish   par calculs que cette orbitale était principalement située sur le cycle pyridinique du ligand C^N.^[30] Dans le cas de ces transitions de faible énergie, l'électron transféré au cycle pyridinique provient de l'orbitale HOMO dont la nature varie en fonction des ligands. Pour les complexes de type [(N^N)Pt(S^S)], celle-ci est principalement située sur les atomes de soufre du dithiolate et dans une moindre mesure sur le platine. On parlera alors de transitions de type MMLL'CT (pour *Mixed Metal-Ligand to Ligand' Charge Transfer*) où L est le ligand dithiolate et L' est la bipyridine. Pour les complexes **13** et [(bpy)Pt(bdt)] ces bandes ont leur maximum respectivement à 477 nm et 575 nm ce qui conduit aux couleurs rouge brique et violette respectivement observées en solution. Pour les composés **12a-d** et leur analogue non π -métallé [TBA][ppy]Pt(bdt), la HOMO possède de la même manière une forte contribution du dithiolate, une participation plus faible du métal mais également une légère contribution du cycle phenyl du ligand C^N. Cette participation de la partie cyclom  tallante du ligand C^N    la HOMO a également été reportée par Thompson sur des complexes de type [(C^N)Pt(O^O)].^{[12a],[31]} Ainsi la transition de plus basse énergie aura un caractère à la fois LL'CT (du dithiolate à la pyridine), ML'CT (du platine à la pyridine) et L'C (centré sur le ligand C^N). Pour simplifier, nous désignerons cette transition de

[29] a) Makedonas C., Mistopoulou C.A., Lahoz F.J., Balana A.I., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8853-8865. b) Makedonas C., Mitsopoulou C.A., *Dalton Trans.*, **2006**, 2460-2468.

[30] Forni  s J., Sicilia V., Casas J.M., Martín A., López J.A., Larraz C., Borja P., Ovejero C., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2898-2912.

[31] Bossi A., Rausch A.F., Leitl M.J., Czerwieniec R., Whited M.T., Djurovitch P.I., Yersin H., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12403-12415.

"transfert de charge à l'imine". Pour les composés **12a-d**, la bande de transfert de charge à l'imine est à plus haute énergie (de 420 à 434 nm) que leur analogue non π -métallé [TBA][ppy]Pt(bdt) (479 nm). Nous verrons plus bas, que la caractérisation électrochimique permet de donner une explication à ce phénomène. Nous présentons dans la figure III.22 ci-dessous les spectres d'absorption obtenus. Ces spectres montrent les modulations apportées par la variation du ligand C^N. Tout d'abord remarquons que quel que soit le ligand C^N complexant le platine, les complexes **12a-d** ont tous une transition de transfert de charge à l'imine à plus haute énergie (entre 420 et 434 nm) que leur analogue avec un ligand diimine **13** (477 nm). Nous l'avons vu au chapitre précédent, les ligands carbocyclométallants ont une forte σ -donation comparé aux ligands imines. Ainsi, le passage d'un ligand imine à un ligand cyclométallant engendre un éclatement orbitalaire plus important entre orbitale occupées et vacantes. Ce gap énergétique plus grand engendre des transitions à plus haute énergie: les bandes d'absorption des composés à ligand C^N **12a-d** sont bien décalées vers le bleu par rapport au complexe **13** à ligand N^N.

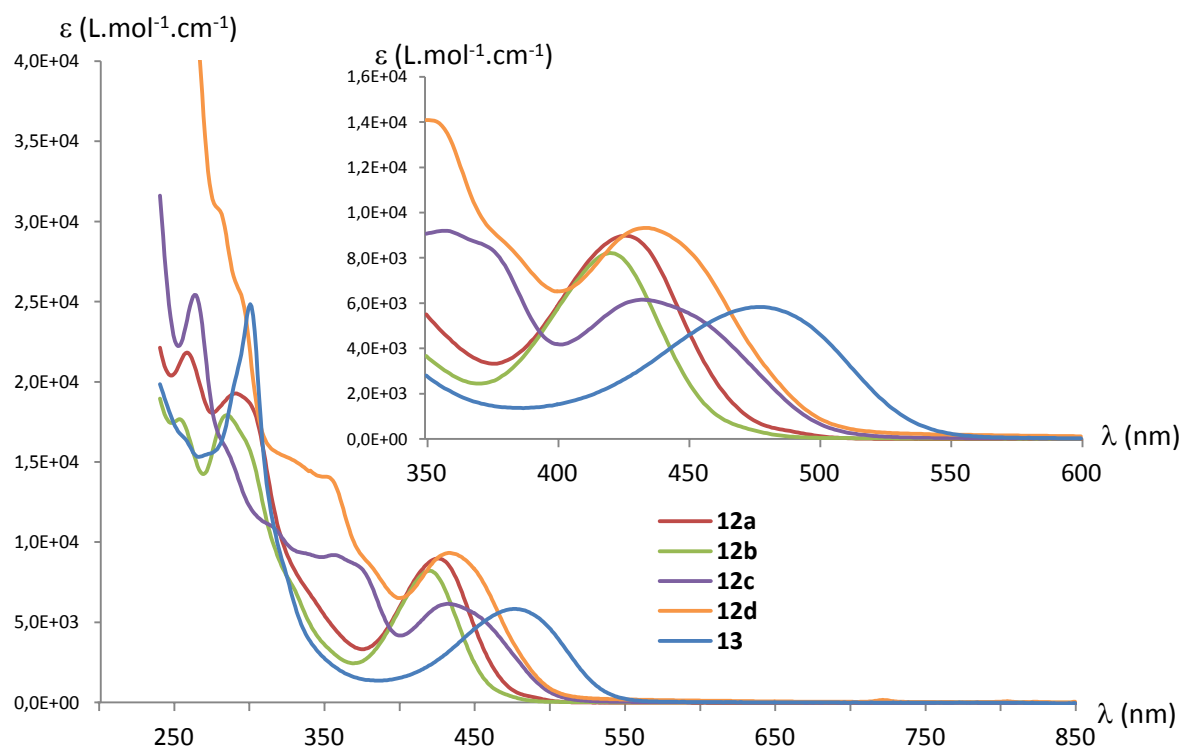


Figure III.22 Spectres d'absorption UV-Vis des composés **12a-d** et **13** à environ $2,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le dichlorométhane. Insert : Zoom sur les transitions de transfert de charge à l'imine.

De plus, de la même manière que l'étude d'Eisenberg sur les complexes [(N^N)Pt(S^{^S})]^[11] présentée à la figure III.5, cette bande de transfert de charge peut voir sa longueur d'onde d'absorption maximum $\lambda_{\text{abs,Max}}$ varier en fonction des substituants du ligand C^N. Les absorptions

correspondant au transfert de charge évoluent de la façon suivante : $\lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12b}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12a}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12c-d})$. Cette évolution peut être rationalisée de la façon suivante : les deux groupements fluoro du ligand **L_b**, grâce à leur forte électronégativité permettent de stabiliser la HOMO du complexe **12b**. Ainsi le gap HOMO-LUMO doit augmenter et la transition correspondante est donc décalée vers le bleu. Le faible shift observé en absorption par rapport au complexe **12a** peut s'expliquer par la participation majoritaire du ligand dithiolate à la HOMO du complexe **12b**. Les complexes **12c** et **12d** possèdent des ligands C^N avec des systèmes π étendus. Thompson et son équipe ont pu montrer que passer du ligand **L_a** (ppy) à **L_c** (bq) ou **L_d** (dbq) stabilisait de près de 0,20 eV l'orbitale LUMO des complexes [(C^N)Pt(O[^]O)] correspondants en laissant la HOMO à peu près au même niveau énergétique.^[31] Cette stabilisation de la LUMO, en diminuant le gap énergétique HOMO-LUMO des composés **12c** et **12d** engendre alors un décalage vers le rouge des bandes d'absorption de transfert de charge à l'imine par rapport à **12a**. Ainsi, cette série de complexes montre qu'il est possible par notre voie de synthèse d'obtenir des modulations en absorption en faisant varier les ligands employés.

III.3.2 Emission.

Les émissions des complexes **12a-c** et **13** ont été enregistrées dans le dichlorométhane anhydre dégazé à température ambiante. Le comportement émissif de nos composés a aussi été étudié à basse température par des expériences à 77 K dans un mélange 1:1 de dichlorométhane et de méthanol. Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Composé	296K ^a			77K ^b	
	$\lambda_{\text{em,Max}}$ (nm)	$\Phi \times 10^4$	τ (ns)	λ_{Max} (nm)	τ (μs)
12a	510	1,0	4,7	485	6,0
12b	514	0,5	5,3	498	6,3
12c	580	19,7	157	533	59
13	550	1,0	4,7	558	24

Tableau III.4 Caractéristiques d'émission des composés **12a-c** et **13**. ^a Dans le dichlorométhane

dégazé. $\lambda_{\text{ex}} = 455, 425$ nm pour les mesures de $\lambda_{\text{em,Max}}$ et de Φ . $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm pour la mesure de τ .

^b Dans un mélange 1:1 MeOH/CH₂Cl₂. $\lambda_{\text{ex}} = 480, 425$ nm pour la mesure de $\lambda_{\text{em,Max}}$. $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm pour la mesure de τ .

Tous les composés se sont révélés luminescents à basse température. Le complexe **12c** possède également un caractère émissif en solution à température ambiante. Nous présentons dans la figure ci-dessous les spectres d'émission que nous avons pu obtenir.

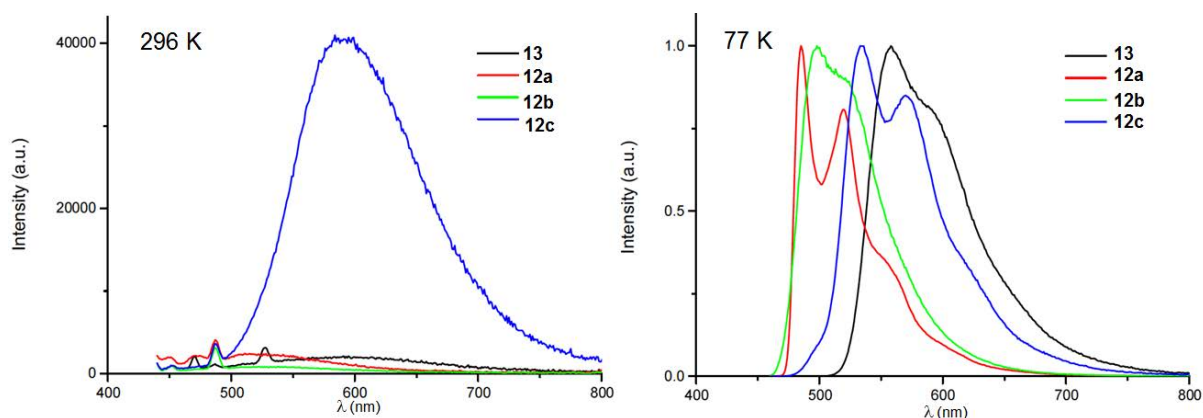


Figure III.23 Spectres d'émission à température ambiante et en solution gelée.

A température ambiante (figure III.23 à gauche), le profil d'émission du complexe **12c** possède un large spectre d'émission sans structure vibronique notable. A basse température, les profils d'émission des complexes **12a** et **12c** révèlent une structure vibronique (figure III.23 à droite). La progression vibronique est d'environ 1390 cm^{-1} ce qui est cohérent avec les vibrations des liaisons C=C et C=N du ligand C[^]N. Par analogie avec les résultats de l'équipe de Gonzáles-Herrero sur le complexe [TBA]([ppy)Pt(bdt)],^[14] ces émissions sont attribuées à un état excité mixte ³ML'CT/LL'CT où L est le ligand dithiolate et L' le ligand C[^]N du complexe. Les temps de demi-vie des états excités τ , de l'ordre de la microseconde à 77 K, sont des valeurs typiques d'états excités triplets de type CT pour des complexes de Pt(II). Notons par ailleurs que la progression des longueurs d'onde d'émission $\lambda_{\text{em,Max}}$ en fonction des composés suit celle observée en absorption pour la bande de transfert de charge à l'imine. Nous avons en effet en absorption l'ordre suivant $\lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12a}) \approx \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12b}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12c}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{13})$. En émission à 77K, on observe de la même manière $\lambda_{\text{em,Max}}(\mathbf{12a}) \approx \lambda_{\text{em,Max}}(\mathbf{12b}) > \lambda_{\text{em,Max}}(\mathbf{12c}) > \lambda_{\text{em,Max}}(\mathbf{13})$ avec une large variation de la couleur d'émission en fonction du ligand aromatique bidente de 485 (bleu) à 558 nm (vert). De la même manière qu'en absorption, nous sommes donc capables par la variation du ligand cyclométallant de moduler la longueur d'onde d'émission de nos complexes. L'équipe d'Eisenberg a effectué une étude systématique sur les complexes de type [(N[^]N)Pt(S[^]S)].^[11c] Les meilleurs rendements quantiques qu'ils ont pu obtenir étaient de l'ordre de 10^{-3} . Le composé **12c** présenté ici possède un rendement quantique du même ordre de grandeur, mais la stratégie de l'organométalloligand a permis d'apporter une relative stabilité à ce complexe qui faisait défaut aux produits du groupe d'Eisenberg.

III.4 Caractérisation électrochimique.

Afin d'avoir une meilleure compréhension des transitions électroniques rentrant en jeu dans les propriétés optiques, nous avons procédé à une étude électrochimique en voltampérométrie cyclique des complexes **12b**, **12c**, **12d**, **13** ainsi que de leurs analogues non π -métallés [(bpy)Pt(bdt)] et [TBA][(ppy)Pt(bdt)]. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec le groupe d'Anny Jutand à l'E.N.S. Paris. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3 suivant. Pour toutes les mesures effectuées, l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux ($d=1$ mm), une électrode de platine sert de contre-électrode et une électrode au calomel saturé sert de référence. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de balayage de $0,5\text{V.s}^{-1}$. Tous les solvants employés ont été séchés et dégazés préalablement à toute expérience.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces données. Tout d'abord, rappelons que dans les composés étudiés, la HOMO est un mélange d'orbitales Pt(d) et S(p). Par ailleurs, la LUMO est située sur les cycles pyridiniques des ligands (N^N) ou (C^N).^[14] Ce sont ainsi ces ligands bidentes qui capteront le plus facilement un électron. Les réductions observées leur seront donc attribuées. En oxydation, on observe d'abord l'oxydation d'un atome de soufre du ligand bdt avant d'oxyder le platine(II) en platine(III), puis éventuellement le fragment "Cp*Ru". Il est intéressant de noter que, quel que soit le composé étudié, les vagues observées en oxydation ne sont pas réversibles et ce, même en augmentant la vitesse de balayage jusqu'à 2 V.s^{-1} .

Pour les complexes de platine cyclométallés (quatre premières lignes du tableau III.3), nous pouvons observer que la π -complexation par le fragment "Cp*Ru" rend le ligand bdt plus difficile à oxyder par rapport au composé non π -métallé (1^{ère} ligne du tableau III.3). L'oxydation des soufres se fait au minimum à $0,1\text{ V}$ de plus dans les complexes **12b-d** (de $+0,588\text{ V}$ à $+0,863\text{ V}$) que pour le composé non π -métallé [TBA][(ppy)Pt(bdt)] ($+0,489\text{ V}$). La π -complexation du ligand bdt limite donc le caractère réducteur de ses atomes de soufre. Nous pouvons émettre l'hypothèse que nos complexes **12b-d** sont plus stables que leur analogue non π -métallé en raison de cette réactivité limitée du ligand bdt vis-à-vis d'un oxydant. Les soufres de nos composés s'oxydent plus difficilement et cela doit limiter la dégradation des espèces. Nous pouvons d'autre part remarquer que plus le ligand C^N est π -conjugué, plus il est facile à réduire. Ainsi le composé **12b** avec le ligand dfppy se réduit à $-1,972\text{ V}$ tandis que le complexe **12d** possédant un ligand dbq très π -étendu se réduit seulement à environ $-1,79\text{ V}$.

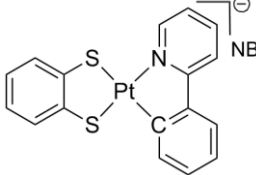
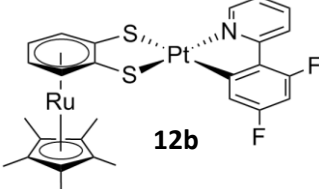
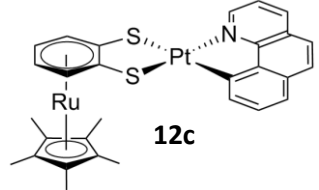
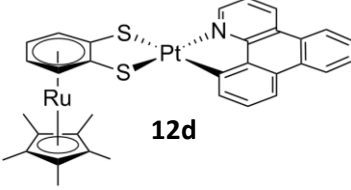
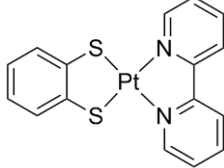
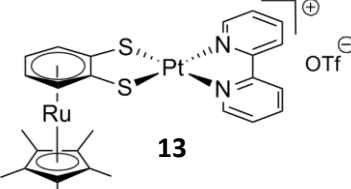
Molécule	Solvant	Oxydation	Réduction
	CH ₃ CN	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,489 \text{ V (irrev.)}$ $E^p_{Ox}(\text{Pt})=0,717 \text{ V (irrev.)}$	$E^0_{Red}=-2,249 \text{ V (rev.)}$
 12b	CH ₃ CN	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,629 \text{ V (irrev.)}$ $E^p_{Ox}(\text{Pt})=0,967 \text{ V (irrev.)}$ $E^p_{Ox}(\text{Cp}^*\text{Ru})=1,331 \text{ V (irrev.)}$	$E^0_{Red}=-1,972 \text{ V (rev.)}$
 12c	CH ₃ CN	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,863 \text{ V (irrev.)}$	$E^p_{Red}=-1,942 \text{ V (quasi rev., retour: -1,746 V)}$
 12d	DMF	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,588 \text{ V (irrev.)}$ $E^{Ox}(\text{Pt})=1,055 \text{ V (irrev.)}$	$E^p_{Red}=-1,836 \text{ V (quasi rev., retour: -1,744 V)}$
	CH ₃ CN	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,450 \text{ V (quasi rev., retour: 0,315 V)}$ $E^p_{Ox}(\text{Pt})=0,928 \text{ V (quasi rev., retour: 0,570 V)}$	$E^0_{Red}=-1,296 \text{ V (rev.)}$ $E^0_{Red}=-1,955 \text{ V (rev.)}$
 13	CH ₃ CN	$E^p_{Ox}(\text{bdt})=0,349 \text{ V (irrev.)}$ $E^p_{Ox}(\text{Pt})=1,031 \text{ V (irrev.)}$ $E^p_{Ox}(\text{Cp}^*\text{Ru})=1,313 \text{ V (irrev.)}$	$E^0_{Red}=-1,189 \text{ V (rev.)}$ $E^0_{Red}=-1,809 \text{ V (rev.)}$

Tableau III.3 Principales valeurs de voltampérométrie obtenues à 0,5 V.s⁻¹, 2 mM en complexe, 0,3 M en électrolyte support (NBu₄BF₄). rev. : réversible ; irrev. : irréversible.

Cette observation a été déjà rapportée par l'équipe de Thompson:^[31] les systèmes π -étendus ont en effet plus de facilité à accepter une charge négative qui peut être délocalisée et voient ainsi leur potentiel de réduction être moins cathodique que celui des composés moins π -étendus. Dans le cadre des études sur les propriétés optiques des composés de coordination, il est parfois possible d'estimer le gap énergétique HOMO-LUMO (correspondant à la transition électronique de plus basse énergie) en regardant l'écart entre les premières vagues d'oxydation et de réduction des composés. Dans notre cas, la non réversibilité des vagues d'oxydation rend difficile l'accès à ces écarts énergétiques. Cependant les valeurs obtenues en réduction suivent tout de même une tendance

cohérente avec les propriétés optiques. En effet, en étendant le système π -aromatique des ligands C[^]N, la réduction de ces derniers est facilitée, et par conséquent on peut supposer que les écarts énergétiques HOMO-LUMO des complexes devraient diminuer: les complexes ont bien des transitions décalées vers le rouge, à plus faible énergie, à mesure que le système π de leur ligand C[^]N s'étend. On observe bien pour la bande d'absorption de transfert de charge à l'imine $\lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12b}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12c}) > \lambda_{\text{abs,Max}}(\mathbf{12d})$. Ainsi pour la série de composés cyclométallé **12a-d**, l'électrochimie est cohérente avec les résultats obtenus en absorption. La π -complexation du fragment "Cp*Ru" stabilise la HOMO ce qui se caractérise par une oxydation plus difficile des atomes de soufre et par des bandes de transfert de charge à l'imine décalée vers le bleu par rapport au complexe non π -coordonné [TBA][(ppy)Pt(bdt)]. De plus, les ligands π -étendus sont plus faciles à réduire que la ppy, ce qui correspond à une stabilisation de la LUMO et donc à un décalage de la bande de transfert de charge vers le rouge. Enfin, le caractère non-innocent du ligand benzènedithiolate semble contenu: son oxydation est plus difficile une fois métallé par le fragment "Cp*Ru". Ce résultat conforte notre démarche. L'utilisation d'un organométalloligand permet de nous affranchir en partie du caractère redox du ligand bdt qui limitait la stabilité des complexes. Nous donnons à titre d'exemple dans la figure ci-dessous, le voltampérogramme obtenu pour le composé **12b**:

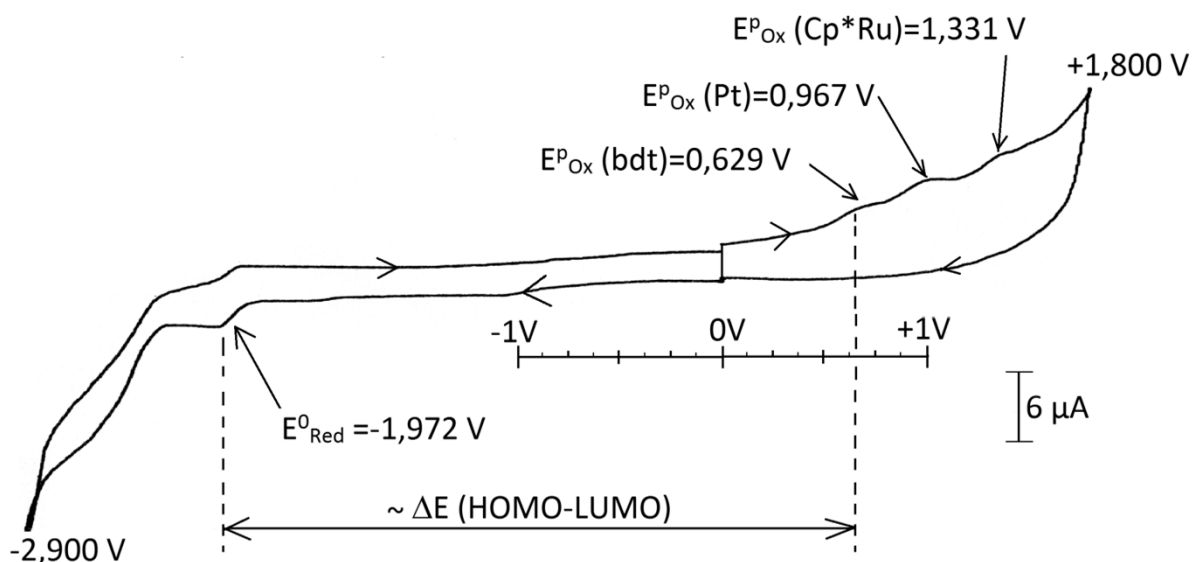


Figure III. 24 Voltampérogramme du composé **12b** à 2 mM dans l'acétonitrile à température ambiante à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$, $^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

Les complexes avec un ligand bpy (deux dernières lignes du tableau III.3) présentent des valeurs qui peuvent sembler contre-intuitives. En effet, contrairement aux composés cyclométallés décrits au paragraphe précédent, la coordination du fragment "Cp*Ru" au ligand bdt semble rendre ce dernier plus facilement oxydable. L'oxydation d'un soufre passe ainsi de $+0,450 \text{ V}$ pour

$[(bpy)Pt(bdt)]$ à +0,349 V pour son analogue π -métallé **13**. Notons que le composé **13** est monocationique alors que $[(bpy)Pt(bdt)]$ est neutre. Cette charge positive pour le composé **13** peut expliquer sa facilité à la réduction par rapport à son analogue neutre. Ce résultat mériterait d'être éclairci par des calculs de densité électronique qui établiraient précisément la répartition des orbitales moléculaires sur ces composés. A l'autre extrémité du voltampérogramme, nous pouvons observer par ailleurs que la première vague de réduction pour ces deux complexes est à des potentiels moins cathodiques (-1,296 V pour $[(bpy)Pt(bdt)]$; -1,189 V pour **13**) que pour les composé cyclométallés **12b-d**. Comme attendu le ligand diimine bpy est donc plus facile à réduire que des ligands cyclométallants $C^{\wedge}N$. Comme pour les complexes cyclométallés, les vagues d'oxydation observées sont irréversibles et rendent ainsi difficile l'estimation fiable de l'écart énergétique HOMO-LUMO. Cependant, les faibles valeurs obtenues en réduction pour les composés à ligand bpy laissent supposer un écart énergétique plus faible que pour les complexes cyclométallés **12a-d**. Cela est cohérent avec le fait que les complexes à ligand bpy ont des transitions décalées vers des énergies plus basses tant en absorption qu'en émission par rapport aux analogues cyclométallés. En guise d'illustration de ce qui vient d'être dit, nous donnons dans la figure ci-dessous, le voltampérogramme du composé **13** :

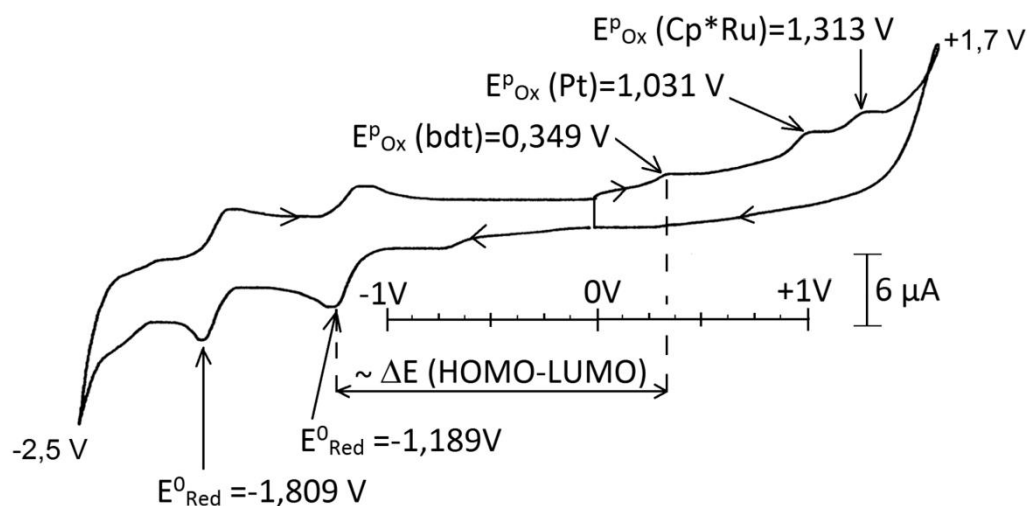


Figure III.25 Voltampérogramme du composé **13** à 2 mM dans l'acétonitrile à température ambiante à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$, $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

En comparant les figure III.24 et 25, nous pouvons constater visuellement, qu'en passant d'un ligand cyclométallant (pour **12b**) à un ligand diimine (pour **13**) le gap énergétique $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ diminue, ce qui correspond à un décalage vers le rouge de la bande d'absorption de transfert de charge à l'imine.

Ainsi, cette étude par l'électrochimie a permis de montrer que dans le cas des complexes à ligand C[^]N (**12a-d**), la π -complexation du benzènedithiolate par le fragment "Cp^{*}Ru", dissipait bien le caractère non-innocent de ce ligand. On peut avancer l'hypothèse que ce pouvoir réducteur limité est responsable de la stabilité des complexes, ceux-ci étant plus difficiles à oxyder. De plus, l'évolution de la vague de réduction des ligands C[^]N et N[^]N en fonction de leurs groupements fonctionnels et de leur π -conjugaison est cohérente avec les tendances observées en photophysiques : plus ces ligands sont faciles à réduire, plus les transitions correspondant à leur réduction formelle (MLCT : un électron est formellement transféré sur une orbitale vacante du ligand) sont décalées vers le rouge.

III.5 Conclusion.

Au cours de chapitre nous avons exposé quelques caractéristiques des systèmes dithiolènes. Coordinés à des métaux de transition, ces ligands non-innocents donnent des complexes où les électrons peuvent être délocalisés. Cette propriété a été largement exploitée dans des domaines très variés. Cependant, elle représente un frein pour la stabilité de ces complexes de platine(II) en solution. En effet, l'oxydation des soufres d'un dithiolène et la délocalisation électronique peuvent engendrer une dégradation des composés. Pour s'affranchir de cette non-innocence, nous avons donc préparé un nouvel organométalloligand *o*-disoufré π -métallé par un fragment "Cp^{*}Ru". Ce dernier a été complexé à plusieurs briques de type [(C[^]N)Pt]⁺ pour donner des complexes [(C[^]N)Pt- η -(S[^]S)] (où η -(S[^]S) $\equiv$ Cp^{*}Ru(η -C₆H₄S₂)). Le fragment "Cp^{*}Ru" affaiblit la densité électronique sur les soufres et les rend ainsi plus difficiles à oxyder : ces composés constituent la première série de complexes luminescents de type [(C[^]N)Pt(S[^]S)] stables tant à l'état solide qu'en solution. Ce chapitre illustre l'intérêt de la stratégie de l'organométalloligand par rapport à l'emploi de ligands organiques classiques : l'effet de "pompe à électrons" du fragment "Cp^{*}Ru" nous a permis la stabilisation des composés synthétisés en diminuant le phénomène de non-innocence. Couplées à une étude électrochimique, l'étude des propriétés optiques montre que la voie de synthèse développée permet, par la variation des ligands cyclométallants et donc de leur potentiel de réduction, de moduler les propriétés en absorption et en émission. Cette méthode étant générale, elle peut être adaptée à un grand nombre de ligands C[^]N et nous pouvons ainsi espérer élargir la gamme de longueur d'onde d'absorption et d'émission de nos composés. Les dispositifs optoélectroniques de

type OLED nécessitent des colorants stables, neutres et possédant de bons rendements quantiques. Notre stratégie a permis de synthétiser des complexes satisfaisant les deux premiers critères.

III.6 Bibliographie.

- [1] Schrauzer G.N., Mayweg V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3321-3321.
- [2] a) Gray H.B., Williams R., Bernal I., Billig E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3596-3597. b) Gray H.B., Billig E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2019-2020. c) Davison A., Edelstein N., Holm R.H., Maki A.H., *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1227-1232.
- [3] Eisenberg R., Gray H.B., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9741-9751.
- [4] a) Matsubayashi G., Nakano M., Tamura H., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 143-151. b) Kato R., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5319-5346. c) Kobayashi A., Fujiwara E., Kobayashi H., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5243-5264.]
- [5] Brossard L., Ribault M., Bousseau M., Valade L., Cassoux P., *C.R. Acad. Sci., Ser. II*, **1986**, 302, 205.
- [6] Fourmigué M., *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 179-186.
- [7] Nomura M., Fourmigué M., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1301-1312.
- [8] McNamara W.R., Han Z., Alperin P.J., Brennessel W.W., Holland P.L., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15368-15371.
- [9] a) Holm R.H., *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 183-221. b) Holm R.H., Solomon E.I., Majumdar A., Tenderholt A., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 993-1015.
- [10] Zuleta J.A., Chesta C.A., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8916-8917.
- [11] a) Cummings S.D., Eisenberg R., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2007-2014. b) Cummings S.D., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1949-1960. c) Paw W., Cummings S.D., Mansour M.A., Connick W.B., Geiger D.K., Eisenberg R., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 125-150.
- [12] a) Brooks J., Babayan Y., Lamansky S., Djurovitch P.I., Tsyba I., Bau R., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055-3066. b) Ghedini M., Pugliese T., LaDeda M., Godbert N., Aiello I., Amati M., Belviso S., Lelj F., Accorsi G., Barigelletti F., *Dalton Trans.*, **2008**, 37, 4303-4318.
- [13] Suga Y., Nakano M., Tamura H., Matsubayashi G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 1877-1883.
- [14] Julia F., Jones P.G., Gonzáles-Herrero P., *Inorg Chem.*, **2012**, 51, 5037-5049.
- [15] Connick W.B., Gray H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11620-11627.
- [16] Yang J., Kersi D.K., Giles L.G., Stein B.W., Chanjiang F., Tichnell C.R., Shultz D.A., Kirk M.L., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4791-4793.

- [17] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3793-3798.
- [18] Amouri H., Moussa J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1372-1380.
- [19] Xi R., Abe M., Suzuki T., Nishioka T., Isobe J., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 549, 117-125.
- [20] Takahashi A., Mizobe Y., Matsuzaka H., Dev S., Hidai M., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 243-253.
- [21] Hörnig A., Englert U., Kölle U., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 464, C25-C28.
- [22] Mori S., Mochida T., *Organometallics*, **2013**, 32, 283-288.
- [23] Yuki M., Miyake Y., Nishibayashi Y., *Organometallics*, **2010**, 29, 4148-4153.
- [24] a) Dembek A.A., Fagan P.J., *Organometallics*, **1995**, 14, 3741-3745. b) Dembek A.A., Fagan P.J., *Organometallics*, **1996**, 15, 1319-1322.
- [25] Fagan P.J., Ward M.D., Calabrese J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1698-1719.
- [26] Damas A., Ventura B., Moussa J., Degli Espoti A., Chamoreau L.M., Barbieri A., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1739-1750.
- [27] Cockburn B.N., Howe D.V., Keating T., Johnson B.F.G., Lewis J., *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1973**, 399-404.
- [28] a) Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1211-1250. b) Daeffler K.N.M., Lester H.A., Dougherty D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14890-14896. c) Ringer A.L., Senenko A., Sherrill C.D., *Protein Sci.*, **2007**, 16, 2216-2223.
- [29] a) Makedonas C., Mistopoulou C.A., Lahoz F.J., Balana A.I., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8853-8865. b) Makedonas C., Mitsopoulou C.A., *Dalton Trans.*, **2006**, 2460-2468.
- [30] Forniés J., Sicilia V., Casas J.M., Martín A., López J.A., Larraz C., Borja P., Ovejero C., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2898-2912.
- [31] Bossi A., Rausch A.F., Leitl M.J., Czerwieniec R., Whited M.T., Djurovitch P.I., Yersin H., Thompson M.E., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12403-12415.

IV

Chiralité & luminescence : assemblages de Pt(II) à organométalloligands soufrés chiraux.

IV.1 La chiralité en chimie de coordination.....	103
IV.1.1 Introduction.	103
IV.1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.....	105
Chiralité hélicoïdale.....	106
Chiralité planaire.	110
Chiralité centrée.....	112
IV.1.3 Précédents travaux de l'équipe.	114
IV.1.4 Objectifs.	117
IV.2 Organométalloligands soufrés chiraux.	118
IV.2.1 Synthèse.....	118
IV.2.2 Caractérisations.....	120
IV.3 Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.....	122
IV.3.1 Synthèse.....	122
IV.3.2 Caractérisations.....	123
Caractérisations spectroscopiques.....	123
Structures à l'état solide.....	124
Propriétés chiroptiques.....	128
IV.3.3 Propriétés optiques.....	130
Absorption.....	130
Emission.....	131
IV.4 Seconde série d'assemblages à ligand fonctionnalisé.	134

IV.4.1 Synthèse.....	134
IV.4.2 Caractérisations.....	135
Caractérisations spectroscopiques.....	135
Propriétés chiroptiques.....	137
Structure à l'état solide.....	138
IV.4.3 Propriétés optiques.....	141
Absorption.....	141
Emission.....	142
IV.5 Conclusion.....	144
IV.6 Bibliographie.....	145

La chiralité en chimie de coordination fait partie des axes de recherche de notre équipe. Dans le cadre de ces travaux doctoraux, nous nous sommes naturellement intéressés à la synthèse d'organométalloligands soufrés chiraux pour les coordonner à des briques de platine(II) en vue de former des assemblages chiraux et luminescents. Ce sont ces nouveaux ligands chiraux ainsi que les assemblages en résultant qui seront présentés dans ce chapitre. Nous détaillerons la synthèse, la caractérisation, et l'influence de ligands chiraux sur les interactions intermoléculaires Pt...Pt et π - π . Puis nous verrons si l'information chirale du ligand organométallique joue un rôle sur les propriétés optiques des assemblages. Avant de présenter ces objets, nous allons introduire quelques aspects de la chiralité dans la chimie de coordination et sa possible influence sur les complexes organométalliques luminescents.

IV.1 La chiralité en chimie de coordination.

IV.1.1 Introduction.

On parle d'un objet chiral (du grec $\chi\epsilon\iota\rho$: la main) lorsque celui-ci n'est pas superposable à son image dans un miroir. De nombreux exemples d'objets chiraux nous entourent au quotidien (coquille d'escargot, tire-bouchon, chaussure, ...). Un objet chiral et son image par un miroir forment un couple d'énantiomères, on dira qu'ils sont liés par une relation d'énantiomérisation. La chiralité existe également au niveau moléculaire. C'est à Louis Pasteur qu'on doit la première mise en lumière de la chiralité d'une molécule organique : l'acide tartrique.



Figure IV.1 Exemples d'objets chiraux. A gauche : coquille d'escargot et son énantiomère. A droite : acide L(+) tartrique et son énantiomère D(-).

Une molécule chirale peut être caractérisée par son pouvoir rotatoire α qui correspond à l'angle de déviation d'une lumière polarisée par une solution de cette molécule. Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires de valeurs opposées et, le pouvoir rotatoire étant une valeur additive,

une solution d'un mélange racémique (mélange équimolaire de deux énantiomères) ou d'une molécule achirale aura un pouvoir rotatoire nul. On parle ainsi de composés optiquement actifs (molécule chirale) ou inactifs (molécule achirale ou mélange racémique). Enfin, deux molécules présentant le même enchainement d'atomes et qui ne sont ni énantiomères, ni superposables seront qualifiées de diastéréoisomères. Contrairement à deux énantiomères, deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (solubilité, point de fusion, moment dipolaire, etc...) distinctes qui permettent de les séparer.

La chimie de coordination a été étudiée, dès ses prémices au travers du prisme de la chiralité. Ainsi, Werner fut en 1911 le premier à parvenir au dédoublement d'un mélange racémique d'un complexe de cobalt de géométrie octaédrique $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^{2+}$ (en=éthylène-1,2-diamine) (présenté figure IV.2).^[1] Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1913.

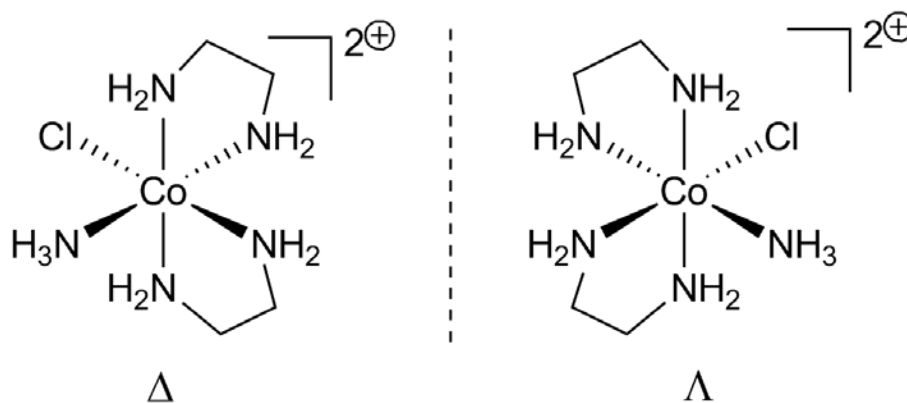


Figure IV.2 Travaux de Werner : énantiomères Δ et Λ du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^{2+}$.

Avant ce travail, la chiralité était considérée comme une caractéristique propre à la géométrie tétraédrique de l'atome de carbone dans les molécules organiques. Avec l'étude de Werner, l'existence de molécules inorganiques chirales était démontrée,^[2] et il a montré de plus que l'information chirale pouvait être portée par l'atome métallique lui-même. A la suite de ce travail, la chiralité en chimie de coordination est devenue un domaine de recherche très vaste qui a donné lieu à un nombre considérable de composés inorganiques ou organométalliques présentant une information chirale. Ces molécules ont trouvé des applications extrêmement variées allant de la catalyse énantiosélective à la biochimie.^[3] Nous en évoquerons quelques-unes lors de la présente introduction.

[1] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 1887-1898.

[2] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1914**, 47, 3087-3087.

[3] a) von Zelewsky A., *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1998**. b) Amouri H., Gruselle M., *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley, Chichester **2008**.

IV.1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.

En chimie organique, la chiralité provient majoritairement de l'asymétrie autour d'un atome de carbone de géométrie tétraédrique (comme pour l'acide tartrique présenté figure IV.1). En chimie de coordination, la variété du nombre de site de coordination ainsi que les différentes géométries autour des ions métalliques engendrent des chiralités de types variés que nous présentons dans la section ci-dessous.

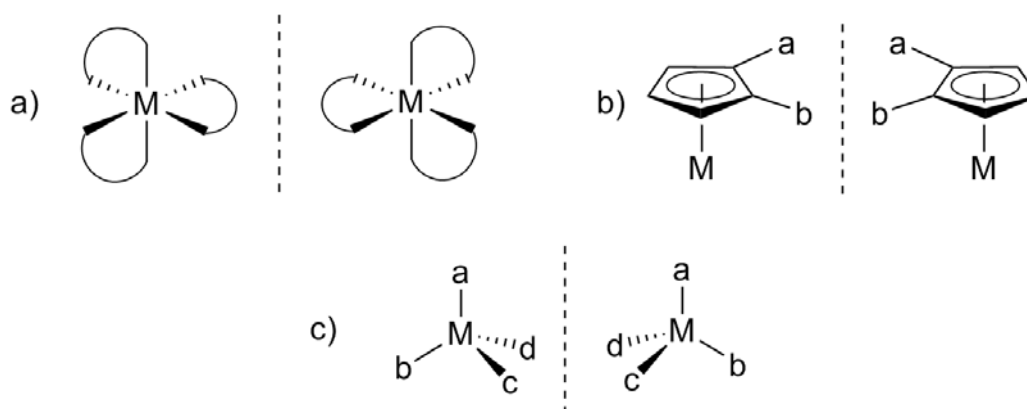


Figure IV.3 Différents types de chiralité rencontrés en chimie de coordination, M est un métal et $a \neq b \neq c \neq d$. a) Chiralité hélicoïdale. b) Chiralité planaire. c) Chiralité centrée.

Dans la figure IV.3 ci-dessus, sont représentés les différents types de chiralité que nous aborderons plus en détail. La première est la chiralité hélicoïdale, observée entre autre pour des métaux de géométrie octaédrique. C'est ce type de chiralité qui est en jeu dans les complexes étudiés par Werner, présentés figure IV.2. Par ailleurs, lorsqu'un métal est π -coordonné à un arène comportant au moins deux substituants différents, on obtient des objets présentant une chiralité dite planaire. De part et d'autre du plan de l'arène, les deux faces sont prochirales. Enfin, la chiralité centrée est l'analogue "métallique" de la chiralité centrée sur un carbone. Elle peut être observée lorsque le métal adopte entre autre une géométrie tétraédrique et est complexé par au moins quatre ligands différents. Dans la section suivante, nous aborderons chacun de ces types de chiralité de façon générale puis en illustrant notre propos par quelques exemples choisis.

Chiralité hélicoïdale.

Si on considère un octaèdre, il existe 144 façons de lier de 0 à 6 sommets consécutifs du solide en suivant les arêtes. Parmi ces "edge configurations", 72 d'entre elles sont chirales:^{[3],[4]}

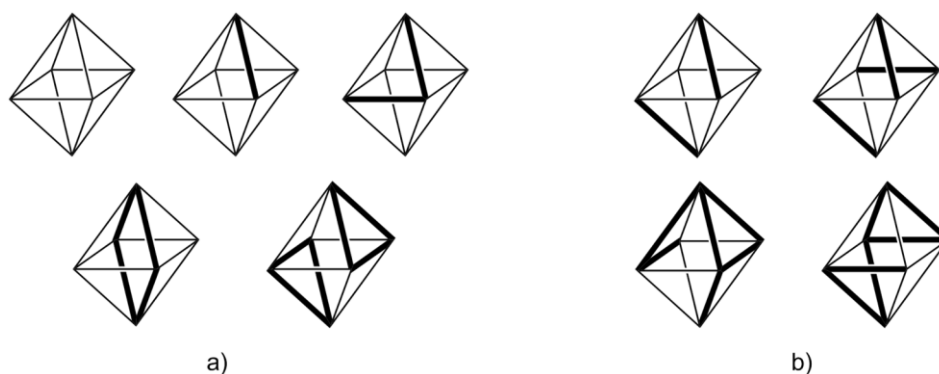


Figure IV.4 Quelques exemples de "edge configuration" de complexité croissante. Les traits gras représentent une liaison entre deux sommets. a) configurations achirales. b) configurations chirales.

On comprend ainsi que lorsqu'un complexe est formé d'un métal dans une géométrie octaédrique (placé au centre de l'octaèdre) complexé par au moins deux ligands bidentes (fonctions chélatantes aux sommets de l'octaèdre), il peut être chiral, indépendamment même de l'identité des ligands. Dans ce type de complexe, on distinguera les énantiomères avec les termes Λ et Δ comme cela est illustré sur la figure ci-dessous :

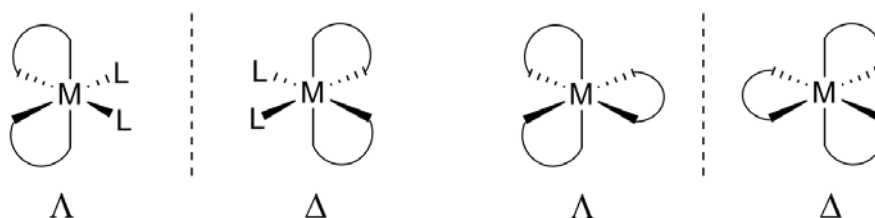


Figure IV.5 Enantiomères Δ et Λ de complexes octaédriques comportant au moins deux ligands bidentes.

De nombreux métaux (Pt(IV), Ru(II), Ir(III), ...) peuvent adopter une géométrie octaédrique. La chiralité des composés de coordination octaédriques a pu être exploitée dans des domaines très variés, allant de la catalyse homogène,^[5] à la synthèse d'assemblages supramoléculaires voire de matériaux moléculaires chiraux.^[6] Enfin, un domaine où la chiralité des complexes octaédriques a été particulièrement étudiée est l'interaction de ces composés avec des molécules du vivant, qui peuvent être elles-mêmes chirales. L'ADN est par exemple une macromolécule chirale : sous sa forme

[4] Brorson M., Damhus T., Schäffer C.E., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1569-1573.

[5] Huo H., Fu C., Harms K., Meggers E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2990-2993.

[6] Crassous J., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 38, 830-845.

la plus fréquente, il s'agit d'une double hélice Δ . Barton et son équipe ont montré que des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ pouvait s'intercaler dans cette double hélice s'ils étaient eux aussi de configuration Δ .^[7] L'énantiomère Λ donne une interaction hétérochirale $\text{Ru}_\Lambda\text{-ADN}_\Delta$ beaucoup moins efficace. Cette intercalation préférentielle a récemment trouvé sa confirmation par la publication d'une structure DRX.^[8]

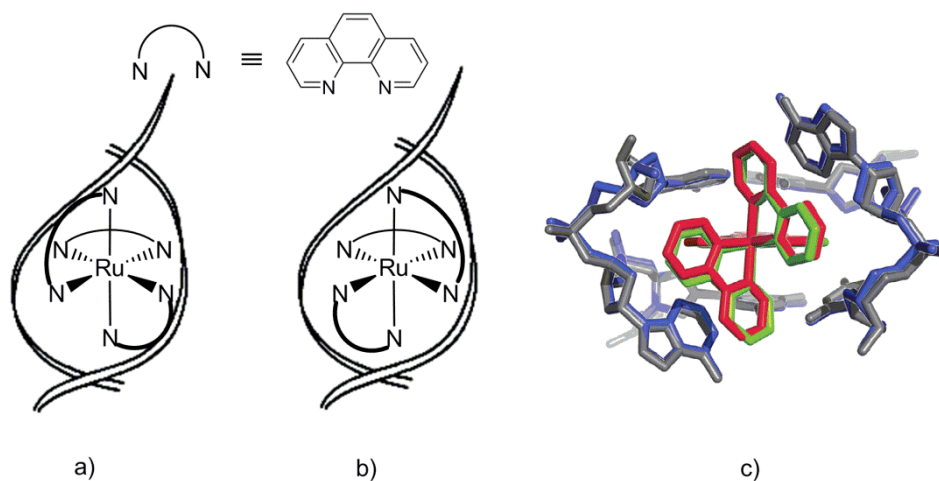


Figure IV.6 Intercalation des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ avec la double hélice d'ADN. a) Intercalation hétérochirale défavorisée $\text{Ru}_\Lambda\text{-ADN}_\Delta$. b) Intercalation homochirale favorisée $\text{Ru}_\Delta\text{-ADN}_\Delta$. c) Structure DRX montrant l'intercalation homochirale (le complexe est en rouge/vert, l'ADN en gris/bleu).

Nous pouvons ainsi comprendre l'importance du contrôle de la stéréochimie des complexes de coordination octaédriques. Obtenir un isomère énantiopur représente un défi de taille pour le chimiste de coordination. Pour cela, deux grandes familles de méthode existent : i) le dédoublement d'un mélange racémique. ii) la synthèse asymétrique. Nous l'avons dit plus haut, deux énantiomères ont des propriétés physiques identiques contrairement à deux diastéréoisomères. Le dédoublement d'un mélange racémique repose toujours sur le même principe : pour séparer les énantiomères, on les met en interaction avec un agent chiral lui-même énantiopur. Les deux composés en interaction avec l'agent chiral présentent alors une relation de diastéréoisomérisation et ont donc des propriétés différentes qui peuvent permettre de les séparer. L'agent chiral peut être par exemple la phase stationnaire d'une colonne d'HPLC dopée avec un composé chiral énantiopur. Une autre méthode de choix pour former une paire de diastéréoisomères à partir d'un mélange racémique de composés octaédriques chiraux cationiques est d'utiliser un anion chiral énantiopur présentant lui-même une chiralité hélicoïdale. L'anion Δ -TRISPHAT (ΔT) présenté dans la figure ci-dessous, grâce à sa structure

[7] Barton J.K., Danishefsky A.T., Goldberg J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2172-2176.

[8] Song H., Kaiser J.T., Barton J.K., *Nature Chem.*, **2012**, 4, 615-620.

en hélice engendre une discrimination très efficace entre deux complexes octaédriques énantiomères.

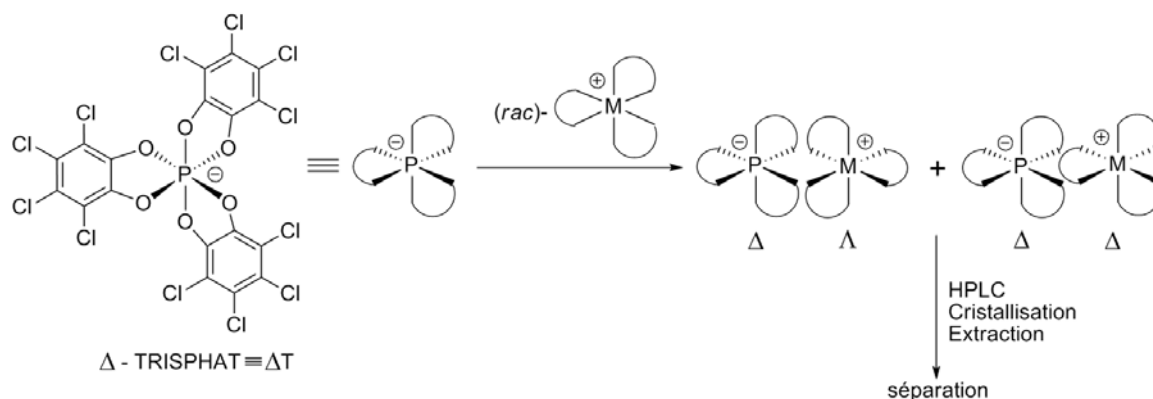


Figure IV.7 Structure du Δ -TRISPHAT et formation de deux paires d'ions diastéréoisomères pouvant être séparées par des méthodes physico-chimiques usuelles.

Ainsi après avoir pour la première fois publié la synthèse de cet anion énantipur, le groupe de Lacour l'a ensuite utilisé pour séparer par chromatographie les deux paires d'ions diastéréoisomères $[(\Delta)\text{Ru}(\text{bpy})_3][\Delta\text{T}]_2$ et $[(\Lambda)\text{Ru}(\text{bpy})_3][\Delta\text{T}]_2$.^[9]

La synthèse asymétrique de composés de coordination octaédriques est un sujet en plein essor. Elle repose la plupart du temps sur l'emploi de ligand eux-même chiraux : on parle alors de transfert de chiralité.^[10] La chiralité des ligands employés est transférée au centre métallique de façon stéréospécifique pour mener à un unique isomère. Si le premier rapport de transfert de chiralité à un Pt(IV) de géométrie octaédrique date de 1920,^[11] il a fallu attendre le début des années 1990 et les travaux précurseurs de von Zelewsky sur des complexes de Ru(II) pour mesurer la puissance de cette méthode :^[12]

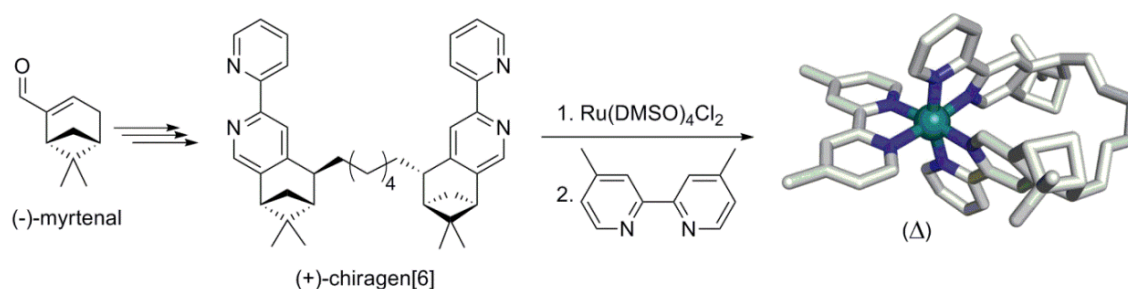


Figure IV.8 Transfert de chiralité par le ligand (+)-chiragen[6].

[9] a) Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 608-610. b) Lacour J., Torche-Haldimann S., Jordy J.J., Ginglinger C., Favarger F., *Chem. Comm.*, **1998**, 1733-1734.

[10] Knof U., Von Zelewsky A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 302-322.

[11] Smirnoff A.P., *Helv. Chim. Acta*, **1920**, 3, 177-195.

[12] Hayoz P., von Zelewsky A., Stoeckil-Evans H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5111-5114.

Le ligand énantipur (+)-chiragen[6] a permis pour la première fois la synthèse d'un complexe de Ru(II) octaédrique énantipur sans avoir besoin d'un dédoublement d'un mélange racémique. Plus récemment, le groupe de Meggers a appliqué cette stratégie de transfert avec un ligand chiral sulfoxyde comme simple auxiliaire : ^[13]

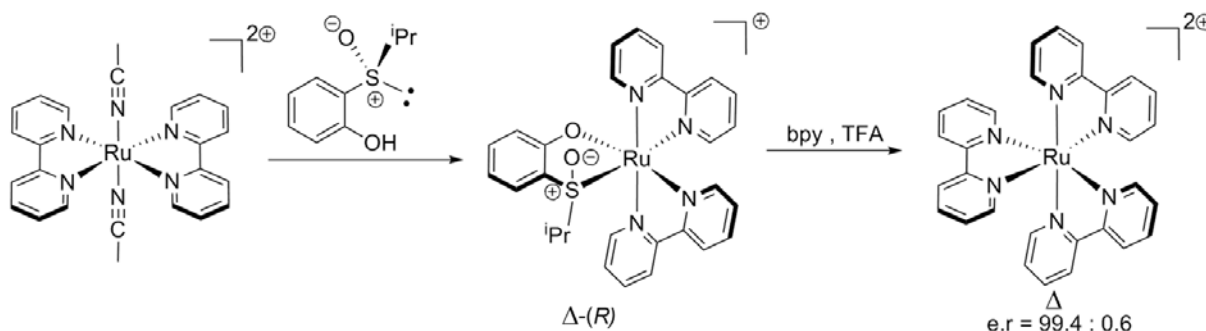


Figure IV.9 Transfert de chiralité par un sulfoxyde chiral auxiliaire.

Après remplacement du ligand chiral auxiliaire sulfoxyde par un ligand bpy, le complexe (Δ)-[Ru(bpy)₃]²⁺ est obtenu de façon énantipur.

La chiralité de type hélicoïdale en chimie de coordination ne se réduit pas aux composés de géométrie octaédrique. Les hélicènes constituent une famille de composés organiques polycycliques présentant une chiralité de type hélicoïdale au pouvoir rotatoire très important. L'équipe de Crassous développe des platinahélicènes, où un des cycles de l'hélicène est constitué d'un atome de Pt(II) ou Pt(III) cyclométallé : ^[14]

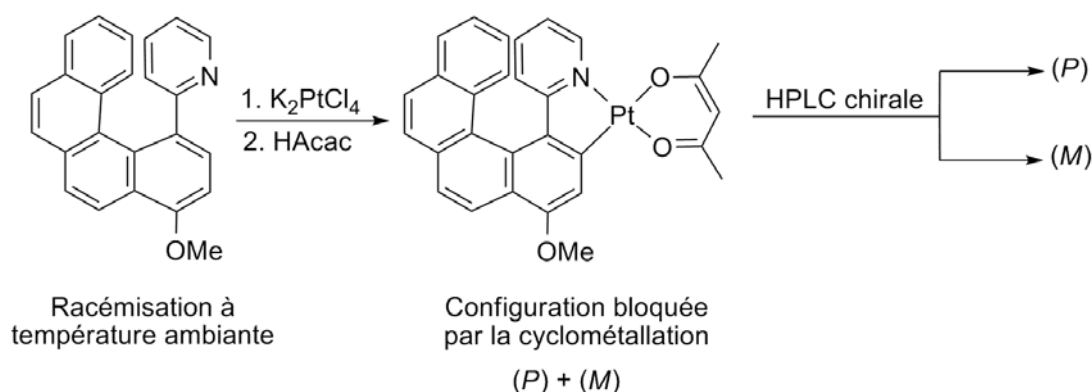


Figure IV.10 Synthèse des platinahélicènes.

Ces objets possèdent à la fois les propriétés d'absorption et d'émission typiques des complexes de platine(II) et les fortes caractéristiques chiroptiques des hélicènes. Ce groupe a pu ainsi

[13] Gong L., Lin Z., Harms K., Meggers E., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7955-7957.

[14] Anger E., Rudolph M., Norel L., Zrig S., Shen C., Vanthuyne N., Toupet L., Williams J.A.G., Roussel C., Autschbach J., Crassous J., Réau R., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 14178-14198.

récentement montrer un phénomène d'émission de phosphorescence polarisée circulairement (CPL : circularly polarized luminescence).^[15]

Chiralité planaire.

La π -coordination d'un fragment métallique ("CpM", "Cp*M", "pCyM", "(CO)₃M", ...) à un arène portant au moins deux substituants différents, engendre une chiralité dite planaire. En effet, les deux faces de l'arène sont prochirales, c'est-à-dire que même si l'arène est achiral, la coordination du métal sur une de ces deux faces donne naissance à deux composés liés par une relation d'énantiométrie :

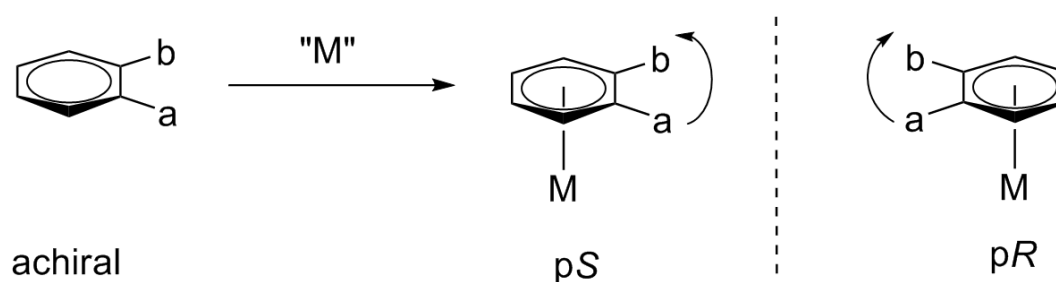


Figure IV.11 Chiralité planaire engendrée par π -coordination. Stéréodescripteurs pour désigner les énantiomères avec $a > b$.

Sur la figure ci-dessus, si le substituant a l'emporte sur b en suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog, le sens de rotation pour passer de a vers b en plaçant le métal sous le plan, définit les énantiomères pS et pR selon la convention de Schögl.^[16]

L'exemple le plus connu de complexe organométallique à chiralité planaire est la famille de ligands diphosphines de type JOSIPHOS développés par l'équipe de Togni.^[17] Ces dérivés du ferrocène possédant à la fois une chiralité centrée et planaire, se sont révélés d'une grande importance industrielle: associés à l'iridium, ils forment des catalyseurs très actifs (grands TOF) et performants (grands TON) pour la synthèse industrielle du (*S*)-Metolachlor, un herbicide produit à plus de 10 000 tonnes par an.

[15] Shen C., Anger E., Srebro M., Vanthuyne N., Deol K.K., Jefferson T.D., Muller G., Williams J.A.G., Toupet L., Roussel C., Autschbach J., Réau R., Crassous J., *Chem Sci.*, **2014**, 1915-1927.

[16] a) Schögl K., *Topics in Stereochem.*, **1967**, 1, 39. b) Collet A., Crassous J., Dutasta J.P., Guy L., *Molécules Chirales, Stéréochimie et Propriétés*, Ed. CNRS, **2006**.

[17] Blaser H.U., Brieden W., Pugin B., Spindler F., Studer M., Togni A., *Top. Catal.*, **2002**, 19, 3-16.

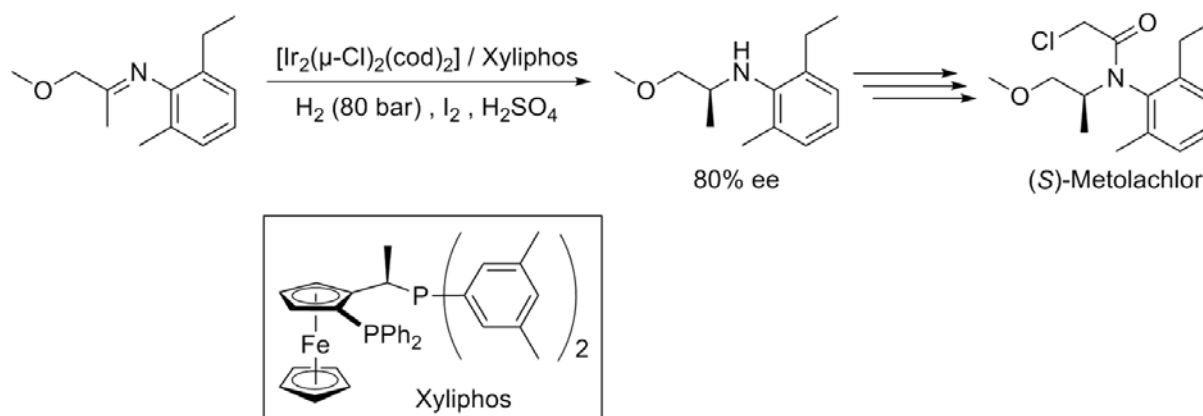


Figure IV.12 Synthèse industrielle du (S)-Metolachlor. Etape d'hydrogénation énantioselective de l'imine utilisant un catalyseur à ligand chiral de type JOSIPHOS.

Lorsqu'un composé à chiralité planaire est lié à un métal de géométrie plan-carré, pseudo-tétraédrique ou octaédrique, la chiralité planaire induit une différence d'environnement électronique sur les ligands entourant ce métal. Cela peut permettre ainsi un fin contrôle stéréochimique des processus ayant lieu dans la sphère de coordination du métal :

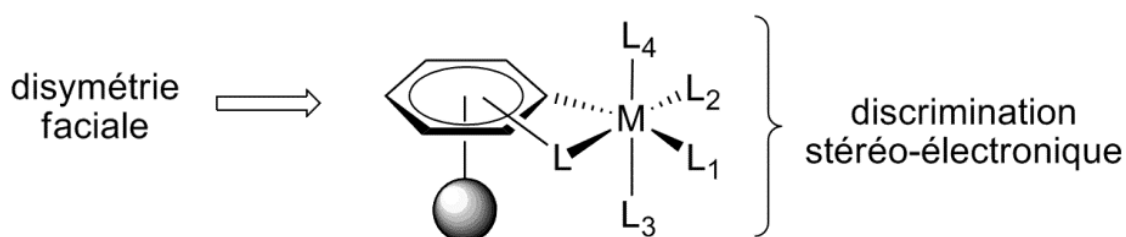


Figure IV.13 Exemple sur un métal en géométrie octaédrique. Les ligands L_3 et L_4 se trouvent dans des environnements électroniques différents grâce à la chiralité planaire.

Trouver des méthodes de synthèse où la chiralité planaire serait contrôlée représente donc un enjeu important. Dans cet objectif, l'équipe de Djukic s'est spécialisée dans la préparation de métallacycles scalémiques (i.e. non racémiques) à chiralité planaire. La figure IV.14 ci-dessous présente quelques-uns des résultats de ce groupe : le cycle phenyl du ligand cyclométallant phénylpyridine peut être π -coordonné par différents fragments métalliques ($\text{Cr}(\text{CO})_3$, Cp^*Ir) ce qui crée une chiralité planaire. Cette propriété est alors exploitée et des carbométallacycles de différents métaux peuvent être créés dans des environnements chiraux :

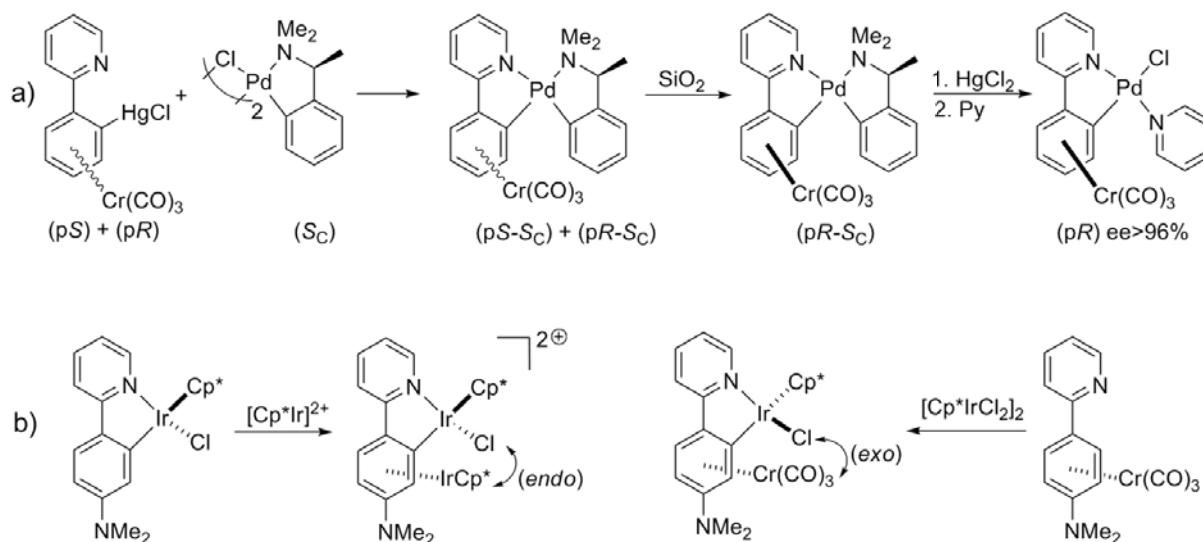


Figure IV.14 Synthèses de métallacycles à chiralité planaire. a) Palladacycle à géométrie plan-carrée.
b) Iridacycles à géométrie pseudo-tétraédrique.

Ce groupe a développé une méthodologie permettant la synthèse stéréochimiquement contrôlée de paladacycles (géométrie plan-carré, figure IV.14.a),^[18a] de ruthénacycles (géométrie octaédrique),^[18b] et d'iridacycles (géométrie pseudo-tétraédrique figure IV.14.b) à chiralité planaire.^[18c]

Chiralité centrée.

Le dernier exemple de la figure ci-dessus, nous amène à présenter la chiralité centrée sur un centre métallique (sur la figure IV.14.b, il s'agit de l'iridium qui est de géométrie pseudo tétraédrique). En chimie organique, la principale source de chiralité est la présence de carbones tétraédriques portant quatre substituants différents. En chimie inorganique et organométallique, les exemples de complexes métalliques tétraédriques *Mabcd* coordonnés par des ligands monodentes et configurationnellement stables sont beaucoup plus rares. En effet, les liaisons M-L sont généralement plus labiles que les liaisons entre un carbone et ses substituants. Cela engendre des processus de racémisation par des mécanismes de décooordination-réarrangement-recooordination présenté dans la figure ci-dessous. En fonction de cette facilité à se racémiser, une distinction peut donc être faite entre les composés de coordination configurationnellement stables et instables.

[18] a) Berger A., Djukic J.P., Pfeffer M., de Cian A., Kyritsakas-Gruber N., Lacour J., Vial L., *Chem Commun.*, **2003**, 658-659. b) Hijazi A., Djukic J.P., Pfeffer M., Ricard L., Kyritsakas-Gruber N., Raya J., Bertani P., de Cian A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4589-4591. c) Djukic J.P., Iali W., Pfefer M., Le Goff X.F., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 6063-6078.

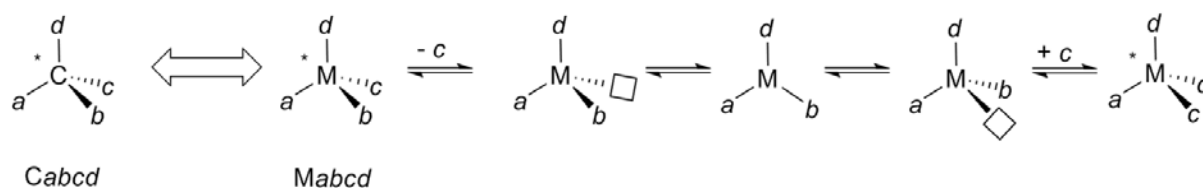


Figure IV.15 Analogie entre un carbone asymétrique et un métal de géométrie tétraédrique.

Mécanisme possible de racémisation.

Très fréquemment dans cette chimie, un des substituants sur le métal est un arène π -coordonné via un mode η^5 (Cp, Cp*) ou η^6 (Ph, *p*-Cymène), ces composés sont alors appelés "hémi-sandwich". Pour déterminer la configuration (*R*) ou (*S*) du métal dans ce type de complexe, l'arène est considéré comme un ligand monodente de masse atomique égale à la somme des masses des atomes de carbone liés au métal (60 pour Cp et Cp*, 72 pour Ph et *p*-Cy). Le premier exemple de composé de coordination tétrédrique portant quatre ligands différents à avoir été dédoublé est un complexe hémi-sandwich :

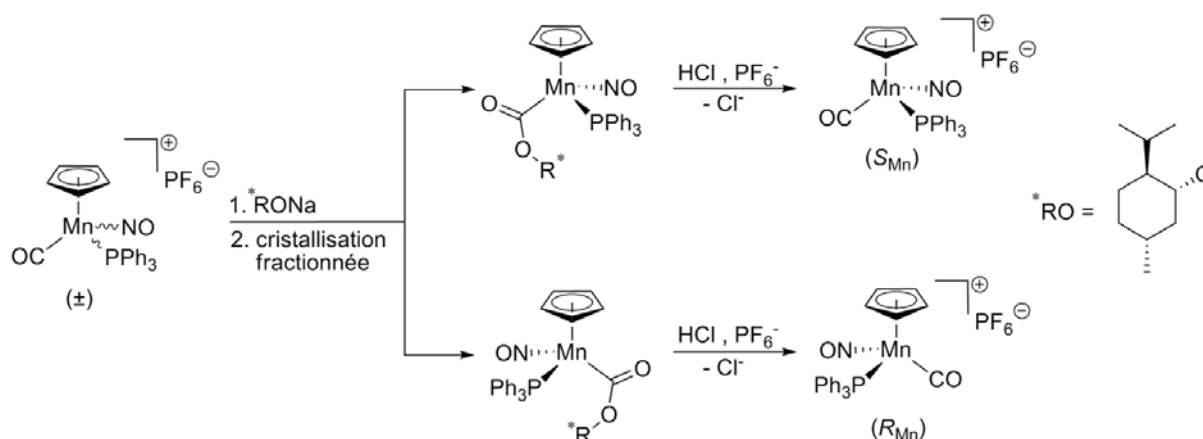


Figure IV.16 Premier dédoublement d'un mélange racémique d'un composé de coordination tétraédrique à chiralité centrée sur le métal.

Dans ce travail précurseur, Brunner a pu séparer les deux énantiomères d'un complexe de manganèse : l'emploi d'un alcoolate chiral énantio pur permet de former un couple de diastéréoisomères séparables par cristallisation. Un traitement acide redonne les complexes carbonyles énantio purs.^[19] A la suite de ces travaux, de très nombreux complexes hémi-sandwichs

[19] a) Brunner H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 41, 77-85. b) Brunner H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 382-383.

énantiopurs ont pu être décrits.^[20] La chiralité, portée directement sur le métal les rend efficaces pour induire de la stéréosélectivité dans des réactions stœchiométriques^[21] ou catalytiques.^[22]

Si la chiralité en chimie organique est une propriété qui peut maintenant être contrôlée par un large arsenal de techniques synthétiques, elle repose presque uniquement sur l'existence d'un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. La chimie de coordination, selon les métaux employés et leur géométrie, permet d'obtenir des objets présentant des types de chiralité bien plus variées. Le premier exemple de chiralité dans un complexe métallique date d'il y a plus d'un siècle, mais ce n'est que récemment que des méthodologies ont été développées pour avoir un contrôle sur cette propriété. La chiralité en chimie de coordination constitue ainsi un domaine de recherche en constant développement en raison de sa diversité et de son potentiel en terme des nombreuses applications qu'elle peut trouver.

IV.1.3 Précédents travaux de l'équipe.

L'étude de la chiralité en chimie de coordination fait partie des axes de recherche développé depuis plusieurs années au sein de l'équipe ARC. Des composés possédant les différents types de chiralité qui ont été présentés plus haut ont été synthétisés. Ainsi la chiralité de complexes octaédriques de Ru(II) à organométalloligand quinonoïde a pu être étudiée par l'emploi de l'anion ΔT (Δ -TRISPHAT) comme agent de différenciation en RMN.^[23] Des composés de coordination énantiopurs présentant une chiralité centrée (figure IV.17.a)^[24] ou une chiralité planaire (figure IV.17.b)^[25] ont pu être obtenus par cristallisation fractionnée en utilisant encore une fois l'anion chiral ΔT . Dans ces deux exemples la reconnaissance entre l'assemblage chiral cationique et l'anion ΔT se fait par le biais d'interactions π - π entre un tetrachlorocatécolate électro-appauvri de l'anion ΔT et un cycle Cp*. Les configurations absolues de ces composés ont pu être confirmées par des structures à l'état solide :

[20] a) Bruner H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1194-1208. b) Bauer E.B., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3153-3167. c) Ganter C., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 130-138.

[21] Davies S.G., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 13-20.

[22] Faller J.W., Grimmond B.J., D'Alliessi D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2525-2529.

[23] Damas A., Moussa J., Rager M.N., Amouri H., *Chirality*, **2010**, 22, 889-895.

[24] a) Mimassi L., Guyard-Duhayon C., Rager M.N., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6644-6649. b) Mimassi L., Cordier C., Guyard-Duhayon C., Mann B.E., Amouri H., *Organometallics*, **2007**, 26, 860-864.

[25] Amouri H., Caspar R., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Boubekour K., Lev D.A., Collins L.S.B., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2004**, 23, 4338-4341.

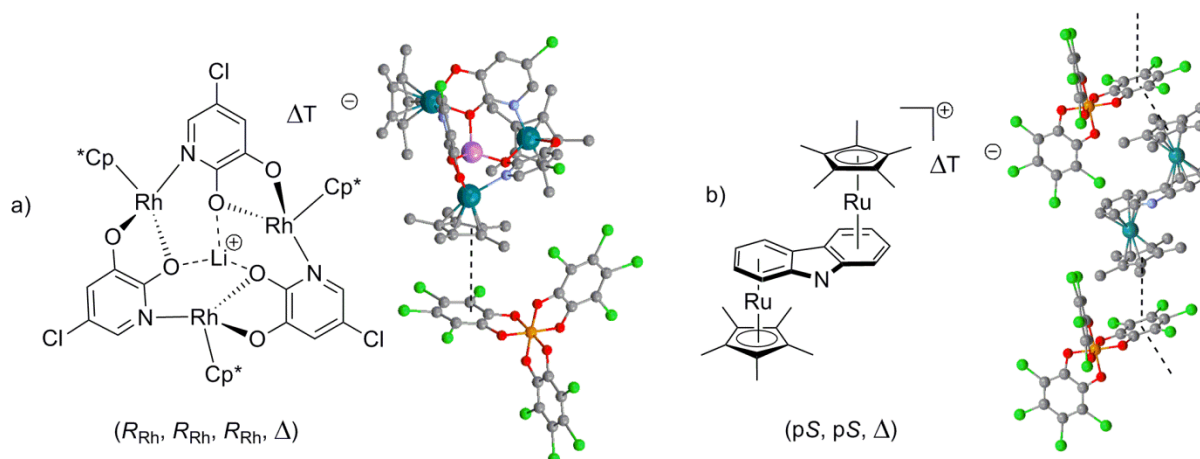


Figure IV.17 Travaux de l'équipe. a) Métallomacrocycle énantipur présentant une chiralité centrée sur les atomes de Rh. b) [(pS, pS)-bis(Cp**Ru*)-carbazoyl][ΔT], interactions π - π assurant la reconnaissance.

Les travaux de l'équipe sur la chiralité ont mené à la synthèse de matériaux moléculaires faits de réseaux de Cr(III) et Mn(II) en géométrie octaédrique et de chiralité contrôlée. Ces matériaux 2D ont permis de mesurer pour la première fois un effet dichroïque magnéto-chiral.^[26] Un composé aimant peut posséder un effet Faraday, c'est-à-dire que sous un champ magnétique puissant, il peut absorber différemment des lumières polarisées gauche ou droite. L'effet dichroïque magnéto-chiral rajoute à ce phénomène l'effet Cotton du dichroïsme circulaire que nous aborderons plus loin. Sous un puissant champ magnétique, deux composés aimants chiraux et énantiomères présenteront alors une très légère différence d'absorption d'une lumière cette fois-ci non polarisée.

Plus récemment, une méthode de synthèse stéréospécifique pour former des complexes sandwichs de Ru(II) à chiralité planaire a été développée. Pour cela, un arène chiral énantipur est utilisé. Il y a au cours de la coordination de l'arène au fragment "Cp**Ru*" un transfert de chiralité qui permet d'obtenir un unique isomère possédant à la fois une chiralité centrée et une chiralité planaire :^[27]

[26] a) Gruselle M., Train C., Boubekur K., Gredin P., Ovanesyan N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491-2500.
b) Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L.M., Ovanesyan N., Rikken L.J.A., Gruselle M., Verdaguer M., *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 729-734.

[27] Dubarle-Offner J., Axet M.R., Chamoreau L.M., Amouri H., Cooksy A.L., *Organometallics*, **2012**, 31, 4429-4434.

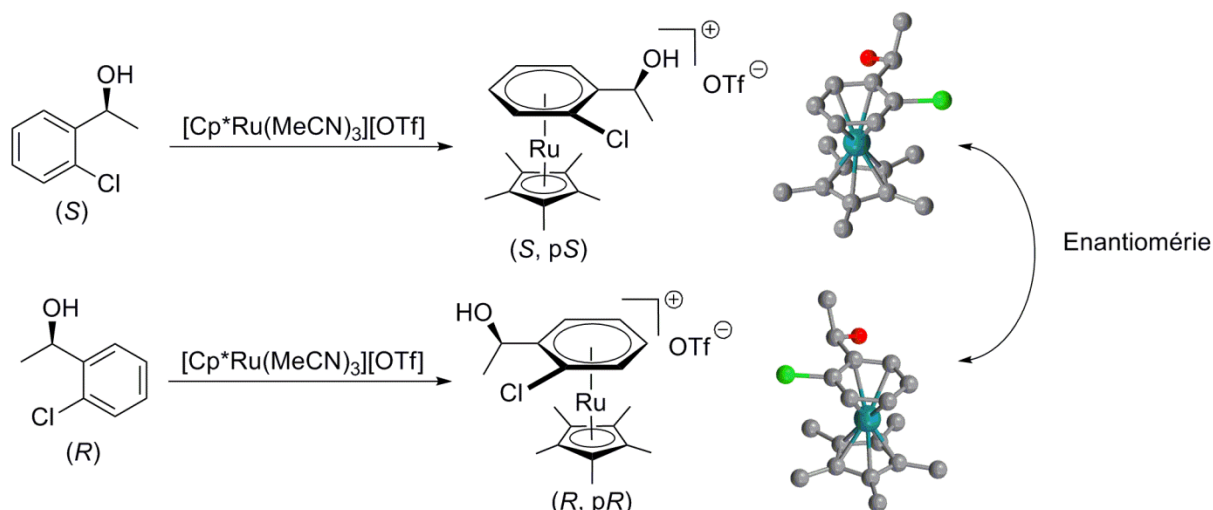


Figure IV.18 π -coordination énantiospécifique. Confirmation de la configuration absolue par structure DRX.

Par la suite, ces composés chlorés ont permis de former des phosphines chirales qui ont pu être complexées à un Au(I). Deux complexes énantiomères ont donc été obtenus, leur configuration absolue a été confirmée par leur structure DRX et la relation d'énantiomérisme a été prouvée par les courbes de Dichroïsme Circulaire (DC) montrant des effets Cotton de signes opposés :

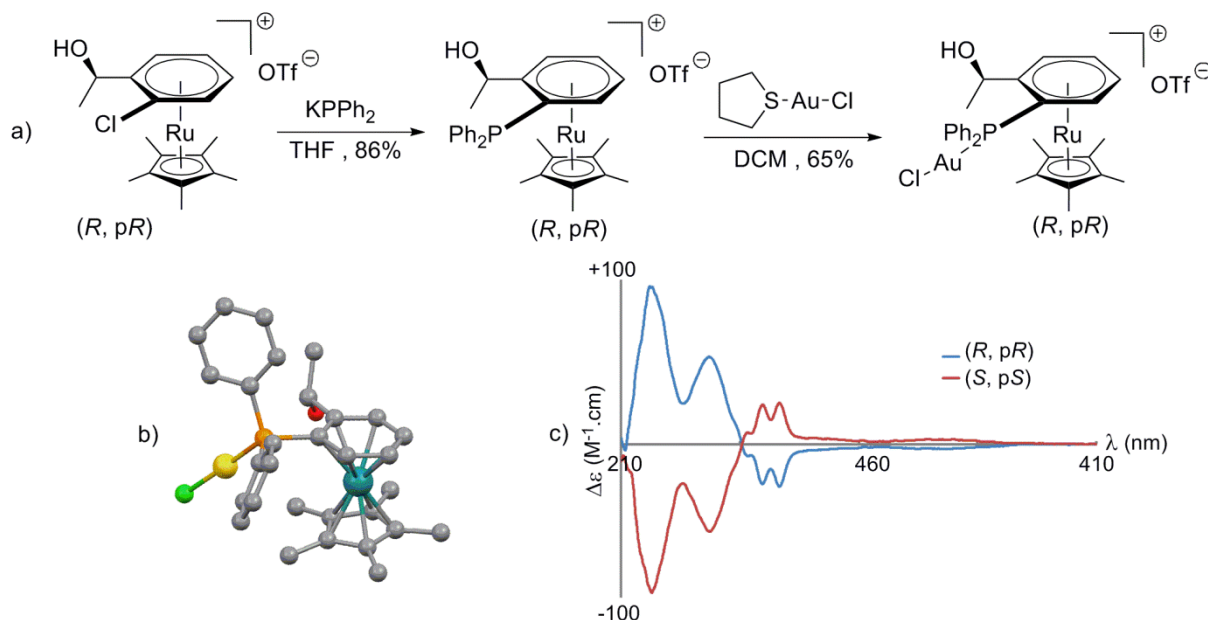


Figure IV.19 Complexes d'Au(I) énantipurs. a) Synthèse de l'énantiomère (R, pR). b) Structure DRX de la partie cationique de l'énantiomère (R, pR). c) Courbe de DC des deux isomères, confirmant la relation d'énantiomérisme.

Précédemment, l'équipe a pu montrer l'efficacité de complexes d'or(I) à organométalloligands phosphines achiraux pour la catalyse de cycloisomérisation d'enyne.^[28] Jusqu'à maintenant ces réactions ont été effectuées de façon non stéréosélective. Les complexes d'or présentés ci-dessus pourraient permettre un contrôle stéréochimique sur les produits finaux.

IV.1.4 Objectifs.

Nous avons pu voir que la chiralité en chimie de coordination était une propriété qui représente un défi synthétique important. Elle permet l'obtention de complexes métalliques chiraux dont les applications sont en plein essor. L'équipe possède un savoir-faire dans la synthèse et la caractérisation de tels composés. Néanmoins, jusqu'à maintenant, les travaux de l'équipe sur la chiralité n'ont jamais été rattachés au phénomène de luminescence. C'est pourquoi nous souhaitons synthétiser des complexes de Pt(II) à organométalloligands chiraux. Dans un premier temps, nous avons tenté la complexation des organométalloligands phosphines présentés figure IV.19 à des briques $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ (tpy=2,2':6',2''-Terpyridine). Malgré plusieurs tentatives, les essais se sont révélés infructueux. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'organométalloligands chiraux soufrés. Nous l'avons vu lors des chapitres précédant, les ligands de type thio-quinonoïde peuvent efficacement être coordonnés à un Pt(II). Nous visons donc dans ce chapitre à synthétiser des organométalloligands chiraux soufrés à partir des précurseurs chlorés présentés figure IV.18. Puis nous les coordonnerons à des briques de Pt(II) :

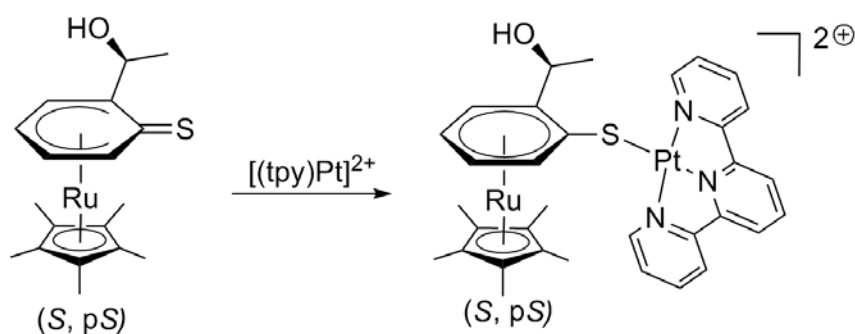


Figure IV.20 Objectif de ce chapitre. Synthèse d'organométalloligand soufré chiral et coordination à une brique de platine(II).

La synthèse sera également effectuée en série racémique. Ainsi, nous pourrions voir si l'information chirale portée par l'organométalloligand influe sur les propriétés optiques. Bien que les complexes de coordination puissent être à la fois luminescents et présenter une information chirale,

[28] Dubarle-Offner J., Barbazanges M., Augé M., Desmarets C., Moussa J., Axet M.R., Ollivier C., Aubert C., Fensterbank L., Gandon V., Malacria M., Gontard G., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 1665-1673.

le lien entre ces deux propriétés n'a été l'objet que de relativement peu de travail. Les groupes de Williams et Kozhevnikov ont ainsi étudié la chiralité sur des complexes luminescents d'Ir(III), mais cette chiralité n'a pas eu d'effet sur les propriétés optiques qu'ils ont observées.^[29] Pourtant, ces liens peuvent exister. Il a été montré par exemple qu'un complexe luminescent chiral pouvait donner naissance à une émission polarisée circulairement.^{[15],[30]} Par ailleurs, plusieurs exemples montrent que l'emploi de molécules organiques chirales dans des assemblages de coordination luminescents pouvaient influencer cette propriété. Ainsi, Bernhard et son groupe ont synthétisé un complexe octaédrique où un Zn(II) est complexé par un ligand hexadente énantiopur.^[31] La chiralité du ligand apporte une grande rigidité au complexe : celui-ci a alors un meilleur rendement quantique qu'un analogue complexé par un ligand achiral. Par ailleurs, l'équipe de Yam a synthétisé des métallogels et des métallohélices supramoléculaires de platine(II).^[32] Ils ont pu montrer qu'un substituant chiral sur un des ligands entourant le platine, ou un polymère chiral induisait, grâce à cette chiralité, les structures supramoléculaires en hélice qu'ils ont observées. Ces arrangements donnent lieu à des interactions Pt...Pt qui impactent la luminescence. Ces derniers exemples nous montrent qu'en modulant par la chiralité les interactions supramoléculaires, il est possible jouer sur les propriétés de luminescence. C'est cet aspect particulier qui sera exploité dans ce chapitre.

IV.2 Organométalloligands soufrés chiraux.

IV.2.1 Synthèse.

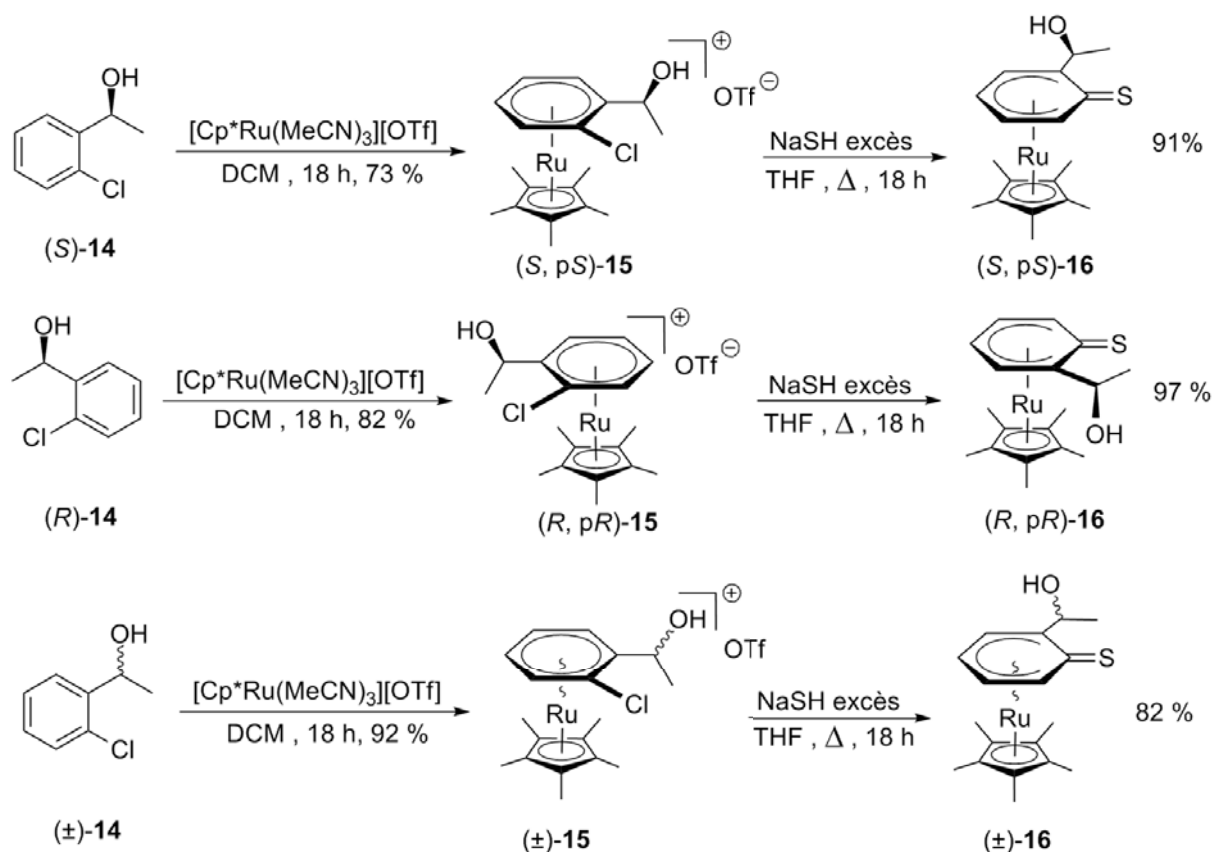
Nous souhaitons donc procéder à la synthèse des organométalloligands soufrés **16**. La stratégie de synthèse adoptée est présentée dans le schéma IV.1 ci-dessous, elle découle de la même stratégie que pour les organométalloligands qui ont été présentés dans les chapitres précédents : elle consiste en la synthèse d'un chloro-arène π -coordonné qui grâce au pouvoir électroattracteur du fragment "Cp*Ru" peut subir une substitution nucléophile aromatique du chlorure par un sulfure pour conduire au produit désiré.

[29] Lanoë P.H., Tong C.M., Harrington R.W., Probert M.R., Clegg W., Williams J.A.G., Kozhevnikov V.N., *Chem Comm.*, **2014**, 50, 6831-6834.

[30] Coughlin F.J., Westrol M.S., Oyler K.D., Byrne N., Kraml C., Zysman-Colman E., Lowry M.S., Bernhard S., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2039-2048.

[31] Oyler K.D., Coughlin F.J., Bernhard S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 210-217.

[32] a) Tam A.Y.Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4775-4778. b) Chan K.H.Y., Lam J.W.Y., Wong K.M.C., Tang B.Z., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 2328-2334.

Schéma IV.1 Synthèses des organométalloligands **16**.

La première étape, précédemment décrite,^[27] est celle qui fixe la chiralité de tous les composés suivants. Le précurseur $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$ est mis à réagir dans des conditions douces avec un excès des arènes **14**. Après traitement, les composés sandwichs **15** sont obtenus avec de très bons rendements sous la forme de solide blanc. En accord avec de précédents résultats analogues,^[33] il a été montré au laboratoire par calculs DFT qu'au cours de cette étape, l'atome de ruthénium était momentanément chélaté par l'atome d'oxygène de l'alcool benzylique, puis était ensuite coordonné à l'arène via un mode η^6 . Cette chélation momentanée par l'oxygène oriente le groupe méthyl d'une certaine façon par rapport au chlore porté par l'arène : ce méthyl peut être en forte interaction stérique avec le chlore comme cela est montré à la figure IV.21 ci-dessous. Cette étape est diastéréosélective (partant d'un arène d'une chiralité donnée, on aboutit sélectivement à un seul diastéréoisomère) et énantiospécifique (les deux arènes énantiomères **14** donnent spécifiquement les deux produits énantiomères **15**).

[33] Kamikawa K., Norimura K., Furusyo M., Uno T., Sato Y., Konoo A., Bringmann G., Uemura M., *Organometallics*, **2003**, 22, 1038-1046.

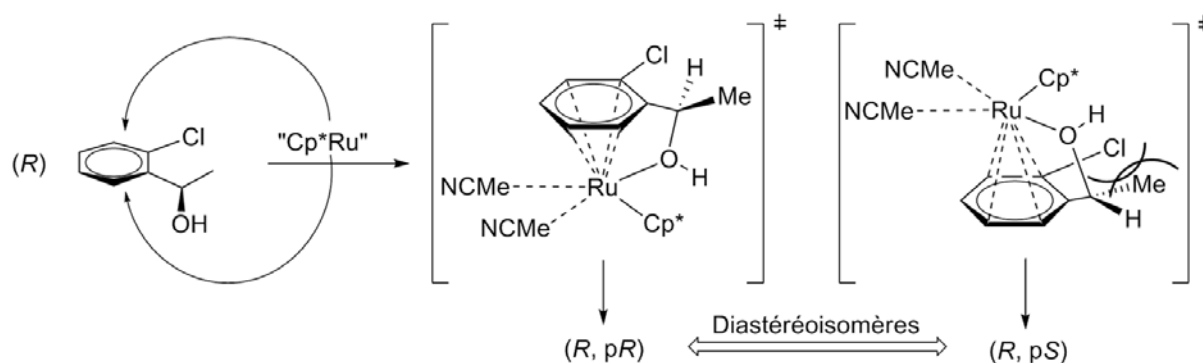


Figure IV.21 Explication schématique de la diastéréosélectivité et de l'énantiospécificité. Le chemin menant au diastéréoisomère (R, pS) présente un état de transition avec une forte gêne stérique.

Partant de l'arène (R), l'approche du ruthénium peut se faire sur une face ou sur l'autre et mène ainsi à deux états de transition distincts. En raison de la gêne stérique, l'état de transition menant à l'isomère (R, pS) est à une énergie de 6,1 kcal.mol⁻¹ supérieure à celui menant à (R, pR). Cela correspond à une vitesse de réaction de l'ordre de 10⁴ fois plus lente.^[27] Ainsi, on comprend la formation énantiospécifique des composés énantiomères (S, pS)-**15** et (R, pR)-**15** en partant respectivement des arènes (S)-**14** et (R)-**14**. En faisant réagir l'arène sous sa forme racémique (±)-**14**, on obtient le mélange racémique de ces deux énantiomères (±)-**15**. La relation d'énantiométrie entre les composés (R, pR)-**15** et (S, pS)-**15** est confirmée par les mesures de pouvoirs rotatoires : ainsi pour (R, pR)-**15** [α]₅₈₉²⁰ = -7,6±0,7 ° (c=2,5 MeOH) et pour (S, pS)-**15** [α]₅₈₉²⁰ = +7,3±0,6 ° (c=2,5 MeOH). Ces produits ayant déjà été décrit, nous ne détaillerons par leurs caractérisations qui seront néanmoins données en partie expérimentale.

L'étape suivante consiste en la substitution nucléophile aromatique du chlorure par un sulfure, de façon très similaire à ce qui a été présenté lors des chapitres précédents. La réaction des chloroarènes π -métallés avec un excès de sulfure de sodium au reflux du THF sous atmosphère d'argon pendant une nuit, permet d'obtenir les organométalloligands soufrés neutres **16** sous forme de solide blancs avec d'excellents rendements.

IV.2.2 Caractérisations.

Ces composés ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge, RMN ¹H, RMN ¹³C et analyse élémentaire. Remarquons que les composés (R, pR)-**16**, (S, pS)-**16** et (±)-**16** présentent des caractéristiques similaires par ces méthodes de caractérisation. Ainsi, nous présentons quelques éléments de caractérisation pour le composé (±)-**16**, les composés énantionipurs étant en tous points similaires. Le spectre d'absorption IR montre la présence de l'alcool benzylique par une bande large à

3191 cm^{-1} ainsi que la disparition de l'anion triflate qui était présent pour ($\pm$)-**15** sous la forme de deux bandes à 1254 et 1026 cm^{-1} . Ci-dessous, nous présentons le spectre de RMN ^1H obtenu pour ce composé.

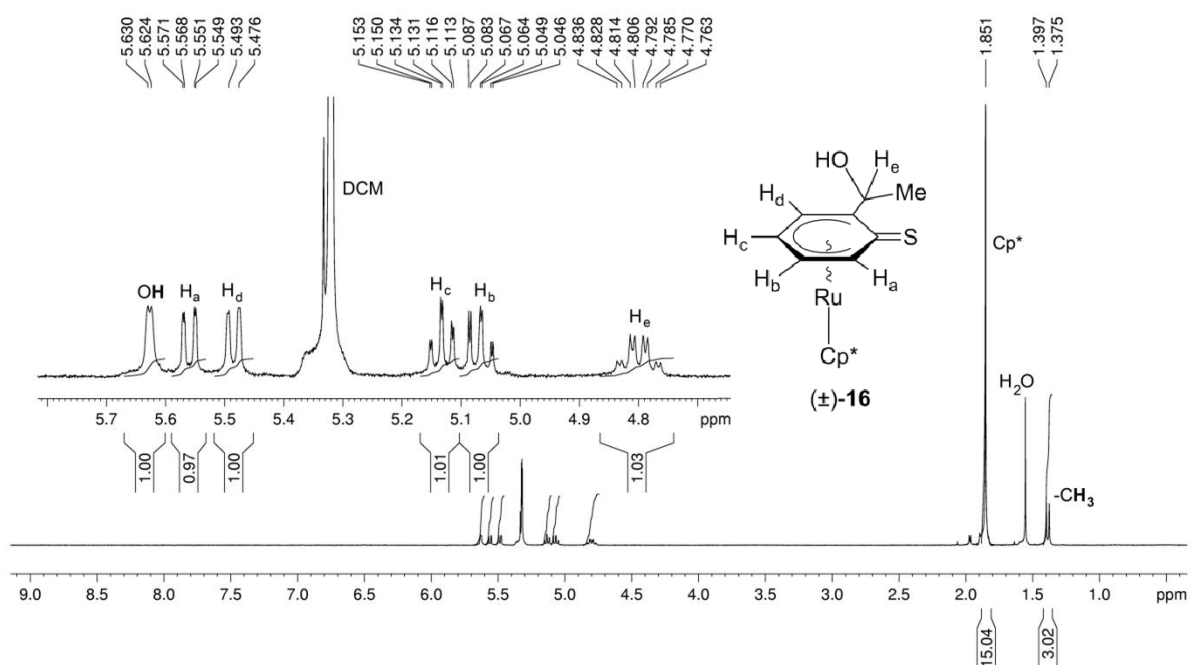


Figure IV.22 Spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 296K) du composé ($\pm$)-**16**.

Le spectre présenté ci-dessus est bien en accord avec la formation du produit ($\pm$)-**16**. Les 15 protons du Cp^* apparaissent sous la forme d'un singulet à 1,85 ppm. Quatre signaux à 5,57, 5,48, 5,13 et 5,06 ppm et intégrant chacun pour un proton correspondent au cycle π -coordonné hétéro-disubstitué. Le rapport des intégrations confirme le rapport d'un cycle pour un fragment " Cp^*Ru ". Trois autres signaux à 5,63, 4,81 et 1,38 ppm correspondent au substituant éthanol. Le proton H_e apparaît notamment sous la forme d'un quadruplet de doublet, couplant avec les trois protons du groupement $-\text{CH}_3$ et le proton de l'alcool. Notons que la présence de sulfure de sodium, basique, lors de la réaction n'est pas suffisante pour arracher le proton de la fonction alcool qui apparaît sous la forme du doublet à 5,63 ppm couplant avec H_e . Notons également que les signaux des quatre protons du cycle π -coordonné se trouvent tous décalés vers les hauts champs par rapport aux composés chlorés **15** ($\Delta\delta=0,4\text{-}0,8$ ppm). De plus le signal correspondant au Cp^* est lui aussi décalé de 0,15 ppm par rapport à **15**.

Tous les composés **16** sont stables à l'état solide sous atmosphère inerte et solubles dans les solvants organiques usuels. Ils présentent cependant une instabilité en solution comme tous les complexes π -arènes sélénisés et soufrés décrits précédemment. Il faut en effet rappeler que les

liaisons doubles C=S et C=Se sont très fragiles ce qui explique l'instabilité de composés tels que les thio- et sélénouinones à leur état libre.^[34] Il conviendra lors des étapes suivantes à faire réagir les composés **16** rapidement une fois dissous.

IV.3 Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.

IV.3.1 Synthèse.

Nous avons souhaité dans un premier temps étudier la coordination des organométalloligands **16** avec la brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$. Pour cela nous avons synthétisé la brique solvatée $[(\text{tpy})\text{Pt}(\text{MeCN})][\text{OTf}]_2$:^[35]

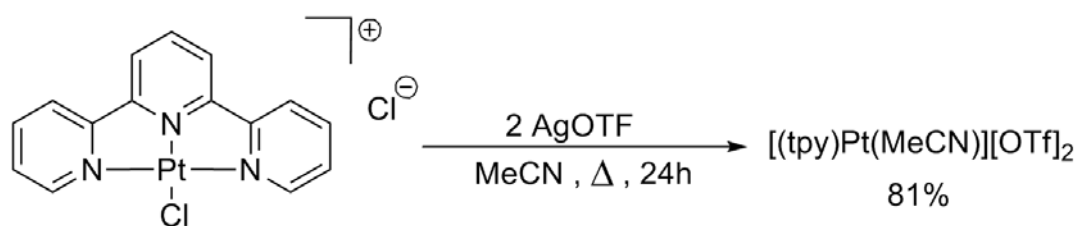
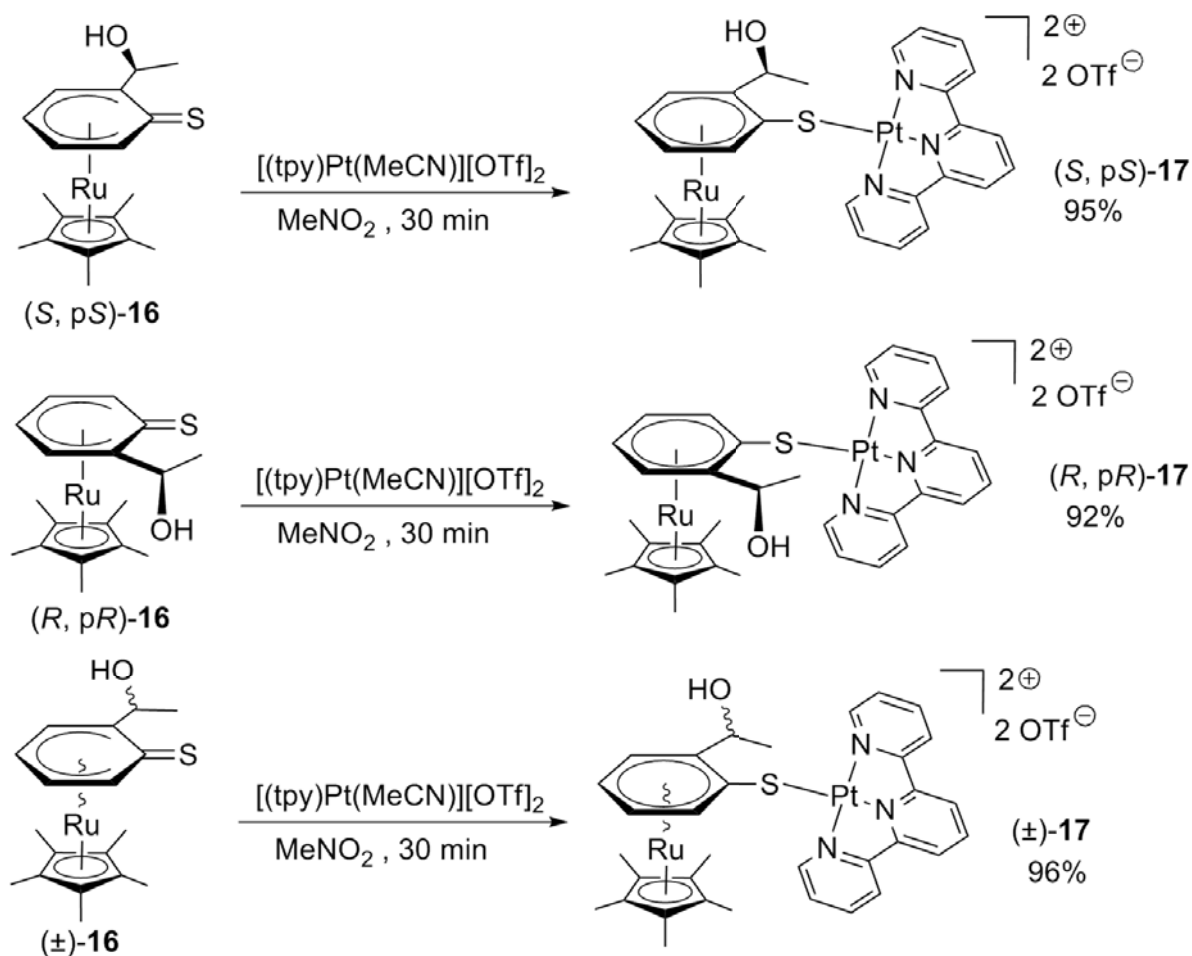


Schéma IV.2 Synthèse de la brique de platine solvatée.

La réaction de $[(\text{tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ avec deux équivalents de triflate d'argent au reflux de l'acétonitrile permet après traitement d'obtenir la brique solvatée sous forme d'un solide jaune pâle stable à l'air et à l'humidité avec un bon rendement. L'acétonitrile coordonné au Pt(II) constitue un ligand suffisamment labile pour être remplacé par un ligand plus nucléophile comme nos organométalloligands **16**. Ainsi, cette brique solvatée est alors mise à réagir dans le nitrométhane avec un léger excès des organométalloligands **16**. Une coloration rouge-vif apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes pour finalement donner les assemblages **17** :

[34] a) Murai T., Kato S., *Organoselenium Chemistry : Modern Development in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **2000**, 177. b) Beer L., Reed R.W., Robertson C.M., Oakley R.T., Tham F.S., Haddon R.C., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3121-3123.

[35] Büchner R., Field J.S., Haines R.J., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3952-3956.

Schéma IV.3 Synthèse des assemblages hétéro-bimétalliques **17**.

Les assemblages **17** sont insolubles dans le dichlorométhane, l'excès d'organométalloligand **16** peut donc être éliminé par lavage à ce solvant. Les produits **17** sont obtenus avec des rendements quasi quantitatifs sous la forme de solides vermillons stables à l'air et à l'humidité tant en solution qu'à l'état solide.

IV.3.2 Caractérisations.

Caractérisations spectroscopiques.

Les produits **17** ont été caractérisés par les méthodes usuelles, et de la même façon que pour les organométalloligands **16**, les caractérisations sont identiques entre les produits (S, pS)-**17**, (R, pR)-**17** et (±)-**17**. Nous donnons ci-dessous quelques éléments de caractérisation pour le produit (R, pR)-**17**. Ainsi, le spectre IR présente une bande de vibration large à 3429 cm^{-1} correspondant à l'alcool benzylique. De plus on voit réapparaître les deux fines bandes intenses à 1222 et 1026 cm^{-1} attribuées aux anions triflates. Le spectre RMN ^1H est présenté dans la figure ci-dessous :

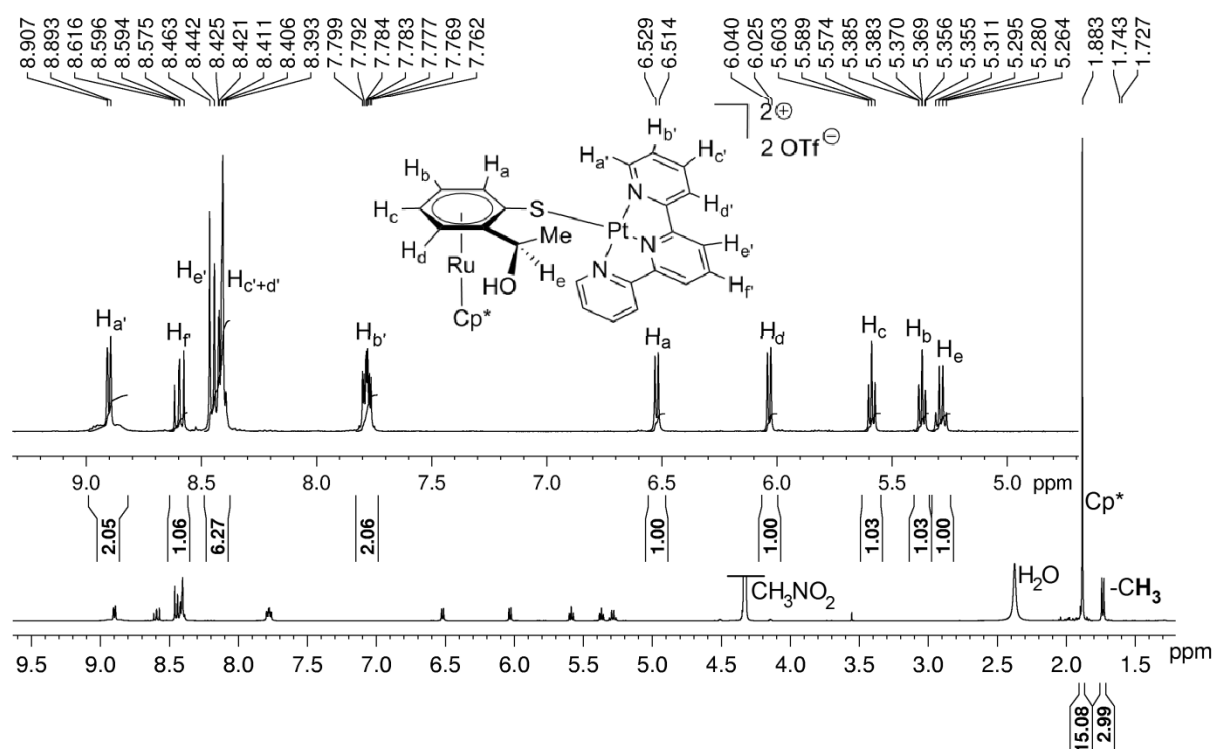


Figure IV.23 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 296 K) du composé (*R*, *pR*)-**17**.

Ce spectre confirme la formation du produit (*R*, *pR*)-**17**. La brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ apparaît sous la forme de signaux aromatiques entre 7,76 et 8,91 ppm. L'équivalence des protons de la terpyridine deux à deux indique que la rotation autour de l'axe Pt-S est rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Remarquons comme précédemment, sur le signal des protons $\text{H}_{a'}$, la présence de satellites dus au couplage $^3J_{\text{Pt-H}}$ qui confirme l'intégrité de l'assemblage en solution. Quatre signaux entre 5,36 et 6,52 ppm sont attribués aux protons du cycle π -coordonné de l'organométalloligand tandis que le proton H_e apparaît à 5,29 ppm sous la forme d'un quadruplet caractéristique. Le Cp^* est associé au singulet à 1,88 ppm intégrant pour 15 protons. Le rapport des intégrations montre qu'il y a bien une brique de platine(II) $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ pour un organométalloligand **16**. Enfin, remarquons que dans le nitrométhane deutéré, nous n'observons pas de signal pour l'alcool benzylique. Cependant, le spectre IR nous confirme sa présence.

Structures à l'état solide.

La diffusion de diethyl ether dans des solutions de (*R*, *pR*)-**17**, de (*S*, *pS*)-**17** et de ($\pm$)-**17** dans l'acétonitrile a permis d'obtenir des monocristaux de ces composés de façon quantitative. L'étude des cristaux de (*R*, *pR*)-**17** et ($\pm$)-**17** en DRX a donné les structures à l'état solide de ces complexes. Nous commencerons par détailler les points communs entre ces deux structures. Ainsi, les valeurs des distances interatomiques et des angles sont très proches dans les deux structures. Les principales

valeurs pour ($\pm$)-**17** sont présentées dans le tableau ci-dessous. Afin de ne pas alourdir notre propos, les valeurs de (*R*, *pR*)-**17**, très proches, seront données en annexe.

Groupe d'espace	$P2_1/n$	Pt1-S1	2,305(1)	C1-C2	1,417(6)
Système	monoclinique	Pt1-N1	2,037(4)	C2-C3	1,402(7)
a	12,8158(2)	Pt1-N2	1,960(4)	C3-C4	1,413(7)
b	12,7009(2)	Pt1-N3	2,028(4)	C4-C5	1,401(7)
c	25,7078(4)	Ru1-C1	2,268(4)	C5-C6	1,414(6)
α	90	Ru1-C2	2,207(4)	C6-C1	1,431(6)
γ	90	Ru1-C3	2,200(5)	S1-Pt1-N1	100,7(1)
β	94,0910(10)	Ru1-C4	2,206(4)	S1-Pt1-N3	98,1(1)
V	4173,85 Å ³	Ru1-C5	2,207(4)	N1-Pt1-N2	80,6(2)
Z	4	Ru1-C6	2,228(4)	N1-Pt1-N3	161,1(2)
		S1-C1	1,778(5)	N2-Pt1-N3	80,5(2)

Tableau IV.1 Principale valeurs de distances (Å) et d'angles (°) de la structure à l'état solide du composé ($\pm$)-**17**.

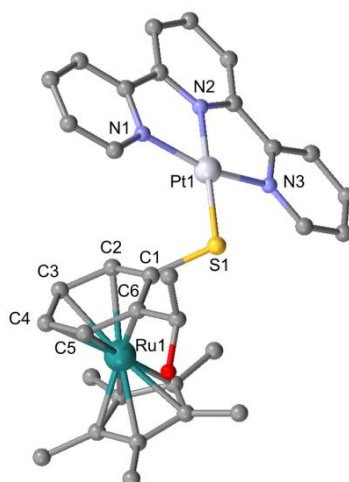


Figure IV.24 Partie cationique de ($\pm$)-**17**.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces données. Tout d'abord, comme attendu, le Pt(II) est dans une géométrie plan-carré distordue. Le cycle π -coordonné au fragment « Cp**Ru* » l'est via un mode η^6 . En effet, nous pouvons remarquer que les distances entre le Ru1 et les six carbones C1-C6 sont très proches et montrent l'existence d'une interaction entre le métal et ces six carbones cycliques. De plus, ces six atomes sont parfaitement coplanaires. Cela est incompatible avec des modes de coordination η^4 ou η^5 qui entraîneraient des déviations par rapport à la coplanarité. De même, les distances C-C au sein de ce cycle sont toutes proches des valeurs observées dans des cycles aromatiques (environ 1,40 Å). Enfin, la distance C1-S1 est dans la fourchette des liaisons simples.

Cependant, des informations importantes des deux structures résident dans leurs différences. La chiralité de (*R*, *pR*)-**17** et le caractère racémique de ($\pm$)-**17** induisent des différences structurales à l'état solide. Ce dernier composé racémique ($\pm$)-**17** cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) qui possède un centre de symétrie : ce groupe d'espace est intrinsèquement achiral. Les deux énantiomères se situent de part et d'autre du centre d'inversion. Le composés énantiopur (*R*, *pR*)-**17** cristallise lui dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$ ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	b	27,7893(10) Å
Système	orthorhombique	c	30,2878(11) Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	V	8999,88 Å ³
a	10,6924(4) Å	Z	4

Tableau IV.2 Paramètres cristallographiques de (*R*, *pR*)-**17**.

Ce groupe d'espace ne comporte que des axes translatifs d'ordre deux comme éléments de symétrie. N'ayant pas d'opération d'inversion, il s'agit d'un groupe d'espace chiral. Notons que la structure à l'état solide ne présente en effet qu'un unique énantiomère de configuration (*R*, *pR*) dans la maille. Pour l'étude cristallographique d'une structure chirale, il est également important de prendre en compte le paramètre de Flack x variant entre 0 et 1.^[36] Cette valeur, déduite des informations de la structure doit être le plus proche possible de 0 pour pouvoir déduire une quelconque information sur la chiralité de cette structure. Elle mesure la structure absolue d'un cristal non centro-symétrique et permet ainsi de confirmer la configuration absolue des molécules chirales de ce cristal. Dans le cas de (*R*, *pR*)-**17**, ce paramètre vaut $x=0,038(2)$. Cette valeur est suffisamment proche de zéro pour tirer de la structure les informations sur la configuration absolue des molécules. Ainsi, ce faible paramètre de Flack permet d'affirmer que la configuration (*R*, *pR*) observée cristallographiquement correspond bien à la réalité chimique des molécules du cristal. L'énantiopureté de ce complexe sera également confirmée par sa caractérisation chiroptique comme nous le verrons par la suite.

Lorsque l'on prête attention aux interactions intermoléculaires, il existe une différence notable entre les cristaux des composés racémique et énantiopur. Dans les deux structures, deux molécules distinctes interagissent à l'état solide pour former des dimères. Ces associations se font entre les deux unités [(tpy)Pt-S] via des interactions S- π , π - π et Pt...Pt. Ces dimères sont représentés sur la figure ci-dessous :

[36] Djukic J.P., Hijazi A., Flack H.D., Bernadinelli G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 406-425.

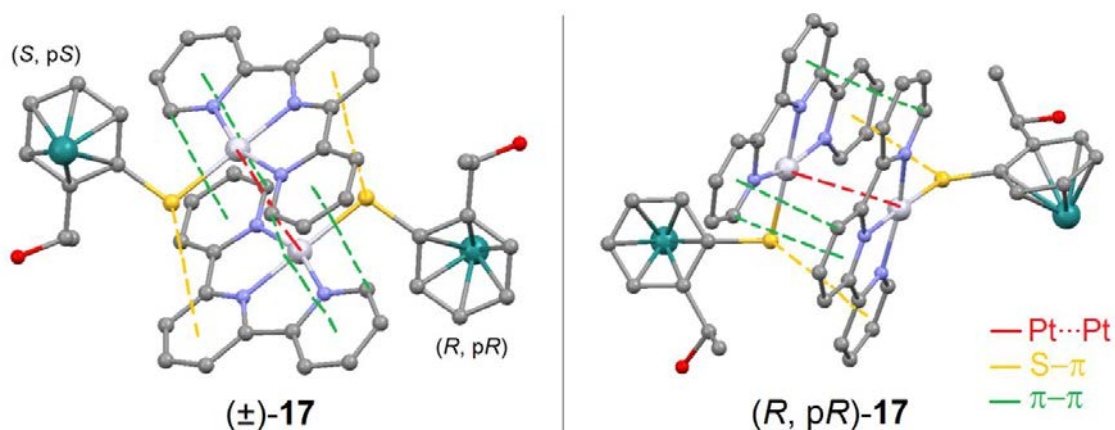


Figure IV.25 Partie cationique des structures de (±)-**17** et (*R*, *pR*)-**17** montrant les agrégations intermoléculaires sous forme de dimères. Les cycles Cp* sont masqués pour des raisons de clarté.

Dans le cristal du composé racémique (±)-**17**, les deux briques [(*tpy*)Pt] en interaction sont parfaitement parallèles entre elles. La distance entre les deux atomes de Pt(II) est de 3,523 Å. Les atomes de soufre sont distants de 3,801 Å du centre géométrique d'une des pyridines de la molécule adjacente. Les agrégations se font entre deux molécules de configurations opposées, il s'agit de dimère hétérochiraux. Dans le cristal énantiopur (*R*, *pR*)-**17**, les interactions sont plus fortes. Comme dans le cas du racémique, les deux briques [(*tpy*)Pt] en interaction forment deux plans parfaitement parallèles. La distance Pt...Pt est cette fois de 3,438 Å, soit près de 0,09 Å plus courte que dans le cristal racémique (±)-**17**. De même, les distances correspondant aux interactions S- π sont ici de 3,453 Å et 3,458 Å. Enfin, comme montré sur la figure suivante, les angles de torsion intermoléculaires [S-Pt-Pt'-S'] diffèrent d'une structure à l'autre.

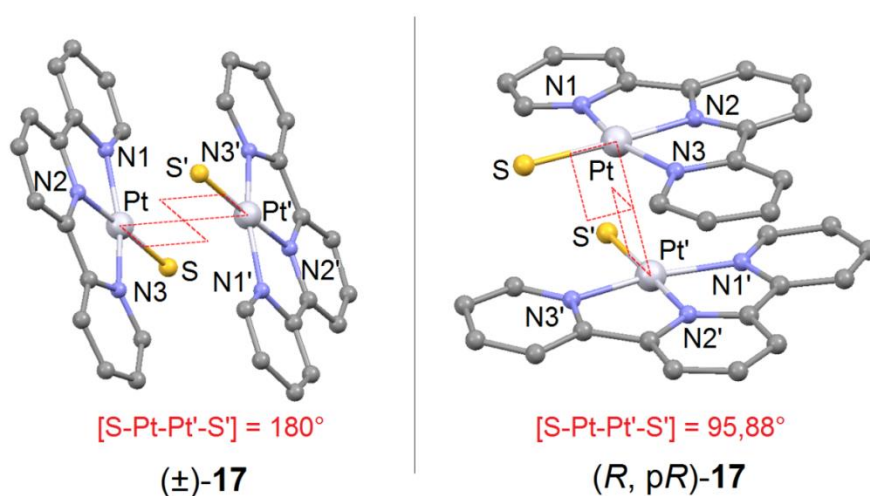


Figure IV.26 Angles de torsion [S-Pt-Pt'-S']. Seules les unités [(*tpy*)Pt-S] sont exposées pour des raisons de clarté.

Alors que dans le cristal racémique ($\pm$)-**17**, les deux molécules, énantiomères l'une de l'autre, sont face-à-face en se positionnant en tête-bêche (l'angle de torsion vaut 180°), le dimère homochiral présent dans la structure de (*R*, *pR*)-**17** montre un angle de torsion proche de l'angle droit.

Nous l'avons vu au cours du chapitre II, les interactions interatomiques, et particulièrement les interactions métallophiles, peuvent jouer un rôle important sur les propriétés optiques de complexes de Pt(II). Nous avons pu constater ici que ces interactions diffèrent à l'état solide pour le composé **17** selon qu'il est racémique ou énantipur. Les variations observées au niveau des interactions intermoléculaires pourraient ainsi avoir des conséquences sur le comportement optique de ces composés.

Propriétés chiroptiques.

Afin de confirmer la relation d'énantiométrie entre les composés (*R*, *pR*)-**17** et (*S*, *pS*)-**17**, nous avons procédé à une étude de dichroïsme circulaire (DC) sur les monocristaux préalablement obtenus. Le DC s'appuie sur la capacité des molécules chirales à absorber différemment une lumière polarisée circulairement gauche ou droite, il constitue en cela une propriété chiroptique. Ces absorptions seront caractérisées par deux coefficients d'extinction molaires ε_G (pour la lumière polarisée gauche) et ε_D (pour la lumière polarisée droite). Le dichroïsme circulaire $\Delta\varepsilon$ est alors défini par la relation $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$ (exprimé en $M^{-1}.cm^{-1}$). Deux énantiomères doivent posséder des courbes de DC $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$ de signes opposés. A partir des cristaux préalablement obtenus, nous avons préparé des solutions à 5.10^{-4} M des complexes (*R*, *pR*)-**17** et (*S*, *pS*)-**17** dans le méthanol et procédé aux mesures de $\Delta\varepsilon$. Les courbes $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$ sont présentées dans la figure ci-dessous. Les courbes obtenues sont parfaitement symétriques par rapport à la ligne de base, ce qui confirme donc bien la relation d'énantiométrie entre les deux composés. L'effet dichroïque est d'une intensité moyenne pour nos produits: les valeurs maximales de $|\Delta\varepsilon|$ se situent autour de $50 M^{-1}.cm^{-1}$ (en guise de comparaison celle du $[(bpy)Ru]^{2+}$ se situent vers $170 M^{-1}.cm^{-1}$ et celles des platinahélicènes peuvent atteindre $300 M^{-1}.cm^{-1}$).

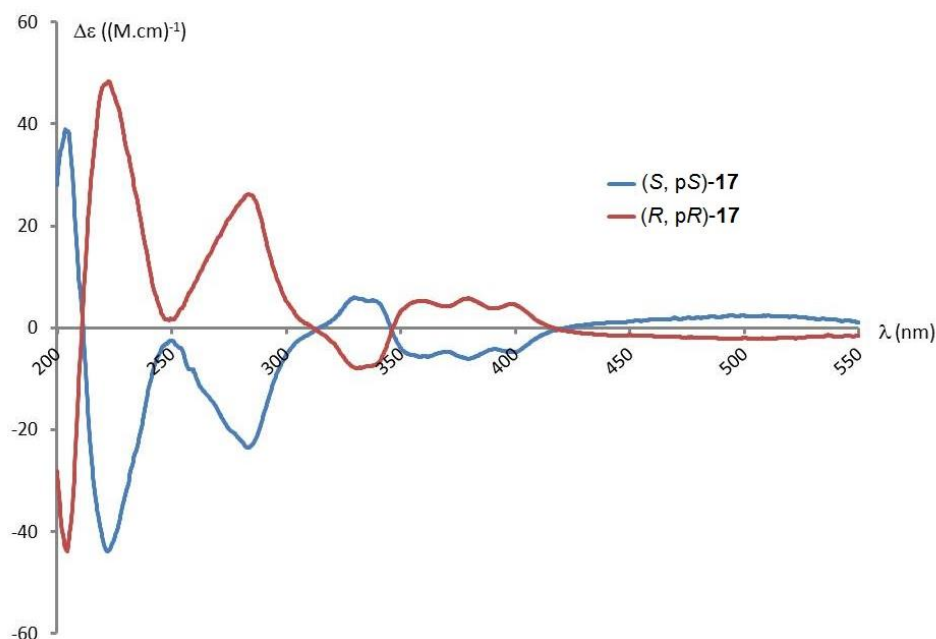


Figure IV.27 Spectre de DC des composés (R, pR) -17 et (S, pS) -17. Mesure à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans le méthanol à température ambiante dans une cuve de 1 mm.

Ces courbes sont caractérisées par quatre changements de signe successifs à 211, 313, 346 et 419 nm. Pour (S, pS) -17 (courbe bleue), une première bande à 204 nm présente un effet Cotton positif ($\Delta\epsilon > 0$). Elle est suivie d'une bande d'intensité comparable ($|\Delta\epsilon| \approx 45 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^1$) à 222 nm puis d'une bande d'intensité plus faible à 284 nm. Ces deux dernières bandes présentent un effet Cotton négatif. Quatre bandes à 335, 358, 372 et 400 nm présentent des effets Cotton beaucoup plus faible ($|\Delta\epsilon| \approx 5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^1$). La première est de signe positif tandis que les trois suivantes ont un effet Cotton négatif. Ces courbes de DC confirment bien la relation d'énantiomérie entre les composés (R, pR) -17 et (S, pS) -17. Elles apportent la preuve expérimentale qu'il n'y a pas eu de racémisation lors de la synthèse des organométalloligands (R, pR) -16 et (S, pS) -16, ni lors de la coordination avec les briques de Pt(II).

Les trois produits $(\pm)$ -17, (R, pR) -17 et (S, pS) -17 sont stables en solution et à l'état solide pendant au moins une dizaine de mois. Ils sont de plus insensibles à l'humidité et à l'air. Ainsi, ayant caractérisé ces trois produits et ayant confirmé le caractère énantiopur des deux derniers, nous pouvons procéder à une étude des propriétés optiques de ces composés. Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

IV.3.3 Propriétés optiques.

Tous les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en collaboration avec l'équipe du Prof. Vivian Yam à Hong-Kong.

Absorption.

Les spectres d'absorption UV-Vis pour les trois produits **17** ont été enregistrés en solution dans l'acétone à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M. Les principales valeurs obtenues en absorption ainsi que les spectres d'absorption sont présentés ci-dessous.

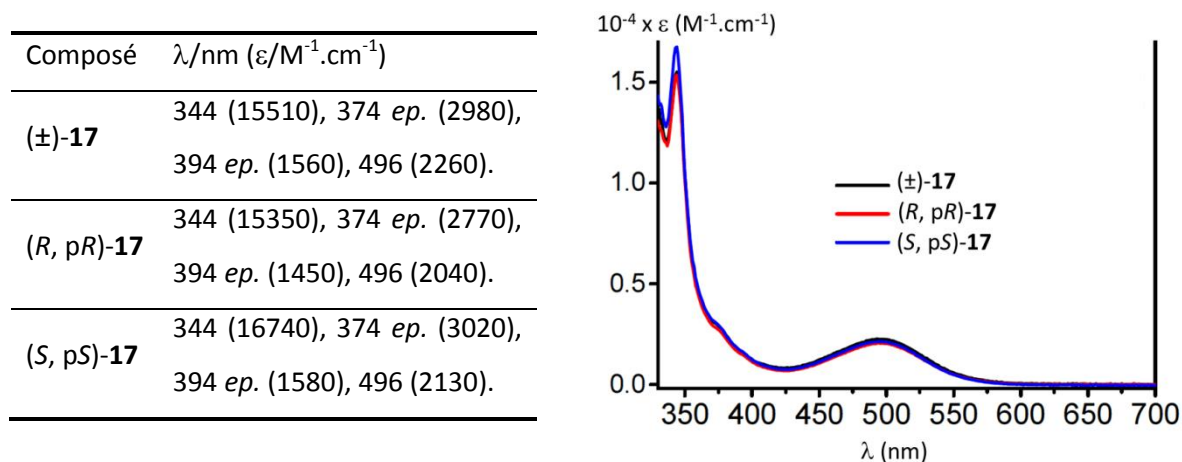


Tableau IV.3 Valeurs obtenues en absorption (10^{-5} M dans l'acétone, 294 K). *ep.*= épaulement.

Spectres UV-Vis des composés **17**.

Les nombreux travaux de l'équipe de Yam sur la brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$,^[37] ainsi que de récents travaux sur la coordination de cette brique à des thiolates aromatiques,^[38] permettent l'analyse des données que nous avons obtenues. Remarquons tout d'abord qu'il n'existe pas de différences significatives entre les trois composés en ce qui concerne l'absorption dans les conditions expérimentales adoptées. Les trois spectres adoptent un comportement très classique pour ce type de composés. Dans la région de l'UV ($\lambda < 400$ nm) les bandes observées possédant des coefficients d'extinction ϵ assez élevés (de l'ordre de 10^4 M⁻¹.cm⁻¹) sont attribuées à des transitions intraligands ¹IL au sein de la terpyridine et de l'organométalloligand. Dans le domaine du visible, nous observons très clairement une bande à 496 nm responsable de la couleur rouge-vif des composés **17**. Cette bande possède un ϵ plus faible (de l'ordre de 10^3 M⁻¹.cm⁻¹) typique de transitions de type transfert de charge au sein des complexes de platine(II). Elle est attribuée à un mélange des transitions ¹MLCT

[37] a) Yam V.W.W., Tang R.P.L., Wong K.M.C., Cheung K.K., *Organometallics*, **2001**, 20, 4476-4482. b) Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.

[38] Chen W.H., Reinheimer E.W., Dunbar K.R., Omary M.A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2770-2772.

$[d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})]$ et $^1\text{L}^1\text{LCT } [\pi(\text{S}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})]$. Rappelons que le précurseur solvaté $[(\text{tpy})\text{Pt}(\text{MeCN})][\text{OTf}]_2$ de même que le dérivé chloré $[(\text{tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ avaient des couleurs jaunes pâles. Comme l'a montré le groupe d'Omary, la coordination d'un soufre anionique bien plus σ -donneur que l'acétonitrile ou le chlore conduit à un complexe où les plus hautes orbitales occupées sont déstabilisées par rapport au précurseur chloré ou solvaté.^[38] La LUMO, reposant principalement sur le ligand tpy reste elle inchangée. Ainsi, le gap énergétique entre orbitales occupées et vacantes diminue, ce qui décale fortement vers le rouge la transition de transfert de charge :

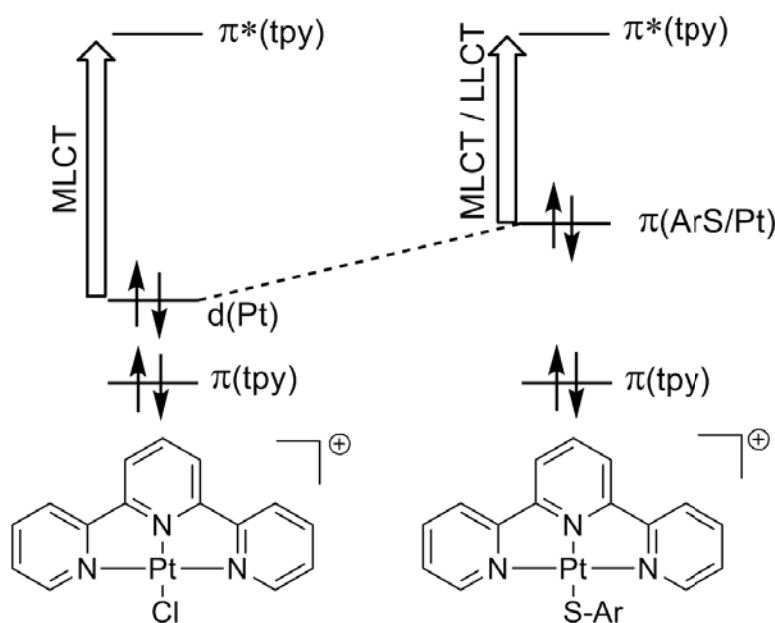


Figure IV.28 Explication schématique du décalage vers le rouge de la bande de transfert de charge.^[38]

Emission.

Les propriétés d'émission des trois composés **17** ont été étudiées dans différentes conditions expérimentales. Ces mesures ont également été effectuées sur les organométalloligands **16** non coordonnés au Pt(II). L'émission a été mesurée à température ambiante en solution dans l'acétone, à l'état solide et sous forme de films minces de 1,3-bis(carbazole-9-yl)benzene (MCP) dopés en complexes. Une mesure à l'état solide à 77 K a également été effectuée. Ces résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant. Les organométalloligands libres **16** n'ont montré aucune activité lumineuse quelles que soient les conditions de mesure. A l'inverse, tous les assemblages **17** se révèlent lumineux en solution, à l'état solide et en films minces. Rappelons que la brique de départ $[(\text{tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ n'est pas lumineuse à température ambiante. Un ligand ancillaire soufré ne suffit pas non plus à ramener le phénomène de luminescence à température ambiante. L'équipe a

précédemment montré que lorsque la brique [(tpy)Pt]²⁺ était coordonnée à l'organométalloligand irido *p*-dithiobenzoquinone **2** la luminescence n'apparaissait que vers 100 K.^[39]

Composé	Milieu (T /K)	λ_{em}/nm ($\tau_0/\mu s$)	Φ^b
(±)- 17	Acétone (294)	702 (<0,1)	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	668 (0,2)	0,06
	Solide (77)	650 (6,0)	- ^c
	Film mince (294) ^a	586	0,16
(R, pR)- 17	Acétone (294)	702 (<0,1)	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	669 (0,5)	0,11
	Solide (77)	649 (6,0)	- ^c
	Film mince (294) ^a	580	0,20
(S, pS)- 17	Acétone (294)	700 (<0,1)	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	660 (0,5)	0,12
	Solide (77)	654 (5,5)	- ^c
	Film mince (294) ^a	572	0,19

Tableau IV.4 Valeurs des longueurs d'onde d'émission, des temps de demi-vie radiatif à dilution infinie et des rendements quantiques des complexes **17**. ^a Film de MCP dopés à 5 %, excitation à 340 nm. ^b Mesuré à 294 K en prenant [(bpy)₃Ru]²⁺ comme référence (solution dans MeCN, excitation à 436 nm, $\Phi=0,062$). ^c Non mesuré.

L'emploi de l'organométalloligand **16** comme ligand ancillaire prouve son efficacité : la luminescence des composés **17** en solution à température ambiante constitue un résultat très encourageant. La forte σ -donation du ligand ancillaire permet en effet de repousser à des énergies élevées, difficilement accessibles thermiquement, les états excités non-émissifs ³d-d.^[40] Les émissions observées pour les composés **17** sont attribuées à des états excités ³MLCT/LL'CT. Ces émissions se font à basse énergie, dans la zone des rouges-orangés. De façon analogue à d'autres assemblages de [(tpy)Pt] synthétisés par l'équipe, une participation d'états excités excimériques ³MMLCT à la luminescence est également possible même si le caractère principal de l'émission est attribué à un état ³MLCT.^[41] De façon très classique, la rigidification du milieu en passant à l'état solide ou en film mince décale vers le bleu les émissions observées. Enfin, la rigidification permet également d'atteindre de plus hautes valeurs de rendement quantique qu'en solution. En milieu rigidifié, les voies de désactivations non radiatives, comme par exemple par collision avec les molécules de solvants sont évitées ce qui favorise la désexcitation luminescente. Ces rendements quantiques, bien qu'inférieurs à ceux des complexes à ligands cyclométallants N[^]C[^]N, sont relativement élevés pour

[39] Moussa J., Wong K.M.C., Chamoreau L.M., Amouri H., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3530.

[40] Yam V.W.W., Wong K.M.C., *Chem Comm.*, **2011**, 47, 11579-11592.

[41] Moussa J., Wong K.M.C., Le Goff X.F., Rager M.N., Chan C.K.M., Yam V.W.W., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 4985-4992.

des complexes de Pt(II) à ligands tpy qui sont souvent non luminescents à température ambiante.^[42] De la même façon qu'en absorption, les trois composés **17** présentent en émission des comportements très similaires. Les modulations observées dans les structures à l'état solide pour les interactions intermoléculaires ne semblent ici pas jouer de rôle sur les propriétés optiques que nous avons mesuré. Nous donnons dans la figure ci-dessous les spectres d'émission qui ont été enregistrés :

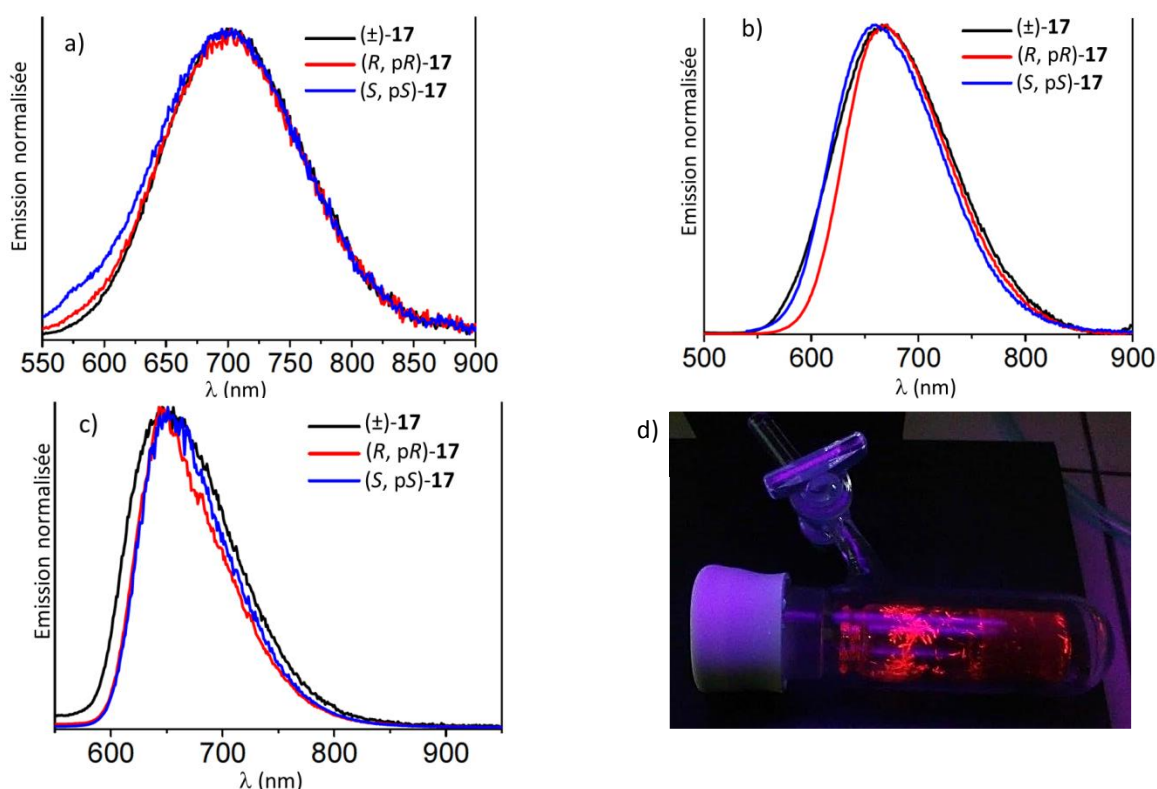


Figure IV.29 Spectres d'émissions des composés **17**. a) dans l'acétone à 294 K. b) à l'état solide à 294 K. c) à l'état solide à 77 K. d) Cliché de (R, pR)-**17** à l'état solide sous irradiation à 366 nm.

On voit bien sur la figure ci-dessus, qu'il n'y a que très peu de différence entre ces spectres d'émission en fonction de la stéréochimie des composés. Quelle que soit la condition de mesure, les courbes des deux énantiomères et du composé racémique sont pratiquement superposables. Il semble donc que pour les composés **17**, les différences dans les agrégations intermoléculaires sont trop faibles pour observer des variations dans les phénomènes optiques. Nous verrons dans la partie suivante qu'une modification du ligand triimine autour du platine(II) peut permettre au contraire l'apparition de tels phénomènes.

[42] McMillin D.R., Moore J.J., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 229, 113-121.

IV.4 Seconde série d'assemblages à ligand fonctionnalisé.

IV.4.1 Synthèse.

Les assemblages **17** présentent des interactions intermoléculaires à l'état solide. Nous souhaitons étudier l'influence de ces interactions sur le comportement optique de nos composés. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'une brique de Pt(II) avec laquelle il serait impossible d'observer de telles interactions. Les assemblages formés avec les organométalloligands chiraux et racémique **16** pourraient ainsi permettre de mieux comprendre le rôle que les interactions intermoléculaires peuvent jouer sur les propriétés optiques. L'équipe de Yam a montré que la fonctionnalisation par un groupe *tert*-butyle en *para* des trois azotes de la terpyridine, permettait la formation d'une brique de platine où les interactions métal-métal étaient empêchées par gêne stérique :^[43]

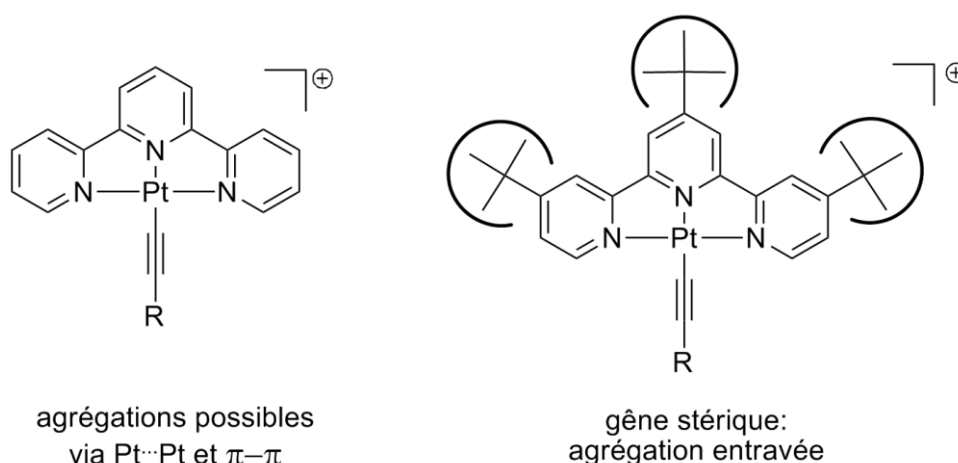


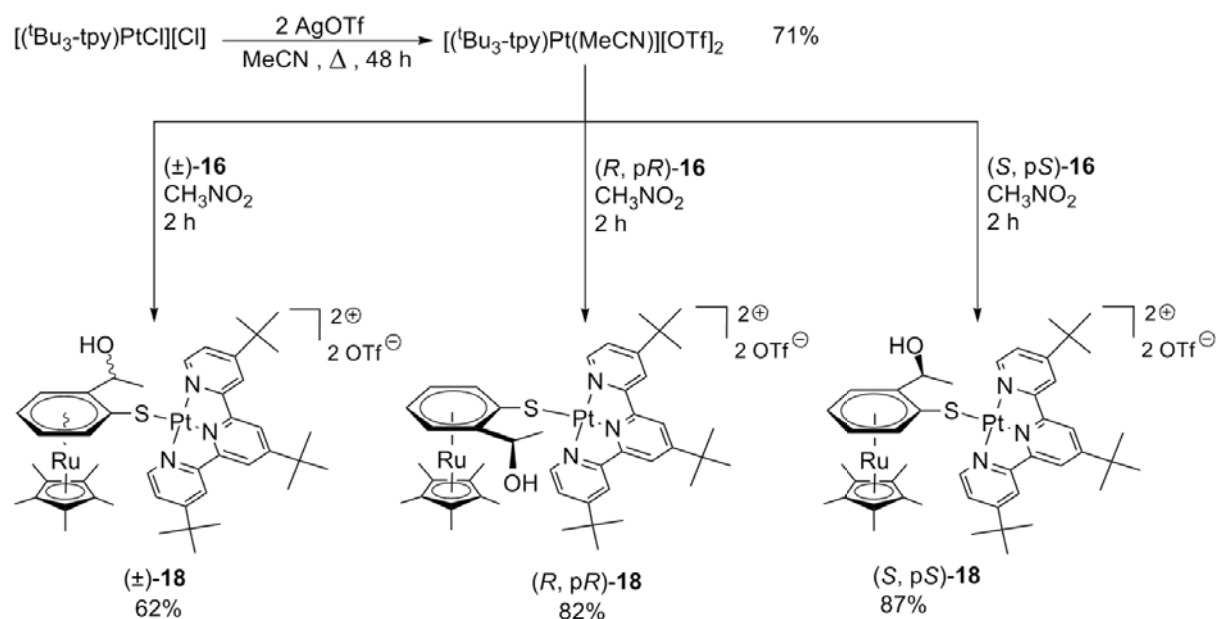
Figure IV.30 Terpyridine fonctionnalisée par des groupements *tert*-butyles entravant la formation d'agrégats.

Ce même groupe a également pu montrer quelques rares exemples où cette brique encombrée $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}]^{2+}$ pouvait donner lieu à des interactions Pt...Pt et π - π ,^[44] mais ces cas restent des exceptions.

Nous avons donc procédé à la synthèse de trois nouveaux assemblages ($\pm$)-**18**, (*R pR*)-**18** et (*S, pS*)-**18** en suivant la voie de synthèse présentée dans le schéma ci-dessous :

[43] Yam V.W.W., Wong K.M.C., Zhu N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6506-6507.

[44] a) Lo H.S., Yip S.K., Zhu N., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 4386-4389. b) Tanaka Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1185-1191.

Schéma IV.4 Synthèses des assemblages **18**.

Cette voie de synthèse est analogue à celle utilisée pour la synthèse des composés non fonctionnalisés **17**. Elle commence par la solvatacion de la brique de départ $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ par réaction avec deux équivalents de triflate d'argent au reflux de l'acétonitrile. La brique de Pt(II) solvatée est obtenue avec un bon rendement sous la forme d'un solide jaune pâle stable à l'air et à l'humidité. Cette brique solvatée est alors mise à réagir avec un léger excès des organométalloligands **16** dans le nitrométhane pendant deux heures. Après lavage des excès d'organométalloligands, les assemblages **18** sont isolés sous la forme de solides rouge-orangés, légèrement plus oranges que les assemblages non fonctionnalisés **17**. Ces composés sont tous stables en solution et à l'état solide sans particulières précautions de stockage vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

IV.4.2 Caractérisations.

Caractérisations spectroscopiques.

La caractérisation de ces produits a été faite en utilisant les méthodes usuelles. Il n'existe pas de différence entre les spectres de RMN et d'infra-rouge des complexes $(\pm)\text{-18}$, $(R, pR)\text{-18}$ et $(S, pS)\text{-18}$, aussi nous ne présentons que les caractérisations pour un seul produit, le $(\pm)\text{-18}$, les composés énantiopurs présentant des caractéristiques analogues. Ainsi, le spectre IR montre la présence des anions triflate par les deux bandes caractéristiques à 1252 et 1027 cm^{-1} . De plus, une bande large à 3430 cm^{-1} confirme la présence de la fonction alcool. Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le dichlorométhane deutéré. Remarquons que pour les assemblages non fonctionnalisés **17**, la solubilité dans ce solvant était faible. La présence des trois groupes *tert*-butyles

rend donc bien les assemblages **18** plus solubles dans les solvants apolaires. Nous présentons ci-dessous le spectre de RMN ^1H du composé ($\pm$)-**18**.

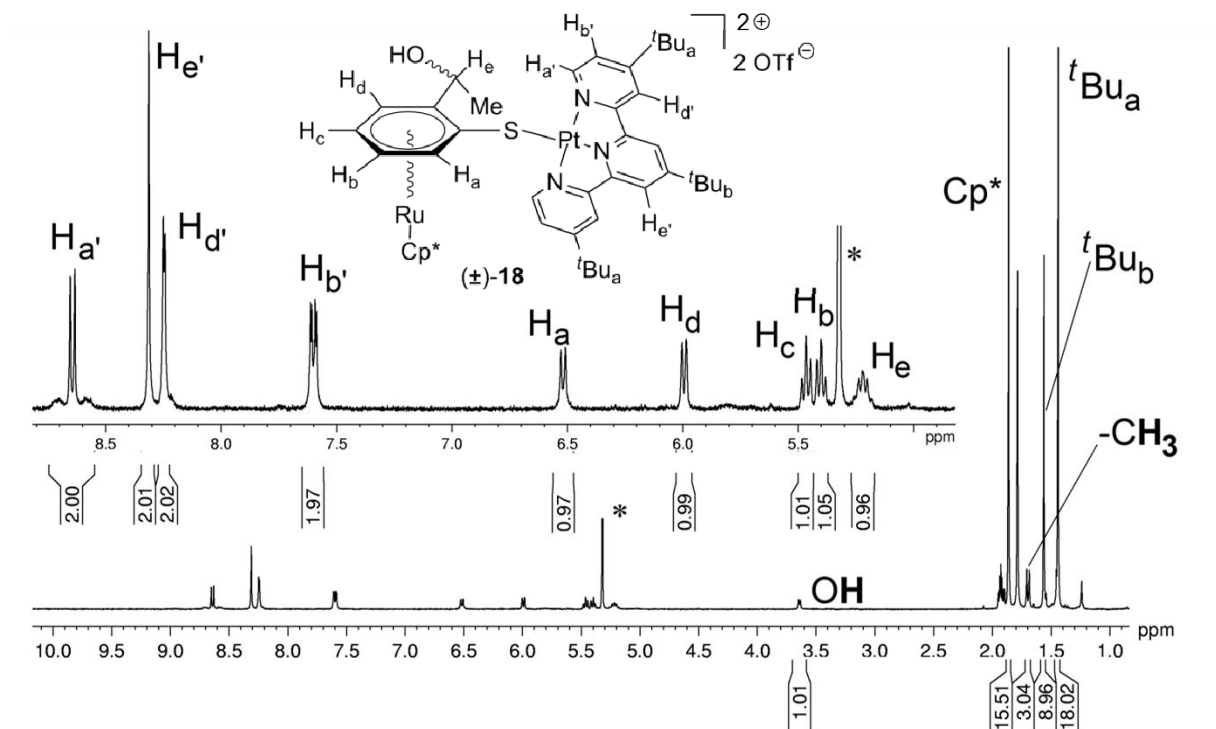


Figure IV.31 Spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 296 K) du composé ($\pm$)-**18**.

Ce spectre confirme la formation du produit ($\pm$)-**18**. Ainsi, les quinze protons du Cp^* sont présents sous la forme d'un singulet à 1,86 ppm. Le ligand triimine fonctionnalisé est caractérisé dans la zone des protons aromatiques par quatre signaux distincts entre 8,64 et 7,60 ppm, intégrant chacun pour deux protons. La fonctionnalisation de ce ligand rend son spectre RMN beaucoup plus simple, ainsi la pyridine centrale est caractérisée par un unique singulet à 8,31 ppm. Remarquons que, comme précédemment, la présence de satellites dus au couplage $^3J_{\text{Pt-H}}$ indique l'intégrité de l'assemblage en solution. Deux singulets à 1,56 et 1,44 ppm intégrant respectivement pour 9 et 18 protons sont attribués aux trois groupements *tert*-butyles du ligand. L'équivalence des protons de ce ligand $^t\text{Bu}_3\text{-tpy}$ deux à deux indique la rotation rapide autour de l'axe S-Pt. Le cycle π -coordonné apparaît sous la forme de quatre signaux entre 5,41 et 6,51 ppm. Enfin, le groupement ethanol est caractérisé par la présence du doublet, intégrant pour les trois protons du methyl à 1,69 ppm, du quadruplet à 5,22 ppm correspondant à H_e . Remarquons pour finir, que le proton de l'alcool qui n'était pas observable dans CD_3NO_2 pour le composé (*R*, *pR*)-**17** apparaît ici sous la forme d'un doublet à 3,64 ppm.

Propriétés chiroptiques.

Nous avons voulu confirmer la relation d'énantiométrie entre les composés (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18**. Pour cela, les courbes de dichroïsme circulaire de ces composés ont été enregistrées. Des solutions de ces composés à $1,4 \cdot 10^{-4}$ M dans le dichlorométhane ont été préparées. Les spectres de DC obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous.

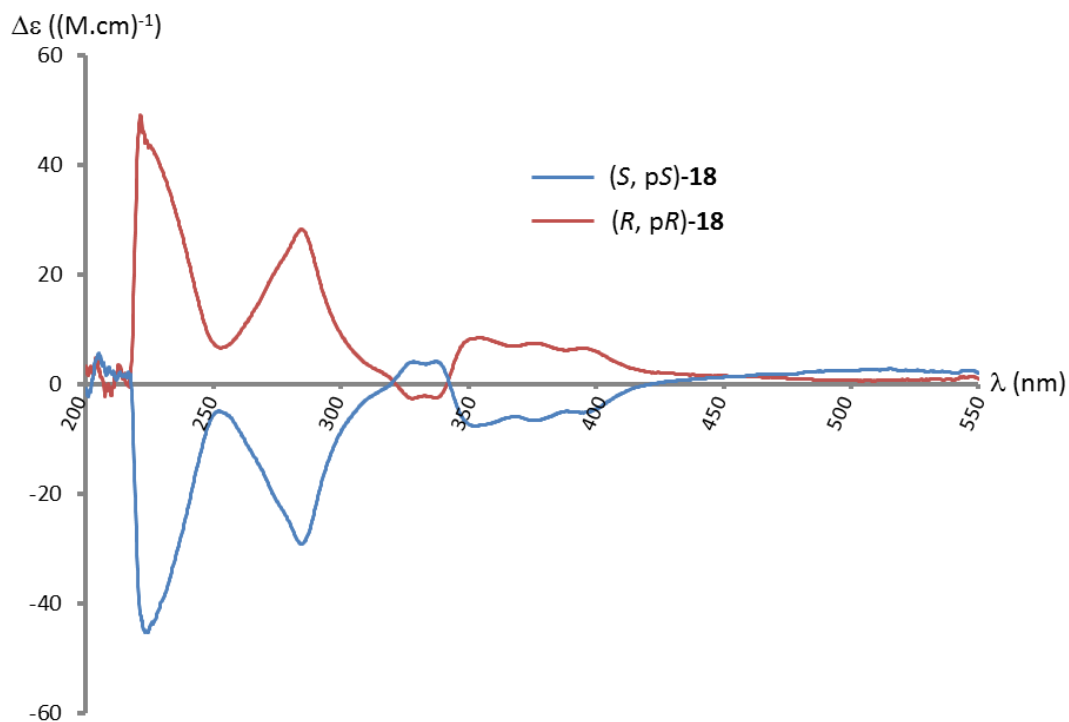


Figure IV.32 Spectre de DC des composés (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18**. Mesure à $1,4 \cdot 10^{-4}$ M dans le dichlorométhane à température ambiante dans une cuve de 1 mm.

Les courbes de DC obtenues sont symétriques par rapport à la ligne de base, ce qui confirme la relation d'énantiométrie entre les composés (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18**. Notons de plus que le profil de ces courbes est proche de celui obtenu pour les composés **17** et présenté figure IV.27. Ainsi, les courbes se croisent à 455, 342 et 321 nm (ces croisements avaient lieu à 419, 346, 313 nm pour les assemblages non fonctionnalisés **17**). Cela semble indiquer que la fonctionnalisation du ligand triimine par des groupements *tert*-butyles n'a que peu d'impact sur l'origine des effets Cotton. Le dernier changement de signe autour de 220 nm qui avait été observé pour les énantiomères non fonctionnalisés de **17** est invisible ici en raison de la longueur d'onde de coupure du dichlorométhane en UV (à 233 nm). Remarquons encore que les composés (*R*, *pR*)-**17** et (*R*, *pR*)-**18** d'une part, (*S*, *pS*)-**17** et (*S*, *pS*)-**18** d'autre part ont des effets Cotton de même signe en DC. Enfin, les intensités dichroïques observées restent du même ordre que pour les composés **17**, nous avons en effet au maximum $|\Delta\epsilon| \approx 45 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Structure à l'état solide.

Après plusieurs tentatives non fructueuses, en faisant diffuser de l'heptane dans une solution de ($\pm$)-**18** dans le chloroforme, nous avons réussi à obtenir des monocristaux rouge-orangés. Ces derniers nous ont permis d'avoir par étude DRX, la structure à l'état solide de ce composé. La partie cationique de l'unité asymétrique est présentée dans la figure ci-dessous :

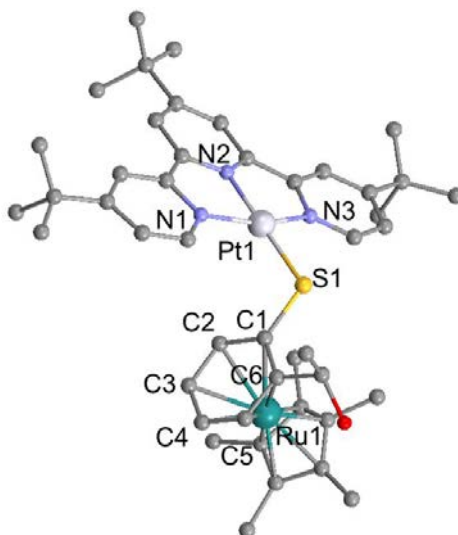


Figure IV.33 Partie cationique de la structure à l'état solide du composé ($\pm$)-**18**.

Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}$ avec une maille cubique centrée ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Ce groupe d'espace hautement symétrique contient un miroir translatore et un axe de roto-inversion, il est donc intrinsèquement achiral. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les principales valeurs correspondant à cette structure.

Groupe d'espace	$Ia\bar{3}$	C1-C2	1,47(2)	Pt1-S1	2,307(3)	Ru1-C4	2,16(2)
système	Cubique	C2-C3	1,40(2)	Pt1-N1	2,029(8)	Ru1-C5	2,19(2)
	centré	C3-C4	1,35(3)	Pt1-N2	1,961(7)	Ru1-C6	2,22(4)
$\alpha=\beta=\gamma$	90	C4-C5	1,40(3)	Pt1-N3	2,014(8)	S1-Pt1-N1	100,3(2)
$a=b=c$	39,9339(4)	C5-C6	1,39(2)	Ru1-C1	2,25(1)	S1-Pt1-N3	98,8(2)
V	63683,2 Å ³	C6-C1	1,43(2)	Ru1-C2	2,21(1)	N1-Pt1-N2	79,9(3)
Z	48	S1-C1	1,75(1)	Ru1-C3	2,21(1)	N3-Pt1-N2	81,1(3)

Tableau IV.5 Principales valeurs de distances (Å) et e degré (°) de la structure à l'état solide de ($\pm$)-**18**.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus présentent des ressemblances avec celles de la structure de ($\pm$)-**17** présenté plus haut. Les conclusions tirées de l'étude de la structure de ($\pm$)-**17** restent vraies ici. Ainsi, l'atome de Pt(II) est bien dans un environnement plan-carré distordu, les atomes N1, N2, N3, S1 et Pt1 étant parfaitement coplanaires. La longueur de la liaison C1-S1 indique son caractère simple. Le cycle π -coordonné par le fragment "Cp*Ru" l'est via un mode η^6 comme le montrent la coplanarité des six carbones de ce cycle. Notons cependant que les distances Ru1-C de

ce cycle présentent des écarts légèrement plus grands entre elles que dans la structure de ($\pm$)-**17**. Cela pourrait marquer un caractère aromatique moins affirmé dans le cas de ($\pm$)-**18**. Ces différences restent faibles et ces distances Ru1-C indiquent bien une interaction entre le métal et ces six atomes. Intéressons-nous maintenant aux interactions intermoléculaires ayant lieu au sein de cette structure. L'utilisation de cette brique de Pt(II) encombrée empêche généralement de telles interactions de se produire à l'état solide. De façon inattendue, nous pouvons observer pourtant la formation de dimères au sein de la structure de ($\pm$)-**18**, exposés dans la figure ci-dessous. La formation de ces dimères doit sans doute être facilitée par la rotation autour de l'axe de coordination S-Pt qui permet aux deux unités de s'orienter de façon à minimiser les interactions stériques.

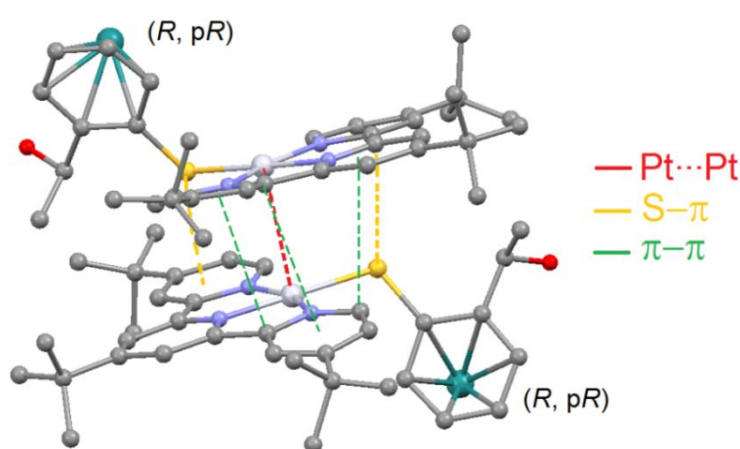


Figure IV.34 Partie cationique de la structure de ($\pm$)-**18** montrant l'agrégation intermoléculaire sous forme de dimères. Les cycles Cp* sont masqués pour des raisons de clarté.

Les deux unités monomères interagissent entre elles via des interactions Pt...Pt, S- π et π - π ayant lieu au sein des parties [(^tBu₃-tpy)Pt-S]. Les deux ligands triimines forment des plans pratiquement parallèles (il existe entre ces deux plans un angle de 4,80°). De plus, non seulement ces interactions intermoléculaires existent mais elles sont plus fortes que toutes celles observées dans les structures des assemblages non fonctionnalisés ($\pm$)-**17** et (*R*, *pR*)-**17**. L'interaction S- π est caractérisée par la distance entre un atome de soufre et le centre géométrique du cycle aromatique en interaction avec lui. Cette distance est ici de 3,439 Å, elle valait pour rappel 3,801 Å pour ($\pm$)-**17** et 3,45 Å pour (*R*, *pR*)-**17**. De même, la distance Pt-Pt vaut ici 3,285(2) Å alors qu'elle était de 3,523 Å pour ($\pm$)-**17** et de 3,438 Å pour (*R*, *pR*)-**17**. Cette distance Pt-Pt est d'ailleurs la plus courte que notre équipe ait pu créer dans ses assemblages de Pt(II) à organométalloligands. Notre assemblage fonctionnalisé ($\pm$)-**18** rentre donc dans la catégorie des exceptions évoquées plus haut où des interactions métal-métal peuvent avoir lieu malgré l'importante gêne stérique des groupements *tert*-butyles du ligand triimine. Rappelons de plus que dans l'assemblage racémique non fonctionnalisé

($\pm$)-**17**, nous avons observé la formation de dimères à l'état solide où les deux unités en interaction étaient hétérochirales et orientée en tête-bêche. Dans le cas présent du cristal de ($\pm$)-**18**, ces agrégations se font entre deux molécules homochirales (*R*, *pR*) ou (*S*, *pS*) : sur la figure IV.34, les deux molécules sont ainsi de configuration (*R*, *pR*). Enfin, il existe un angle de torsion [S1-Pt1-Pt1'-S1'] de 122,0(1)° comme le montre la figure ci-dessous :

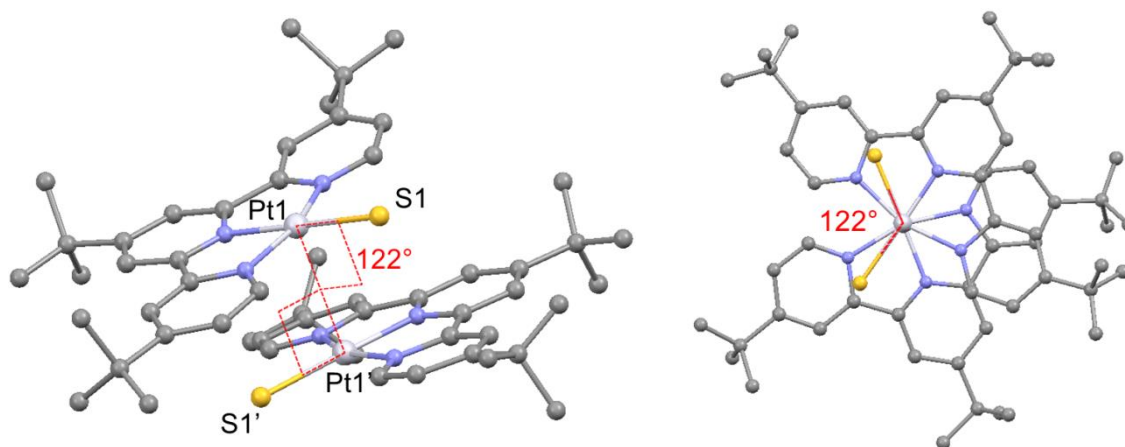


Figure IV.35 Angles de torsion [S1-Pt1-Pt1'-S1']. Seules les unités [(*t*Bu₃-tpy)Pt-S] sont exposées pour des raisons de clarté.

Cette distance Pt-Pt et cet angle de torsion sont similaires avec les résultats de l'équipe de Yam lorsqu'ils ont pu trouver de telles interactions avec le ligand ^tBu₃-tpy.^[44a] L'angle de torsion observé de 122° permet de limiter la gêne stérique entre les deux molécules. La faible distance intermétallique peut s'expliquer par le pouvoir inductif donneur des groupements *tert*-butyles qui enrichissent les Pt(II) et permettent ainsi de plus fortes interactions métallophiles. A ce stade, un commentaire sur ces empilements à l'état solide semble approprié. La présence des groupements *tert*-butyles encombrants imposent l'angle de torsion observé de 122° entre les deux unités en interaction. Celui-ci est rendu possible grâce à la libre rotation autour de l'axe de coordination S-Pt. Or, comme nous l'avons constaté lors de la partie précédente, pour avoir une interaction Pt...Pt entre deux unités de configurations opposées (*R*, *pR*) et (*S*, *pS*), cet angle de torsion devait être de 180° : dans le cas de ($\pm$)-**17**, les dimères étaient formés d'unités hétérochirales orientées en tête-bêche. Pour des raisons d'encombrements, cet angle est ici impossible à atteindre ce qui pourrait favoriser la formation des dimères homochiraux de ($\pm$)-**18**. D'autre part, à ce jour, toutes les tentatives que nous avons effectuées pour obtenir des monocristaux des composés fonctionnalisés énantio-purs (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18** n'ont pas été couronnées de succès. Ces cristaux permettraient de voir les interactions Pt...Pt de ces produits à l'état solide. Comme nous le verrons par la suite, les agrégations intermoléculaires vont en effet avoir un impact sur les propriétés de luminescence.

IV.4.3 Propriétés optiques.

Les propriétés optiques des trois composés ($\pm$)-**18**, (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18** ont également été étudiées en collaboration avec le groupe du Prof. Vivian Yam à Hong-Kong.

Absorption.

L'étude en absorption des composés en solution a été faite comme précédemment à des concentrations de 1.10^{-5} M dans l'acétone à température ambiante. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

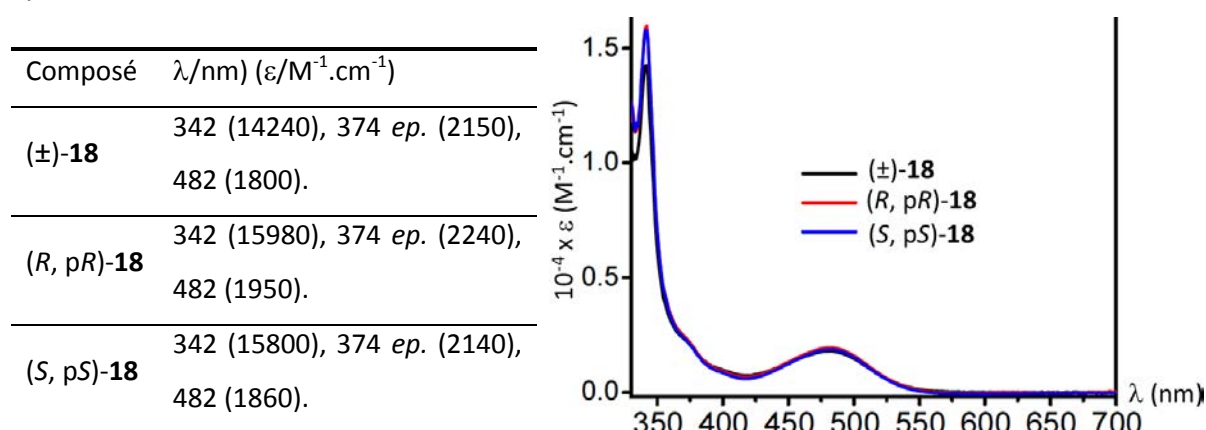


Tableau IV.6 Valeurs obtenues en absorption (10^{-5} M dans l'acétone, 294 K). *ep.*= épaulement.

Spectres UV-Vis des composés **18**.

Ces spectres d'absorption ont un profil proche de ceux présentés au tableau IV.2 pour les composés non fonctionnalisés **17**. Ainsi, les absorptions à hautes énergies ($\lambda < 400$ nm) avec d'importants coefficients d'extinction (ϵ de l'ordre de 10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$) correspondent à des transitions intraligands 1IL au sein du ligand $^tBu_3-tpy$ et de l'organométalloligand. Dans le visible, une bande large plus faible ($\epsilon \approx 1900$ $M^{-1}.cm^{-1}$) donne leur couleur rouge-orangée aux complexes **18** et correspond à un mélange des transitions 1MLCT [$d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*(^tBu_3-tpy)$] et $^1L'LCT$ [$\pi(S) \rightarrow \pi^*(^tBu_3-tpy)$]. Rappelons que pour les composés **17**, cette bande était légèrement plus décalée vers le rouge (à 496 nm), ce qui donnait aux produits **17** une couleur rouge vif. Cet écart de 15 nm entre les bandes de transfert de charge des composés **17** et **18** s'explique par la présence des trois groupements *tert*-butyles du ligand triimine. Ces derniers, par leur effet inductif donneur, déstabilisent l'orbitale π^* du ligand $^tBu_3-tpy$. Ainsi le gap énergétique entre orbitales occupées et vacantes augmente ce qui décale la transition de transfert de charge vers les longueurs d'onde plus courtes. Enfin, encore une fois, nous n'observons pas de différences en solution entre le composé racémique ($\pm$)-**18** et les produits énantiopurs (*R*, *pR*)-**18** et (*S*, *pS*)-**18** qui présentent des spectres d'absorption superposables.

Emission.

L'étude des propriétés d'émission a été effectuée à température ambiante en solution dans l'acétone, à l'état solide et en film mince de MCP dopé. Les spectres à l'état solide à 77K ont également été enregistrés. Les résultats de ces études en émission sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composé	Milieu (T (K))	λ_{em} (nm) ($\tau_0(\mu s)$)	Φ^b
(±)- 18	Acétone (294)	672 (<0,1)	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	652 (0,5)	0,16
	Solide (77)	648 (7,7)	- ^c
	Film mince (294) ^a	540	0,11
(R, pR)- 18	Acétone (294)	672 (<0,1)	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	646 (0,3)	0,05
	Solide (77)	632 (6,4)	- ^c
	Film mince (294) ^a	540	0,16
(S, pS)- 18	Acétone (294)	672 (<0,1)	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	Solide (294)	646 (0,4)	0,05
	Solide (77)	632 (7,5)	- ^c
	Film mince (294) ^a	540	0,16

Tableau IV.7 Valeurs des longueurs d'onde d'émission, des temps de demi-vie radiatifs à dilution infinie et des rendements quantiques des complexes **18**. ^a Film de MCP dopés à 5 %, excitation à 340 nm. ^b Mesuré à 294 K en prenant [(bpy)₃Ru]²⁺ comme référence (solution dans MeCN, excitation à 436 nm, $\Phi=0,062$). ^c Non mesuré.

Les trois produits (±)-**18**, (R, pR)-**18** et (S, pS)-**18** se révèlent tous luminescents en solution, à l'état solide et en film mince dopé et cela, à température ambiante. Les bandes observées en émission ont été attribuées à un état triplet ³MLCT/LLCT. En solution, les composés fonctionnalisés **18** émettent à une longueur d'onde plus courte (672 nm) que leurs analogues non fonctionnalisés **17** (702 nm). Ce décalage vers le bleu s'explique encore par la présence des groupements *tert*-butyles. Ces derniers, déstabilisent l'orbitale $\pi^*(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})$ ce qui donne une énergie d'émission plus élevée pour l'état excité ³MLCT/LLCT. Remarquons également qu'une fois encore, la rigidification du milieu par le passage à l'état solide ou l'abaissement de la température, décale la longueur d'onde d'émission vers le bleu et permet l'augmentation du rendement quantique Φ . Nous présentons dans la figure suivante, les spectres d'émission obtenus à température ambiante.

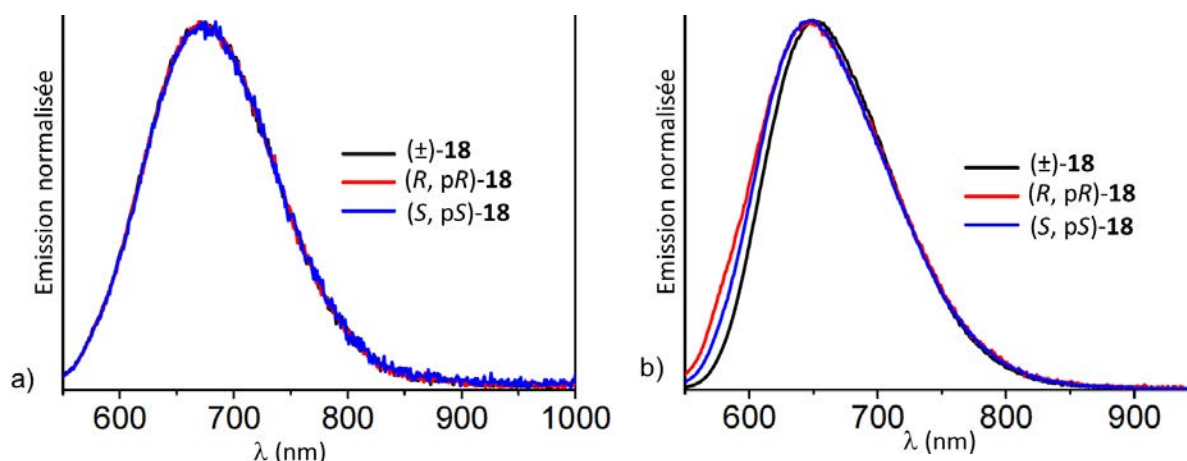


Figure IV.36 Spectres d'émission des composés **18** à température ambiante. a) dans l'acétone.
b) à l'état solide.

Dans la figure IV.36 ci-dessus, nous pouvons voir que les comportements émissifs des complexes énantiopurs et racémiques sont identiques à température ambiante. En effet, les courbes sont pratiquement superposables. Considérons maintenant les spectres d'émission obtenus à l'état solide à basse température présentées dans la figure suivante :

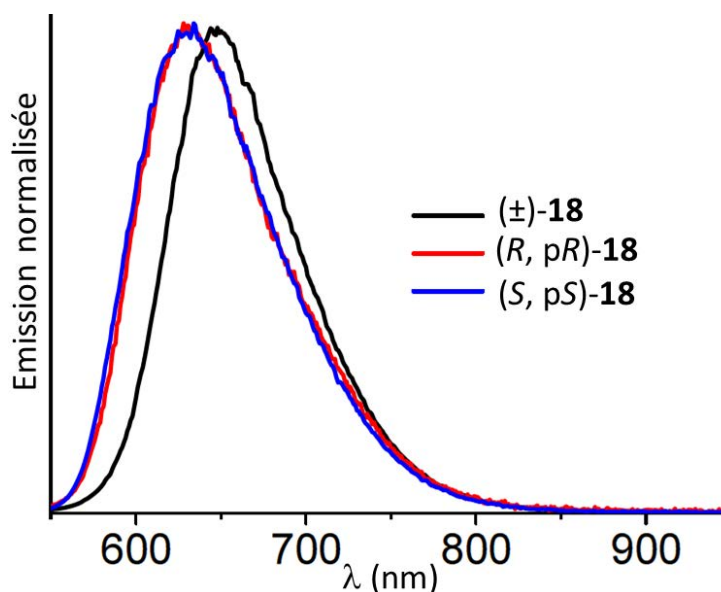


Figure IV.37 Spectres d'émission des composés **18** à l'état solide à 77K.

Nous pouvons remarquer dans la figure IV.37 ci-dessus, que le spectre du composé racémique $(\pm)$ -18 présente un décalage léger mais significatif vers le rouge par rapport aux composés énantiopurs (R, pR) -18 et (S, pS) -18 qui sont eux, parfaitement superposables. Le maximum d'émission passe ainsi de 632 nm (composés énantiopurs) à 648 nm (composé racémique). Les complexes $(\pm)$ -18, (R, pR) -18 et (S, pS) -18 ne présentant que des différences de stéréochimie, cette

variation de la longueur d'onde d'émission doit découler de différences dans la façon dont les molécules s'agencent à l'état solide. Une étude en émission à l'état solide devra être faite à basse température variable, afin de confirmer ce résultat intéressant. Ce type d'effet a récemment été démontré par l'équipe de De Cola, qui par un jeu de solvant, a modulé les interactions métallobiles de complexes de Pt(II) et a ainsi modifié la longueur d'onde d'émission des agrégats.^[45] Nous n'avons cependant pas trouvé dans la littérature de rapport de tels phénomènes contrôlés par la chiralité. Nous sommes donc parvenus, en passant d'un solide énantiopur à un solide racémique à moduler les agrégations intermoléculaires. Ces dernières semblent être responsables de modifications dans la longueur d'onde d'émission des composés **18** à l'état solide à basse température. Ce résultat préliminaire devra aussi être confirmé dans le futur par l'obtention des structures à l'état solide des composés énantiopurs. L'effet que nous avons exposé ici, constitue à notre connaissance le premier rapport de modulation d'une longueur d'onde d'émission directement imputable à l'environnement chiral d'un luminophore qui affecte les interactions Pt...Pt et π - π à l'état solide.

IV.5 Conclusion.

Au cours de ce chapitre, nous avons pour la première fois fait la jonction entre deux des principales thématiques de l'équipe : l'étude de la chiralité en chimie de coordination et l'étude des propriétés de luminescence des complexes organométalliques et inorganiques. Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre la diversité qu'offrait la chimie de coordination en termes de chiralité. Cependant, les synthèses stéréosélectives de tels composés demeurent peu nombreuses. De plus, il n'existe que peu d'exemples où la chiralité et les propriétés de luminescence des complexes de coordination ont été mises en relation. Dans ces rapports, la chiralité d'un ligand organique permet par exemple d'apporter une grande rigidité au complexe qui voit son rendement quantique augmenter, ou encore la chiralité d'un polymère organique facilite la formation d'agrégats polymoléculaires qui deviennent alors luminescents. Nous avons ici exploité la synthèse énantiospécifique d'un chloro-arène chiral π -coordonné mise au point au laboratoire. Celui-ci a servi de précurseur pour obtenir les organométalloligands soufrés **16** optiquement actifs et racémique. Complexés à la briques [(tpy)Pt]²⁺ ces derniers ont permis la synthèse des assemblages **17** et **18** dont la pureté stéréochimique a pu être prouvée par dichroïsme circulaire et étude de DRX. Ces

[45] Allampally N.K., Strassert C.A. De Cola L., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13132-13137.

assemblages sont luminescents en solution à température ambiante, ce qui fait de nos organométalloligands soufrés de bons ligands ancillaires pour l'étude de ces propriétés. L'information chirale apportée par ces organométalloligands a un impact sur l'agrégation des composés à l'état solide. Ceux-ci forment des dimères présentant des interactions intermoléculaires différentes selon qu'ils sont énantiopurs ou racémiques. Un ligand tpy fonctionnalisé par des groupements encombrants a permis de façon inattendue de renforcer ces interactions grâce à un angle de torsion favorable. Ainsi nous avons pu observer à l'état solide à basse température une différence de la longueur d'onde d'émission entre les composés énantiopurs et racémique. Il semblerait que la chiralité des organométalloligands induise ainsi des différences dans les agrégats intermoléculaires des assemblages. Ces différences au niveau des interactions Pt...Pt et π - π joueraient à leur tour un rôle dans les propriétés d'émission de ces composés. L'effet que nous avons mis en lumière ici constitue un des premiers exemples de modulation de la luminescence d'un chromophore lorsqu'il est placé dans un environnement chiral. Des efforts devront par la suite être fournis pour amplifier cet effet. Au lieu de simples dimères, des hélices monodimensionnelles présentant le même type d'agrégations pourraient être intéressantes à synthétiser. Pour cela, des modifications sur l'organométalloligand (effet stérique) et sur le luminophore (utilisation d'un ligand cyclométallant) pourraient être envisagées. De plus des calculs de TD-DFT sur les systèmes racémiques et énantiopurs devront être effectués.

IV.6 Bibliographie.

- [1] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 1887-1898.
- [2] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1914**, 47, 3087-3087.
- [3] a) von Zelewsky A., *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1998**. b) Amouri H., Gruselle M., *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley, Chichester **2008**.
- [4] Brorson M., Damhus T., Schäffer C.E., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1569-1573.
- [5] Huo H., Fu C., Harms K., Meggers E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2990-2993.
- [6] Crassous J., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 38, 830-845.
- [7] Barton J.K., Danishefsky A.T., Goldberg J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2172-2176.
- [8] Song H., Kaiser J.T., Barton J.K., *Nature Chem.*, **2012**, 4, 615-620.
- [9] a) Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 608-610. b) Lacour J., Torche-Halldimann S., Jordy J.J., Ginglinger C., Favarger F., *Chem. Comm.*, **1998**, 1733-1734.

- [10] Knof U., Von Zelewsky A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 302-322.
- [11] Smirnoff A.P., *Helv. Chim. Acta*, **1920**, 3, 177-195.
- [12] Hayoz P., von Zelewsky A., Stoeckil-Evans H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5111-5114.
- [13] Gong L., Lin Z., Harms K., Meggers E., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7955-7957.
- [14] Anger E., Rudolph M., Norel L., Zrig S., Shen C., Vanthuyne N., Toupet L., Williams J.A.G., Roussel C., Autschbach J., Crassous J., Réau R., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 14178-14198.
- [15] Shen C., Anger E., Srebro M., Vanthuyne N., Deol K.K., Jefferson T.D., Muller G., Williams J.A.G., Toupet L., Roussel C., Autschbach J., Réau R., Crassous J., *Chem Sci.*, **2014**, 1915-1927.
- [16] a) Schlögl K., *Topics in Stereochem.*, **1967**, 1, 39. b) Collet A., Crassous J., Dutasta J.P., Guy L., *Molécules Chirales, Stéréochimie et Propriétés*, Ed. CNRS, **2006**.
- [17] Blaser H.U., Brieden W., Pugin B., Spindler F., Studer M., Togni A., *Top. Catal.*, **2002**, 19, 3-16.
- [18] a) Berger A., Djukic J.P., Pfeffer M., de Cian A., Kyritsakas-Gruber N., Lacour J., Vial L., *Chem Commun.*, **2003**, 658-659. b) Hijazi A., Djukic J.P., Pfeffer M., Ricard L., Kyritsakas-Gruber N., Raya J., Bertani P., de Cian A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4589-4591. c) Djukic J.P., Iali W., Pfefer M., Le Goff X.F., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 6063-6078.
- [19] a) Brunner H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 41, 77-85. b) Brunner H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 382-383.
- [20] a) Bruner H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1194-1208. b) Bauer E.B., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3153-3167. c) Ganter C., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 130-138.
- [21] Davies S.G., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 13-20.
- [22] Faller J.W., Grimmond B.J., D'Alliessi D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2525-2529.
- [23] Damas A., Moussa J., Rager M.N., Amouri H., *Chirality*, **2010**, 22, 889-895.
- [24] a) Mimassi L., Guyard-Duhayon C., Rager M.N., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6644-6649. b) Mimassi L., Cordier C., Guyard-Duhayon C., Mann B.E., Amouri H., *Organometallics*, **2007**, 26, 860-864.
- [25] Amouri H., Caspar R., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Boubekeur K., Lev D.A., Collins L.S.B., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2004**, 23, 4338-4341.
- [26] a) Gruselle M., Train C., Boubekeur K., Gredin P., Ovanesyan N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491-2500. b) Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L.M., Ovanesyan N., Rikken L.J.A., Gruselle M., Verdaguer M., *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 729-734.
- [27] Dubarle-Offner J., Axet M.R., Chamoreau L.M., Amouri H., Cooksy A.L., *Organometallics*, **2012**, 31, 4429-4434.

- [28] Dubarle-Offner J., Barbazanges M., Augé M., Desmarets C., Moussa J., Axet M.R., Ollivier C., Aubert C., Fensterbank L., Gandon V., Malacria M., Gontard G., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 1665-1673.
- [29] Lanoë P.H., Tong C.M., Harrington R.W., Probert M.R., Clegg W., Williams J.A.G., Kozhevnikov V.N., *Chem Comm.*, **2014**, 50, 6831-6834.
- [30] Coughlin F.J., Westrol M.S., Oyler K.D., Byrne N., Kraml C., Zysman-Colman E., Lowry M.S., Bernhard S., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2039-2048.
- [31] Oyler K.D., Coughlin F.J., Bernhard S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 210-217.
- [32] a) Tam A.Y.Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4775-4778. b) Chan K.H.Y., Lam J.W.Y., Wong K.M.C., Tang B.Z., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 2328-2334.
- [33] Kamikawa K., Norimura K., Furusyo M., Uno T., Sato Y., Konoo A., Bringmann G., Uemura M., *Organometallics*, **2003**, 22, 1038-1046.
- [34]a) Murai T., Kato S., *Organoselenium Chemistry: Modern Development in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **2000**, 177. b) Beer L., Reed R.W., Robertson C.M., Oakley R.T., Tham F.S., Haddon R.C., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3121-3123.
- [35] Büchner R., Field J.S., Haines R.J., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3952-3956.
- [36] Djukic J.P., Hijazi A., Flack H.D., Bernadinelli G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 406-425.
- [37] a) Yam V.W.W., Tang R.P.L., Wong K.M.C., Cheung K.K., *Organometallics*, **2001**, 20, 4476-4482. b) Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.
- [38] Chen W.H., Reinheimer E.W., Dunbar K.R., Omary M.A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2770-2772.
- [39] Moussa J., Wong K.M.C., Chamoreau L.M., Amouri H., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3530.
- [40] Yam V.W.W., Wong K.M.C., *Chem Comm.*, **2011**, 47, 11579-11592.
- [41] Moussa J., Wong K.M.C., Le Goff X.F., Rager M.N., Chan C.K.M., Yam V.W.W., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 4985-4992.
- [42] McMillin D.R., Moore J.J., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 229, 113-121.
- [43] Yam V.W.W., Wong K.M.C., Zhu N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6506-6507.
- [44] a) Lo H.S., Yip S.K., Zhu N., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 4386-4389. b) Tanaka Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1185-1191.
- [45] Allampally N.K., Strasser C.A. De Cola L., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13132-13137.

Conclusions et perspectives.

V.1 Conclusions.	151
V.2 Perspectives.	153
V.2.1 Applications à d'autres métaux de transition : Vers de nouveaux assemblages de coordination luminescents.	153
V.2.2 Applications potentielles des propriétés de luminescence.	154
Interaction avec des biomolécules.	154
Optoélectronique.	155
Emetteur dans le proche Infra-Rouge.	156
V.3 Bibliographie.	157

V.1 Conclusions.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une thèse financée par l'Agence Nationale de la Recherche (projet OPTO-ELECTR-OM, ANR-11-BS07-001-01), réalisée à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR 8232) et en collaboration avec le Dr. Andrea Barbieri (C.N.R. Bologna), le Dr. Anny Jutand (E.N.S. Paris) et le Prof. Vivian Yam (University of Hong-Kong). Nous avons exposé les principaux résultats de ce travail : ceux-ci allient la synthèse de nouveaux composés de coordination, leur caractérisation, leur étude en électrochimie ainsi que l'étude de leurs propriétés de luminescence.

Au cours du premier chapitre, nous avons exposé les principes qui régissent le phénomène de luminescence moléculaire et avons montré l'intérêt des complexes de coordination pour obtenir de telles propriétés. Nous avons par ailleurs présenté des ligands singuliers précédemment synthétisés par notre équipe : il s'agit de ligands organométalliques (appelés organométalloligands au cours de ce manuscrit). L'objectif de ces travaux doctoraux était de synthétiser de nouveaux organométalloligands et de les coordonner à des chromophores organométalliques afin d'étudier la luminescence des assemblages ainsi obtenus. Nous avons concentré nos efforts sur des organométalloligands où la fonction chélatante est un atome de soufre, et sur leur coordination à des briques de platine(II).

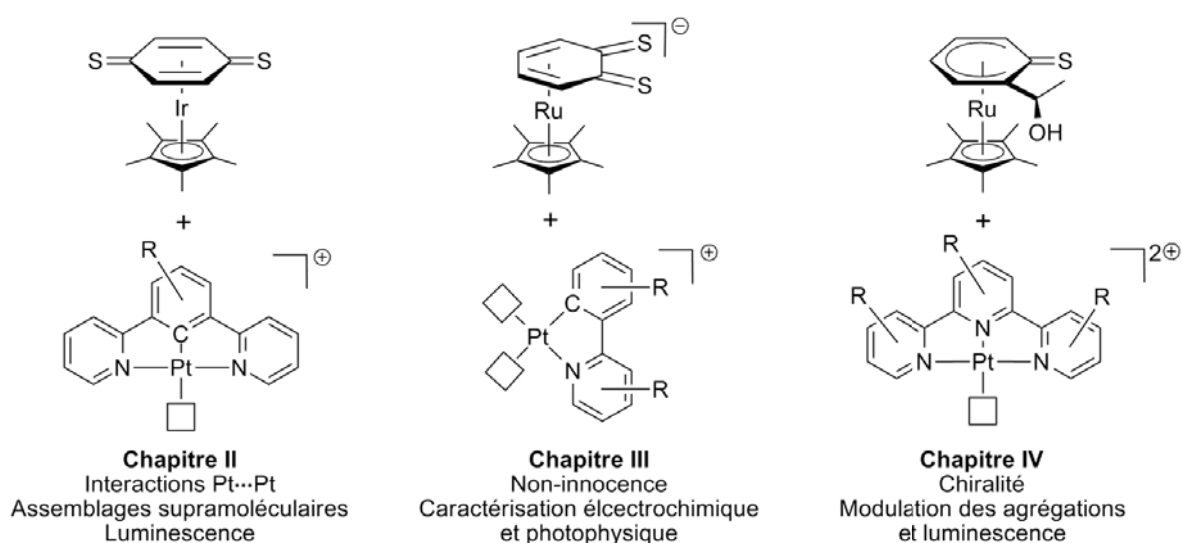


Figure V.1 Résumé schématique de ces travaux doctoraux. Organométalloligands et briques de Pt(II) employés, principaux concepts mis en jeu dans chacune des parties.

Des trois types d'organométalloligands présentés lors de ces travaux, deux d'entre eux (au milieu et à droite sur la figure V.1) ont été synthétisés ici pour la première fois. Ces ligands ancillaires particuliers possèdent des topologies variées qui nous ont permis de les complexer à différentes briques constitutives de platine(II). Ainsi, nous avons obtenus des assemblages polymétalliques où plusieurs aspects propres à la chimie de coordination ont été mis en avant. De plus, pour chaque assemblage, les propriétés d'absorption et d'émission ont été étudiées.

Ainsi, nous avons montré au chapitre II, qu'un organométalloligand *para*-thio- ou -séléno-quinonoïde pouvait servir d'espaceur pour créer des chaînes supramoléculaires infinies à l'état solide. L'agencement de ces espèces est assuré par des interactions faibles π - π et Pt...Pt qui peuvent impacter les propriétés optiques. Un travail de synthèse organique a également été mené sur le ligand cyclométallant pour renforcer la stabilité des assemblages et augmenter leur rendement quantique.

Au chapitre III, nous avons synthétisé un nouvel organométalloligand *ortho*-disoufré anionique. Nous avons ensuite développé une procédure de synthèse qui permet sa coordination à plusieurs briques de type $[(C^N)Pt]^+$. La variation des ligands cyclométallants permet la modulation des propriétés optiques des assemblages, tandis que la π -complexation du système dithiolène par le fragment " Cp^*Ru " a permis d'atténuer sa non-innocence et ainsi d'accroître sa stabilité comme l'ont montré les résultats électrochimiques.

Enfin, nous avons exposé au chapitre IV la synthèse stéréospécifique d'un nouvel organométalloligand soufré possédant à la fois une chiralité centrée et planaire. Les assemblages formés avec des briques de type $[(tpy)Pt]^{2+}$ présentent à l'état solide des agrégations intermoléculaires différentes selon que le ligand ancillaire employé est énantipur ou racémique. Cela a permis d'observer à basse température une modulation de la longueur d'onde d'émission dont la cause a été attribuée à la chiralité de ces ligands.

En utilisant la stratégie de l'organométalloligand développée au laboratoire, nous avons donc pu réaliser la synthèse de nouveaux objets luminescents. Ces ligands particuliers ont montré leur intérêt car ils ont permis l'observation et l'étude de propriétés singulières pour nos assemblages. Les résultats présentés au cours de ce manuscrit pourront par la suite être exploités et élargis. Quelques perspectives possibles de nos travaux sont proposées dans la section ci-dessous.

V.2 Perspectives.

Si les résultats présentés dans ce manuscrit consistent avant tout en un travail de synthèse et de caractérisation de nouvelles espèces, nous n'oublions pas les potentiels développements et applications que pourraient avoir les composés que nous avons présentés. Nous l'avons vu au cours du premier chapitre, les propriétés de luminescence des complexes de coordination constituent un domaine en plein essor. Nous exposons ci-dessous quelques pistes de recherches qui seraient à explorer tant du point de vue académique que du point de vue des applications potentielles.

V.2.1 Applications à d'autres métaux de transition : Vers de nouveaux assemblages de coordination luminescents.

Au cours de cette thèse, le choix du platine(II) comme métal pour les briques chromophoriques s'est imposé en raison de ses propriétés particulières (géométrie plan-carré, interactions métal-métal, etc.). Cependant, le nombre de fragments photoluminescents contenant des métaux de transition ne se limite naturellement pas à ceux utilisés lors de ces travaux. Nous proposons la coordination de nos nouveaux organométalloligands à d'autres briques constitutives. Par exemple, de la même manière que le Pt(II), l'Au(III) est de configurations d^8 et possède une géométrie plan-carré. Les briques organométalliques cyclométallées d'Au(III) possèdent également d'intéressantes propriétés de photoluminescence.^[1] Les assemblages présentés dans la figure ci-dessous seraient potentiellement synthétisables :

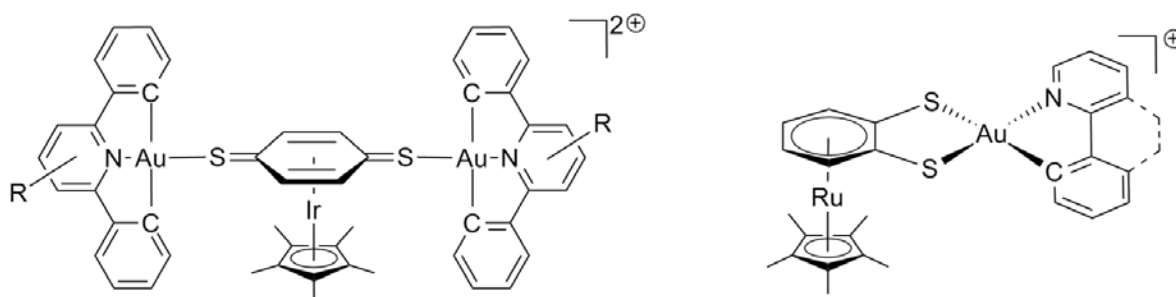


Figure V.2 Assemblages de coordination d'Au(III) à organométalloligands soufrés.

Il serait intéressant de voir si le composé à gauche de la figure ci-dessus présente le même type d'auto-assemblage que son équivalent isoélectronique de Pt(II). La formation de chaînes supramoléculaires 1D assurées par des interactions π - π entre les ligands organiques pourraient s'accompagner d'interactions Au(III)⋯Au(III) qui sont beaucoup plus rarement observées que les

[1] Bronner C., Wenger O.S., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12409-12420.

interactions Pt(II)⋯Pt(II) ou Au(I)⋯Au(I) et qui pourraient avoir également d'importantes conséquence en terme de luminescence.^[2] Le complexe à droite de la figure V.2 est cationique et possède une chiralité planaire. Une résolution par l'utilisation d'un anion chiral (comme le Δ TRISPHAT) pourrait alors être envisagée.

Nos organométalloligands pourraient également servir à coordonner des métaux de géométrie octaédrique de configuration d⁶. L'équipe a précédemment pu complexer des organométalloligands quinonoïdes oxygénés à des briques de Ru(II) et d'Ir(III). Leurs analogues soufrés constitueraient une grande nouveauté : en effet, aucun complexe de Ru(II) ou d'Os(II) octaédrique complexé par un dithiolate non métallé n'a été à ce jour décrit.

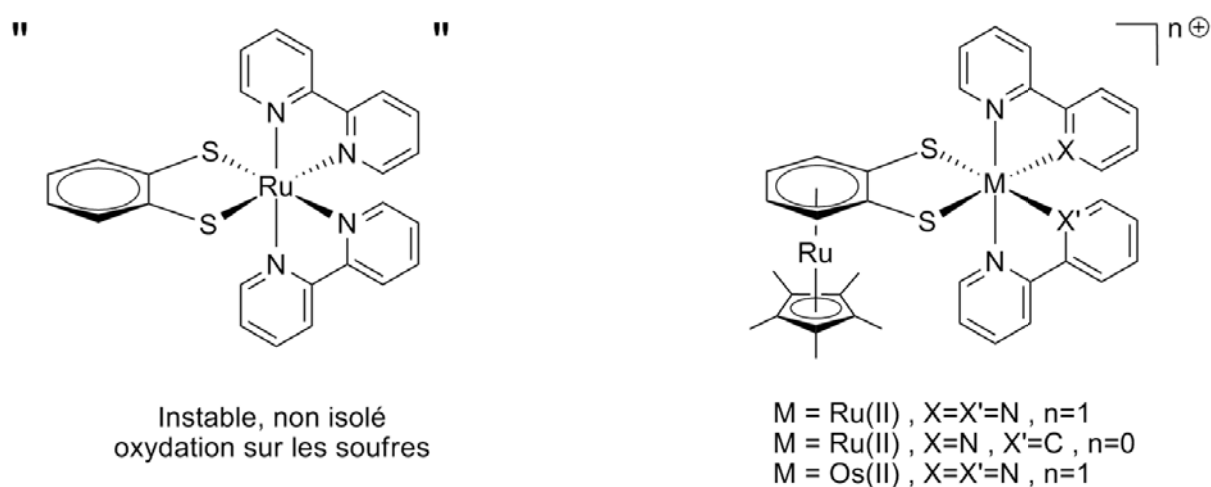


Figure V.3 Assemblages de Ru(II) et d'Os(II) à organométalloligand disoufré.

V.2.2 Applications potentielles des propriétés de luminescence.

Nous avons cité au cours de ce manuscrit quelques applications de la luminescence des complexes de coordination. Celles-ci sont nombreuses et en plein développement. Les composés que nous avons décrits lors de ces travaux pourraient voir leurs propriétés de luminescence appliquées dans différents domaines.

Interaction avec des biomolécules.

Depuis la découverte du *cis*-platine, l'interaction des complexes de platine(II) aux biomolécules est l'objet de beaucoup d'intérêt (agent intercalant de l'ADN, "molecular sensor",

[2] a) Doerr L.H., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3543-3553. b) Hayoun R., Zhong D.K., Rheingold A.L., Doerr L.H., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6120-6122. c) Klapötke T.M., Krumm B., Galvez-Ruiz J.C., Nöth H., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9625-9627.

etc).^[3] De Cola et son groupe ont récemment montré que les interactions Pt...Pt au sein de tels complexes en milieu biologique (*in vitro*), "protégeaient" les centres métalliques et permettaient ainsi d'éviter l'extinction de la luminescence due à l'environnement (particulièrement due à l'oxygène) et limitaient la formation d'oxygène singulet (très toxique).^[4] Ils ont alors exploité ces agrégations Pt...Pt pour une application à l'imagerie cellulaire. Les complexes **17** et **18** que nous avons développés au chapitre IV pourraient être de bons candidats pour ce type d'application. En effet, ils possèdent une grande stabilité, une solubilité en milieu aqueux pourrait être obtenue en remplaçant par exemple leurs anions triflates par des nitrates, ils possèdent une émission (de 670 à 850 nm) dans la "fenêtre biologique" (entre 600 et 1300 nm, les tissus biologiques sont relativement transparents) avec des rendements quantiques suffisants et peuvent donner naissance à des agrégats assurés par des interactions métal-métal. A ces qualités, s'ajoute la chiralité de nos composés. Cette propriété supplémentaire pourrait permettre à nos composés d'avoir une meilleure reconnaissance vis-à-vis des biomolécules et ainsi des interactions beaucoup plus spécifiques et efficaces.

Optoélectronique.

Un des premiers critères à remplir pour un dopant en vue d'une application aux OLED est sa stabilité. On l'a vu au chapitre III, la stratégie de l'organométalloligand a permis de stabiliser des espèces de type $[(C^N)Pt(S^S)]$, qui souvent se dégradent par oxydation. Nous pourrions étudier le comportement de ces composés en films minces dopés, condition se rapprochant plus du dispositif final que l'étude en solution. Par ailleurs, dans le but de se rapprocher d'une application à l'optoélectronique, un rendement quantique élevé est généralement nécessaire. Outre le travail sur le ligand cyclométallant qui paraît avoir une influence notable sur cette grandeur Φ , une solution élégante pour augmenter les performances d'un dopant du même type a été proposée par l'équipe de Gonzáles-Herrero.^[5] Nous pourrions, en nous inspirant de ce travail coordonner à nos complexes de platine, un autre métal luminophore, de configuration d^{10} , dans l'espoir d'augmenter sensiblement le rendement quantique grâce aux interactions métal...Pt(II) qui peuvent influencer sensiblement les propriétés photophysiques de ces complexes.

[3] Eryazici I., Moorefield C.N., Newkome G.R., *Chem Rev.*, **2008**, 108, 1834-1895.

[4] a) Mauro M., Aliprandi A., Septiadi D., Seda Kehr N., De Cola L., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4144-4166. b) Septiadi D., Aliprandi A., Mauro M., De Cola L., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 25709-25718.

[5] Julia F., Jones P.G., Gonzáles-Herrero P., *Inorg Chem.*, **2012**, 51, 5037-5049.

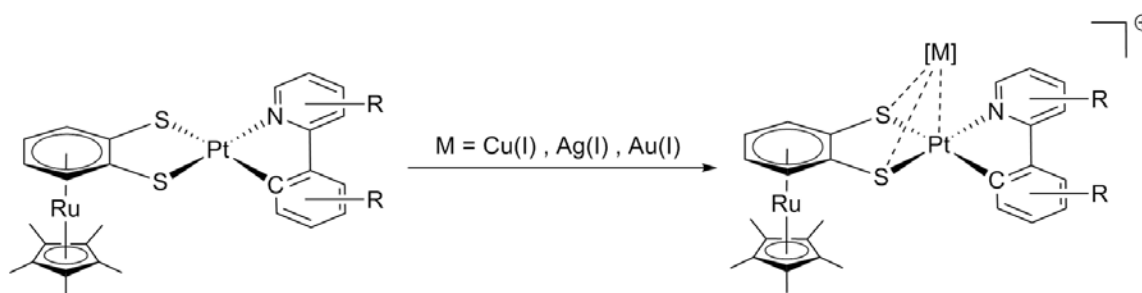


Figure V.4 Coordination d'un second métal luminophore et interaction métal...Pt.

Les interactions métallophiles sont un enjeu important dans le domaine de la luminescence. Les clusters hétéro-trimétalliques obtenus seraient alors cationiques et chiraux. Une résolution par un anion chiral ou d'autres méthodes de séparation (chromatographie chirale par exemple) pourrait alors être intéressante à réaliser.

Emetteur dans le proche Infra-Rouge.

En raison de l'existence de la fenêtre biologique évoquée plus haut, la conception d'émetteur dans le proche infra-rouge à température ambiante est un important sujet de recherche dans le but de créer des agents de contraste en milieu biologique. Notre équipe est parvenue à créer de tels objets : un Ru(II) est complexé par deux ligands π -étendus et une *o*-benzoquinone métallée. Ce produit possède une émission à 954 nm mais avec un rendement quantique encore faible.^[6] Nous proposons donc d'utiliser notre organométalloligand soufré pour éventuellement améliorer ses performances et ainsi se rapprocher ainsi des exigences attendues pour les applications. En effet, les atomes de soufre permettent des croisements inter-système plus rapides qu'avec les ligands oxygénés et doivent alors limiter les désactivations non radiatives, particulièrement présentes dans cette gamme de longueur d'onde.

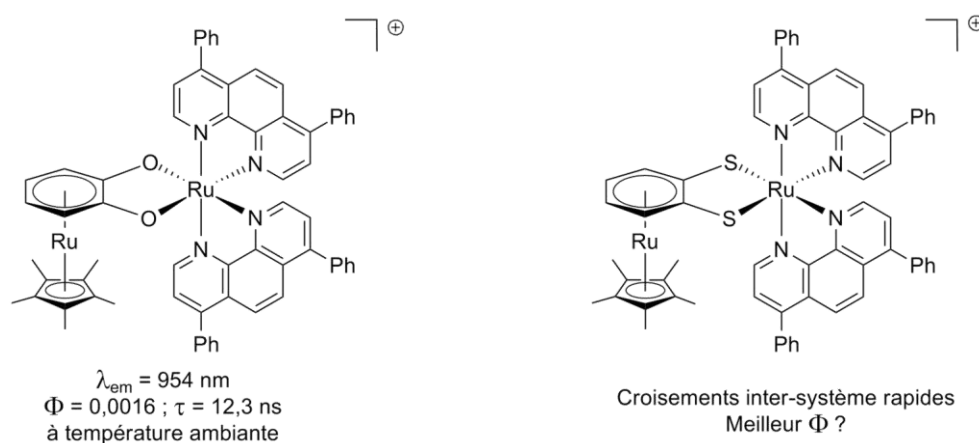


Figure V.5 Proposition d'émetteur dans le proche IR à température ambiante.

[6] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 3796-3798.

Ces quelques perspectives ne constituent pas une liste exhaustive et montrent ainsi la richesse des applications que pourraient trouver les composés que nous avons développés.

V.3 Bibliographie.

- [1] Bronner C., Wenger O.S., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12409-12420.
- [2] a) Doerrer L.H., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3543-3553. b) Hayoun R., Zhong D.K., Rheingold A.L., Doerrer L.H., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6120-6122. c) Klapötke T.M., Krumm B., Galvez-Ruiz J.C., Nöth H., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9625-9627.
- [3] Julia F., Jones P.G., Gonzáles-Herrero P., *Inorg Chem.*, **2012**, 51, 5037-5049.
- [4] Eryazici I., Moorefield C.N., Newkome G.R., *Chem Rev.*, **2008**, 108, 1834-1895.
- [5] a) Mauro M., Aliprandi A., Septiadi D., Seda Kehr N., De Cola L., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4144-4166. b) Sepiadi D., Aliprandi A., Mauro M., De Cola L., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 25709-25718.
- [6] Damas A., Gullo M.P., Rager M.N., Jutand A., Barbieri A., Amouri H., *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 3796-3798.

ANNEXES

Annexes.

Annexe A. Partie expérimentale.....	III
A.1 Procédures générales.....	III
A.2 Précurseurs organométalliques est complexes de référence.....	IV
A.3 Chapitre II.....	VI
A.4 Chapitre III.....	XIII
A.5 Chapitre IV.....	XVII
Annexe B. Données Cristallographiques.	XXV
B.1 General procedures for XRD crystal structure determination.	XXV
B.2. Data collection and refinement parameters for XRD structures.	XXVI
Annexe C. Données électrochimiques.....	XXXVI
C.1. Voltamétrie cyclique.	XXXVI
C.2. Voltampérogrammes.	XXXVI
Annexe D. Données spectroscopiques.	XXXIX
D.1. Chapitres II et IV.....	XXXIX
D.2. Chapitre III.....	XL
Annexe E. Publication et participations à des congrès.....	XLI

Annexe A. Partie expérimentale.

A.1 Procédures générales.

Sauf précision contraire, toutes les synthèses ont été effectuées à température ambiante, sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques usuelles en tube de Schlenk. Les solvants suivants ont été distillés sous atmosphère d'argon en présence d'un agent desséchant en utilisant les procédures standards : K_2CO_3 pour l'acétone, CaH_2 pour l'acétonitrile et le dichlorométhane, sodium/benzophénone pour le toluène, le diéthylether et le tétrahydrofurane. Tous les solvants sont utilisés après dégazage à l'argon. Les métaux précieux ($IrCl_3 \cdot xH_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$, $x \approx 3$) ont été achetés auprès de *Precious Metals Online*. Sauf mention contraire, tous les réactifs sont des produits commerciaux (Sigma-Aldrich, Acros, Strem) utilisés directement sans purifications préalables.

Les mesures d'analyse élémentaire ont été effectuées par le service de micro-analyse de l'ICSN à Gif-sur-Yvette sur un appareillage de série Perkin-Elmer 2400.

Les spectres RMN ont été enregistrés à température ambiante sur des spectromètres Bruker Avance 300 (300 MHz) et Avance 400 (400 MHz). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm en référence au signal du tétraméthylsilane à 0,0 ppm par définition. Chaque spectre est calibré sur le signal résiduel du solvant deutéré utilisé. La multiplicité des signaux observés est exprimée de la façon suivante : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, dt = doublet de triplets, td = triplet de doublets, etc.

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Bruker Tensor 27 équipé d'un dispositif ATR Harricks.

Les mesures de Dichroïsme Circulaire ont été enregistrées avec un appareil Jasco J-815 CD Spectrometer équipé d'un module Pelletier en utilisant une cuve de quartz de 1 mm d'épaisseur.

Les mesures préliminaires en absorption ont été menées au sein du laboratoire sur un spectrophotomètre Jasco V670 équipé d'un module Pelletier. Les coefficients d'absorption molaire ϵ ont été calculés selon la loi de Bee-Lambert appliqué aux spectres d'absorption pour $A < 1$.

A.2 Précurseurs organométalliques est complexes de référence.

$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$: [1]

Le pentaméthylcyclopentadiène (3,40 mL ; 21,00 mmol) a été ajouté à une solution de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (5,100 g ; 14,10 mmol pour $x=3$) dans le méthanol (80 mL). Après 48 h de reflux (80°C), un précipité orange apparaît et le milieu réactionnel est laissé redescendre à température ambiante. Le précipité est filtré sur fritté et lavé par trois fois 10 mL de méthanol. Ce solide est récupéré dans le chloroforme (100 mL) et cette solution est concentrée à 15 mL. La diffusion de 50 mL de *n*-hexane à cette solution donne après évaporation du chloroforme des cristaux rouge-orangés (4,600 g ; 5,78 mmol ; 82%).

$[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$: [2]

Le pentaméthylcyclopentadiène (2,50 mL ; 15,96 mmol) a été ajouté à une solution de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2,000 g ; 7,65 mmol pour $x=3$) dans le méthanol (40 mL). Après 4 h de reflux (80°C) le milieu réactionnel est laissé redescendre à température ambiante. Après évaporation partielle du solvant jusqu'à 20 mL, cette suspension est placée à -18°C pour la nuit. Un précipité brun foncé se forme. Celui est filtré sur fritté et lavé par deux fois 5 mL de méthanol et de *n*-hexane. Le solide est alors récupéré et séché sous vide (2,210 g ; 7,19 mmol ; 94%).

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$: [3]

$[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ (1,000 g ; 3,28 mmol) est mis en suspension dans 6 mL. LiBEt_3H (1M dans THF ; 3,28 mL ; 3,28 mmol) est alors ajouté doucement, donnant l'apparition immédiate d'un précipité rouge brique ($[\text{Cp}^*\text{Ru}-\mu^3\text{Cl}]_4$). L'agitation est maintenue pendant une heure. Le solide est alors filtré sur canule et lavé trois fois par 2 mL de THF puis est séché sous vide. L'ajout de 15 mL d'acétonitrile donne une suspension qui est mise au reflux pendant 45 min donnant une solution rouge brique. Après retour à température ambiante, cette solution est canulée sur le triflate d'argent (669 mg ; 2,60 mmol) donnant immédiatement un abondant précipité blanc (AgCl) et une solution jaune-brune. Après 15 min d'agitation, la solution est canulée, concentrée à 5 mL et l'ajout de 70 mL de diéthyl ether donne naissance à un précipité jaune-orange qui est ensuite lavé par 3 fois 10 mL d' Et_2O et séché sous vide (1,203 g ; 2,37 mmol ; 72%).

[1] White C., Yates A., Maitlis P.M., *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 228-234.

[2] Bennett M.A., Smith A.K., *J.C.S. Dalton Trans.*, **1974**, 233-241.

[3] Fagan P.J., Mahoney W.S., Calabrese J.C., Williams I.D., *Organometallics*, **1990**, 9, 1843-1852.

N.B. : Toutes les synthèses des précurseurs de Pt(II) sont effectuées à l'air conformément aux procédures publiées dans la littérature.

[(tpy)PtCl][Cl] :^[4]

Dans un ballon contenant [(COD)PtCl₂] (150 mg ; 0,40 mmol) et tpy (98 mg ; 0,42 mmol) sont ajoutés 10 mL d'eau. Après 30 min de chauffage (70°C), l'eau est évaporée donnant un solide rouge qui est alors lavé par trois fois 20 mL d'Et₂O puis séché sous vide (210 mg ; 0,39 mmol ; 98%).

[^tBu₃-(tpy)PtCl][Cl] :^[4]

K₂PtCl₄ (415 mg ; 1,00 mmol) et le ligand ^tBu₃-tpy (402 mg ; 1,00 mmol) sont mis en suspension dans 30 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1 : 1 v). Ce mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 30 heures. Après retour à température ambiante, une filtration sur fritté donne une solution orangée qui est évaporée. Le solide orangé est alors lavé à l'Et₂O (473 mg ; 0,71 mmol ; 71%).

[(bpy)PtCl₂] :^[5]

Une solution aqueuse rouge (15 mL) de K₂PtCl₄.xH₂O (200 mg ; 0,50 mmol ; x=3) a été filtré dans un ballon contenant la bpy (Acros, 78 mg ; 0,50 mmol), puis HCl aqueux (1 mL ; 2 N) a été ajouté au mélange réactionnel sous agitation. Le mélange est alors porté à reflux pendant deux heures. Un précipité jaune se forme, et après retour à température ambiante, il est récupéré par filtration sur fritté. Il est alors lavé successivement par deux fois 10 mL d'eau, deux fois 5 mL de MeOH, deux fois 10 mL d'Et₂O puis est finalement séché sous vide (190 mg ; 0,45 mmol ; 90%).

Procédure générale pour [(C[^]N)Pt(μ-Cl)]₂ :^[6]

Le ligand C[^]N (0,48 mmol) et K₂PtCl₄ (180 mg ; 0,43 mmol) sont mis en suspension dans 12 mL d'un mélange ethoxyethanol/eau (4 : 1 v). Ce mélange est porté à 150°C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solide formé est retiré par filtrations sur fritté, puis lavé à l'eau (5 mL), à l'EtOH (10 mL), à l'Et₂O (deux fois 15 mL) puis est finalement séché sous vide.

C[^]N = 2-phenylpyridine, ppy : Solide jaune vert (119 mg ; 0,16 mmol ; 72%)

C[^]N = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, dfppy : Solide kaki clair (145 mg ; 0,17 mmol ; 80%)

[4] Reddy D., Jaganyi D., *Dalton Trans.*, **2008**, 6724-6731.

[5] Egan T.J., Koch K.R., Swan P.L., Clarkson C., Van Schalkwyk D.A., Smith P.J., *J. Med. Chem.*, **2004**, 47, 2926-2934.

[6] Cockburn B.N., Howe D.V., Keating T., Johnson B.F.G., Lewis J., *JCS. Dalton Trans.*, **1973**, 404-410.

C^{AN} = benzo[*h*]quinoline, bq : Solide kaki (114 mg ; 0,14 mmol ; 65%)

C^{AN} = dibenzo[*f,h*]quinoline, dbq : Le ligand dbq a préalablement été purifié par sublimation à 110°C pendant 24h avant d'être engagé dans les étapes suivantes. Solide kaki (144 mg ; 0,16 mmol ; 73%)

[(bpy)Pt(bdt)] :^[7]

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon, [(bpy)PtCl₂] (338 mg ; 0,80 mmol) et le triflate d'argent (410 mg ; 1,60 mmol) sont mis au reflux du méthanol (40 mL) pendant deux heures. Après filtration du chlorure d'argent formé, le benzene-1,2-dithiol (114 mg ; 0,80 mmol) et le carbonate de césium (565 mg ; 1,60 mmol) sont ajoutés au filtrat jaune pâle. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux et après une heure de réaction, la solution a pris une teinte violette. Après retour à température ambiante, le solvant est alors évaporé sous vide et le solide violet foncé est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile à chaud (299 mg ; 0,61 mmol ; 76%).

A.3 Chapitre II.

[Cp*Ir(η⁶-*p*-dichlorobenzène)][BF₄]₂, 1 :^[8]

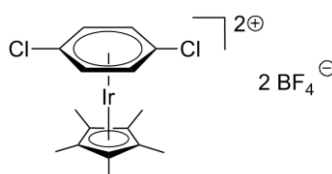
Une solution incolore de triflate d'argent (520 mg ; 2,00 mmol) dans l'acétone (10 mL) a été rajoutée à une suspension orange de [Cp*Ir(μ-Cl)Cl]₂ (400 mg ; 0,50 mmol) dans l'acétone. Après 10 minutes d'agitation, le chlorure d'argent formé est retiré par filtration sur coton et le filtrat est introduit dans un tube de Schlenk contenant le *p*-dichlorobenzène (1,450 g ; 10,00 mmol). Le solvant est alors évaporé sous vide et BF₃.2H₂O (1,5 mL) est ajouté à ce résidu jaune. Après 90 minutes d'agitation, le milieu réactionnel a pris une teinte beige et 50 mL d'Et₂O sont ajoutés ce qui provoque le chute d'un précipité blanc. Le surnageant est retiré par canule et le solide est lavé par trois fois 10 mL d'Et₂O et est finalement séché sous vide. **1** est alors isolé sous la forme d'un solide blanc très sensible à l'air (515 mg ; 0,80 mmol ; 80%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₆H₁₉IrB₂Cl₂F₈) C 29,65 ; H 2,96. Trouvé C 27,39 ; H 2,96.

IR (cm⁻¹): 3396, 3064, 2976, 2910, 2838, 1550, 1508, 1471, 1452, 1419, 1393, 1364, 1336, 1301, 1086, 749, 668, 639, 560, 533, 522, 473, 383, 356, 309, 281.

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂), δ(ppm) : 2,48 (s, 15H, Cp*) ; 7,82 (s, 4H, *p*-dichlorobenzène).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃NO₂), δ(ppm) : 8,3 ; 99,4 ; 108,5 ; 114,9.



[7] Connick W.B., Gray H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11620-11627.

[8] Moussa J., Lev D.A., Boubekeur K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858.

[Cp*Ir(η^4 -*p*-dithioquinone)] , **2 :^[9]**

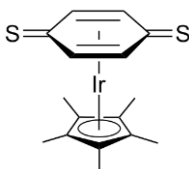
Une solution incolore de [Cp*Ir(η^6 -*p*-dichlorobenzène)][BF₄]₂ **1** (340 mg ; 0,52 mmol) dans l'acétonitrile (15 mL) est canulée sur NaSH (360 mg ; 6,00 mmol) préalablement séché sous vide à 100°C pendant une nuit. Le milieu réactionnel devient immédiatement orangé. Après 20 minutes d'agitation, le solvant est évaporé. Les résidus sont extraits par trois fois 15 mL de DCM et filtrés sur coton/célite/coton. Ces filtrats sont alors évaporés sous vide donnant **2** sous la forme d'un solide orangé (238 mg ; 0,49 mmol ; 93%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₆H₁₉IrS₂·H₂O) C 39,57 ; H 4,36 ; S 13,20. Trouvé C 38,96 ; H 4,32 ; S 13,24.

IR (cm⁻¹): 3346, 3041, 3011, 1635, 1585, 1472, 1419, 1384, 1344, 1274, 1150, 1095, 1062, 1038, 1000, 907, 750, 645, 624, 586, 559, 528, 470, 431, 360, 342, 305, 245.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 1,91 (s, 15H, Cp*) ; 5,96 (s, 4H, *p*-dithioquinone).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃NO₂), δ (ppm) : 7,1 ; 91,8 ; 96,3 ; 148,1.

**[Cp*Ir(η^4 -*p*-disélenoquinone)] , **2'** :^[10]**

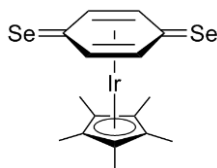
Une solution incolore de [Cp*Ir(η^6 -*p*-dichlorobenzène)][BF₄]₂ **1** (327 mg ; 0,50 mmol) dans l'acétonitrile (15 mL) est canulée sur Na₂Se (750 mg ; 6,00 mmol) préalablement séché sous vide pendant une nuit. Le milieu réactionnel devient immédiatement rouge brique. Après 5 minutes d'agitation, le solvant est évaporé. Les résidus sont extraits par trois fois 15 mL de DCM et filtrés sur coton/célite/coton. Ces filtrats sont alors évaporés sous vide donnant **2'** sous la forme d'un solide rouge bordeaux (255 mg ; 0,48 mmol ; 95%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₆H₁₉IrSe₂·CH₂Cl₂) C 31,85 ; H 3,59. Trouvé C 31,59 ; H 3,27.

IR (cm⁻¹): 2993, 2909, 1628, 1597, 1466, 1410, 1381, 1336, 1274, 1142, 1077, 1049, 1023, 895, 810, 729, 701, 628, 546, 434, 352, 223.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 1,89 (s, 15H, Cp*) ; 6,26 (s, 4H, *p*-disélenoquinone).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃NO₂), δ (ppm) : 6,9 ; 96,8 ; 97,3 ; 133,7.



[9] Moussa J., Lev D.A., Boubekeur K., Rager M.N., Amouri H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3854-3858.

[10] Amouri H., Moussa J., Renfrew A.K., Dyson P.J., Rager M.N., Chamoreau L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530-7533.

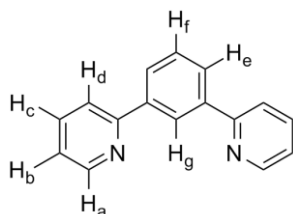
1,3-di(2-pyridyl)benzène , 3-H :^[11]

Un mélange de 1,3-dibromobenzène (1,07 g ; 4,52 mmol), de (2-pyridyl)tri-*n*-butylstannane (4,350 mL ; 13,6 mmol), de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (254 mg ; 0,36 mmol) et de LiCl (1,92 g ; 45,2 mmol) est mis à refluer (115°C) dans le toluène (45 mL) pendant trois jours. Après trois jours de réaction, le mélange réactionnel est laissé redescendre à température ambiante et 15 mL d'une solution saturée de KF est ajoutée sous vive agitation. Cette mixture est alors filtrée sur fritté. 200 mL de DCM et 150 mL d'une solution à 5% de NaHCO₃ sont ajoutés au filtrat. La phase organique est extraite et séchée sur MgSO₄ et séchée sous vide. Une purification par chromatographie sur silice (éluant : Hex/Et₂O 4:1 jusqu'à Et₂O pur) donne **3** sous la forme d'une huile jaune pâle (871 mg ; 3,75 mmol ; 83%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₆H₁₂N₂) C 82,73 ; H 5,21. Trouvé C 82,12 ; H 5,49.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 8,71 (dm ; *J*=4,8 Hz ; 2H ; H_a) ; 8,65 (t ; *J*=1,8 Hz ; 1H ; H_g) ; 8,06 (dd ; *J*=7,8;1,8 Hz ; 2H ; H_e) ; 7,81 (br d ; *J*=7,5 Hz ; 2H ; H_d) ; 7,74 (t, *J*=7,5 Hz ; 2H ; H_c) ; 7,58 (t, *J*=7,8 Hz ; 1H, H_f) ; 7,23 (dd ; *J*=7,5;4,8 Hz ; 2H ; H_b).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 156,8 ; 149,3 ; 139,6 ; 136,5 ; 128,9 ; 127,1 ; 125,2 ; 122,0 ; 120,4.

**[(1,3-di(2-pyridyl)benzène)PtCl]₂ , 4 :^[12]**

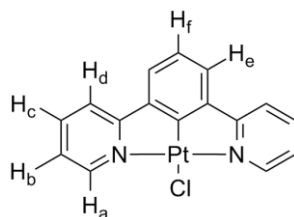
Dans un ballon sont introduits K₂PtCl₄ (800 mg ; 1,93 mmol), le ligand **3-H** (450 mg ; 1,94 mmol) et 50 mL d'acide acétique glacial. Ce mélange réactionnel est maintenu au reflux (115°C) jusqu'à disparition complète de la coloration rouge du sel de platine (trois jours). Après retour à température ambiante. Cette mixture est filtrée sur fritté. Le solide jaune-vert est alors successivement lavé par deux fois 10 mL d'eau, deux fois 10 mL d'EtOH, trois fois 20 mL d'Et₂O puis est finalement séché sous vide (681 mg ; 1,47 mmol ; 77%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₆H₁₁N₂ClPt.2H₂O) C 38,60 ; H 3,04. Trouvé C 38,27 ; H 2,94.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO), δ(ppm) : 9,07 (dd ; *J*=5,5;0,9 Hz ; ³*J*_{Pt-H}=105,1 Hz ; 1H ; H_a) ; 8,17 (td ; *J*=7,7;1,6 Hz ; 2H ; H_c) ; 8,07 (br d ; *J*=7,6 Hz ; 2H ; H_d) ; 7,70 (d, *J*=7,7 Hz ; 2H ; H_e) ; 7,52 (dd ; *J*=7,4;5,8 Hz ; 2H ; H_b) ; 7,23 (t, *J*=7,7 Hz ; 1H, H_f).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 166,7 ; 161,2 ; 151,4 ; 140,7 ; 140,6 ; 125,1 ; 124,3 ; 123,3 ; 120,6.

[11] Cárdenas D.J., Echavarren A.M., de Arellano M.C.R., *Organometallics*, **1999**, 18, 3337-3341.



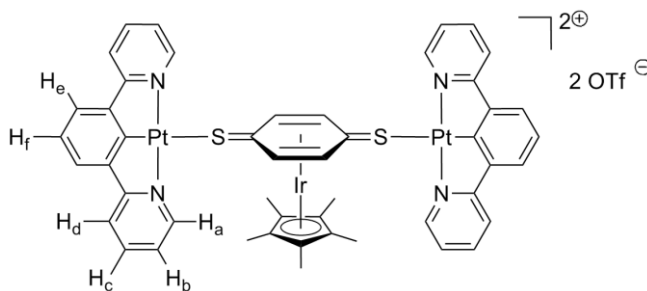
$\{[(dpb)Pt][Cp^*Ir(\eta^4\text{-}p\text{-dithioquinone})]OTf_2\}_n$, **5 :**

La brique de platine **4** (90 mg ; 0,19 mmol) et le triflate d'argent (50 mg ; 0,19 mmol) sont mis en suspension dans 30 mL d'acétone. Après 18 heures d'agitation, le mélange réactionnel est filtré sur coton pour retirer le chlorure d'argent formé. Au filtrat est ajouté une solution de l'organométalloligand **2** (50 mg ; 0,11 mmol) dans le DCM (10 mL). Après deux heures d'agitation, la solution est concentrée à 5 mL et l'ajout de 30 mL d'Et₂O mène à la précipitation d'un solide orange foncé. Après retrait du surnageant, ce solide est lavé à l'Et₂O (trois fois 15 mL) et séché sous vide (48 mg ; 0,03 mmol ; 31%)

IR (cm⁻¹): 3472, 3044, 2962, 1608, 1579, 1560, 1470, 1448, 1420, 1390, 1254, 1223, 1153, 1083, 1025, 876, 795, 767, 741, 700, 634, 573, 545, 514, 473, 382, 308, 270, 259, 242.

RMN ¹H (300 MHz, CD₃NO₂), δ (ppm) : 9,01 (d ; $J=5,8$ Hz ; $^3J_{Pt-H}=34$ Hz ; 4H ; H_a) ; 8,17 (td ; $J=7,7$; 1,4 Hz ; 4H ; H_c) ; 7,94 (dd ; $J=6,9$; 0,6 Hz ; 4H ; H_d) ; 7,65 (d ; $J=7,7$ Hz ; 4H ; H_e) ; 7,39 (td ; $J=6,1$; 2,0 Hz ; 4H ; H_b) ; 7,36 (t ; $J=7,4$ Hz ; 2H ; H_f) ; 6,98 (s ; 4H ; *p*-dithioquinone) ; 1,98 (s ; 15H ; Cp*).

RMN ¹³C (75 MHz, CD₃NO₂), δ (ppm) : 166,6 ; 151,0 ; 150,3 ; 146,4 ; 141,4 ; 140,1 ; 139,2 ; 130,8 ; 123,3 ; 119,3 ; 99,9 ; 90,8 ; 6,6.



1,3-di(2-pyridyl)-5(trifluoromethyl)benzène CF₃-dpb , **6-H :**

Un mélange de 1,3-dibromo-5(trifluorométhyl)benzène (1,725 g ; 5,68 mmol) , de (2-pyridyl)tri-*n*-butylstannane (6,5 mL ; 17,06 mmol), de Pd(PPh₃)Cl₂ (395 mg ; 0,56 mmol) et de LiCl (2,407 g ; 56,76 mmol) ont été mis au reflux (115°C) dans le toluène (35 mL). Après trois jours de réaction, le mélange réactionnel est laissé redescendre à température ambiante et 15 mL d'une solution saturée de KF est ajoutée sous vive agitation. Cette mixture est alors filtré sur fritté. 200 mL de DCM et 150 mL d'une solution à 5% de NaHCO₃ sont ajoutés au filtrat. La phase organique est

extraite et séché sur MgSO_4 et séchée sous vide. Une recristallisation dans le ^nHex à chaud a permis d'obtenir **6** sous la forme d'un solide beige (733 mg ; 2,44 mmol ; 43%).

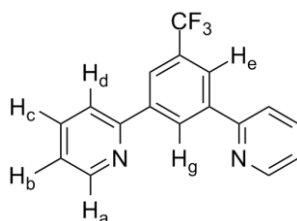
A.E.(%) : Calc. (pour $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2$) C 68,00 ; H 3,69. Trouvé C 67,95 ; H 3,86.

IR (cm^{-1}): 3051, 1841, 1585, 1568, 1477, 1444, 1426, 1361, 1288, 1268, 1236, 1153, 1101, 10707, 1040, 991, 914, 889, 840, 774, 736, 714, 691, 662, 643, 618, 419, 401.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 8,84 (s ; 1H ; H_g) ; 8,75 (dd ; $J=4,8;1,2$ Hz ; 2H ; H_a) ; 8,35 (d ; $J=0,8$ Hz ; 2H ; H_e) ; 7,89 (dd ; $J=7,8;1,2$ Hz ; 2H ; H_d) ; 7,82 (td ; $J=7,7;1,9$ Hz ; 2H ; H_c) ; 7,32 (ddd ; $J=6,8;5,0;2,2$ Hz, 2H, H_b).

RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 154,6 ; 148,4 ; 139,2 ; 139,1 ; 132,5 (q, $^2J_{\text{C-F}}=32,9$ Hz) ; 129,4 ; 125,3 ; 125,0 ; 124,0 (q ; $^1J_{\text{C-F}}=272,7$ Hz) ; 123,8 ; 122,2.

RMN ^{19}F (375 MHz, CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: -62,5.



[(1,3-di(2-pyridyl)-5(trifluoromethyl)benzène)PtCl] [(CF₃-dppb)PtCl] , **7 :**

Dans un ballon sont introduits K_2PtCl_4 (800 mg ; 1,93 mmol), le ligand **6-H** (583 mg ; 1,94 mmol) et 50 mL d'acide acétique glacial. Ce mélange réactionnel est maintenu au reflux (115°C) jusqu'à disparition complète de la coloration rouge du sel de platine (trois jours). Après retour à température ambiante. Cette mixture est filtrée sur fritté. Le solide jaune-vert est alors successivement lavé par deux fois 10 mL d'eau, deux fois 10 mL d'EtOH puis trois fois 20 mL d'Et₂O. Ce solide est dissout dans le DMSO à chaud (40 mL) et cette solution jaune est recouverte doucement de 100 mL d'un mélange Et₂O/MeOH (6:1 v). Le complexe **7** est obtenu sous forme de monocristaux jaunes (419 mg ; 0,79 mmol ; 41%).

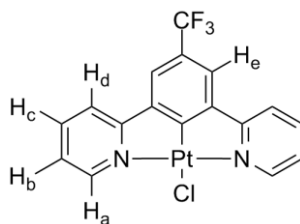
A.E.(%) : Calc. (pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{Pt}$) C 38,54 ; H 1,90. Trouvé C 38,54 ; H 1,90.

IR (cm^{-1}): 3087, 1762, 1605, 1481, 1466, 1424, 1533, 1328, 1272, 1175, 1143, 1089, 1063, 958, 878, 845, 778, 845, 778, 753, 716, 643, 545, 444, 373, 273.

RMN ^1H (400 MHz, DMSO-d_6), $\delta(\text{ppm})$: 9,15 (d ; $J=5,6$ Hz ; $^3J_{\text{Pt-H}}=36$ Hz ; 2H ; H_a) ; 8,36 (d ; $J=7,6$ Hz ; 2H ; H_d) ; 8,27 (td ; $J=7,6;1,2$ Hz ; 2H ; H_c) ; 8,16 (s ; 2H ; H_e) ; 7,62 (td ; $J=6,6;1,2$ Hz ; 2H ; H_b).

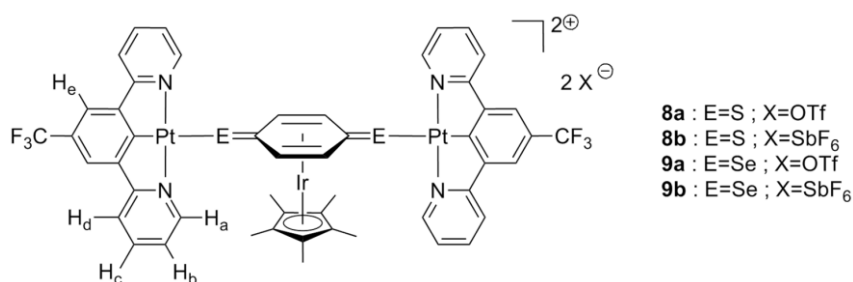
RMN ^{13}C (150 MHz, DMSO-d_6), $\delta(\text{ppm})$: 165,3 ; 151,4 ; 141,1 ; 140,7 ; 125,0 (q ; $^1J_{\text{C-F}}=314,6$ Hz) ; 124,9 ; 124,2 (q ; $^2J_{\text{C-F}}=42,9$ Hz) ; 121,8 ; 121,6 ; 121,4.

RMN ^{19}F (375 MHz, DMSO-d_6), $\delta(\text{ppm})$: -59,8.



Procédure générale pour les assemblages 8a-b et 9a-b

La brique de platine **7** (100 mg ; 0,19 mmol) et le triflate d'argent (51 mg ; 0,20 mmol) ou l'hexafluoroantimonate d'argent (69 mg ; 0,20 mmol) sont mis en suspension dans 15 mL d'acétone. Après 2 heures d'agitation, le mélange réactionnel est filtré sur coton pour retirer le chlorure d'argent formé. Au filtrat est ajoutée une solution de l'organométalloligand **2** ou **2'** (0,12 mmol) dans le DCM (10 mL). Après deux heures d'agitation, la solution est concentrée à 5 mL et l'ajout de 30 mL d'Et₂O mène à la précipitation d'un solide. Après retrait du surnageant, ce solide est lavé à l'Et₂O (trois fois 15 mL) et séché sous vide.



$\{[(CF_3\text{-dpb})Pt]_2[Cp^*Ir(\eta^4\text{-}p\text{-dithioquinone})]OTf_2\}_n$, **8a** :

Obtenu en utilisant la procédure générale avec le triflate d'argent et l'organométalloligand **2** sous la forme d'un solide orange (149 mg ; 0,08 mmol ; 90%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₅₂H₃₉F₁₂IrN₄O₆Pt₂S₄) C 35,60 ; H 2,24. Trouvé C 34,25 ; H 2,24.

IR (cm⁻¹): 3503, 3055, 1607, 1480, 1420, 1386, 1358, 1326, 1256, 1223, 1145, 1112, 1088, 1068, 1027, 887, 845, 780, 754, 716, 635, 552, 516, 445, 372, 214.

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂), δ(ppm) : 8,87 (d ; J=6,0 Hz ; ³J_{Pt-H}= 34,1 Hz ; 4H ; H_a) ; 8,17 (td ; J=7,8;1,2 Hz ; 4H ; H_c) ; 7,85 (d ; J=8 Hz ; 4H ; H_d) ; 7,71 (s ; 4H ; H_e) ; 7,42 (td ; J=7,2;1,2 Hz ; 4H ; H_b) ; 6,85 (s ; 4H ; *p*-dithioquinone) ; 1,85 (s ; 15H ; Cp*).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃NO₂), δ(ppm) : 165,9 ; 152,3 ; 141,4 ; 140,8 ; 126,1 ; 125,6 ; 123,4 ; 121,7 (q, ¹J_{C-F}=192,8 Hz) ; 121,1 ; 119,5 ; 104,3 ; 101,2 ; 92,0 ; 7,7.

RMN ¹⁹F (282 MHz, CD₃NO₂), δ(ppm) : -63,9 (6F ; -CF₃) ; -80,7 (6F ; OTf).

$\{[(CF_3\text{-d}pb)Pt]_2[Cp^*Ir(\eta^4\text{-}p\text{-dithioquinone})](SbF_6)_2\}_n$, 8b :

Obtenu en utilisant la procédure générale avec l'hexafluoroantimonate d'argent et l'organométalloligand **2** sous la forme d'un solide orange (158 mg ; 0,08 mmol ; 87%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{50}H_{39}F_{18}IrN_4Pt_2S_2Sb_2$) C 31,15 ; H 2,04. Trouvé C 31,75 ; 2,04.

IR (cm^{-1}) : 3075, 1705, 1609, 1481, 1422, 1358, 1326, 1270, 1112, 1088, 1069, 1039, 889, 846, 781, 755, 717, 651, 550, 445, 285, 213.

RMN 1H (400 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : 9,00 (d ; $J=5,6$ Hz ; $^3J_{Pt-H}=32,6$ Hz ; 4H ; H_a) ; 8,23 (td ; $J=7,2;1,2$ Hz ; 4H ; H_c) ; 8,00 (d ; $J=8$ Hz ; 4H ; H_d) ; 7,87 (s ; 4H ; H_e) ; 7,48 (td ; $J=6,8;2,0$ Hz ; 4H ; H_b) ; 6,94 (s ; 4H ; p -dithioquinone) ; 1,93 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : 165,9 ; 152,2 ; 141,3 ; 140,8 ; 139,2 ; 126,3 ; 126,1 ; 126,0 ; 125,5 ; 123,4 ; 121,1 ; 120,8 ; 92,0 ; 7,6.

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : -63,9.

 $\{[(CF_3\text{-d}pb)Pt]_2[Cp^*Ir(\eta^4\text{-}p\text{-sélénioquinone})]OTf_2\}_n$, 9a :

Obtenu en utilisant la procédure générale avec le triflate d'argent et l'organométalloligand **2'** sous la forme d'un solide bordeaux (159 mg ; 0,09 mmol ; 91%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{52}H_{39}F_{12}IrN_4O_6Pt_2S_2Se_2\cdot(CH_2Cl_2)_2$) C 32,14 ; H 2,15. Trouvé C 31,90 ; H 2,10.

IR (cm^{-1}) : 3484, 3058, 1608, 1472, 1422, 1358, 1327, 1251, 1144, 1110, 1056, 1025, 889, 845, 779, 755, 717, 700, 634, 572, 516, 430, 353, 313, 216.

RMN 1H (400 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : 9,27 (d ; $J=5,2$ Hz ; $^3J_{Pt-H}=33,8$ Hz ; 4H ; H_a) ; 8,23 (t ; $J=7,8$ Hz ; 4H ; H_c) ; 8,03 (d ; $J=7,2$ Hz ; 4H ; H_d) ; 7,91 (s ; 4H ; H_e) ; 7,48 (t ; $J=7,0$ Hz ; 4H ; H_b) ; 7,08 (s ; 4H ; p -dithioquinone) ; 1,93 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : 152,5 ; 140,3 ; 140,0 ; 124,7 ; 121,1 ; 120,0 ; 119,8 ; 118,9 ; 116,9 ; 6,4.

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3NO_2), δ (ppm) : -64,0 (6F ; $-CF_3$) ; -80,7 (6F ; OTf).

 $\{[(CF_3\text{-d}pb)Pt]_2[Cp^*Ir(\eta^4\text{-}p\text{-sélénioquinone})](SbF_6)_2\}_n$, 9b :

Obtenu en utilisant la procédure générale avec l'hexafluoroantimonate d'argent et l'organométalloligand **2'** sous la forme d'un solide bordeaux (148 mg ; 0,07 mmol ; 78%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{50}H_{39}F_{18}IrN_4Pt_2Sb_2Se_2$) C 29,71 ; H 1,94. Trouvé C 29,27 ; H 1,96.

IR (cm^{-1}) : 3069, 1705, 1608, 1475, 1421, 1357, 1325, 1269, 1178, 1111, 1053, 1039, 886, 845, 779, 754, 716, 653, 540, 431, 362, 285, 208.

RMN ^1H (400 MHz, CD_3NO_2), $\delta(\text{ppm})$: 9,12 (d ; $J=5,6$ Hz ; $^3J_{\text{Pt-H}}= 31,1$ Hz ; 4H ; H_a) ; 8,14 (t ; $J=8,0$ Hz ; 4H ; H_c) ; 7,85 (d ; $J=8,4$ Hz ; 4H ; H_d) ; 7,72 (s ; 4H ; H_e) ; 7,35 (t ; $J=7,2$ Hz ; 4H ; H_b) ; 6,96 (s ; 4H ; *p*-dithioquinone) ; 1,85 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3NO_2), $\delta(\text{ppm})$: 164,9 ; 152,5 ; 140,4 ; 139,6 ; 124,6 ; 119,9 ; 119,5 ; 100,6 ; 94,9 ; 6,3.

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3NO_2), $\delta(\text{ppm})$: -64,0.

A.4 Chapitre III.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{OTf}]$, **11 :** ^[12]

Dans un tube de Schlenk, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$ (311 mg ; 0,61 mmol) est dissout dans 15 mL de DCM donnant une solution orange. Le 1,2-dichlorobenzène (430 μL ; 3,82 mmol) est injecté à la seringue. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à l'abri de la lumière pendant 18 heures. Le solvant est alors évaporé. Le résidu est alors dissout dans l'acétone (quatre fois 10 mL) qui est filtré sur alumine neutre. Les filtrats sont rassemblés et évaporés sous vide. Le résidu beige est alors repris dans le DCM (1,5 mL) et l'ajout de 50 mL d' Et_2O fait apparaître un précipité blanc. Le surnageant est retiré par canule et le solide est lavé par trois fois 10 mL d' Et_2O puis est finalement séché sous vide. **11** est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air et à l'humidité (296 mg ; 0,56 mmol ; 91%).

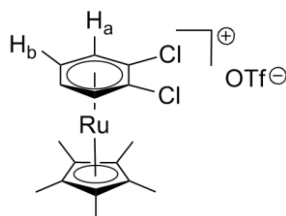
A.E.(%) : Calc. (pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{SCl}_2\text{F}_3\text{Ru}$) C 38,35; H 3,60. Trouvé C 38,04 ; H 3,36.

IR (cm^{-1}): 3072, 1474, 1409, 1388, 1256, 1220, 1150, 1120, 1073, 1027, 876, 738, 661, 634, 572, 516, 499, 458, 380, 355, 244, 209.

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2), $\delta(\text{ppm})$: 6,23-6,18 (m ; 2H ; H_a) ; 6,13-6,10 (m ; 2H ; H_b) ; 1,95 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2), $\delta(\text{ppm})$: 104,9 ; 99,4 ; 89,0 ; 88,3 ; 10,0.

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_2Cl_2), $\delta(\text{ppm})$: -78,9.



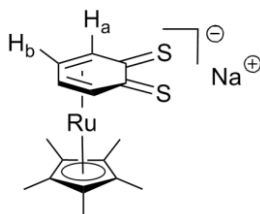
[12] Dembek A.A., Fagan P.J., *Organometallics*, **1996**, 15, 1319-1322.

[Na][Cp*Ru(η^4 -C₆H₄S₂)] , 10-Na :

Un tube de schlenk est chargé de **11** (95 mg ; 0.18 mmol) et de NaSH (293 mg ; 5,22 mmol) préalablement séché pendant une nuit sous vide à 110°C, et de 1,5 mL de DMSO-*d*₆. Le mélange réactionnel devient immédiatement bleu-vert et est porté à 175°C pendant une heure. La couleur vire progressivement au brun. Une aliquote est alors prélevée et dissoute dans le DMSO-*d*₆ pour une mesure de RMN ¹H qui montre la conversion complète de **11** en **10-Na**. Le solvant est alors évaporé sous vide. Le résidu jaune-brun est alors extrait à l'acétonitrile (quatre fois 10 mL) et filtré sur coton/célite/coton. Ces filtrats sont alors rassemblés et partiellement évaporé à 10 mL.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm) : 5,44-5,43 (m ; 2H ; H_a) ; 4,91-4,40 (m ; 2H ; H_b) ; 1,62 (s ; 15H ; Cp*).

Le composé **10-Na** est très sensible à l'air et à l'humidité et de plus se dégrade rapidement en solution et à l'état solide. Aussi, aucune mesure de RMN ¹³C ni d'analyse élémentaire n'ont pu être obtenues.

**Procédure générale pour les complexes 12a-d**

Le dimère de platine [(C^N)Pt(μ -Cl)]₂ (0,06 mmol) est mis à réagir avec le triflate d'argent (32 mg ; 0,13 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL) à l'abri de la lumière pendant deux heures. Pendant cette réaction, la synthèse de **10-Na** est lancée. Le chlorure d'argent formé dans le premier tube de Schlenk est alors filtré sur coton et les filtrats sont concentrés sous vide à 3 mL. La solution brune de **10-Na** est canulée sur la solution de platine solvaté donnant lieu à la formation immédiate d'un précipité jaune-orangé. Après 15 minutes d'agitation, le surnageant est retiré par filtration sur canule, concentré est mis à cristalliser à 8°C. Le précipité jaune est lui lavé à l'acétonitrile (deux fois 0,5 mL), à l'Et₂O (trois fois 5 mL) et est séché sous vide. La solution mise à cristalliser donne un autre précipité qui est lavé de la même façon et est rassemblé avec le précédent. Ces solides sont finalement repris dans le DCM (10 mL), filtrés sur célite est séchés sous vide donnant les assemblages **12** sous la forme de solides allant de jaune vif à ocre.

C^N = 2-phenylpyridine, ppy : 12a

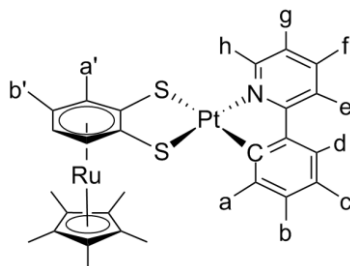
En suivant la procédure générale avec 46 mg de [(ppy)Pt(μ -Cl)]₂, le produit **12a** a été obtenu sous la forme d'un solide jaune (56 mg, 51%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₂₇H₂₇NS₂RuPt) C 44,68 ; H, 3,75. Trouvé C 44,86 ; H 4,10.

IR (cm^{-1}): 3039, 3905, 3849, 1602, 1581, 1476, 1404, 1376, 1347, 1266, 1204, 1160, 1080, 1029, 754, 731, 661, 505, 447, 355.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm) : 9,03 (d ; $J=5,1$ Hz ; $J_{\text{Pt-H}}=34,1$ Hz ; 1H ; H_h), 7,83 (td ; $J=10,8$; 2,0 Hz ; 1H ; H_f) ; 7,79-7,73 (m ; 2H ; H_a+H_d) ; 7,58 (dd ; $J=8,4$; 3,6 Hz ; 1H ; H_e) ; 7,14-7,03 (m ; 3H ; $\text{H}_b+\text{H}_c+\text{H}_g$) ; 5,75-7,72 (m ; 2H ; H_a') ; 5,06-5,04 (m ; 2H ; H_b') ; 1,76 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 150,2 ; 144,8 ; 137,4 ; 134,1 ; 130,7 ; 124,1 ; 122,9 ; 122,6 ; 19,3 ; 92,2 ; 88,6 ; 87,3 ; 82,3 ; 81,8 ; 30,1 ; 9,4.



C^N = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, dfppy : 12b

En suivant la procédure générale avec 52 mg de $[(\text{dfppy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$, le produit **12b** a été obtenu sous la forme d'un solide jaune vif (17 mg, 18%).

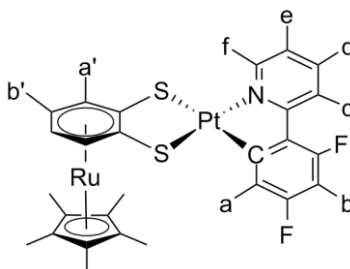
A.E.(%) : Calc. (pour $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NS}_2\text{RuPt} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) C 44,77 ; H 4,87. Trouvé C 44,61 ; H 4,91.

IR (cm^{-1}): 2960, 2917, 2849, 1599, 1567, 1475, 1399, 1382, 1259, 1243, 1165, 10082, 1010, 795, 755, 704, 661, 506, 378, 313.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9,08 (d ; $J=5,2$ Hz ; $J_{\text{Pt-H}}=33,6$ Hz ; 1H ; H_f) ; 8,12 (d ; $J=7,2$ Hz ; 1H ; H_c) ; 7,86 (t ; $J=7,8$ Hz ; 1H ; H_d) ; 7,35 (dd ; $J=8,8$; 2,4 Hz ; $J_{\text{Pt-H}}=53,6$ Hz ; 1H ; H_a) ; 7,08 (t ; $J=6,4$ Hz ; 1H ; H_e) ; 6,56 (td ; $J_{\text{H-F}}=11,0$ Hz ; $J_{\text{H-H}}=2,4$ Hz ; 1H ; H_b) ; 5,74-5,72 (m ; 2H H_a') ; 5,08-5,06 (m ; 2H ; H_b') ; 1,75 (s ; 15H ; Cp^*).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 150.3, 138.0, 123.0, 116.7, 115.5, 98.3, 92.3, 88.5, 87.3, 82.4, 82.0, 30.1, 9.39.

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : -109,3 (d ; $J_{\text{F-F}}=7,5$ Hz ; $J_{\text{F-Pt}}=60,2$ Hz) ; -111,5 (d ; $J_{\text{F-F}}=7,5$ Hz ; $J_{\text{F-Pt}}=37,7$ Hz).



C^N = benzo[h]quinoline, bq : 12c

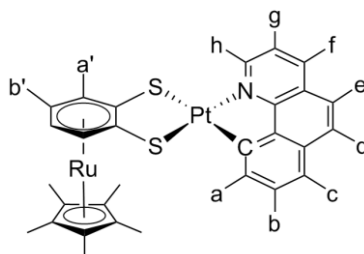
En suivant la procédure générale avec 49 mg de [(bq)Pt(μ-Cl)]₂, le produit **12c** a été obtenu sous la forme d'un solide ocre (49 mg, 55%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₂₉H₂₇NS₂RuPt.0,5H₂O) C 45,90 ; H 3,72. Trouvé C 46,02 ; H 4,10.

IR (cm⁻¹): 3032, 2917, 2851, 1616, 1562, 1444, 1404, 1375, 1327, 1203, 1080, 1030, 832, 760, 715, 661, 504, 443, 355.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 9,27 (dd ; J=4,9 ; 1,2 Hz ; J_{Pt-H}=34,2 Hz ; 1H ; H_h) ; 8,33 (dd ; J=8,0 ; 1,2 Hz ; 1H ; H_f) ; 7,95 (dd ; J=6,9 ; 0,8 Hz ; J_{Pt-H}=41,8 Hz ; 1H ; H_a) ; 7,78 (d ; J=8,8 Hz ; 1H ; H_c) ; 7,59 (t ; J=9,0 Hz ; 2H ; H_{d+e}) ; 7,51 (t ; J=7,6 Hz ; 1H ; H_b) ; 7,43 (t ; J=6,8 Hz ; J=2,4 Hz ; 1H ; H_g) ; 5,80-5,77 (m ; 2H ; H_{a'}) ; 5,09-5,07 (m ; 2H ; H_{b'}) ; 1,77 (s ; 15H ; Cp*).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 157,4 ; 153,6 ; 148,4 ; 136,4 ; 134,5 ; 130,8 ; 130,3 ; 129,8 ; 123,5 ; 122,3 ; 122,1 ; 120,6 ; 92,2 ; 88,6 ; 87,3 ; 82,3 ; 81,9 ; 9,4.

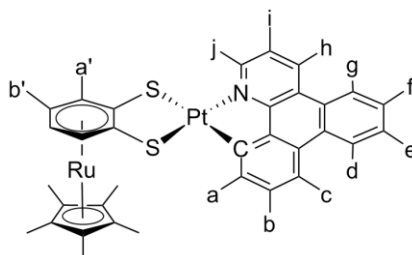
**C^N =dibenzo[f,h]quinoline, dbq : 12d**

En suivant la procédure générale avec 50 mg de [(dbq)Pt(μ-Cl)]₂, le produit **12d** a été obtenu sous la forme d'un solide ocre clair (40 mg, 47%).

IR (cm⁻¹): 2951, 2906, 1569, 1430, 1379, 1261, 1082, 1051, 795, 756, 712, 661, 630, 505, 448, 359, 339.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9,31 (dd ; J=5,4 ; 1,2 Hz ; J_{Pt-H}=35,0 Hz ; 1H ; H_j) ; 8,99 (dd ; J=8,4 ; 1,2 Hz ; 1H ; H_h) ; 8,67 (dd ; J=7,8 ; 1,6 Hz, 1H ; H_{d/g}) ; 8,60 (dd ; J=7,5 ; 1,6 Hz ; 1H ; H_{d/g}) ; 8,24 (d ; J=7,8 Hz ; 1H ; H_c) ; 7,98 (dd ; J=7,5 ; 0,8 Hz ; J_{Pt-H}=42,3 Hz ; 1H ; H_a) ; 7,78-7,66 (m ; 2H ; H_{e+g}) ; 7,55 (t ; J=7,6 Hz ; 1H ; H_b) ; 7,50-7,46 (m ; 1H ; H_i) ; 5,80-5,77 (m ; 2H ; H_{a'}) ; 5,10-5,08 (m ; 2H ; H_{b'}) ; 1,77 (s ; 15H ; Cp*).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 131.7, 128.7, 127.4, 124.2, 123.9, 92.2, 91.9, 9.4.



[(bpy)Pt{Cp*Ru(η^6 -o-C₆H₄S₂)}][OTf], **13 :**

[Cp*Ru(MeCN)₃][OTf] (41 mg ; 0,08 mmol) et [(bpy)Pt(bdt)] (40 mg ; 0,08 mmol) sont dissouts séparément chacun dans le DCM (10 mL chacun). La solution du complexe de platine est alors ajoutée à la solution du complexe de ruthénium. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant 18 heures. La solution rouge brique formée est alors concentrée sous vide (5 mL) et l'ajout de d'Et₂O provoque la précipitation d'un solide bordeaux. Après filtration du surnageant, le solide est lavé à l'Et₂O (trois fois 20 mL) puis séché sous vide. **13** est alors obtenu sous la forme d'un solide bordeaux stable à l'air et à l'humidité (67 mg ; 0,07 mmol ; 93%).

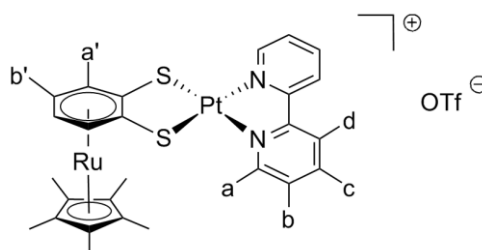
A.E.(%) : Calc. (pour C₂₇H₂₇N₂F₃O₃S₃RuPt.2H₂O) C 35,52 ; H 3,42. Trouvé C 35,35 ; H 3,31.

IR (cm⁻¹) : 3080, 2958, 2919, 1728, 1604, 1469, 1448, 1403, 1382, 1256, 1222, 1151, 1090, 1029, 848, 752, 634, 506, 450, 375.

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 8,97 (dd ; *J*=5,0 ; 0,8 Hz ; *J*_{Pt-H}=34,8 Hz ; 2H, H_a) ; 8,35 (dd ; *J*=8,0 ; 0,8 Hz ; 2H ; H_d) ; 8,29 (td ; *J*=7,8 ; 1,5 Hz ; 2H ; H_c) ; 7,68 (td ; *J*=6,6 ; 1,6 Hz ; 2H ; H_b) ; 5,81-5,79 (m ; 2H ; H_{a'}) ; 5,36-5,34 (m ; 2H ; H_{b'}) ; 1,77 (s ; 15H ; Cp*).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : 156.9, 149.6, 141.0, 129.5, 125.4, 115.2, 94.1, 87.1, 84.4, 9.5.

RMN ¹⁹F (375 MHz, CD₃CN) δ (ppm) : -78.89



A.5 Chapitre IV.

L'arène ($\pm$)-**14** est fourni par Acros. Les arènes énantiopurs (*R*)-**14** et (*S*)-**14** été acheté à AsymChem avec des excès énantiomériques annoncés dépassant 99%.

Dans toute cette section les modes opératoires seront présentés pour la série racémique. Les protocoles pour les séries énantiopurs ont été exactement transposés.

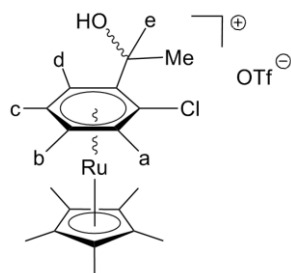
[Cp*Ru(η^6 -C₆H₄ClCH(OH)CH₃)](OTf) ($\pm$)-15 :^[13]

A une solution jaune orangée de [Cp*Ru(MeCN)₃](OTf) (306 mg ; 0,60 mmol) dans le DCM (20 mL), est ajouté le 1-(2-chlorophényl)éthanol (0,32 mL ; 2,4 mmol). Ce mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 18 heures. Le solvant est alors évaporé. Le résidu est alors dissout dans l'acétone (quatre fois 10 mL) qui est filtré sur alumine neutre. Les filtrats sont rassemblés et évaporés sous vide. Le résidu beige est alors repris dans le DCM (1,5 mL) et l'ajout de 50 mL d'Et₂O fait apparaître un précipité blanc. Le surnageant est retiré par canule et le solide est lavé par trois fois 10 mL d'Et₂O puis est finalement séché sous vide. **11** est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air et à l'humidité (297 mg ; 0,56 mmol ; 92%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₉H₂₄O₄SClF₃Ru) C 42,11 ; H 4,46. Trouvé C 42,04 ; H 4,61.

IR (cm⁻¹): 3393, 3081, 2986, 2920, 1478, 1457, 1403, 1383, 1249, 1223, 1147, 1118, 1076, 1027, 897, 862, 756, 696, 634, 573, 515, 433, 338, 304, 257, 237, 212.

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 6,35 (dd ; J = 5,8 ; 1,0 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,85 (dd ; J =5,6 ; 0,9 Hz ; 1H ; H_d) ; 5,78-5,69 (m ; 2H ; H_{c+b}) ; 4,88 (q ; J =6,2 Hz ; 1H ; H_e) ; 4,27 (d ; J =6,4 Hz ; 1H ; -OH) ; 1,96 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,56 (d ; J =6,4 Hz ; 1H ; -CH₃).

**(*R*, *pR*)-15 :**

La même procédure que pour ($\pm$)-15 a été suivie en partant de (*R*)-14. (*R*, *pR*)-15 est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air et à l'humidité (265 mg ; 0,50 mmol ; 82%).

A.E.(%) : Calc. (pour C₁₉H₂₄O₄SClF₃Ru) C 42,11 ; H 4,46. Trouvé C 42,15 ; H 4,50.

IR (cm⁻¹): 3390, 3079, 2987, 2919, 1479, 1455, 1407, 1380, 1245, 1220, 1149, 1120, 1077, 1026, 896, 861, 755, 695, 633, 573, 515, 430, 337, 305, 257, 235, 215.

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 6,37 (dd ; J = 5,8 ; 1,0 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,89 (dd ; J =5,6 ; 1,0 Hz ; 1H ; H_d) ; 5,81-5,72 (m ; 2H ; H_{c+b}) ; 4,91(q ; J =6,2 Hz ; 1H ; H_e) ; 4,28 (d ; J =5,8 Hz ; 1H ; -OH) ; 1,99 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,59 (d ; J =6,3 Hz ; 1H ; -CH₃).

[α]₅₈₉²⁰ = +7,3 $\pm$ 0,6° (c =2,5 ; MeOH)

[13] Dubarle-Offner J., Axet M.R., Chamoreau L.M., Amouri H., Cooksy A.L., *Organometallics*, **2013**, 31, 4429-4434.

(S, pS)-15 :

La même procédure que pour (±)-**15** a été suivie en partant de (S)-**14**. (S, pS)-**15** est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air et à l'humidité (220 mg ; 0,44 mmol ; 73%).

A.E. (%) : Calc. (pour $C_{19}H_{24}O_4SClF_3Ru$) C 42,11 ; H 4,46. Trouvé C 42,21 ; H 4,46.

IR (cm^{-1}): 3390, 3079, 2987, 2920, 1478, 1457, 1407, 1380, 1245, 1220, 1149, 1120, 1077, 1026, 896, 861, 755, 695, 633, 573, 515, 430, 337, 305, 257, 235, 215.

RMN 1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 6,37 (dd ; $J=5,8$; 1,0 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,89 (dd ; $J=5,6$; 0,8 Hz ; 1H ; H_d) ; 5,81-5,72 (m ; 2H ; H_{c+b}) ; 4,91(q ; $J=6,2$ Hz ; 1H ; H_e) ; 4,28 (d ; $J=5,6$ Hz ; 1H ; -OH) ; 1,99 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,59 (d ; $J=6,4$ Hz ; 1H ; -CH₃).

$[\alpha]_{589}^{20} = -7,6 \pm 0,7^\circ$ ($c=2,5$; MeOH)

[Cp*Ru(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)] , (±)-16 :

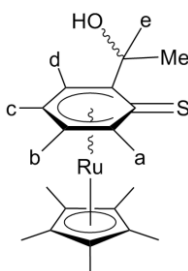
Le composé (±)-**15** (70 mg ; 0,13 mmol) et NaSH (450 mg ; 4,81 mmol) préalablement séché sous vide pendant 18 heure à 110°C sont mis en suspension dans le THF (10 mL). Le mélange réactionnel est porté au reflux (70 °C) pendant 18 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est alors extrait au DCM (trois fois 10 mL) et filtré sur célite. Les filtrats sont rassemblés et concentrés sous vide à 2 mL. L'addition de n Hex (25 mL) provoque la chute d'un précipité blanc. Après filtration du surnageant sur canule, ce solide est lavé à l'hexane (deux fois 10 mL) et séché sous vide donnant (±)-**16** sous la forme d'un solide blanc (42 mg ; 0,11 mmol ; 82%).

A.E. (%) : Calc. (pour $C_{18}H_{24}OSRu.H_2O$) C 53,05 ; H 6,43. Trouvé C 52,85 ; H 6,08.

IR (cm^{-1}) : 3176, 2967, 2908, 1625, 1475, 1381, 1313, 1259, 1226, 1171, 1107, 1072, 1037, 896, 857, 801, 769, 728, 684, 658, 635, 592, 549, 518, 448, 425, 347, 302, 225.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 5,63 (d ; $J=1,8$ Hz ; 1H ; -OH) ; 5,56 (dd ; $J=5,9$; 0,8 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,48 (d ; $J=5,1$ Hz ; 1H ; H_d) ; 5,13 (td ; $J=5,6$; 0,9 Hz ; 1H ; H_c) ; 5,07 (td ; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; H_b) ; 4,80 (qd ; $J=6,5$; 2,3 Hz ; 1H ; H_e) ; 1,85 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,39 (d ; $J=6,6$ Hz ; 3H ; -CH₃).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 109,1 ; 97,4 ; 92,9 ; 84,6 ; 82,4 ; 80,7 ; 66,0 ; 64,6 ; 19,6 ; 10,0.



(R, pR)-16 :

La même procédure que pour (±)-**16** a été suivie en partant de (R, pR)-**15**. (R, pR)-**16** est obtenu sous la forme d'un solide blanc (51 mg ; 0,13 mmol ; 97%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{18}H_{24}OSRu \cdot 0,5(H_2O)$) C 54,25 ; H 6,32. Trouvé C 54,28 ; H 6,27.

IR (cm^{-1}) : 3190, 2975, 2908, 1627, 1496, 1477, 1438, 1378, 1315, 1231, 1139, 1107, 1062, 1037, 1020, 897, 860, 771, 684, 662, 633, 598, 526, 513, 420, 383, 356, 293, 226.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 5,62 (d ; $J=1,8$ Hz ; 1H ; -OH) ; 5,56 (dd ; $J=5,9$; 0,8 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,49 (d ; $J=5,4$ Hz ; 1H ; H_d) ; 5,13 (td ; $J=5,6$; 0,9 Hz ; 1H ; H_c) ; 5,07 (td ; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; H_b) ; 4,80 (qd ; $J=6,6$; 2,5 Hz ; 1H ; H_e) ; 1,85 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,39 (d ; $J=8,1$ Hz ; 3H ; -CH₃).

(S, pS)-16 :

La même procédure que pour (±)-**16** a été suivie en partant de (S, pS)-**15**. (S, pS)-**16** est obtenu sous la forme d'un solide blanc (48 mg ; 0,12 mmol ; 91%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{18}H_{24}OSRu \cdot 0,5(H_2O)$) C 54,25 ; H 6,32. Trouvé C 54,18 ; H 6,24.

IR (cm^{-1}) : 3174, 2965, 2909, 1625, 1475, 1381, 1315, 1257, 1226, 1171, 1139, 1107, 1072, 1033, 897, 857, 801, 771, 728, 684, 658, 634, 592, 542, 518, 448, 425, 350, 302, 225.

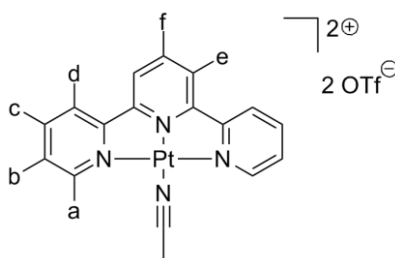
RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 5,59 (dd ; $J=2,4$; 0,6 Hz ; 1H ; -OH) ; 5,56 (dd ; $J=6,0$; 0,6 Hz ; 1H ; H_a) ; 5,49 (dd ; $J=5,4$; 0,6 Hz ; 1H ; H_d) ; 5,13 (td ; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; H_c) ; 5,06 (td ; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; H_b) ; 4,82 (qd ; $J=6,5$; 2,5 Hz ; 1H ; H_e) ; 1,85 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,38 (d ; $J=6,6$ Hz ; 3H ; -CH₃).

[(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ :^[14]

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon, sont introduits [(tpy)PtCl][Cl] (210 mg ; 0,39 mmol), le triflate d'argent (205 mg ; 0,80 mmol) et l'acétonitrile (15 mL). Cette suspension est portée au reflux (85 °C) pendant un jour. Après retour à température ambiante, le chlorure d'argent formé est filtré sur coton et le filtrat est concentré à 2 mL. L'ajout d'Et₂O (40 mL) fait apparaître un précipité jaune pâle qui est filtré, lavé à l'Et₂O (trois fois 10 mL) et séché sous vide (242 mg ; 0,32 mmol ; 81%).

RMN 1H (300 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm): 8,86 (dd ; $J=5,6$; 0,6 Hz ; $^3J_{Pt-H}=34$ Hz ; 2H ; H_a) ; 7,61 (t ; $J=6,0$ Hz ; 1H ; H_f) ; 7,54 (td ; $J=6,0$; 1,2 Hz ; 2H ; H_c) ; 7,45 (dd ; $J=6,0$; 0,6 Hz ; 2H ; H_d) ; 7,41 (d ; $J=6,0$ Hz ; 2H ; H_e) ; 6,97 (td ; $J=5,0$; 1,1 Hz ; 2H ; H_b) ; 2,98 (s ; 3H ; CH₃CN-).

[14] Büchner R., Field J.S., Haines R.J., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3952-3956.



[(tpy)Pt(±)-16][OTf]₂, (±)-17 :

L'organométalloligand (±)-**16** (467 mg ; 1,2 mmol) est dissout dans le nitrométhane (5 mL). Cette solution est canulée sur une solution de [(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ (768 mg ; 1,0 mmol) dans le nitrométhane (5 mL). Immédiatement une coloration rouge-vif apparaît et le milieu réactionnel est laissé à agiter pendant 30 minutes. Après évaporation sous vide du solvant, le résidu est lavé au DCM (trois fois 1,5 mL) pour retirer l'excès d'organométalloligand. Il est alors séché sous vide donnant l'assemblage (±)-**17** sous la forme d'un solide rouge-vif stable à l'air et à l'humidité (1071 mg ; 0,96 mmol ; 96%)

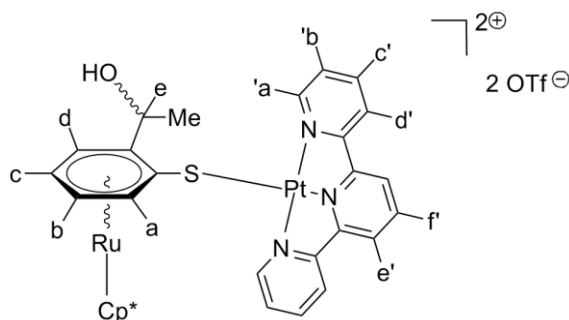
A.E.(%) : Calc. (pour C₃₅H₃₅N₃F₆O₇S₃RuPt.CH₂Cl₂) C 36,00 ; H 3,11. Trouvé C 36,04 ; H 3,08.

IR (cm⁻¹) : 3444, 3091, 2912, 1607, 1479, 1454, 1401, 1247, 1222, 1149, 1026, 774, 686, 774, 633, 572, 515, 429, 347.

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ (ppm) : 8,94 (d ; J=5,6 Hz ; ³J_{Pt-H}=32,0 Hz ; 2H ; H_{a'}) ; 8,60 (t ; J=8,0 Hz ; 1H ; H_f) ; 8,46 (d ; J=8,0 Hz ; 2H ; H_{e'}) ; 8,44-8,39 (m ; 4H ; H_{c'}+H_{d'}) ; 7,82-7,78 (m ; 1H ; H_{b'}) ; 6,56 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; H_a) ; 6,04 (d ; J=5,6 Hz ; 1H ; H_d) ; 5,60 (t ; J=5,6 Hz ; 1H ; H_c) ; 5,39 (t ; J=5,8 ; 1H ; H_b) ; 5,31 (q ; J=5,6 Hz ; 1H ; H_e) ; 3,46 (bs ; 1H ; -OH) ; 1,90 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,74 (d ; J=6,0 Hz ; 3H ; -CH₃).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃NO₂) δ (ppm): 159,2 ; 154,0 ; 152,5 ; 142,8 ; 142,6 ; 129,0 ; 125,6 ; 124,1 ; 122,6 ; 119,5 ; 111,8 ; 106,5 ; 96,8 ; 90,0 ; 86,1 ; 85,3 ; 81,4 ; 65,1 ; 23,0 ; 9,0.

RMN ¹⁹F (280 MHz, CD₃NO₂) δ (ppm): -80,9.



(*R*, *pR*)-17 :

La même procédure que pour (±)-**17** a été appliquée en partant de (*R*, *pR*)-**16** (47 mg ; 0,12 mmol) et de [(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ (77 mg ; 0,10 mmol). L'assemblage (*R*, *pR*)-**17** est obtenu sous la forme d'un solide rouge stable à l'air et à l'humidité (103 mg ; 0,09 mmol ; 92%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{35}H_{35}N_3F_6O_7S_3RuPt$) C 37,67 ; H 3,16. Trouvé C 37,44 ; H 3,30.

IR (cm^{-1}) : 3430, 3082, 2911, 1607, 1478, 1454, 1401, 1247, 1222, 1152, 1026, 775, 687, 634, 572, 515, 430, 341.

RMN 1H (400 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm) : 8,90 (d ; $J=5,6$ Hz ; 2H ; $H_{a'}$) ; 8,60 (t ; $J=8,2$ Hz ; 2H ; H_f) ; 8,45 (d ; $J=8,3$ Hz ; 2H ; $H_{e'}$) ; 8,42-8,40 (m ; 4H ; $H_c+H_{d'}$) ; 7,80-7,76 (m ; 1H ; $H_{b'}$) ; 6,52 (d ; $J=6,0$ Hz ; 1H ; H_a) ; 6,03 (d ; $J=6,0$ Hz ; 1H ; H_d) ; 5,59 (td ; $J=5,8$ Hz ; 1H ; H_c) ; 5,37 (td ; $J=5,8$; 0,5 Hz ; 1H ; H_b) ; 5,29 (q ; $J=6,3$ Hz ; 1H ; H_e) ; 1,88 (s ; 15H ; Cp^*) ; 1,73 (d ; $J=6,4$ Hz ; 3H ; $-CH_3$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm) : 159,1 ; 153,9 ; 152,5 ; 142,9 ; 129,1 ; 125,7 ; 124,2 ; 122,6 ; 119,4 ; 111,7 ; 106,6 ; 95,8 ; 89,9 ; 86,1 ; 85,3 ; 81,8 ; 65,0 ; 23,1 ; 9,0.

RMN ^{19}F (280 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm) : -80,0.

(S, pS)-17 :

La même procédure que pour ($\pm$)-17 a été appliquée en partant de (S, pS)-16 (47 mg ; 0,12 mmol) et de [(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ (77 mg ; 0,10 mmol). L'assemblage (S, pS)-17 est obtenus sous la forme d'un solide rouge stable à l'air et à l'humidité (106 mg ; 0,09 mmol ; 95%).

A.E.(%) : Calc. (pour $C_{35}H_{35}N_3F_6O_7S_3RuPt.(CH_3NO_2)_2$) C 35,89 ; H 3,34. Trouvé C 35,69 ; H 3,12.

IR (cm^{-1}) : 3430, 3082, 2911, 1607, 1478, 1454, 1401, 1247, 1222, 1152, 1026, 775, 687, 634, 572, 515, 430, 341.

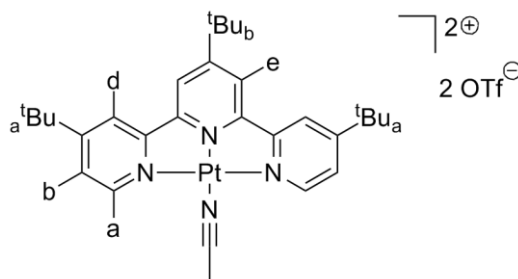
RMN 1H (400 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm) : 8,93 (d ; $J=5,6$ Hz ; $^3J_{Pt-H}=42,0$ Hz ; 2H ; $H_{a'}$) ; 8,60 (t ; $J=8,0$ Hz ; 2H ; H_f) ; 8,45 (d ; $J=8,0$ Hz ; 2H ; $H_{e'}$) ; 8,44-8,39 (m ; 4H ; $H_c+H_{d'}$) ; 7,79 (td ; $J=6,3$; 2,6 Hz ; 1H ; $H_{b'}$) ; 6,55 (d ; $J=6,0$ Hz ; 1H ; H_a) ; 6,04 (d ; $J=6,0$ Hz ; 1H ; H_d) ; 5,60 (t ; $J=5,8$ Hz ; 1H ; H_c) ; 5,38 (t ; $J=5,6$ Hz ; 1H ; H_b) ; 5,30 (q ; $J=5,4$ Hz ; 1H ; H_e) ; 1,89 (s ; 15H ; Cp^*) ; 1,74 (d ; $J=6,4$ Hz ; 3H ; $-CH_3$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3NO_2) δ (ppm) : 159,1 ; 154,0 ; 152,5 ; 142,9 ; 129,1 ; 125,7 ; 124,2 ; 122,6 ; 119,4 ; 111,7 ; 106,6 ; 95,8 ; 90,0 ; 96,1 ; 85,3 ; 81,9 ; 65,1 ; 23,0 ; 9,0.

[^tBu₃-(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ :^[14]

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon, sont introduits [(tpy)PtCl][Cl] (473 mg ; 0,71 mmol), le triflate d'argent (374 mg ; 1,46 mmol) et l'acétonitrile (15 mL). Cette suspension est portée au reflux (85 °C) pendant deux jours. Après retour à température ambiante, le chlorure d'argent formé est filtré sur coton et le filtrat est concentré à 2 mL. L'ajout d'Et₂O (40 mL) fait apparaître un précipité jaune pâle qui est filtré, lavé à l'Et₂O (trois fois 10 mL) et séché sous vide (472 mg ; 0,50 mmol ; 71%).

RMN 1H (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm) : 8,62 (d ; $J=6,0$ Hz ; $^3J_{Pt-H}=34,5$ Hz ; 2H ; H_a) ; 8,37 (d ; $J=1,8$ Hz ; 2H ; H_d) ; 8,34 (s ; 2H ; H_e) ; 7,83 (dd ; $J=6,0$; 2,1 Hz ; 2H ; H_b) ; 1,96 (s ; 3H ; CH_3CN -) ; 1,55 (s ; 9H ; ^tBu_b) ; 1,48 (s ; 18H ; ^tBu_a).



$[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\pm)\text{-16}][\text{OTf}]_2$, $(\pm)\text{-18}$:

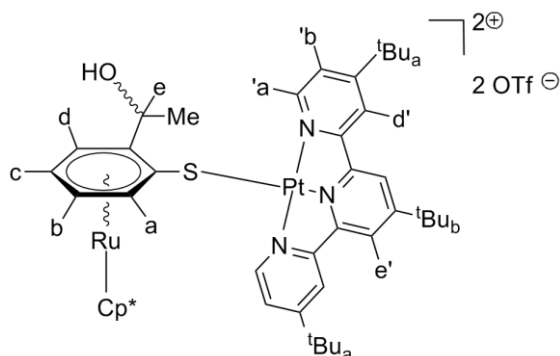
L'organométalloligand $(\pm)\text{-16}$ (47 mg ; 0,12 mmol) est dissout dans le nitrométhane (5 mL). Cette solution est canulée sur une solution de $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{MeCN})][\text{OTf}]_2$ (77 mg ; 0,10 mmol) dans le nitrométhane (5 mL). Immédiatement une coloration rouge-orangée apparaît est le milieu réactionnel est laissé à agiter pendant deux heures. Après évaporation sous vide du solvant, le résidu est lavé au THF (deux fois 1,5 mL) pour retirer l'excès d'organométalloligand. Il est alors séché sous vide donnant l'assemblage $(\pm)\text{-18}$ sous la forme d'un solide vermillon stable à l'air et à l'humidité (80 mg ; 0,06 mmol ; 62%).

IR (cm^{-1}) : 3421, 3077, 2960, 1611, 1562, 1471, 1426, 109, 1373, 1249, 1227, 1145, 1080, 1029, 921, 904, 850, 821, 754, 738, 682, 641, 609, 571, 515, 441, 348, 217.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 8,64 (d ; $J=6,0$ Hz ; $^3J_{\text{Pt-H}}=33,6$ Hz ; 2H ; $\text{H}_{\text{a}'}$) ; 8,31 (s ; 2H ; $\text{H}_{\text{e}'}$) ; 8,24 (d ; $J=2,1$ Hz ; 2H ; $\text{H}_{\text{d}'}$) ; 7,60 (dd ; $J=6,0$; 2,1 Hz ; 2H ; $\text{H}_{\text{b}'}$) ; 6,52 (d ; $J=5,7$ Hz ; 1H ; H_{a}) ; 5,99 (d ; $J=5,4$ Hz ; 1H ; H_{d}) ; 5,46 (t ; $J=5,7$ Hz ; 1H ; H_{c}) ; 5,40 (t ; $J=5,7$ Hz ; 1H ; H_{b}) ; 5,22 (q ; $J=5,6$ Hz ; 1H ; H_{e}) ; 3,64 (d ; $J=4,5$ Hz ; 1H ; -OH) ; 1,79 (s ; 15H ; Cp^*) ; 1,70 (d ; $J=6,3$ Hz ; 3H ; - CH_3) ; 1,56 (s ; 9H ; $^t\text{Bu}_{\text{b}}$) ; 1,44 (s ; 18H ; $^t\text{Bu}_{\text{a}}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 168,7 ; 168,3 ; 159,7 ; 154,2 ; 152,0 ; 125,9 ; 123,1 ; 121,6 ; 96,1 ; 86,2 ; 85,9 ; 82,3 ; 36,8 ; 30,5 ; 30,3 ; 24,1 ; 10,5.

RMN ^{19}F (285 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : -80,0.



(R, pR)-18

La même procédure que pour (±)-**18** a été suivie en partant de (R, pR)-**16**. (R, pR)-**18** est obtenu sous la forme d'un solide vermillon (105 mg ; 0,08 mmol ; 82%).

IR (cm⁻¹) : 3429, 3070, 2964, 1616, 1558, 1475, 1419, 1000, 1370, 1252, 1222, 1149, 1082, 1027, 918, 901, 851, 824, 754, 738, 685, 635, 609, 572, 515, 439, 348, 231.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 8,70 (d ; J=6,0 Hz ; ³J_{pt-H}=33,6 Hz ; 2H ; H_{a'}) ; 8,23 (s ; 2H ; H_{e'}) ; 8,16 (d ; J=2,1 Hz ; 2H ; H_{d'}) ; 7,61 (dd ; J=6,1 ; 2,0 Hz ; 2H ; H_{b'}) ; 6,68-6,66 (m, 1H ; H_a) ; 6,07-6,05 (m ; 1H ; H_d) ; 5,45-5,40 (m ; 2H ; H_c+H_b) ; 5,28 (q ; J=5,7 Hz ; 1H ; H_e) ; 3,73 (d ; J=5,1 Hz ; 1H ; -OH) ; 1,89 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,75 (d ; J=6,3 Hz ; 3H ; CH₃) ; 1,59 (s ; 9H ; ^tBu_b) ; 1,47 (s ; 18H ; ^tBu_a).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 168,3 ; 159,7 ; 154,2 ; 151,9 ; 125,8 ; 123,2 ; 121,6 ; 119,7 ; 118,1 ; 112,3 ; 107,7 ; 96,1 ; 91,2 ; 86,2 ; 85,9 ; 82,4 ; 65,7 ; 37,6 ; 36,7 ; 30,5 ; 24,0 ; 10,4.

RMN ¹⁹F (285 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : -80,0.

(S, pS)-18

La même procédure que pour (±)-**18** a été suivie en partant de (S, pS)-**16**. (S, pS)-**18** est obtenu sous la forme d'un solide vermillon (112 mg ; 0,09 mmol ; 87%).

IR (cm⁻¹) : 3427, 3070, 2971, 1611, 1558, 1476, 1423, 1007, 1374, 1250, 1226, 1145, 1079, 1024, 913, 900, 850, 828, 758, 738, 684, 632, 606, 572, 514, 437, 343, 239.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 8,71 (d ; J=6,0 Hz ; ³J_{pt-H}=33,4 Hz ; 2H ; H_{a'}) ; 8,25 (s ; 2H ; H_{e'}) ; 8,18 (d ; J=2,1 Hz ; 2H ; H_{d'}) ; 7,62 (dd ; J=6,2 ; 2,0 Hz ; 2H ; H_{b'}) ; 6,66-6,64 (m ; 1H ; H_a) ; 6,09-6,07 (m ; 1H ; H_d) ; 5,42-5,44 (m ; 2H ; H_c+H_b) ; 5,28 (q ; J=5,7 Hz ; 1H ; H_e) ; 3,88 (d ; J=4,8 Hz ; 1H ; -OH) ; 1,89 (s ; 15H ; Cp*) ; 1,75 (d ; J=6,2 Hz ; 3H ; -CH₃) ; 1,59 (s ; 9H ; ^tBu_b) ; 1,47 (s ; 18H ; ^tBu_a).

RMN ¹⁹F (285 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : -79,4.

Annexe B. Données Cristallographiques.

B.1 General procedures for XRD crystal structure determination.

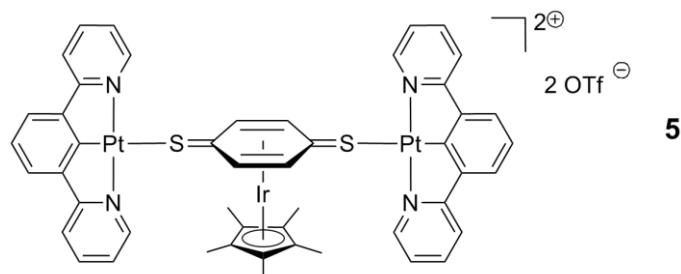
A single crystal of compound **5**, **7**, **8a**, **12a**, **12b**, **12d**, **13**, **(±)-17**, **(R, pR)-17** and **(±)-18**, was selected, mounted onto a glass fiber in a cryoloop, and transferred in a cold-nitrogen gas stream. Intensity data were collected with a Bruker Kappa-CCD or Kappa-APEX2 with graphite-monochromated Mo K α radiation. Unit-celle parameter determination, data collection strategy and integration were carried out with the EVAL-14 or APEX2 suite of programs. Multiscan absorption correction was applied.^[15] The structures were solved by direct methods using the Sir92 or SUPERFLIP programs and refined with full-matrix least-squares with SHELXL software.^[16] Almost all non-H atoms were refined anisotropically. Most H atoms were placed at calculated position.

[15] a) Duisenberg A.J.M., Kroon-Batenburg L.M.J., Schreurs A.M.M., *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 220-229. b) Blessing R.H., *Acta. Cryst. A*, **1995**, 51, 33-38.

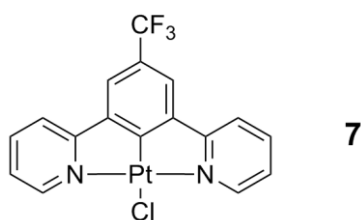
[16] a) Altomare A., Gasciarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli M., *J. Appl. Cryst.*, **1994**, 27, 435-436. b) Palatinus L., Chapuis G., *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 786-790. c) Sheldrick G.M., *Acta. Cryst. A*, **2008**, 64, 112-122.

B.2. Data collection and refinement parameters for XRD structures.

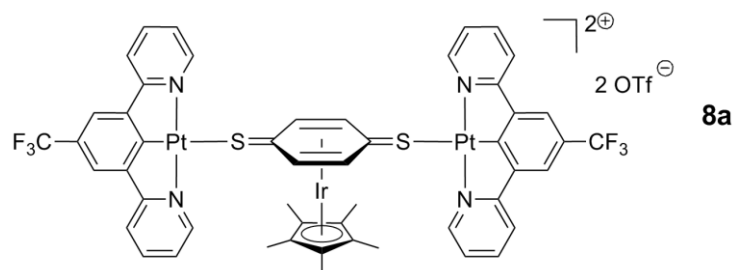
B.2.1. 5 XDR structure.



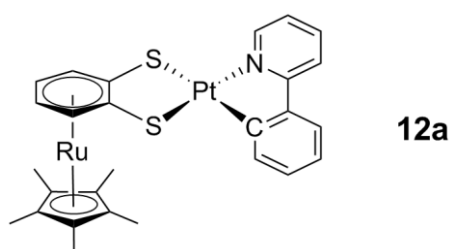
Empirical formula	C ₅₆ H ₅₃ F ₆ Ir N ₄ O ₈ Pt ₂ S ₄
Formula weight	1734.65
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.3112(4) Å α = 90°. <i>b</i> = 20.3874(5) Å β = 105.0500(10)°. <i>c</i> = 19.2439(5) Å γ = 90°.
Volume	5801.0(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.972 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.319 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	3280
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.70 to 30.57°.
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	63867
Independent reflections	17796 [R(int) = 0.0287]
Completeness to theta = 30.57°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6654
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	17796 / 0 / 748
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.066
Final <i>R</i> indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0327, <i>wR</i> 2 = 0.0715
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0609, <i>wR</i> 2 = 0.0845
Largest diff. peak and hole	1.866 and -1.040 e.Å ⁻³

B.2.2. 7 XDR structure.**7**

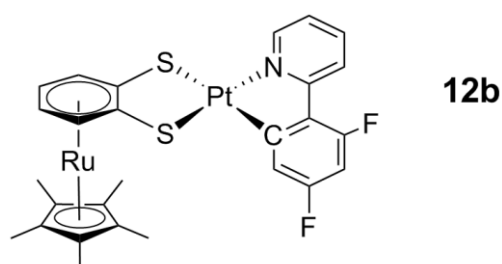
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₀ Cl F ₃ N ₂ Pt
Formula weight	529.82
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> b c a
Unit cell dimensions	$a = 16.6911(7) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.2350(4) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 21.7156(10) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2984.8(2) Å ³
<i>Z</i>	8
Density (calculated)	2.358 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.615 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1984
Crystal size	0.12 x 0.03 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.238 to 30.094°.
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflections collected	31973
Independent reflections	4387 [<i>R</i> (int) = 0.031]
Completeness to theta = 30.094°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.75 and 0.83
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4372 / 0 / 218
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.994
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0181, <i>wR</i> 2 = 0.0324
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0382, <i>wR</i> 2 = 0.0403
Largest diff. peak and hole	1.44 and -1.64 e.Å ⁻³

B.2.3. 8a XDR structure.

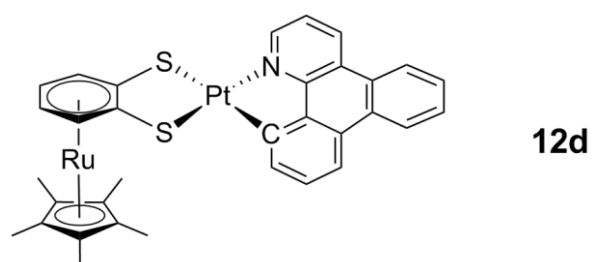
Empirical formula	$C_{52} H_{39} F_{12} Ir N_4 O_7 Pt_2 S_4$
Formula weight	1770.49
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P b c n$
Unit cell dimensions	$a = 20.8691(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 25.7676(6) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 20.7572(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$11162.1(4) \text{ Å}^3$
Z	8
Density (calculated)	2.107 Mg/m^3
Absorption coefficient	7.624 mm^{-1}
F(000)	6720
Crystal size	$0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.256 to 30.541° .
Index ranges	$-29 \leq h \leq 29$, $-36 \leq k \leq 36$, $-24 \leq l \leq 26$
Reflections collected	141914
Independent reflections	16296 [R(int) = 0.0771]
Completeness to theta = 25.242°	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.624
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	16296 / 10 / 753
Goodness-of-fit on F^2	1.201
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0825$, $wR2 = 0.1459$
R indices (all data)	$R1 = 0.1234$, $wR2 = 0.1592$
Largest diff. peak and hole	2.306 and -2.854 e.Å^{-3}

B.2.4. 12a XDR structure.

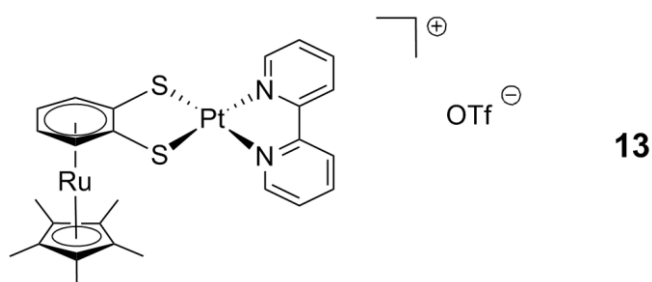
Empirical formula	$C_{58} H_{64} N_2 O Pt_2 Ru_2 S_4$
Formula weight	1525.67
Temperature	200(1) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9.4042(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 32.3818(12) \text{ Å}$ $\beta = 95.707(2)^\circ$. $c = 17.4083(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5275.0(3) \text{ Å}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.921 Mg/m^3
Absorption coefficient	16.044 mm^{-1}
F(000)	2968
Crystal size	$0.3 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.893 to 66.627° .
Index ranges	$-11 \leq h \leq 6$, $-38 \leq k \leq 38$, $-19 \leq l \leq 20$
Reflections collected	35960
Independent reflections	9289 [R(int) = 0.0439]
Completeness to theta = 66.000°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5842 and 0.4011
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9289 / 0 / 634
Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0279$, $wR2 = 0.0593$
R indices (all data)	$R1 = 0.0403$, $wR2 = 0.0627$
Largest diff. peak and hole	1.025 and -0.587 e.Å^{-3}

B.2.5. 12b XDR structure.

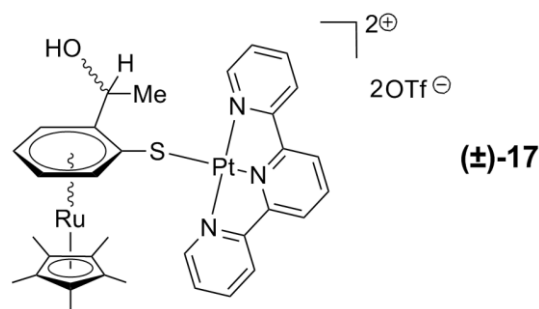
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₅ F ₂ N Pt Ru S ₂	
Formula weight	761.76	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.9705(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 12.8005(3) Å	$\beta = 96.8710(10)^\circ$.
	<i>c</i> = 23.7135(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2402.03(10) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	2.106 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.653 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1464	
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.730 to 30.558°.	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	
Reflections collected	37344	
Independent reflections	7358 [R(int) = 0.0207]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5644 and 0.3422	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	7358 / 0 / 330	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.290	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0331, <i>wR</i> 2 = 0.0759	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0370, <i>wR</i> 2 = 0.0849	
Largest diff. peak and hole	2.915 and -2.644 e.Å ⁻³	

B.2.6. 12d XDR structure.

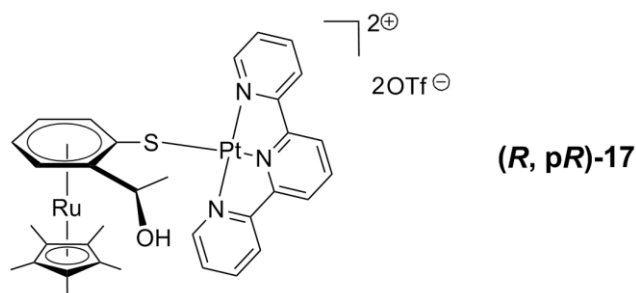
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₉ N Pt Ru S ₂
Formula weight	799.85
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.6031(2) Å α = 90°. <i>b</i> = 12.3905(3) Å β = 96.861(2)°. <i>c</i> = 25.6290(7) Å γ = 90°.
Volume	2712.40(12) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.959 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.887 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1552
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.601 to 30.553°.
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Reflections collected	39741
Independent reflections	8316 [<i>R</i> (int) = 0.0287]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8403
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8316 / 0 / 348
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.171
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0230, <i>wR</i> 2 = 0.0546
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0335, <i>wR</i> 2 = 0.0698
Largest diff. peak and hole	0.813 and -0.776 e.Å ⁻³

B.2.7. 13 XDR structure.

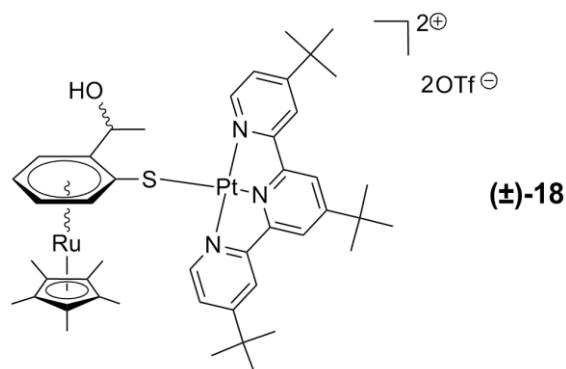
Empirical formula	$C_{27} H_{27} F_3 N_2 O_3 Pt Ru S_3$	
Formula weight	876.87	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P \bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 8.3599(3) \text{ Å}$	$\alpha = 66.147(2)^\circ$
	$b = 12.7145(4) \text{ Å}$	$\beta = 78.323(2)^\circ$
	$c = 15.2571(6) \text{ Å}$	$\gamma = 72.5950(10)^\circ$
Volume	$1409.11(9) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	2.067 Mg/m^3	
Absorption coefficient	5.770 mm^{-1}	
F(000)	848	
Crystal size	$0.15 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.466 \text{ to } 30.593^\circ$	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	23128	
Independent reflections	8610 [R(int) = 0.0.020]	
Completeness to theta = 29.985°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.89 and 0.84	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8581 / 0 / 362	
Goodness-of-fit on F^2	1.000	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0459	
R indices (all data)	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0481	
Largest diff. peak and hole	$1.42 \text{ and } -1.15 \text{ e.Å}^{-3}$	

B.2.8. (±)-17 XDR structure.

Empirical formula	$C_{37} H_{38} F_6 N_4 O_7 Pt Ru S_3$
Formula weight	1157.05
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 12.8158(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.7009(2) \text{ Å}$ $\beta = 94.0910(10)^\circ$. $c = 25.7078(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4173.85(11) \text{ Å}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.841 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.939 mm^{-1}
F(000)	2272
Crystal size	$0.4 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.73 to 30.09° .
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$, $-17 \leq k \leq 17$, $-32 \leq l \leq 36$
Reflections collected	48593
Independent reflections	12240 [R(int) = 0.0424]
Completeness to theta = 30.09°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.6068
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12240 / 0 / 540
Goodness-of-fit on F^2	1.012
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0389$, $wR2 = 0.0843$
R indices (all data)	$R1 = 0.0639$, $wR2 = 0.0930$
Largest diff. peak and hole	3.568 and -1.450 e.Å^{-3}

B.2.9. (*R*, *pR*)-17 XDR structure.

Empirical formula	$C_{79} H_{88} F_{12} N_6 O_{18} Pt_2 Ru_2 S_6$	
Formula weight	2422.23	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 10.6959(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 27.7822(12)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 30.2825(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	8998.6(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.788 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.661 mm ⁻¹	
F(000)	4784	
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	0.995 to 30.584°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -39 ≤ k ≤ 39, -43 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	137103	
Independent reflections	27492 [R(int) = 0.0454]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.504	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	27492 / 0 / 1126	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0735, wR2 = 0.2173	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2251	
Absolute structure parameter	0.0206(17)	
Largest diff. peak and hole	6.451 and -4.559 e.Å ⁻³	

B.2.10. (±)-18 XDR structure.

Empirical formula	$C_{46} H_{59} F_3 N_3 O_{4.50} Pt Ru S_2$
Formula weight	1143.24
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Cubic
Space group	$I a \bar{3}$
Unit cell dimensions	$a = 39.9339(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 39.9339(4) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 39.9339(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$63683.2(19) \text{ Å}^3$
Z	48
Density (calculated)	1.431 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.047 mm^{-1}
F(000)	27504
Crystal size	$0.1 \times 0.1 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.020 to 26.385° .
Index ranges	$-44 \leq h \leq 44$, $-38 \leq k \leq 43$, $-44 \leq l \leq 44$
Reflections collected	183579
Independent reflections	10256 [$R(\text{int}) = 0.0728$]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	97.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6671
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10256 / 0 / 579
Goodness-of-fit on F^2	1.133
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0679$, $wR2 = 0.2004$
R indices (all data)	$R1 = 0.1020$, $wR2 = 0.2351$
Largest diff. peak and hole	2.487 and -2.451 e.Å^{-3}

Annexe C. Données électrochimiques.

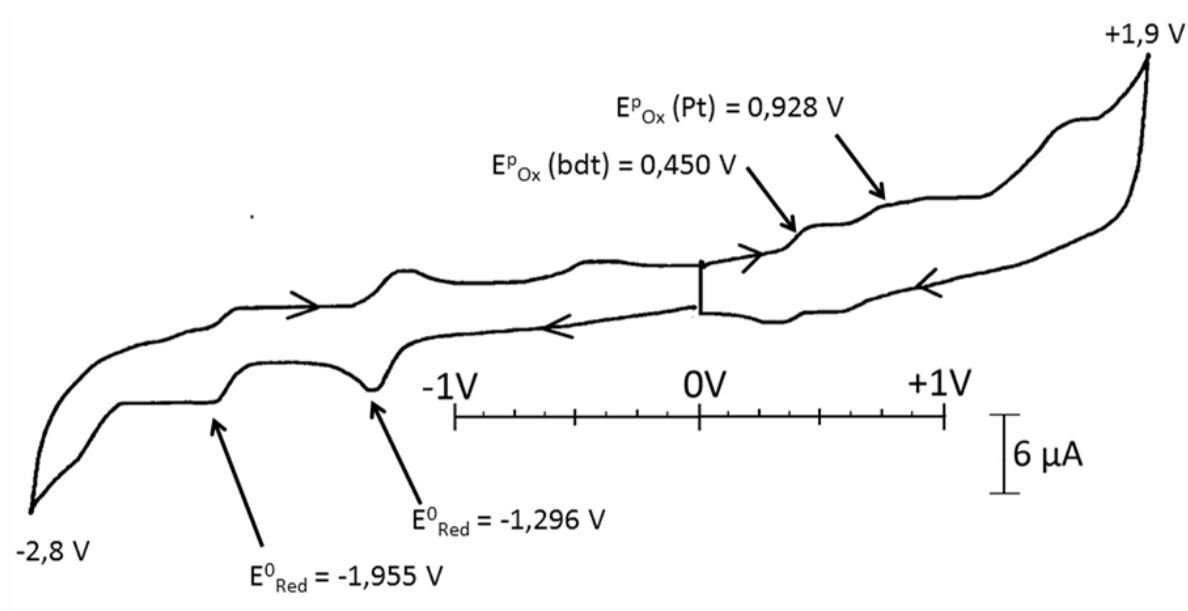
C.1. Voltamétrie cyclique.

Les études électrochimiques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Anny Jutand, de l'ENS Paris.

Toutes les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'une cellule composée de trois électrodes maintenues sous atmosphère d'azote. Pour ces mesures, ont été utilisées une contre-électrode et fil de platine ($A_{\text{surface}} \approx 1 \text{ cm}^2$) ainsi qu'une électrode de référence au calomel saturé (ECS, Radiometer Analytical) séparée des solutions d'échantillons par un pont salin de TBABF₄ (0,3 M) contenant 3 mL de solvant (CH₃CN ou DMF). Une électrode de travail en carbone vitreux ($d = 1 \text{ mm}$) a été utilisée pour tous les échantillons. Les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage pour des solutions de complexes à 2 mM contenant 15 mL de solvant ainsi que l'électrolyte support TBABF₄ (0,3 M).

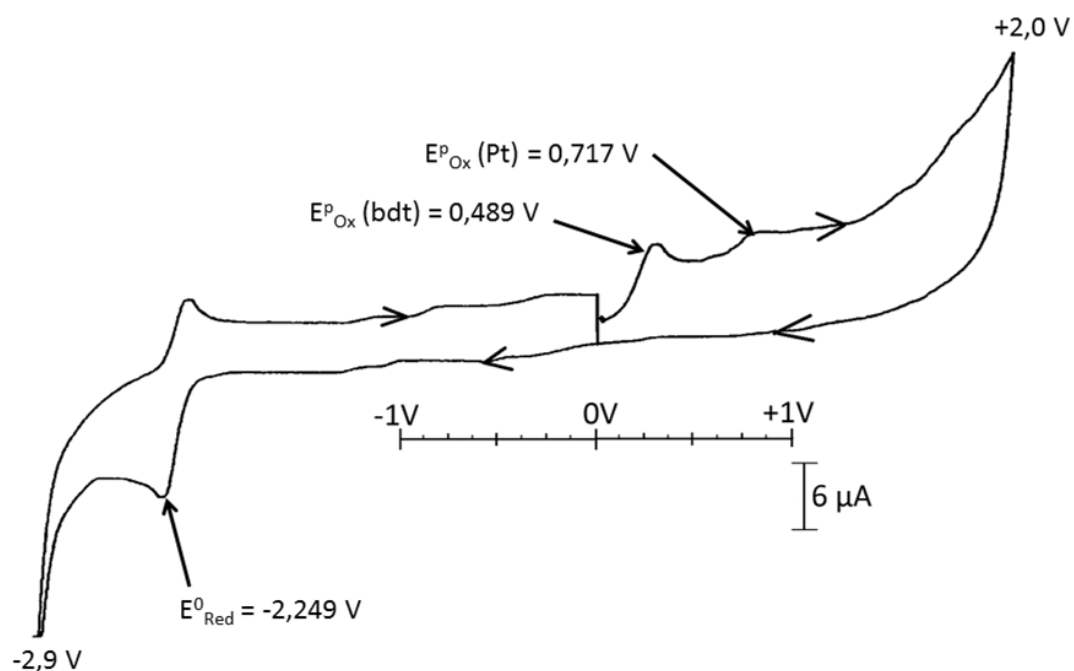
C.2. Voltampérogrammes.

Voltampérogramme de [(bpy)Pt(bdt)].



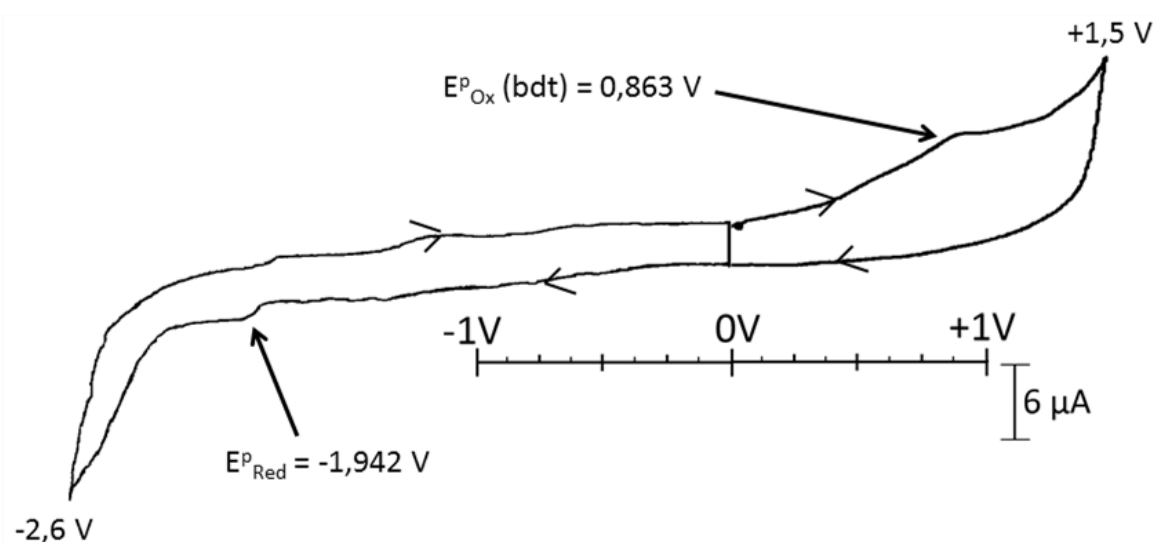
Voltampérogramme du composé [(bpy)Pt(bdt)] à 2 mM dans l'acétonitrile à température ambiante à une vitesse de balayage de 0.5 V.s^{-1} , $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

Voltampérogramme de [TBA][(ppy)Pt(bdt)].

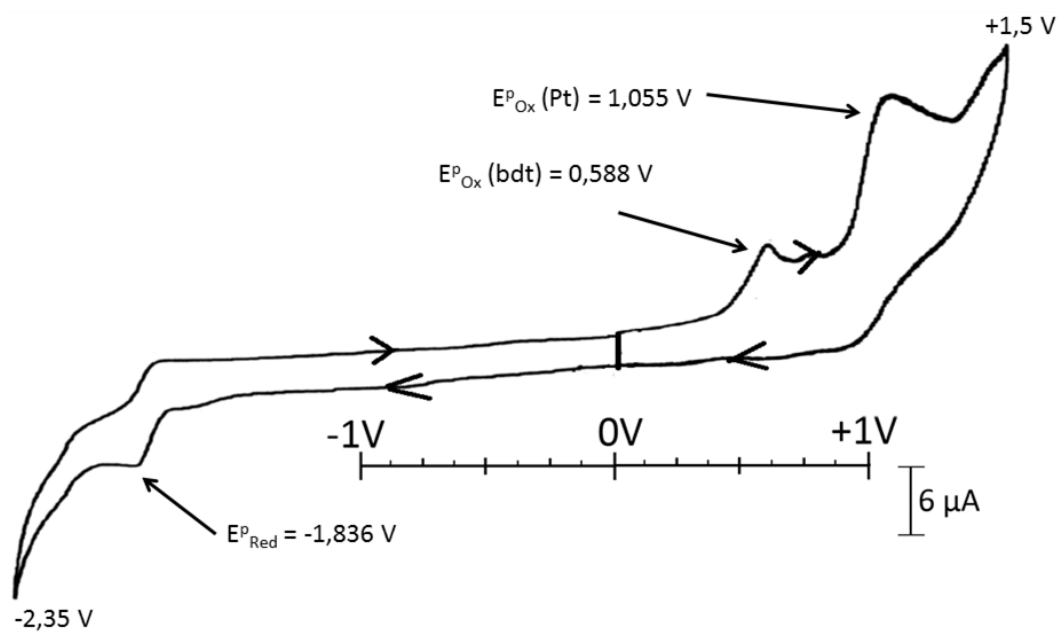


Voltampérogramme du composé [TBA][(bpy)Pt(bdt)] à 2 mM dans l'acétonitrile à température ambiante à une vitesse de balayage de 0.5 V.s^{-1} , $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

Voltampérogramme du composé 12c.



Voltampérogramme du composé **12c** à 2 mM dans l'acétonitrile à température ambiante à une vitesse de balayage de 0.5 V.s^{-1} , $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

Voltampérogramme du composé **12d**.

Voltampérogramme du composé **12d** à 2 mM dans le DMF à température ambiante à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$, $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ à 0,3 M comme électrolyte support.

Annexe D. Données spectroscopiques.

D.1. Chapitres II et IV.

Les composés présentés dans les chapitres II et IV ont été étudiés en collaboration avec le groupe du Prof. V. Yam de l'université de Hong-Kong.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus avec un spectrophotomètre Varian Cary 50 UV-Vis. Les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide (298 K et 77K) ainsi qu'en solution à température ambiante ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Spex Fluorolog-3 Model FL3-211 équipé d'un détecteur R2658P PMT. Les études photophysiques à l'état solide ont été effectuées en plaçant l'échantillon solide dans un tube de quartz lui-même inséré dans un vase Dewar en quartz. Les mesures à l'état solide à 77K ont été menées en remplissant ce vase Dewar d'azote liquide. Toutes les solutions utilisées pour les mesures photophysiques ont été cryodégazées en utilisant une cellule à double compartiment composée d'une ampoule de Pyrex de 10 mL et d'une cuve de 1 cm en quartz, le tout isolé de l'atmosphère ambiante par un robinet en Teflon Bibby Rotaflo HP6. Les solutions ont toutes subi au minimum quatre cycles de cryodégazage. Les mesures de temps de vie d'émission ont été menées en utilisant un système conventionnel de laser. La source d'excitation a été la sortie à 355 nm (troisième harmonique, 8 ns) d'un laser pulsé Spectra-Physics Quanta-Ray Q-switched GCR-150 Nd:YAG (10 Hz). Les signaux de décroissance de luminescence ont été détectés par un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928, enregistrés sur un oscilloscope digital Tektronix Model TDS-620A (500 MHz, 2 GS s⁻¹), et analysés par un programme d'analyse de fit d'exponentielles. Les rendement quantique de luminescence ont été mesurés par la méthode décrite par Demas et Crosby.^[17] Une solution dégazée de [Ru(bpy)₃]Cl₂ dans l'acétonitrile (Φ_{lum} =0.062, excitation à 436 nm) a été utilisée comme référence,^[18] alors que ceux des films minces ont été mesurés sur un système Hamamatsu C9920-03 Absolute Photoluminescence Yield Measurement.

[17] Demas J.N., Crosby G. A., *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.

[18] Nakamaru K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 1639.

D.2. Chapitre III.

Les composés présentés dans le chapitre III ont été étudiés lors d'une visite effectuée au laboratoire du Dr. Andrea Barbieri à l'ISOF au C.N.R. de Bologne (Italie).

Les solvants utilisés pour les mesures photophysiques sont de qualité spectroscopique (C. Erba). Les valeurs de coefficients d'absorption molaire (ϵ) ont été calculés en utilisant la loi de Beer-Lambert en absorption faible ($A < 1$) sur des solutions de complexes à l'aide de spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-Vis-NIR.

Les spectres de photoluminescence ont été mesurés sur des solutions avec $A < 0,1$ avec un mode d'excitation à angle droit en utilisant un spectrofluorimètre Spex Fluorolog II, équipé d'un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928. Les spectres ont été corrigés en appliquant les corrections d'étalonnage des réponses à une lampe halogène calibrée obtenues entre 280 nm et 900 nm. Pour les mesures à 77K, des tubes de quartz remplis d'une solution de MeOH/DCM (1:1 v) des échantillons à analyser ont été plongés dans un vase Dewar en quartz rempli d'azote liquide. Les expériences de photolyse par laser pulsé nanoseconde ont été menées grâce à un système composé d'un laser Nd:YAG (JK Lasers, 355 nm, 4.0 mJ/pulse, 18 ns pulse) en utilisant une analyse à angle droit sur l'échantillon excité, comme décrit précédemment.^[19] Les solutions ont été dégazées par bullage d'argon pendant environ 15 minutes et sellés dans une cellule de chemin optique de 10 mm fabriquée au laboratoire.

Les mesures des temps de vie de luminescence ont été effectuées avec un appareil IBH 5000F time-correlated single-photon-counting, avec une source d'excitation à $\lambda = 373$ nm fournie par une NanoLED pulsée. Les analyses des profils de décroissance de luminescence ont été accomplies avec le logiciel Decay Analysis Software DAS6 fourni par le constructeur. L'incertitude sur les mesures est estimée à 2 nm pour le maximum des bandes et à 10% pour les calculs des temps de vie.

[19] Ventura B., Degli Espoti A., Koszarna B., Gryko D.T., Flamigni L., *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1559-1566.

Annexe E. Publication et participations à des congrès.

"Ester-Substituted Cyclometallated Rhodium and Iridium Coordination Assemblies with π -Bonded Dioxolene Ligand : Synthesis, Structures and Luminescent Properties." Damas A., Sesolis H., Rager M.N., Chamoreau L.M., Gullo M.P., Barbieri A., Amouri H., *R.S.C. Advances*, **2014**, 4, 23740-23748.

GECOM-CONCOORD 2012 (Métabief): communication par affiche. *"Assemblages de coordination à organométalloligand présentant des interactions Pt...Pt et π - π "* Sesolis H., Dubarle-Offner J., Gontard G., Amouri H.

JOURNEES de CHIMIE de COORDINATION 2014 (Rennes): communication par affiche. *"A new family of cyclometallated Pt(II) assemblies: Synthesis and tuning of the photophysical properties."* Sesolis H. Moussa J., Gontard G., Barbieri A., Jutand A., Amouri H.

GECOM-CONCOORD 2014 (Vers): communication orale. *"A new family of cyclometallated Pt(II) assemblies: Synthesis, structures and modulation of photophysical properties"*