



Tectonique moléculaire : vers la formation de réseaux chiraux par coordination ou liaisons covalentes

Maxime Florent

► To cite this version:

Maxime Florent. Tectonique moléculaire : vers la formation de réseaux chiraux par coordination ou liaisons covalentes. Autre. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF073 . tel-01737494

HAL Id: tel-01737494

<https://theses.hal.science/tel-01737494>

Submitted on 19 Mar 2018

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
UMR 7140

THÈSE présentée par :

Maxime FLORENT

soutenue le : **13 décembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Tectonique Moléculaire :
Vers la formation de réseaux chiraux par
coordination ou liaisons covalentes

THÈSE dirigée par :

Pr. HOSSEINI Mir Wais
Pr. PLANEIX Jean-Marc

Professeur, Université de Strasbourg,
Professeur, Université de Strasbourg,

RAPPORTEURS :

Pr. HISSLER Muriel
Pr. LEMERCIER Gilles

Professeur, Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Professeur, Institut de Chimie Moléculaire de Reims

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Pr. AUKAULOO Ally
Pr. HEITZ Valérie

Professeur, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
Professeur, Université de Strasbourg,

A mes Parents..

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	5
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	9
1. DE LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE A LA TECTONIQUE MOLECULAIRE	9
1.1. FACTEUR ENERGETIQUE	10
1.2. FACTEUR GEOMETRIQUE	11
1.3. TECTONS ET METALLATECTONS	12
2. POLYMERES DE COORDINATION, RESEAUX DE COORDINATION ET MOFS	14
2.1. LES CENTRES METALLIQUES	14
2.2. BREF HISTORIQUE	15
2.3. GEOMETRIE ET EMPILEMENT	16
2.4. LES APPLICATIONS	22
3. RESEAUX ORGANIQUES COVALENTS CRISTALLINS (COF)	24
3.1. COFs BORES	25
3.2. COFs BASES SUR DES NŒUDS TRIAZINES (CTFs)	26
3.3. COFs BASES SUR LA FORMATION DE LIAISONS IMINE	27
4. CHIRALITE	28
4.1. INTRODUCTION	28
4.2. POLYMERES DE COORDINATION CHIRAUX	32
5. PROJET DE THESE	42
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM SOUS FORME RACÉMIQUE ET ENANTIOPURE POUR LA FORMATION DE RESEAUX DE COORDINATION	49
1. INTRODUCTION	49
1.1. L'IRIDIUM UN METAL DE TRANSITION COMPLAISANT	49
1.2. SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM(III) CATIONIQUES <i>BIS</i> -CYCLOMETALLES	58
1.3. SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM(III) CYCLOMETALLES ENANTIOPURS	60
1.4. ÉTUDES ANTERIEURES RÉALISÉES AU LABORATOIRE	63
1.5. PRÉSENTATION DU PROJET	65
2. SYNTHÈSE DE COMPLEXES RACÉMIQUES D'IR(III) BASES SUR DES SITES PÉRIPHÉRIQUES DE TYPE PYRIDINE	67
2.1. RETROSYNTHÈSE	67
2.2. SYNTHÈSE DES DIMÈRES D'IRIDIUM $[Ir(XPPY)_2(\mu-Cl)]_2$	67
2.3. SYNTHÈSE DES METALLATECTONS SANS CONNECTEUR $[Ir((XPPY)_2(BPY-3/4PY))][PF_6]$	68
2.4. SYNTHÈSE DES METALLATECTONS AVEC ESPACEUR $[Ir(XPPY)_2(BPY-CC-3/4PY)][PF_6]$	71
2.5. STRUCTURES CRISTALLINES	73
3. SYNTHÈSE DE COMPLEXES RACÉMIQUES D'IR(III) BASES SUR DES SITES PÉRIPHÉRIQUES DE TYPE ACIDES BENZOÏQUES	90
3.1. SYNTHÈSE	90
3.2. STRUCTURES CRISTALLINES DES COMPLEXES $[Ir(XPPY)_2(BPY-3/4CO_2H)][PF_6]$	91
3.3. PROPRIÉTÉS DE LUMINESCENCE DES COMPLEXES $[Ir(XPPY)_2(BPY-3/4CO_2H)][PF_6]$	94
4. SYNTHÈSE DE COMPLEXES ENANTIOPURS D'IR(III)	96
4.1. RETROSYNTHÈSE	96

4.2.	<u>SYNTHESES DES DIMERES $\Delta\Delta$-[Ir(XPPY)₂(μ-Cl)]₂ ET $\Lambda\Lambda$-[Ir(XPPY)₂(μ-Cl)]₂</u>	97
4.3.	<u>SYNTHESE DES COMPLEXES FINAUX ENANTIOPURS</u>	101
5.	<u>FORMATION DE RESEAUX DE COORDINATION</u>	108
5.1.	<u>UTILISATION DES METALLATECTONS RACEMIQUES</u>	108
5.2.	<u>UTILISATION DES METALLATECTONS ENANTIOMERIQUEMENT PURS</u>	126
6.	<u>CONCLUSION</u>	127
	<u>RÉFÉRENCES</u>	128
	<u>CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE COMPOSÉS MOLÉCULAIRES ORGANIQUES POUR LA FORMATION DE COFS BASES SUR DES ESTERS DE BORE</u>	133
1.	<u>INTRODUCTION</u>	133
1.1.	<u>RESEAUX HELICOÏDAUX CHIRAUX</u>	133
1.2.	<u>HÔTE MACROCYCLIQUE POUR LE PIÈGEAGE DE CATION MÉTALLIQUE</u>	136
1.3.	<u>PRÉSENTATION DU PROJET</u>	139
2.	<u>SYNTHESES DES LIGANDS</u>	140
2.1.	<u>RETROSYNTHÈSE</u>	140
2.2.	<u>SYNTHÈSE DES LIGANDS 1₃ ET 1₄ UTILISANT UN GROUPEMENT BENZYLE COMME GROUPE PROTECTEUR</u>	141
2.3.	<u>SYNTHÈSE DES LIGANDS 1₃ UTILISANT UN GROUPEMENT PROTECTEUR DE TYPE ACÉTAL DE MÉTHYLENE (μ-CH₂)</u>	149
2.4.	<u>SYNTHÈSE DES LIGANDS CHIRAUX 2₃ ET 2₄</u>	150
3.	<u>REACTION EN PRÉSENCE DE BORE ET DE CATIONS MÉTALLIQUES</u>	152
4.	<u>CONCLUSION</u>	159
	<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	163

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le Pr Gilles Lemerrier, le Pr Muriel Hissler, le Pr Ally Aukauloo ainsi que le Pr Valérie Heitz qui me font l'honneur de juger mes travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement Mir Wais Hosseini et Jean-Marc Planeix de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi que toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé à mener ce projet.

À Wais, merci de m'avoir encouragé et soutenu depuis la licence, merci également pour ton aide précieuse et pour le temps que tu m'as consacré.

À Aurélie, je ne sais ô combien te remercier pour ton encadrement tant scientifiquement qu'humainement, pour le temps passé à discuter de problèmes scientifiques et à corriger mes rapports depuis six ans. Surtout, je te remercie de toujours avoir su me redonner confiance, ce qui n'était vraiment pas gagné, ce qui m'a permis de donner le maximum jusqu'à la soutenance.

À Cyril, Romain, Damien, Julien, Elsa et Bérangère, merci pour toutes nos discussions et les nombreuses soirées passées ensemble. Je pense aussi aux anciens doctorants Nico M, Antoine, Chaojie, Elena, Nico Z. et Patrick qui ont su créer une ambiance de travail que j'espère retrouver dans le futur.

À Nathalie, tout d'abord, merci d'avoir passé tellement de temps à résoudre toutes les structures cristallines, merci pour toutes nos discussions (scientifiques ou non), ainsi que pour ta bonne humeur quotidienne. Et surtout merci pour ta petite boîte à biscuit qui m'a sauvé plus d'une fois.

À Audrey, Aziz et Stéphane, merci d'avoir toujours été à l'écoute et pour m'avoir donné d'excellents conseils tout au long de ma thèse.

Merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser au laboratoire Florine, Florian, Mini Max, Vincent, Fan, Sylvie, Valérie, Mattéo, Véronique.

Merci à mes amis. En premier Charlotte, Maeva, Joanna et Coralie pour votre soutien au quotidien, pour tous les moments que l'on a pu partager et tout ce que nous partagerons à l'avenir merci. À Clément, Paul-Victor, Maxime Mathilde, Sophia, Arthur et aux amis des bancs de la fac et ceux d'avant merci.

À Andrea, merci pour tout, je sais que tu seras toujours là, même de l'autre côté de la planète.

Je tiens surtout à remercier mes parents et mes sœurs de m'avoir toujours soutenu et encouragé, dans mes études et dans la vie.

Et enfin, merci à Donata pour ton sourire et ta bonne humeur au quotidien, et surtout pour avoir toujours été à l'écoute. Merci !

Chapitre I

INTRODUCTION GENERALE

REMERCIEMENTS	5
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	9
1. DE LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE A LA TECTONIQUE MOLECULAIRE	9
1.1. FACTEUR ENERGETIQUE	10
1.2. FACTEUR GEOMETRIQUE	11
1.3. TECTONS ET METALLATECTONS	12
2. POLYMERES DE COORDINATION, RESEAUX DE COORDINATION ET MOFS.....	14
2.1. LES CENTRES METALLIQUES	14
2.2. BREF HISTORIQUE.....	15
2.3. GEOMETRIE ET EMPILEMENT	16
2.4. LES APPLICATIONS.....	22
3. RESEAUX ORGANIQUES COVALENTS CRISTALLINS (COF).....	24
3.1. COFs BORES.....	25
3.2. COFs BASES SUR DES NŒUDS TRIAZINES (CTFs)	26
3.3. COFs BASES SUR LA FORMATION DE LIAISONS IMINE	27
4. CHIRALITE	28
4.1. INTRODUCTION	28
4.2. POLYMERES DE COORDINATION CHIRAUX.....	32
5. PROJET DE THESE	42

Chapitre I : Introduction Générale

1. De la Chimie Supramoléculaire à la Tectonique Moléculaire

Complémentaire à la Chimie de Liaison Covalente, la Chimie Supramoléculaire est la chimie des forces intermoléculaires. Ce terme fût utilisé pour la première fois par K. L. Wolf au milieu des années 1930 sous le nom de « Übermoleküle » pour décrire des entités de plus haute organisation.¹⁻³ Mais, le peu de méthodes permettant d'étudier ces nouvelles forces ont conduit cette nouvelle branche de la chimie à l'abandon une quarantaine d'années, jusqu'à sa réintroduction en 1978⁴ par J.-M. Lehn, prix Nobel de Chimie en 1987. Il la définit comme suit : « Si la chimie moléculaire traite de la conception et de la synthèse d'unités individuelles basées sur la liaison covalente, leur assemblage par interaction faible est quant à lui dirigé selon les concepts de la chimie supramoléculaire ». Elle lie des « individus moléculaires » en une « société moléculaire »⁵ plus complexe et amenant avec elle des propriétés particulières. Elle permet par exemple l'étude de systèmes beaucoup plus complexes tels que la structure en double hélice de l'ADN et la reconnaissance d'un substrat par une enzyme (**Fig. 1**).

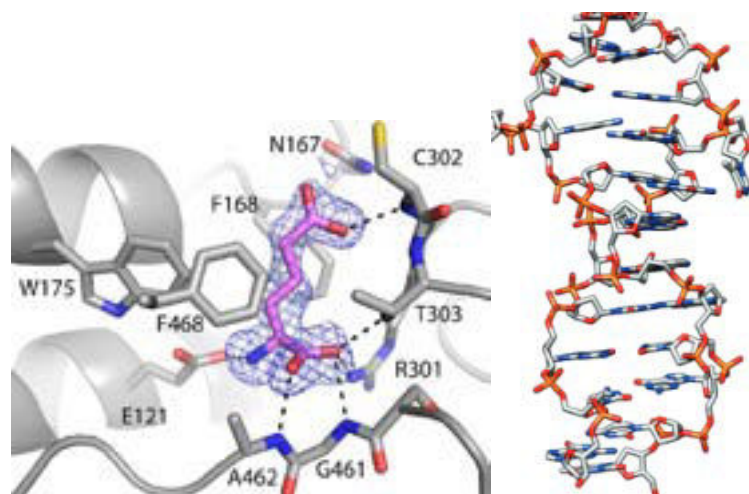


Fig. 1.a. Structure cristalline du site actif de l'aldéhyde déshydrogénase ;⁶ b. Structure hélicoïdale de l'ADN-B.⁷

La tectonique moléculaire, qui est elle-même une branche de la chimie supramoléculaire, est apparue au début des années 1990.⁸⁻¹¹ Elle est basée sur une utilisation rationnelle de ces forces d'interactions et traite de la construction d'entités moléculaires de grandes tailles formées par auto-assemblage de briques de construction appelées tectons. Ces édifices étendus nécessitent, d'une part, une reconnaissance moléculaire, ainsi que, d'autre part, l'itération de ce processus à l'infini. Pour permettre cela, il est nécessaire de préprogrammer le tecton en amont pour que celui-ci présente des sites d'interactions spécifiques permettant leurs reconnaissances. Ces motifs de reconnaissance alors translatés dans une, deux ou trois directions de l'espace peuvent conduire à la formation de matériaux étendus cristallins appelés réseaux moléculaires.

Ce processus de construction repose sur la réversibilité des interactions mises en jeu telles que la liaison de coordination, la liaison Hydrogène ou les interactions de van der Waals et est codé par leurs facteurs énergétiques et géométriques intrinsèques.

Cette approche permet de concevoir des architectures macroscopiques par une utilisation raisonnée de chaque paramètre afin d'élaborer des systèmes complexes à dimensionnalité variable (complexe discret, réseaux 1-D, 2-D ou 3-D).

1.1. Facteur énergétique

La formation d'architectures infinies par auto-assemblage est un processus spontané dirigé par les lois de la thermodynamique. L'état le plus bas en énergie libre (niveau C) sera préférentiellement obtenu par rapport aux autres édifices ayant une énergie plus élevée.

Ces architectures hautement ordonnées ne peuvent être obtenues que si les processus nécessaires à leur formation sont réversibles. En effet, cette réversibilité permet un équilibre entre tous les états intermédiaires si l'agitation thermique est supérieure à la barrière d'activation (E_a) (**Schéma 1a**). Ce processus est appelé auto-réparation et permet donc au système de corriger d'éventuelles erreurs structurelles obtenues lors de l'auto-assemblage (**Schéma 1b**).

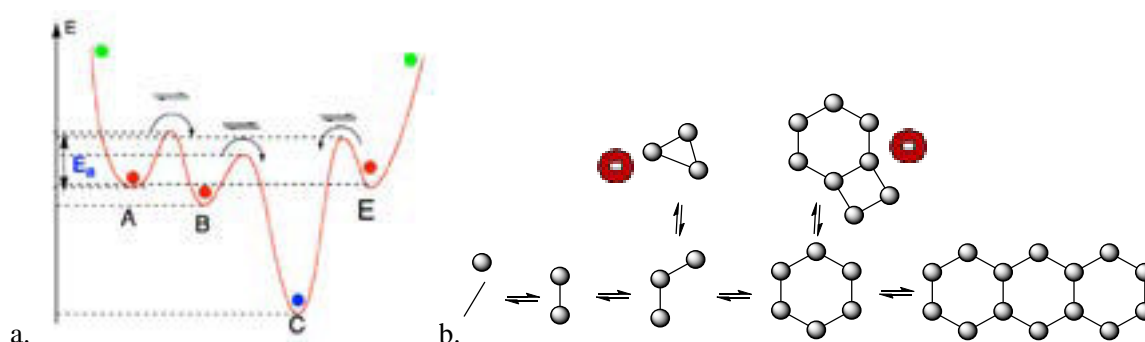


Schéma 1. a. Représentation schématique de différents états énergétiques et les barrières d'activation associées ; b. Représentation schématique de l'auto-réparation nécessaire à l'obtention de réseaux moléculaires (niveau C).

C'est pour cela que les interactions utilisées sont de type van der Waals, interactions π - π , liaison Hydrogène, interactions électrostatiques et liaison de coordination (classement par ordre croissant d'énergie). En revanche, la liaison covalente est moins adaptée, car beaucoup plus énergétique et donc moins réversible que les interactions citées précédemment (**Fig. 2**). Toutefois, il est important de noter que certaines liaisons covalentes peuvent tout de même être considérées comme réversibles. C'est le cas par exemple de la liaison imine qui peut être rompue en milieu légèrement aqueux et permettant ainsi l'auto-réparation.

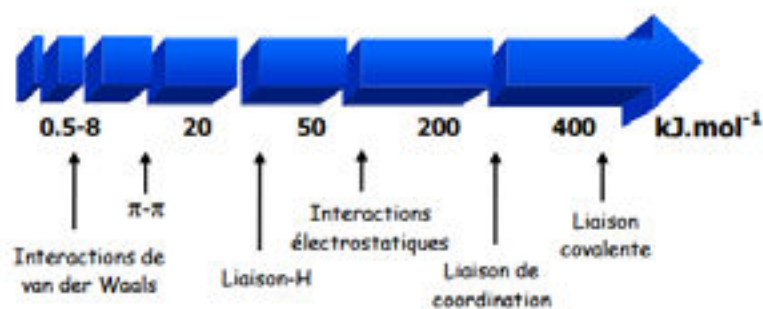


Fig. 2. Échelle d'énergie des différentes interactions possibles pour la formation de réseaux moléculaires.

1.2. Facteur géométrique

La conception de tectons dépend également de la géométrie et de l'orientation des sites d'interactions. En effet, en jouant sur ces deux paramètres, il est possible d'obtenir deux types d'entités : des endo- et exo-récepteurs.

Les endo-récepteurs sont des systèmes ayant des sites d'interactions convergents (**Fig. 3**). En présence d'un hôte possédant des sites d'interactions complémentaires, il forme une architecture de type complexe d'inclusion. Dans la littérature, il existe un grand nombre d'endo-récepteurs, notamment, les éther-couronnes,^{12,13} les cryptands^{14,15} ou les cages moléculaires.^{16,17} Ces complexes d'inclusion sont des entités discrètes ne possédant pas de symétrie de translation.

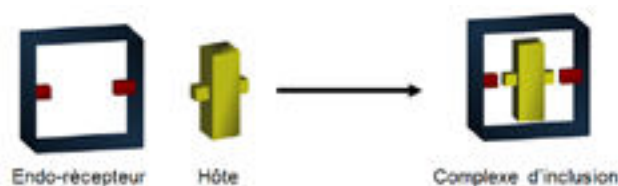


Fig. 3 Représentation schématique d'un complexe d'inclusion.

En revanche, les exo-récepteurs sont dotés de sites d'interactions disposés de façon divergente (**Fig. 4**). Selon la nature du partenaire, l'assemblage peut soit mener à la formation d'un complexe discret, soit à la formation d'un édifice infini appelé réseau moléculaire. Si le partenaire utilisé ne possède qu'un seul site de reconnaissance, son interaction avec l'exo-récepteur empêche l'itération du motif et conduit une architecture finie, appelée complexe bouchon. Au contraire, si le substrat possède deux sites d'interactions divergents, il va permettre l'itération du motif à l'infini et ainsi former un réseau moléculaire.

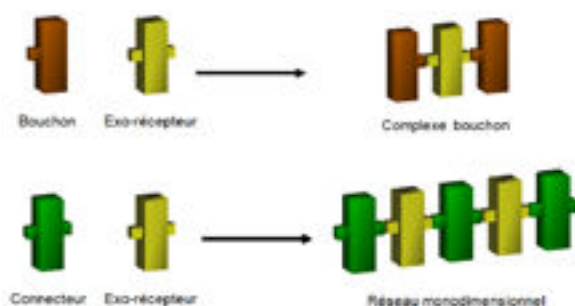


Fig. 4. Représentation schématique d'un complexe bouchon et d'un réseau monodimensionnel.

Il est important de noter que les édifices présentés précédemment sont obtenus à l'aide de deux tectons complémentaires. Mais, il est possible de concevoir des molécules possédant deux sites différenciés d'interactions. Ce tecton auto-complémentaire, forme un réseau infini (**Fig. 5**).

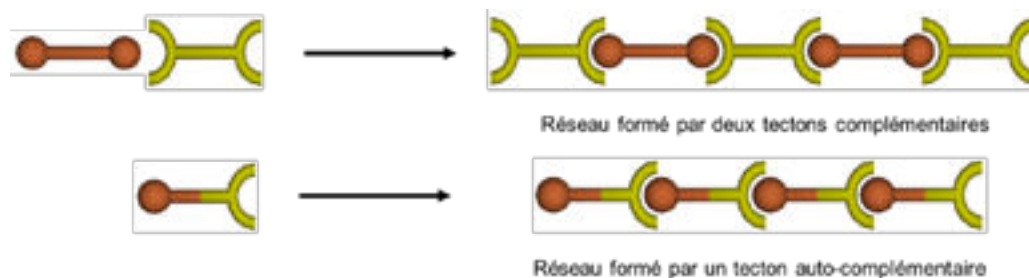


Fig. 5 Représentation schématique de l'obtention d'un réseau monodimensionnel en utilisant soit deux tectons complémentaires ou un tecton auto-complémentaire.

Il est également envisageable de créer des tectons possédant un nombre de sites d'interaction supérieur à deux. Par exemple, en employant quatre sites de reconnaissance divergents, il est possible d'obtenir des réseaux bidimensionnels (**Fig. 6a**). Il est également possible d'obtenir des architectures de dimensionnalité plus élevée (3-D) si le tecton a une géométrie non-coplanaire, ou si deux sites de reconnaissance supplémentaires sont ajoutés. Par exemple, si le tecton possède six sites occupant les sommets d'un octaèdre, un réseau tridimensionnel peut être obtenu (**Fig. 6b**).

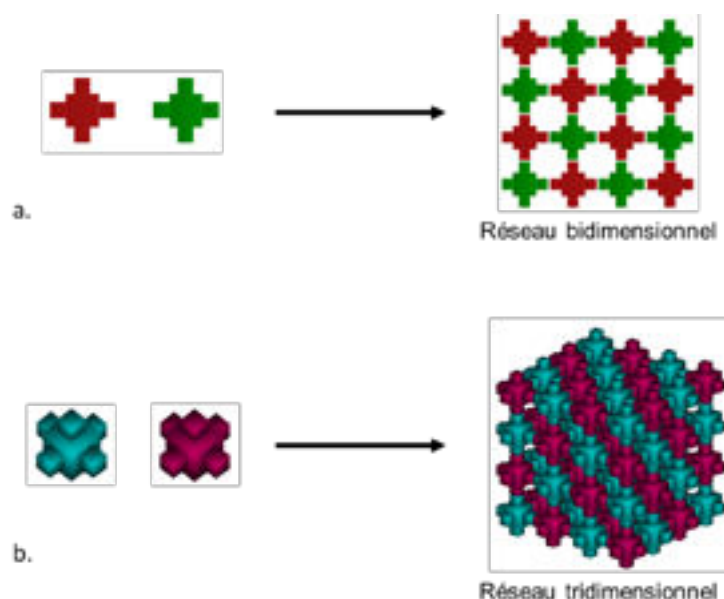


Fig. 6. Exemple de réseau bidimensionnel (a) et tridimensionnel (b) utilisant respectivement des tectons possédant quatre et six sites de reconnaissance.

1.3. Tectons et métallatectons

L'évolution de la chimie de synthèse permet aujourd'hui d'imaginer n'importe quelle brique de construction en modulant le nombre, la position et le type de sites de reconnaissance. Les tectons sont alors classés selon leur denticité (monodentates, bidentates, tridentates, tétradentates...), et selon leur géométrie (**Schéma 2**). Par exemple, si un tecton possède deux sites pointant dans la même direction et interagissant au niveau du même nœud, le tecton sera appelé chélate. Si le tecton possède

deux sites divergents, *i.e.* pointant dans des directions opposées, sa dénomination sera alors *bis-monodentate*.

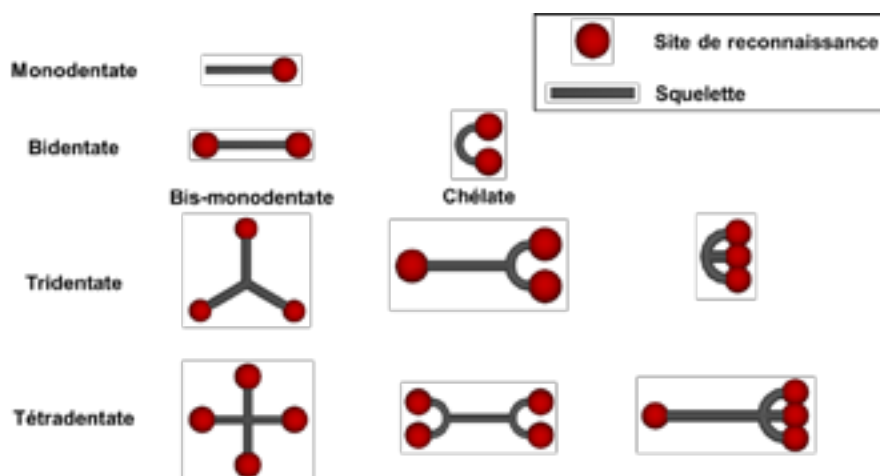


Schéma 2. Représentation schématique de tectons à denticités variées.

Il est également possible de modifier le squelette et ainsi moduler ses propriétés intrinsèques telles que sa solubilité ou sa capacité à établir des interactions π - π . Par ces modifications, il est possible d'introduire des propriétés additionnelles telles que la chiralité ou la luminescence. Dans ce but, l'utilisation de complexes de métaux de transition comme squelette préprogrammé peut permettre de transférer à l'édifice final ces propriétés particulières. Ce type de composé est appelé métallatecton ou métalloligand.¹⁸⁻²³

On peut citer le bleu de Prusse, qui fut découvert au 18^{ème} siècle utilisé comme pigment bleu.²⁴ Il est composé d'un atome de Fer(III) connecté par liaison de coordination Fe-N à un métallatecton hexacyanoferrate $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pour lequel l'atome de fer adopte une géométrie octaédrique formant ainsi un réseau de coordination homométallique tridimensionnel.²⁵

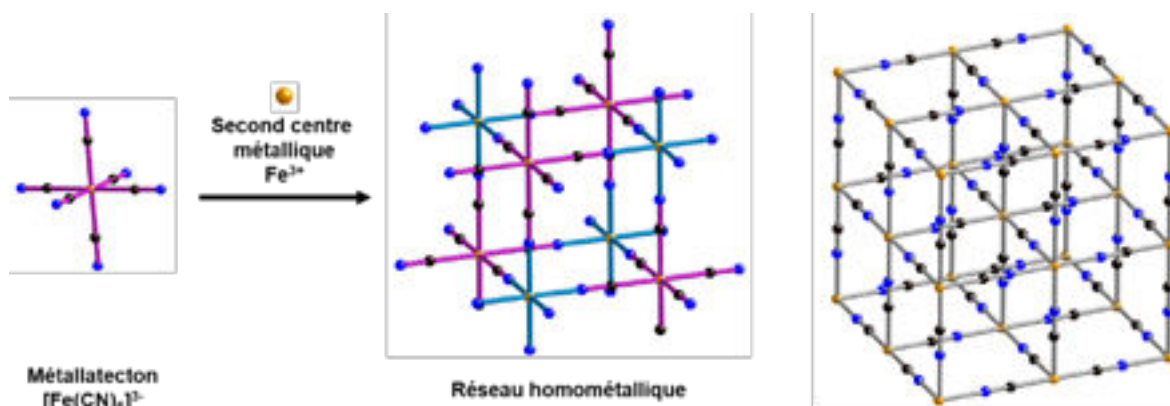


Fig. 7. Représentation de la réaction d'auto-assemblage permettant de former le bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ et sa structure cristalline.²⁵

La famille de composés dérivés du bleu de Prusse est d'autant plus intéressante qu'il a été possible de synthétiser d'autres réseaux de ce type en utilisant divers centres métalliques modifiant ainsi les propriétés magnétiques,^{26,27} électrochimiques,^{28,29} ou d'absorption de gaz.³⁰

D'autres exemples de métallatectons seront décrits dans les paragraphes suivants.

2. Polymères de coordination, réseaux de coordination et MOFs

2.1. Les centres métalliques

L'exemple précédent du bleu de Prusse décrit la structure de réseaux moléculaires basés sur l'utilisation de liaisons de coordination comme interactions réversibles pour former un réseau de coordination. Dans ce cas, le métal servant de nœud métallique (Fe^{3+}) joue un rôle très important et peut être considéré comme un « tecton métallique ». Cette approche permet d'imaginer un grand nombre de géométries de coordination et donc une diversité structurale pratiquement infinie. Ces centres métalliques peuvent intervenir « nus », c'est-à-dire que tous les sites vacants du métal peuvent accueillir une liaison de coordination (**Schéma 3, ligne 1**). Mais, il est également possible de bloquer certaines positions en utilisant des ligands fortement coordinants (ou ligands bloquants) et ainsi de contrôler la géométrie du nœud métallique (**Schéma 3**). La formation d'architectures de topologies différentes est ainsi accessible sans pour autant changer le centre métallique.

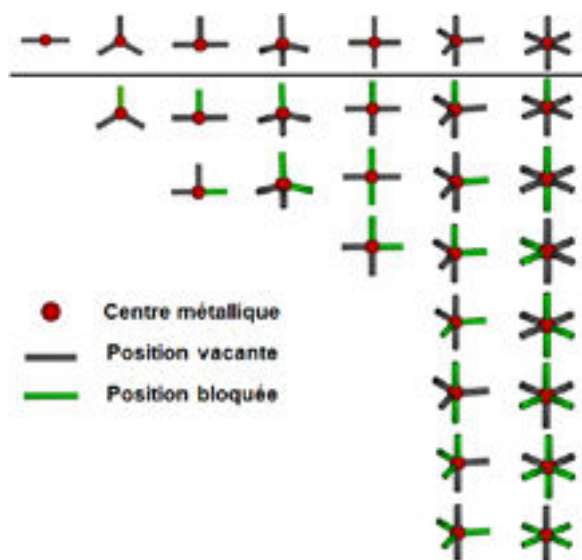


Schéma 3. Représentation schématique des géométries autour du nœud métallique (en rouge) envisageables par l'insertion de ligands fortement coordinants (positions bloquées, en vert).

La formation de réseaux de coordination résulte de l'auto-assemblage entre des tectons purement organiques ou métallo-organiques et des tectons monométallique. Une autre manière de connecter des tectons organiques entre eux par le biais de liaisons de coordination utilise non pas des cations métalliques mais des « briques de construction secondaires » (SBU : Secondary Building block Units) consistant en des composés métalliques polynucléaires. Les réseaux de coordination sont aussi nommés polymères de coordination ou Metal Organic Frameworks (MOFs).³¹

Chaque variable telle que le nombre de sites de reconnaissance, les angles de liaison et les propriétés physiques peut être paramétrée indépendamment pour obtenir des systèmes macroscopiques organisés à l'échelle atomique, répondant à des attentes particulières, telles que l'absorption de molécules, la catalyse, la luminescence, ou la séparation de molécules.³²⁻³⁴

2.2. Bref Historique

C'est à partir des années 1990 que des méthodes rationnelles de synthèse pour générer cette nouvelle famille de matériaux appelés réseaux de coordination, polymères de coordination ou Metal Organic Frameworks (MOFs) ont vu le jour. Le premier exemple de MOF obtenu par ingénierie moléculaire a été synthétisé par le groupe de R. Robson en 1990.³⁵ En premier lieu, ils ont étudié l'assemblage de cyanure de zinc(II) et de sels de cuivre(I) résultant à la formation de réseaux de type diamant $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$ (**Fig. 8a**). Comparé à la structure du bleu de Prusse décrite précédemment où les atomes de fer adoptent une géométrie octaédrique, les deux métaux adoptent cette fois une géométrie tétraédrique. Puis, en remplaçant le métallatecton $Zn(CN)_2$ par un tecton purement organique, le tétra-(cyanophényl)-méthane, le processus d'auto-assemblage en présence de sels de cuivre(I) mène à la formation d'un édifice tridimensionnel de type diamant.

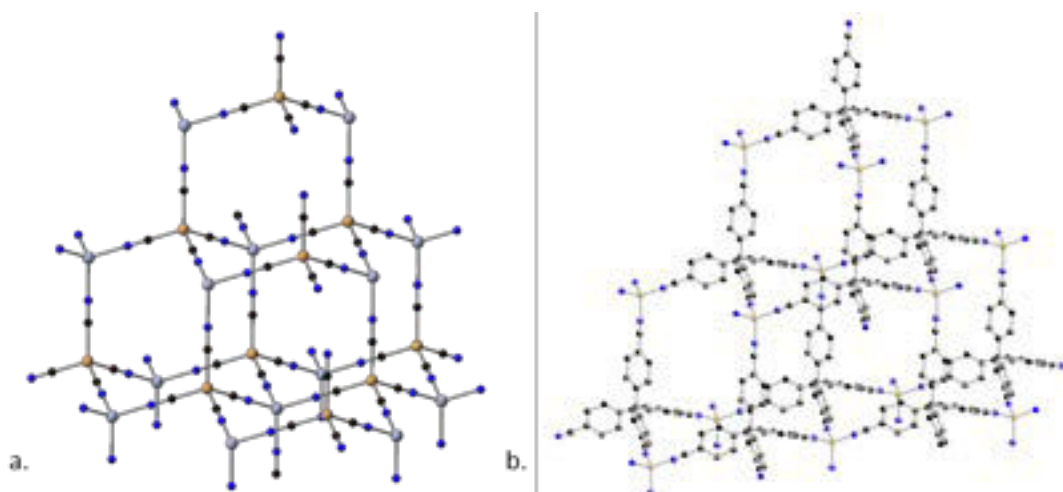


Fig. 8. Structures cristallines des réseaux obtenus à partir de $Zn(CN)_2$ et de sels de cuivre (I) (a) et à partir de tétra-(cyanophényl)-méthane et de sels de cuivre (I) (b) par le groupe de Robson.²⁹

L'engouement général pour ce nouveau type de matériau débuta en 1995 lorsque le groupe de O. Yaghi utilisa pour la première fois le terme de « MOF » pour désigner de tels assemblages en synthétisant une famille de MOFs, dont le **MOF-5** est encore aujourd'hui le plus cité dans la littérature (**Fig. 8b/ Fig. 9**).³⁶ Ce MOF de formule $[Zn_4O(C_8H_4O_4)]$ a une géométrie cubique et a été obtenu en combinant l'acide téréphtalique ($C_8H_6O_4$) avec du nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$). Ici le nœud de coordination n'est plus mononucléaire, mais tétranucléaire. En effet, il est constitué de quatre atomes de zinc reliés entre eux par un pont oxo. Chaque atome de zinc, adoptant une géométrie tétraédrique, est connecté à trois ligands téréphtalates. Globalement, le nœud d'assemblage adopte ainsi une géométrie octaédrique. L'architecture obtenue étant très robuste et poreuse, celle-ci permet l'absorption de molécules de gaz ou de solvant.

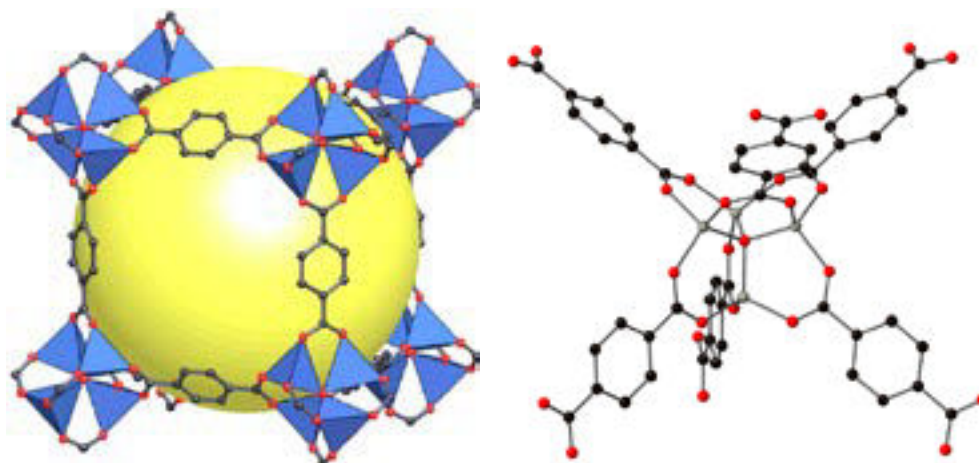


Fig. 9. Structure cristalline du **MOF-5** et représentation du nœud métallique obtenu par le groupe de O. Yaghi. Les atomes de zinc sont localisés au centre des tétraèdres bleus.³⁰

Quelques années plus tard, il a été démontré qu'en modifiant la taille du tecton, il était possible de garder la même architecture tout en modulant la taille de la cavité et donc les propriétés d'adsorption.³⁷

2.3. Géométrie et empilement

Les cristaux sont par définition tridimensionnels. Or nous avons vu précédemment qu'il était possible de programmer les tectons pour obtenir des motifs qui se translatent dans une, deux ou trois directions de l'espace. Par conséquent, les directions de croissance non programmées s'organisent pendant la cristallisation par empilement de réseaux successifs de façon à atteindre le minimum énergétique. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons donner de manière non exhaustive quelques exemples de réseaux mono-, bis- et tridimensionnels basés sur des pyridines comme sites coordonnant et détailler leur empilement au sein du cristal.

Réseaux monodimensionnels

Les réseaux monodimensionnels peuvent être composés d'un brin unique adoptant diverses géométries (linéaire, zig-zag, etc...) ou de brins multiples (par exemple, deux brins linéaires connectés sous forme d'échelle). Par soucis de clarté, ces réseaux sont ici schématisés sous forme de fils simples et les exemples choisis ne montrent que des fils/brins linéaires. Dans le plan 2-D, on peut imaginer que ces fils s'empilent de façon parallèle. Mais cet arrangement peut être de type éclipsé ou décalé selon l'axe du réseau 1-D (**Fig. 10**).

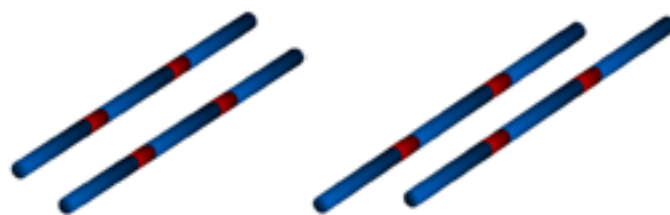


Fig. 10. Représentation schématique de l'arrangement de deux brins monodimensionnels éclipsés (gauche) et décalés (droite).

La même approche peut alors être envisagée pour l'empilement dans la troisième dimension. Les plans 2-D peuvent s'arranger à nouveau de façon parallèles éclipsés (**Fig. 11a**), ou décalés (**Fig. 11b**), mais il est également possible que les plans successifs s'orientent avec un angle différent (**Fig. 11c**).



Fig. 11. Représentation schématique de l'empilement de brins monodimensionnels.

Un exemple développé par le groupe de J. Zubieta montre la formation d'un réseau monodimensionnel en utilisant la 4,4'-bipyridine, tecton possédant deux atomes d'azote orientés de façon divergente, comme sites coordonnant (**Fig. 12a**). En présence d'un sel de cuivre(II) ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$), un réseau 1-D de type monobrin a été obtenu.³⁸ Le centre métallique adopte ici une géométrie octaédrique déformée. La sphère de coordination de l'atome de cuivre est définie par deux tectons bipyridiniques en positions axiales de l'octaèdre, trois atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau et un atome d'oxygène provenant du contre ion sulfate (SO_4^{2-}) occupant la base carrée de l'octaèdre. Le plan 2-D est obtenu par l'enchaînement parallèle décalé de brins linéaires. Les plans adjacents s'empilent avec un angle de 60° entre eux, ce qui produit des cavités hexagonales occupées par des molécules d'eau (**Fig. 12b**).

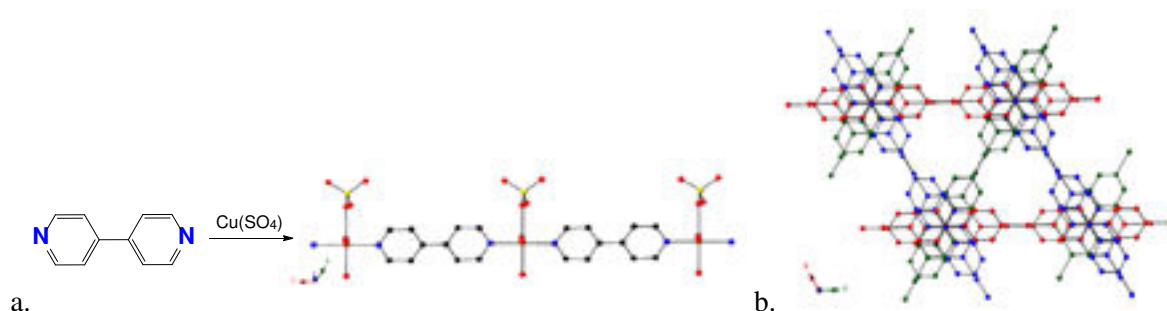
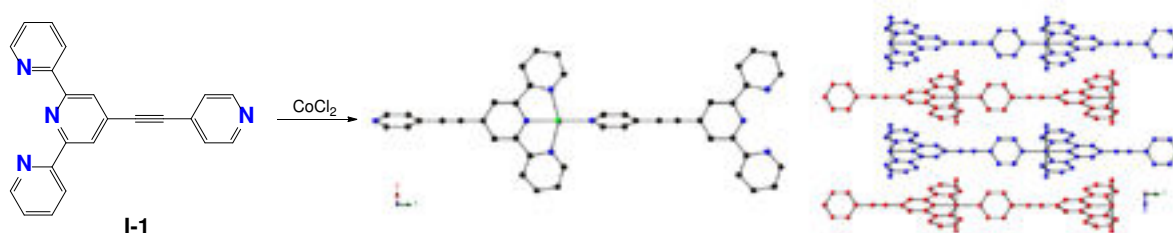


Fig. 12. a. Structure cristalline du réseau 1-D obtenu par auto-assemblage du tecton 4,4'-bipyridine en présence de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ montrant deux brins parallèles. b. Structure cristalline représentant l'empilement et la formation de canaux hexagonaux. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.³⁸

Au laboratoire, il a été montré qu'il était possible d'obtenir un réseau 1-D directionnel en combinant un tecton organique non symétrique **I-1** portant deux sites coordinants (un monodentate et un tridentate) en présence de sels de cobalt(II) (CoCl_2) (**Fig. 13**).³⁹ Au sein de ce réseau, le cobalt adopte une géométrie octaédrique avec deux atomes de chlore en positions axiales et trois atomes d'azote du site tridentate ainsi que l'atome d'azote du site monodentate occupant la base carrée de l'octaèdre. Ce réseau a la particularité d'être directionnel. Des brins orientés dans la même direction s'arrangent de manière parallèle éclipsée. Mais l'empilement formé se fait lui de manière centrée avec l'alternance de plans contenant des brins orientés de façon opposée.



*Fig. 13. Structure cristalline du réseau 1-D obtenu par auto-assemblage du tecton dissymétrique **I-1** en présence de CoCl_2 . Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.³⁹*

Réseaux bidimensionnels

Les réseaux bidimensionnels possèdent, quant à eux, un motif translaté dans deux directions de l'espace et forment alors une grille 2-D. Il est à noter qu'un motif carré est obtenu si le nœud métallique possède quatre positions libres coplanaires décrivant un angle de 90° (**Fig. 14**). D'autres motifs tels que des motifs rectangulaires ou hexagonaux sont également observés. A nouveau, le réseau formé peut présenter différentes géométries (plane, zig-zag, ondulée, etc...). En considérant un réseau présentant des motifs carrés et adoptant une géométrie plane, l'arrangement dans la troisième direction peut soit être de type parallèle éclipsé (**Fig. 14a**), décalé (**Fig. 14b**) ou pivoté (**Fig. 14c**). Cet arrangement est fonction des interactions présentes entre les plans dans le but d'atteindre l'architecture la plus stable thermodynamiquement.

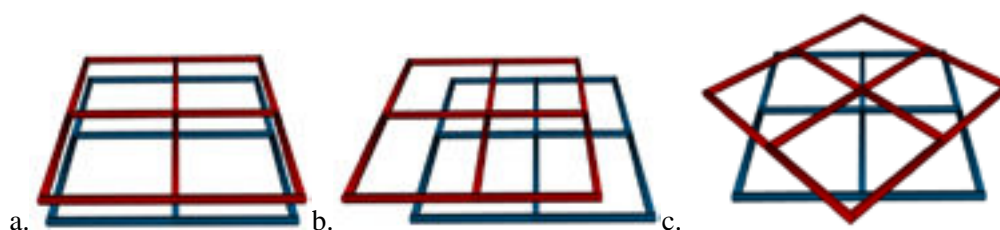


Fig. 14. Représentation schématique de l'empilement parallèle éclipsé (a), décalé (b) et pivoté (c).

Il est intéressant de noter que les cavités de ces grilles bidimensionnelles peuvent être occupées soit par des molécules de solvant soit par une autre grille. Dans ce dernier cas, ce phénomène est appelé l'interpénétration (**Fig. 15**).



Fig. 15. Représentation schématique d'interpénétration de réseaux 2D.

Un exemple de réseau 2-D a été obtenu par le groupe de M. Fujita combinant à nouveau un tecton 4,4'-bipyridine en présence cette fois-ci de sel de cadmium(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) (**Fig. 16a**).⁴⁰ Le réseau adopte une géométrie de type plan carré. En effet, le cadmium possède une géométrie octaédrique, mais ses deux positions apicales sont bloquées par deux anions nitrates, laissant ainsi uniquement les quatre positions de la base carrée libres. Ces dernières sont occupées par quatre atomes d'azote de quatre tectons différents. Au sein du cristal, l'empilement s'organise de façon parallèle décalée empêchant la formation de canaux (**Fig. 16b**).

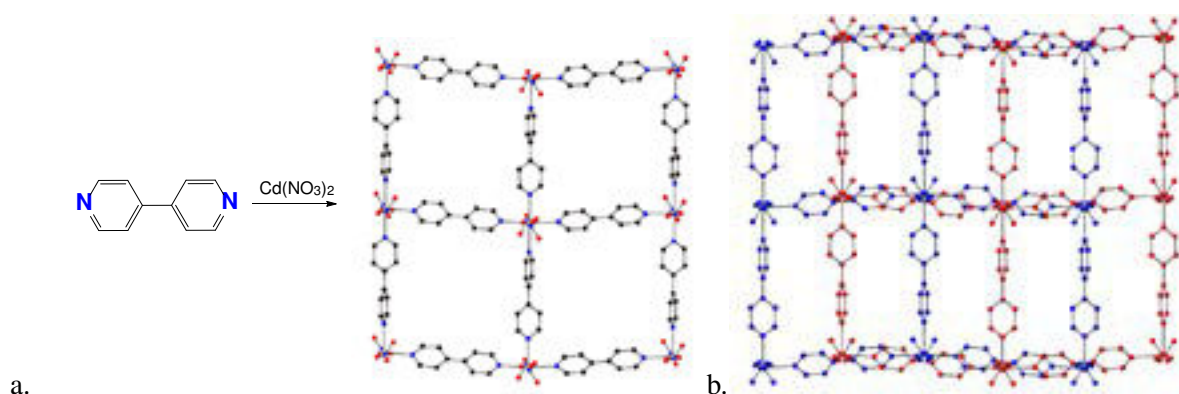


Fig. 16. Structure cristalline du réseau 2-D obtenu par auto-assemblage du tecton 4,4'-bipyridine en présence de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ montrant la formation de grille (a) et représentant l'empilement parallèle décalé (b).⁴⁰ Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Un second exemple de réseau bidimensionnel, réalisé au laboratoire, peut être cité. Celui-ci utilise le métallatecton **I-2** basé sur un atome de platine de géométrie carré plane portant deux groupements triphénylphosphine (PPh_3) ainsi que deux groupements 4-éthynylpyridine en position *trans* (**Fig. 17a**). En présence de sels de cadmium (II) (CdBr_2), pour lequel les positions apicales sont bloquées par les anions bromures, l'auto-assemblage mène à la formation d'une grille 2-D hétérométallique.⁴¹ L'empilement de grilles 2-D adjacentes est à nouveau de type parallèle décalé (**Fig. 17b**). Il est intéressant de noter que la même architecture a pu être obtenue en utilisant d'autres sels métalliques comme des sels de cobalt et de nickel, dont les positions apicales sont également bloquées par des anions halogénures (Cl^- ou Br^-).

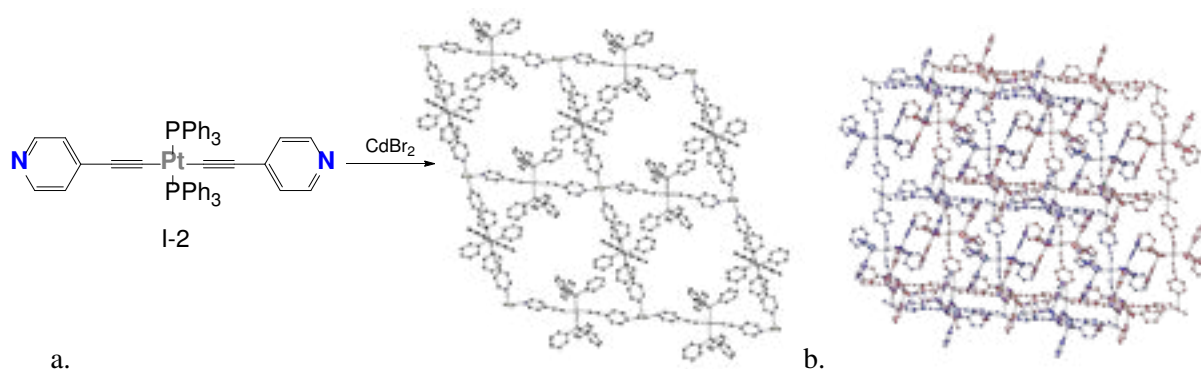


Fig. 17. Structure cristalline du réseau 2-D obtenu par auto-assemblage du métallatecton **I-2** et de CdBr₂ montrant les grilles hétérométalliques (a) et représentant l'empilement parallèle décalé de plusieurs grilles (b).⁴¹ Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté.

Réseaux tridimensionnels

Les réseaux tridimensionnels de par leurs architectures forment des cristaux moléculaires à eux seuls. Cependant à l'instar des réseaux 2-D, si leurs porosités le permet, ils peuvent piéger des molécules de solvant (**Fig. 18a**) ou être le siège d'interpénétration (**Fig. 18b**).

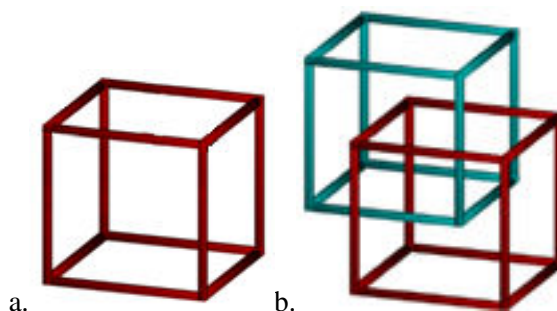


Fig. 18 Représentation schématique d'un réseau 3-D de type cuboïde (a) et le phénomène d'interpénétration (b).

Le groupe de S. Kitagawa a démontré qu'il était possible d'obtenir un réseau 3-D en utilisant la 4,4'-bipyridine, mais cette fois-ci en présence d'hexafluorosilicate de cuivre (II) (CuSiF₆) (**Fig. 19**).⁴² En effet, au sein de l'unité CuSiF₆, le cuivre adopte une géométrie octaédrique déformée où les deux positions apicales sont bloquées par deux atomes de fluor appartenant à deux entités [SiF₆]²⁻, laissant ainsi libre uniquement, les quatre positions de la base carrée de l'octaèdre. Les entités [SiF₆]²⁻ jouent également le rôle de connecteurs entre deux atomes de cuivre (liaisons -Cu-F-Si-F-Cu-). On peut alors considérer cet enchaînement comme un réseau monodimensionnel ayant hiérarchiquement quatre positions de coordination libres. Ce système est communément appelé « pilier neutre ».

Dans le cas présenté, ces piliers sont reliés par coordination de 4,4'-bipyridine dans les deux autres dimensions de l'espace, menant à la formation d'un réseau tridimensionnel de type cuboïde. L'espace vide est comblé par des molécules d'eau (la structure cristalline montre également un désordre de position des tectons pyridiniques).

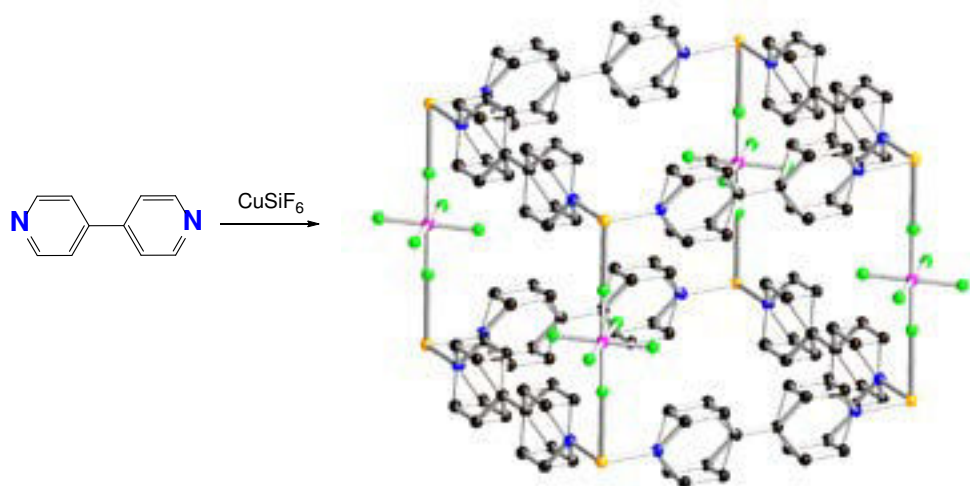


Fig. 19. Structure cristalline du réseau 3-D obtenu par auto-assemblage du tecton 4,4'-bipyridine en présence de CuSiF_6 .⁴² Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Il est important de noter qu'un grand nombre d'architectures de ce type a pu être mis en évidence en modifiant la nature du métal coordonnant, ainsi que la taille du dérivé bipyridinique.^{43–46}

Outre les réseaux 3-D de type cuboïde, d'autres géométries peuvent se former. Un exemple développé au laboratoire rend compte de l'utilisation d'une dipyrroline **I-3** comme tecton organique. Celle-ci est dotée de deux sites coordinants divergents (un site chélatant ainsi qu'un site monodentate). En combinaison avec des sels de nickel(II) ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$), un réseau tridimensionnel est obtenu.⁴⁷ Le cation Ni^{2+} adopte une géométrie octaédrique, où aucune position n'est bloquée. Ceci permet d'obtenir une architecture infinie tridimensionnelle par coordination de deux groupements dipyrroline (chélatant) et de deux groupements imidazole (monodentate) appartenant à deux complexes adjacents en position *cis* (**Fig. 20**).

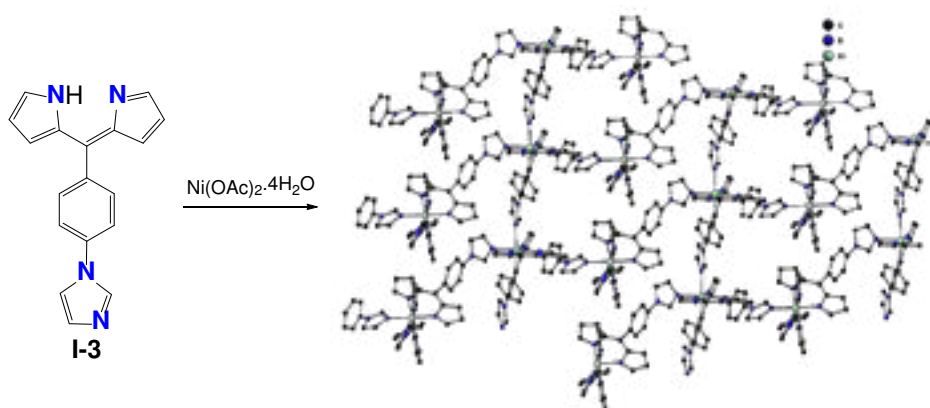


Fig. 20. Structure cristalline du réseau 3-D obtenue en utilisant le dérivé dipyrroline **I-3** en présence de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$.⁴⁷ Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

2.4. Les applications

Les MOFs, grâce à leur architecture hautement ordonnée et leur porosité sont devenus une famille de matériaux très étudiée pour un grand nombre d'applications. En effet, la combinaison entre tectons judicieusement préprogrammés et centres métalliques géométriquement adaptés peut permettre d'obtenir des matériaux cristallins pouvant présenter des cavités de taille et de géométrie variées. Ces cavités peuvent permettre l'insertion de molécules menant à un nombre d'applications potentielles très important.

Grâce à leur porosité, ils peuvent par exemple être de très bons candidats pour le transport de médicament. Il a été constaté que la famille des « MIL » pouvait permettre l'insertion et le relargage de molécules dans l'organisme. Ces édifices peuvent être obtenus en utilisant un cation métallique non toxique, tel que le fer, ponté par des tectons ayant comme groupements coordinants des fonctions carboxylates (**Fig. 21**).⁴⁸ Il a d'ailleurs été démontré que le MIL-100 qui est formé à partir de l'acide trimésique possède une affinité exceptionnelle pour le busulfan. Cela permet d'utiliser une plus faible quantité de systèmes non biologiques et d'éviter l'utilisation de solvants toxiques comme le N,N'-diméthylacétamide.⁴⁹

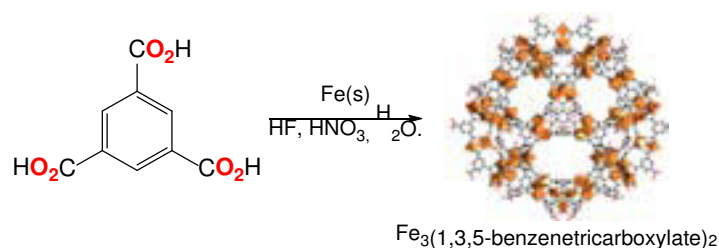


Fig. 21. Schéma de synthèse du MOF MIL-100 et structure cristalline.⁴⁸

L'utilisation des MOFs peut également être une approche alternative à la catalyse hétérogène,⁵⁰ tout en combinant les propriétés des complexes utilisés en catalyse homogène. En modifiant les tectons organiques précisément, il est possible de mimer localement la structure tridimensionnelle des catalyseurs classiques. Ainsi, un environnement clos pouvant stabiliser un état de transition et orienter la molécule pour favoriser la réaction.

On peut par exemple citer les travaux du groupe de N. T. S. Phan qui utilise le MOF-199 comme catalyseur hétérogène d'une réaction aza-Michael. Ce MOF a comme nœud métallique un cluster de cuivre $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ où les deux atomes de cuivre sont pontés par quatre tectons tricarboxylate formant une roue à aubes. Il catalyse la formation de 2-(benzyl-amino)acetate avec un rendement quantitatif contre un rendement de 58 % en utilisant le catalyseur homogène au cuivre en solution (**Fig. 22**).⁵¹ Dans cet exemple, les atomes de cuivre de l'architecture cristalline jouent le rôle de catalyseur de par leur propriété d'acide de Lewis.

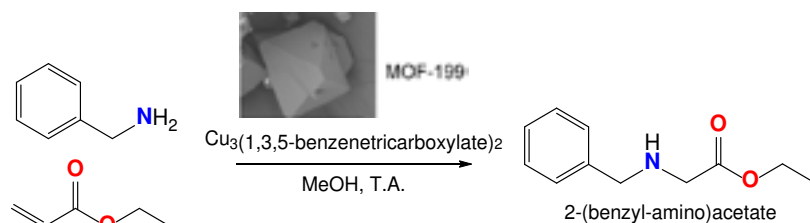


Fig. 22. Schéma de synthèse de 2-(benzyl-amino)acetate en présence de MOF-199.⁵¹

La catalyse peut également avoir lieu sur le tecton organique, en utilisant par exemple des groupements amine ou amide.⁵²

De manière encore plus intéressante, il est possible d'utiliser un métallatecton actif en photocatalyse pour la construction de MOF.⁵³ Le groupe de J. Luo a par exemple synthétisé un polymère de coordination tridimensionnel interpénétré utilisant un complexe de ruthénium **I-4**, portant deux groupements carboxylates comme sites de coordination sur chaque unité bipyridine, en présence de sel de cadmium(II) et de 2,2'-bipyridine (**Fig. 23**).⁵⁴ Le réseau obtenu permet la réduction de dioxyde de carbone en acide formique grâce à une activation sous irradiation (lampe UV de 500 W) en présence de triéthanolamine (TEOA). De plus, le phénomène d'interpénétration observé pour ce réseau lui confère une bonne photostabilité envers la réduction photocatalytique de CO₂ ainsi qu'une grande stabilité thermique.

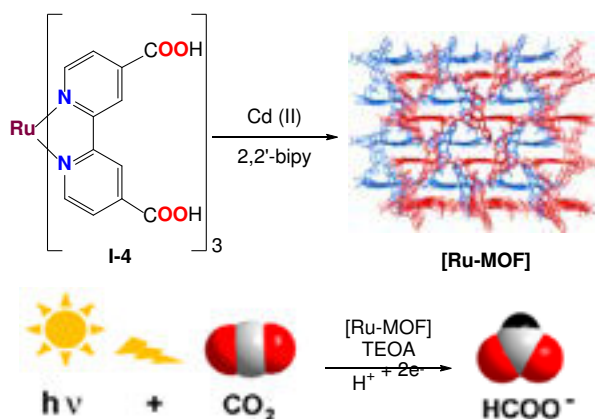


Fig. 23. Schéma de synthèse de [Ru-MOF] à partir de **I-4** et sa structure cristalline (haut) et représentation schématique de la réduction de CO₂ par photocatalyse en présence de [Ru-MOF] (bas).⁵⁴ Le complexe initial **I-4** est doublement négativement (2-). Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

Au-delà de leur intérêt en catalyse, l'utilisation de complexes de métaux de transition peut également apporter au matériau une propriété de luminescence intrinsèque.⁵⁵ De manière notable, le premier MOF comportant un complexe d'iridium *tris*-cyclométallé comme métallatecton a été décrit par W. Lin *et al.*⁵⁶ et a montré sa capacité en tant que capteur de dioxygène par modulation de la luminescence. De manière similaire, les propriétés d'émission de ces architectures peuvent être mises à profit pour le dosage d'explosifs ou d'autres molécules.⁵⁷⁻⁶⁰ Par exemple, le groupe de J. Luo a synthétisé, en présence de sels de Zn(II), un édifice formé à partir du métallatecton d'iridium cyclométallé **I-5** portant à nouveau deux groupements coordinants de types carboxylate (**Fig. 24**).⁶¹ Ce MOF émet intensément dans l'orange avec un rendement quantique de 26 %. Mais l'insertion de

trinitrotoluène (TNT) à l'intérieur des cavités du MOF conduit à une extinction de la luminescence émanant du complexe d'iridium probablement par transfert d'électrons du réseau vers les groupements nitro-aromatiques. Ce type de système peut alors être envisagé comme détecteur d'explosifs.

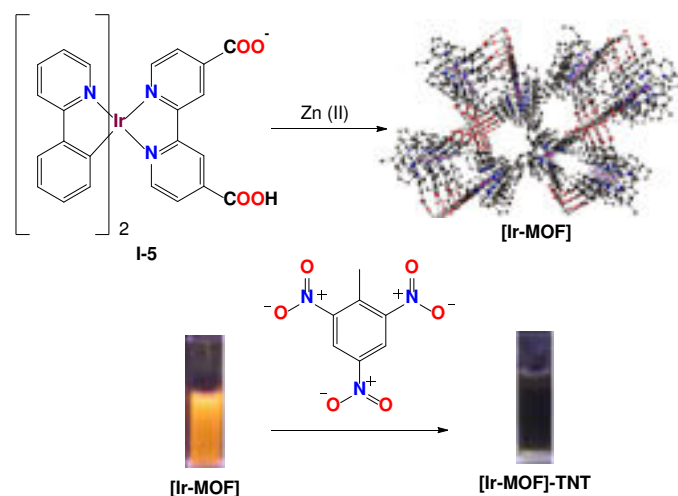


Fig. 24. Schéma de synthèse de [Ir-MOF] et représentation schématique de l'extinction de luminescence provoquée par l'insertion de TNT dans les cavités de [Ir-MOF].⁶¹ Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Ces édifices cristallins représentent donc une classe importante de matériaux fonctionnels, qui trouvent des applications dans des secteurs très variés et peuvent être d'un grand intérêt.

3. Réseaux organiques covalents cristallins (COF)

Là où les polymères de coordination exploitent la réversibilité de la liaison de coordination pour former des édifices macroscopiques cristallins, un principe analogue peut être imaginé pour étendre ce concept en utilisant des liaisons covalentes réversibles au lieu de liaisons de coordination. Bien qu'il n'y ait que très peu d'exemples d'édifices covalents cristallins (COF) comparé au nombre déjà très conséquent de polymères de coordination décrits, l'équilibre semble être sur le point de s'inverser grâce notamment à la contribution du groupe de O. Yaghi.⁶² En 2005, les premiers COFs reportés par O. Yaghi étaient basés sur la réversibilité de la liaison bore-oxygène obtenue après déshydratation de dérivé d'acides boriques ou la formation d'esters boroniques. Puis rapidement, les nœuds organiques utilisés pour la formation de COFs se sont diversifiés : il est aujourd'hui possible d'utiliser un nœud borosilicate, triazine (CTF), imine ou hydrazone.⁶³⁻⁶⁵

La synthèse de ces édifices peut être comparée à celle des MOFs. Cependant, même si l'utilisation de liaisons covalentes réversibles devrait garantir la cristallinité grâce à l'auto-réparation, celle-ci mène dans la majorité des cas à la production de matériaux amorphes ou polycristallins. La détermination de la structure des architectures formées est alors ardue voire impossible. Une des clés pour surmonter ce problème est d'utiliser des squelettes organiques rigides, par exemple des dérivés polybenzéniques. En effet, ces dérivés ont une géométrie plane ce qui permet d'éviter la formation d'erreurs lors de la construction de l'édifice ainsi que de faciliter leurs empilements grâce aux

interactions π - π entre les différents cycles benzéniques. Mais comme démontré par le groupe de Thomas,⁶⁶ la rigidité n'est pas le seul prérequis. Cette dernière doit être combinée à une géométrie bien définie en utilisant par exemple des composés ayant une symétrie C_2 , C_3 ou C_4 . Ceci devrait permettre de former des architectures ayant une structure définie.

Cette chimie est aujourd'hui utilisée pour former des édifices cristallins possédant des propriétés de stockage de gaz,⁶⁷ de catalyse⁶⁸ ou photoélectriques.⁶⁹

Nous allons à présent détailler quelques exemples de COFs se basant sur la formation de COFs borés, à nœud triazine puis basés sur des liaisons imines. Il est à noter que la description des réseaux covalents obtenus en termes de géométrie et empilement peut se faire de manière analogue à celle des polymères de coordination détaillée au paragraphe 2.3.

3.1. COFs borés

Basés sur les principes décrits précédemment, la synthèse de COFs utilisant un nœud borate a pu être mise en évidence par le groupe de O. Yaghi en 2005.

Le **COF-1** utilise la réaction de déshydratation de l'acide 1,4-phenylènediboronique **I-6** qui présente une géométrie linéaire divergente pour former un nœud boroxine (B_3O_3) de géométrie trigonale plane par élimination de trois molécules d'eau (**Fig. 25**).⁶² Un réseau 2-D de géométrie hexagonale est formé. L'empilement de ces feuillets de type parallèle pivoté avec un angle de 60° met en évidence la formation de cavités de $15,1 \text{ \AA}$ de diamètre.

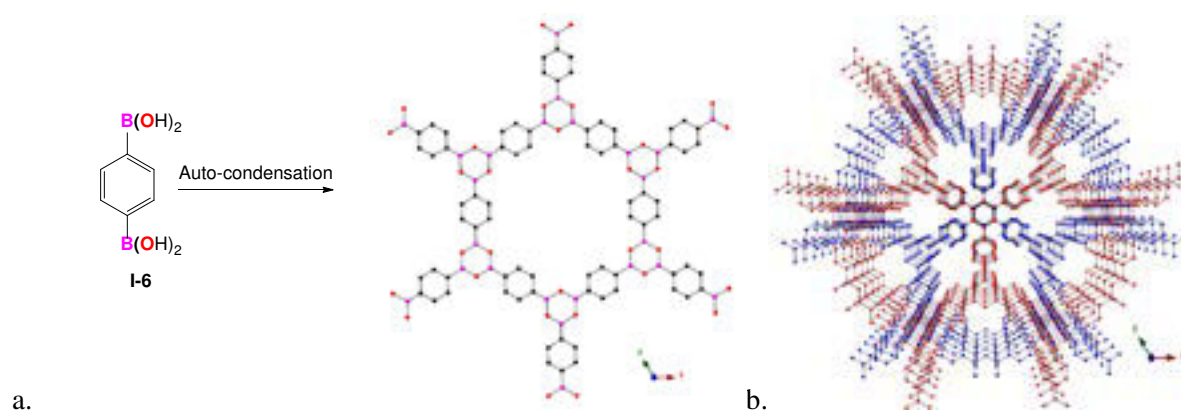


Fig. 25. Schéma de synthèse de **COF-1** et structure cristalline montrant le réseau hexagonal formé (a) et les cavités formées par l'empilement parallèle pivoté.⁶² Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Le **COF-5**, décrit par O. Yaghi *et al.* dans la même publication, est quant à lui formé par la déshydratation d'un diacide boronique en présence d'un dérivé catéchol pour donner lieu à des jonctions de type ester boronique. Ainsi, l'acide 1,4-phenylènediboronique **I-6** est mis en présence cette fois-ci du dérivé *tris*-catéchol **I-7** possédant une géométrie trigonale plane formant ainsi un réseau 2-D de géométrie hexagonale (**Fig. 26**). L'arrangement bidimensionnel peut être comparé à celui du **COF-1**, mais dans cet édifice l'empilement des différents feuillets se fait de manière éclipée formant des pores hexagonaux de $27 \text{ \AA}$ de diamètre.⁶²

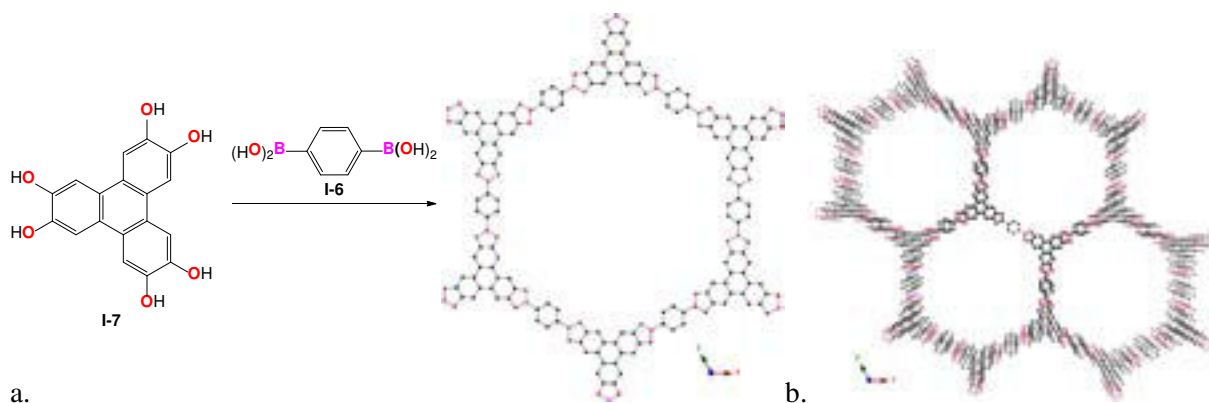


Fig. 26. Schéma de synthèse de **COF-5** et structure cristalline montrant le réseau hexagonal formé (a) et les cavités formées par l'empilement éclipsé des feuillets (b)⁶². Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

La grande stabilité thermique ainsi que la porosité des **COF-1** et **COF-5** permettent l'absorption de grandes quantités de gaz. En effet, avec des surfaces spécifiques apparentes respectivement de $711 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $1590 \text{ m}^2.\text{cm}^{-1}$, il est possible d'insérer une quantité de dihydrogène H_2 de $15 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ et $23 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ à saturation (77K, 35 bars).⁷⁰

3.2. COFs basés sur des nœuds triazines (CTFs)

Le groupe de Thomas a mis au point un autre type de COF appelé **CTF-1**, utilisant cette fois-ci un nœud triazine.⁶⁶ Sa synthèse est basée sur la cyclotrimérisation d'un composé dicyanobenzène (DCB) en présence d'un acide de Lewis (ZnCl_2) à haute température (400°C) (**Fig. 27**). Le nœud obtenu ressemble au nœud boroxine et forme un cycle triazine à six membres (C_3N_3). Bien que la structure cristalline de ce polymère n'ait pas pu être obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal, la diffraction sur poudre combinée à des études de modélisation ont permis de proposer une structure. Celle-ci, à l'instar du réseau covalent **COF-1**, forme une architecture 2-D en feuillet. L'empilement parallèle éclipsé forme des cavités hexagonales ayant un diamètre d'environ $12 \text{ \AA}$. Les canaux peuvent alors piéger des molécules de gaz grâce à une surface spécifique interne de $791 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

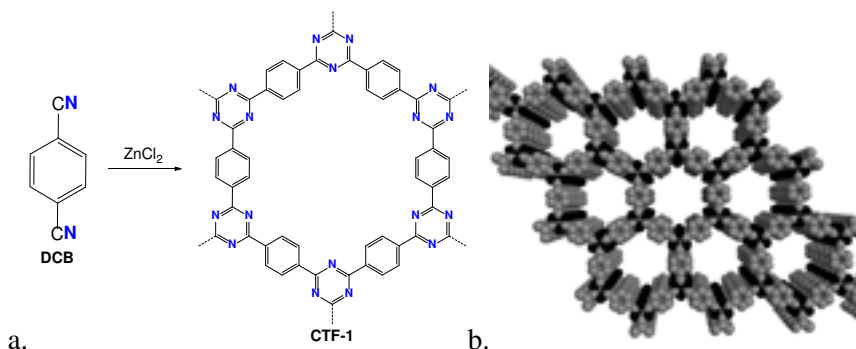


Fig. 27.a. Schéma de synthèse de **CTF-1** à partir de **DCB** en présence de ZnCl_2 . b. Représentation schématique de la structure de **CTF-1** calculée par modélisation montrant les cavités formées par l'empilement parallèle éclipsé.⁶⁶ Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

En comparaison aux COFs borés, les CTFs présentent une cristallinité plus faible, mais une meilleure stabilité thermique et chimique. De plus, la présence d'atomes d'azote au sein de la structure

peut permettre d'envisager leur utilisation en catalyse. Mais, à notre connaissance, aucun exemple d'application utilisant des CTFs cristallins n'a été décrit pour le moment.

3.3. COFs basés sur la formation de liaisons imine

Un troisième type de COF, cette fois basé sur la réversibilité de la liaison imine, peut être envisagé. Nous citerons ici le **COF-300** synthétisé par le groupe de O. Yaghi.⁷¹ Ce COF possède une architecture 3-D de type adamantane formée par réaction de déshydratation entre le tétra-(4-anilyl)-méthane **I-8** de géométrie tétraédrique en présence de benzène-1,4-dialdéhyde **I-9**. La structure tridimensionnelle de ce COF a pu être modélisée grâce au diffractogramme sur poudre obtenu. Cette architecture montre une grande stabilité thermique jusqu'à 490 °C ainsi qu'une grande porosité caractérisée par une surface spécifique de 1360 m².g⁻¹ et un diamètre calculé des pores de 7,2 Å. Ce COF pourrait donc à nouveau être un bon candidat pour l'absorption de molécules.

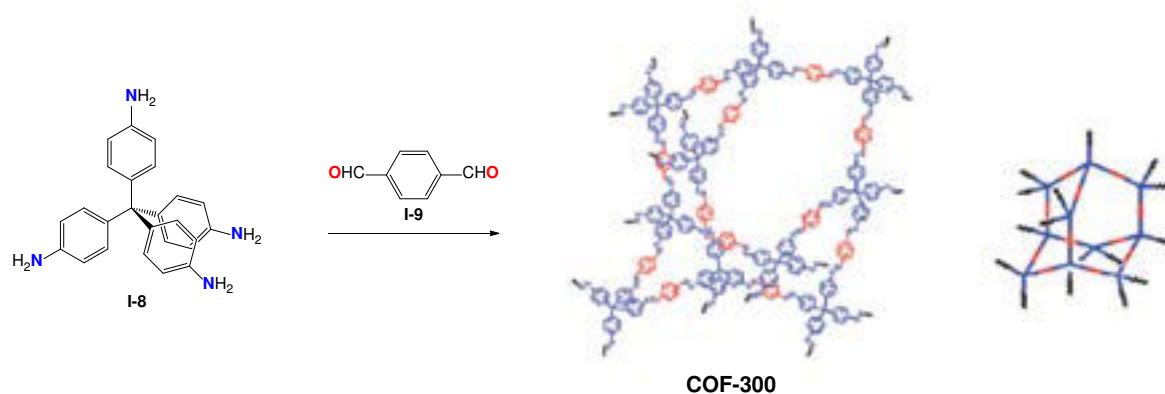


Fig. 28. Schéma de synthèse et représentation schématique de la structure tridimensionnelle du **COF-300**.⁷¹

Un autre exemple, réalisé par le groupe de Wang met en évidence l'utilisation de COF reposant sur l'emploi de bases de Schiff comme catalyseur hétérogène.⁵⁵ En effet, ce groupe a synthétisé un nouvel édifice (**COF-LZU1**) par condensation de 1,3,5-triformylbenzène **I-10** et de 1,4-diaminobenzène **I-11** (Fig. 29). A nouveau, la structure n'a pas été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal mais modélisée à partir des données obtenues en diffraction sur poudre. Cette architecture possède une structure bidimensionnelle dont les feuillets sont éclipsés et séparés d'une distance de 3.7 Å et dont le diamètre des pores calculé est de 18 Å. Cette distance adéquate entre deux atomes d'azote de deux feuillets adjacents permet la coordination de palladium et ainsi la réaction catalysée de type Suzuki avec des rendements de l'ordre de 95 %. L'utilisation de ce COF permet ainsi d'accéder à de bons rendements de réaction en utilisant une variété de réactifs mais aussi de recycler facilement le catalyseur.

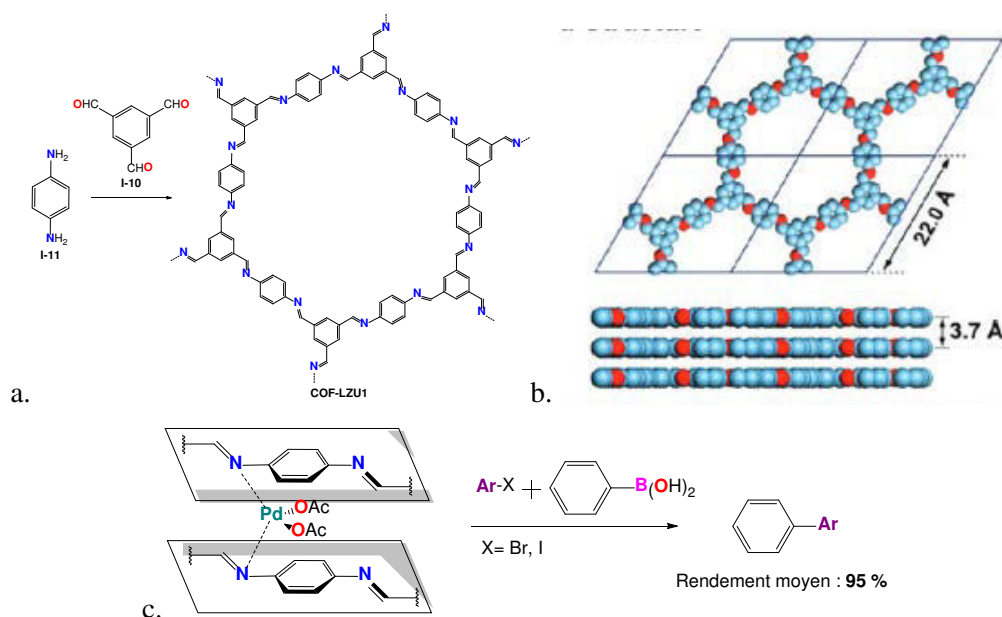


Fig. 29. a. Schéma de synthèse de **COF-LZU1**. b. Représentation schématique de la structure de **COF-LZU1** modélisée montrant les cavités formées par l'empilement éclipse et la distance inter-feuillets. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. c. Représentation du site actif créé par l'insertion d'acétate de palladium entre deux feuillets.

En résumé, les réseaux organiques covalents cristallins (COFs) représentent une nouvelle classe très intéressante de matériaux. Ils possèdent des avantages non négligeables par rapport aux MOFs : une plus faible densité, une porosité importante et une modulation des propriétés aisée grâce aux différentes liaisons covalentes disponibles utilisant uniquement des éléments de petites masses (C, O, B et N). Ces avantages offrent de larges perspectives d'applications comme le stockage de gaz ou la catalyse. Mais l'obtention de structures ordonnées par liaison covalente reste tout de même beaucoup plus difficile.

4. Chiralité

4.1. Introduction

La chiralité moléculaire fut mise en évidence par Louis Pasteur en 1848.⁷² A l'époque, le fait que les molécules naturelles étaient capables de dévier le plan de lumière polarisée alors que les mêmes molécules issues de la synthèse chimique en étaient incapables demeurait un mystère. Louis Pasteur étudia l'acide tartrique et remarqua la formation de deux types de cristaux quasiment identiques, mais où chacun déviait le plan de la lumière polarisée avec la même amplitude, mais dans des directions opposées. Les deux cristaux en quantité équimolaire désactivaient cet effet (**Fig. 30**). Il en déduit qu'une simple étude de composition n'était pas suffisante pour permettre la compréhension de la matière, mais qu'il était également nécessaire d'étudier le comportement « géométrique » des molécules. Il proposa alors que l'activité optique était le résultat de la chiralité intrinsèque de la molécule et qu'une géométrie tétraédrique ou hélicoïdale devait être à la base de la différence de propriété optique.⁷³

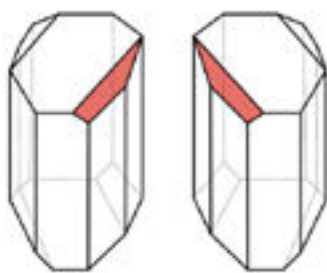


Fig. 30. Représentation des cristaux dextrogyres et lévogyres de tartrate double de sodium et d'ammonium.

Ce n'est que dans les années 1960, grâce aux avancées réalisées dans la compréhension de la matière et dans les méthodes d'analyse, que K. Mislow introduit le terme de chiralité.⁷⁴ Un système est dit chiral quand il peut être différencié de son image miroir. En d'autres termes, un système chiral ne contient ni plan ni de centre de symétrie. En chimie, ce concept est associé classiquement à la présence de centres stéréogènes tétraédriques dans la molécule, comme par exemple un carbone asymétrique, celui-ci étant connecté à quatre groupements différents. Ces molécules différenciées sont alors appelées énantiomères. Outre les molécules à centres stéréogènes, d'autres classes de molécules chirales existent, notamment celles possédant des axes ou des plans de chiralité ou une structure tridimensionnelle hélicoïdale.

C'est également dans les années 1960 que R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog ont mis au point le système CIP qui est encore utilisé aujourd'hui pour l'étude stéréochimique des molécules, particulièrement en chimie organique.⁷⁵ Les règles CIP permettent de définir la configuration absolue de chaque centre stéréogène, ou asymétrique, et donc de nommer de manière différenciée deux énantiomères. Elles consistent à définir en premier lieu un ordre de priorité des groupements directement liés au centre stéréogène grâce à leurs numéros atomiques (Z). Puis, en observant le système selon l'axe centre stéréogène-substituant 4, la configuration du centre stéréogène sera alors *R* ou *S* selon le sens de rotation des trois substituants en suivant leur ordre de priorité (**Fig. 31**). D'autres descripteurs (D/L, etc...) existent pour nommer des molécules chirales mais le système établi par Cahn, Ingold et Prelog a une portée plus universelle.

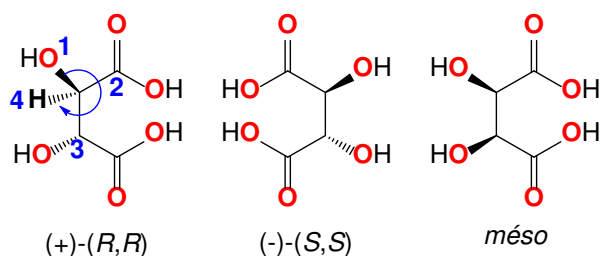


Fig. 31. Représentation des deux diastéréoisomères et du composé méso de la molécule d'acide tartrique. En bleu, l'ordre de priorité CIP autour d'un carbone asymétrique.

Il est intéressant de noter que, comme dans le cas de l'acide tartrique, lorsqu'une molécule possède plusieurs centres stéréogènes tétraédriques, les différentes combinaisons peuvent soit mener à la formation de diastéréoisomères ou au composé *méso* si celui-ci possède un plan ou un centre de

symétrie. Dans le cas du composé *méso*, malgré la présence de centres stéréogènes, la molécule est achirale.

Nous venons d'aborder brièvement la chiralité centrée sur des atomes de carbone stéréogènes tétraédriques. Mais celle-ci peut également être apportée par l'arrangement de ligands autour d'un centre métallique. Dans les années 1910, Alfred Werner fut le premier à mettre en évidence ce type de chiralité où un métal à géométrie octaédrique porte l'information de chiralité. Il émit l'hypothèse qu'un complexe octaédrique portant trois groupements chélatants est intrinsèquement chiral (chiralité hélicoïdale). En 1914, il fut capable de séparer les deux énantiomères d'un complexe chiral de cobalt (Δ -Hexol ou Δ -[Co₄(NH₃)₁₂(OH)₆]⁶⁺) (**Fig. 32**) et d'étudier leurs pouvoirs rotatoires opposés.⁷⁶ Ce complexe peut être vu comme un atome de cobalt central coordonnant trois ligands *cis*-[(NH₃)₄Co(OH)₂] par le biais des atomes d'oxygène. Ces trois ligands bidentates sont achiraux, mais la géométrie résultant de leur coordination autour de l'atome de cobalt central rend le complexe chiral. Celui-ci possède alors deux stéréochimies différentes et en résulte la formation de deux énantiomères. Pour différencier ces deux complexes la terminologie Δ et Λ peut être utilisée et est définie en fonction de la rotation soit vers la droite soit vers la gauche de l'hélicité.

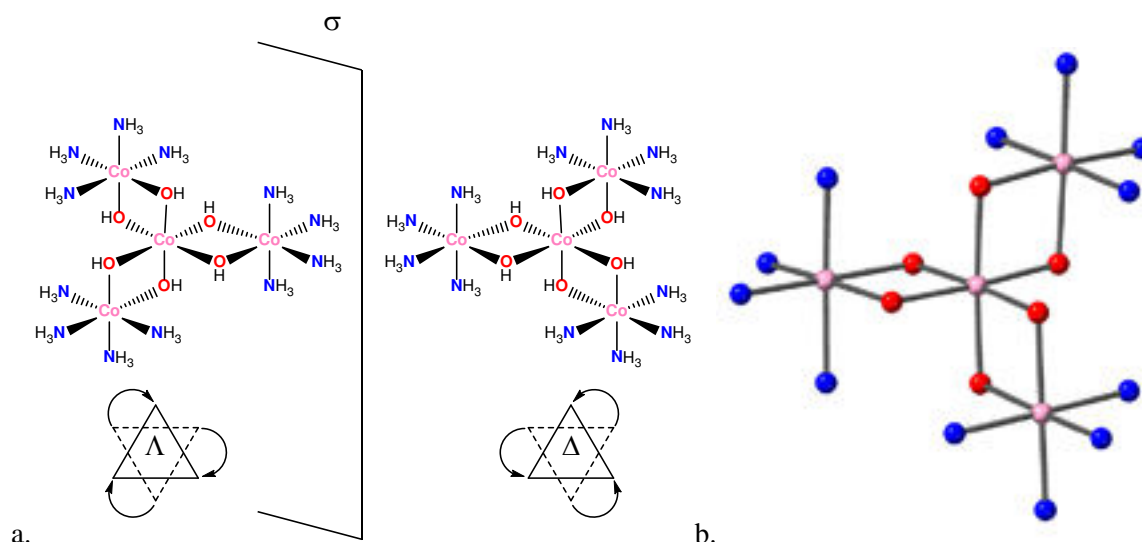


Fig. 32. a. Représentation des énantiomères Δ et Λ de l'hexol de A. Werner. b. Structure cristalline de Δ -[Co₄(NH₃)₁₂(OH)₆]⁶⁺.

Bien que deux énantiomères possèdent des propriétés physiques identiques, la chiralité joue un rôle plus qu'essentiel dans les systèmes biologiques. En effet, un récepteur chiral permet de discriminer deux énantiomères (effet clé-serrure entre un substrat et une enzyme). Or le corps humain est fait de briques élémentaires chirales. On peut par exemple citer les acides aminés qui se retrouvent uniquement sous leurs formes L et les sucres qui eux se retrouvent uniquement sous leurs formes D. L'utilisation d'un autre énantiomère peut alors amener à une activité différente au contact d'un récepteur biologique. Il est possible qu'un des énantiomères soit inactif alors que le second possède des propriétés biologiques. On peut par exemple citer l'acide lactique (**Fig. 33a**) qui, sous sa forme S,

peut être oxydé en acide pyruvique par la coenzyme NAD^+/NADH dans son environnement chiral. Dans les mêmes conditions, l'énantiomère *R* n'est pas oxydé. Il s'agit d'une réaction énantiosélective.

Il est également possible que deux énantiomères possèdent des activités biologiques différentes comme le limonène (**Fig. 33b**) qui sous sa forme *R* a une odeur d'orange alors que sa forme *S* a une odeur se rapprochant de celle du citron.

De la même manière, deux énantiomères peuvent avoir des activités pharmacologiques très différentes. On peut citer l'exemple tristement célèbre du thalidomide (**Fig. 33c**). Ce médicament était prescrit jusque dans les années 1960 sous sa forme racémique comme sédatif et anti-nauséeux sans connaître les effets de chacun des énantiomères. L'énantiomère *R* a bien l'effet escompté, alors que l'isomère *S* a une activité tératogène.

On comprend alors l'intérêt d'obtenir des molécules sous leurs formes énantiomériquement pures.

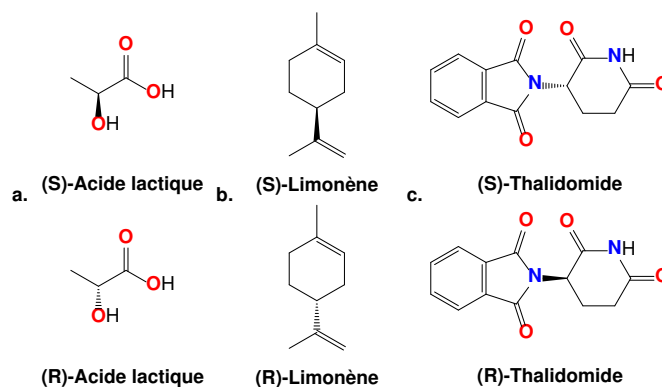


Fig. 33. Structure des deux énantiomères de l'acide lactique (a), du limonène (b) et du Thalidomide(c).

Actuellement, il existe deux voies principales pour obtenir des composés énantiomériquement purs : la synthèse asymétrique et le dédoublement chiral.

La première voie que nous allons détailler rapidement est la synthèse asymétrique. Elle nécessite l'utilisation de réactifs chiraux, d'auxiliaires chiraux (synthèse diastérosélective) qui sont temporairement incorporés au squelette organique ou de catalyseurs chiraux (synthèse énantiosélective). L'emploi d'auxiliaires ou catalyseurs chiraux permet une induction asymétrique en transférant la chiralité de ces agents chiraux vers le réactif achiral. En général, dans le cas de la catalyse asymétrique, ces réactions sont efficaces même à un faible ratio catalyseur/substrat.

La synthèse énantiosélective peut être réalisée en phase homogène, c'est-à-dire que le catalyseur et le substrat sont tous les deux en solution. Cette méthode permet d'obtenir des rendements et une énantiosélectivité importante, mais a pour défaut d'avoir un coût élevé à cause du prix des catalyseurs chiraux peu recyclables de surcroît.

La synthèse énantiosélective peut également être réalisée en phase hétérogène. Pour cela, le catalyseur chiral est fixé par interaction forte sur un support solide tel que la silice mésoporeuse ou les zéolites. Ce support restant en suspension, il est alors possible de récupérer le catalyseur par filtration. Cela permet d'une part de simplifier la purification de la molécule cible, mais également de recycler le

catalyseur pour une réutilisation ultérieure. Cependant, il est difficile de contrôler l'arrangement du catalyseur sur support : certains sites peuvent se retrouver inactifs réduisant ainsi le rendement de réaction et l'énantiosélectivité.

La seconde voie d'obtention de molécules énantiomériquement pures consiste en une séparation d'un mélange racémique appelé dédoublement chiral. Un dédoublement spontané permettant de séparer les deux énantiomères peut avoir lieu comme dans le cas des cristaux dextrogyres et lévogyres de tartrate double de sodium et d'ammonium séparés par Pasteur (**Fig. 29**). En l'absence de dédoublement spontané, le dédoublement se base sur la différence d'affinité pouvant exister entre les deux énantiomères *R* et *S* d'une molécule cible *A* pour un édifice tiers *B**. Pour permettre cette différenciation, l'édifice tiers *B** doit impérativement être chiral et être utilisé sous une forme énantiopure. Il doit de plus être doté de sites capables d'interagir avec la molécule cible (liaison hydrogène, liaison de coordination, ou interaction de van der Waals). Le couple formé *A-B** existe sous forme de deux diastéréoisomères *A_R-B** et *A_S-B** qui possèdent des propriétés physiques différentes permettant leur séparation par cristallisation⁷⁷ ou par chromatographie (HPLC, GC).⁷⁸ Le problème majeur de cette méthode comparée à la synthèse asymétrique est qu'en partant de la même quantité de matière, il n'est possible d'obtenir que 50 % d'un énantiomère au maximum.

De manière plus spécifique, les méthodes de synthèse développées pour obtenir des complexes de métaux de transition adoptant une géométrie octaédrique seront détaillées dans le chapitre II en s'appuyant sur les complexes d'iridium (III) comme exemple.

4.2. Polymères de coordination chiraux

Les polymères de coordination homochiraux sont de parfaits candidats pour la catalyse hétérogène ainsi que la séparation énantiosélective. En effet, ces matériaux peuvent être construits de façon à obtenir des cavités chirales permettant l'induction de chiralité. Contrairement aux supports solides classiques, il est possible de moduler la taille et la forme des cavités pour correspondre le plus efficacement aux besoins de la réaction. De plus, leur haute organisation structurale leur confère un ratio de sites actifs plus important et une distribution de ces derniers plus homogène. Ces matériaux peuvent donc combiner les avantages des méthodes hétérogènes (stabilité et récupération du catalyseur) et homogènes (efficacité).

La suite de cet exposé rendra compte de différentes méthodes de synthèse pour l'obtention de polymères de coordination homochiraux, en utilisant des tectons achiraux ou chiraux, ainsi que d'un certain nombre d'exemples d'application.

4.2.1. Briques de construction achirales

La méthode de choix pour décrire précisément l'arrangement des atomes au sein d'un cristal est la diffraction des rayons X sur monocristal. Elle permet notamment de connaître le groupe

d'espace dans lequel l'édifice cristallise. Or, il existe 230 groupes d'espace différents, dont 65 d'entre eux sont non-centrosymétriques. Parmi ces derniers, 22 groupes sont énantiomorphes et donc intrinsèquement chiraux. Cela permet de comprendre qu'il est possible d'obtenir des édifices chiraux sans utiliser de tectons optiquement purs, mais dont l'arrangement au sein du cristal peut mener à un groupe non centrosymétrique. Ceci peut se faire par dédoublement spontané ou induction chirale.

4.2.1.1. Dédoublement spontané

L'arrangement hélicoïdal intrinsèquement chiral est le parfait exemple d'obtention de polymères de coordination chiraux ne possédant ni centre ni de plan de symétrie. Ce type d'arrangement peut se retrouver sous la forme de deux énantiomères : hélices *P* et hélices *M*. Ce système sera expliqué de manière plus détaillée dans le chapitre III. Malgré la formation d'hélices, leur empilement au sein du cristal est généralement centré dû à l'enchaînement d'hélices de chiralité opposée. Ce système est appelé racémate interne.

On peut citer un exemple réalisé au laboratoire où l'auto-assemblage du macrocycle **I-12** en présence de sel d'argent (I) mène à la formation d'une hélice (**Fig. 34**).⁷⁹ Le tecton **I-12** comporte deux unités bipyridiniques substituées par deux groupements encombrants de types benzyliques (tecton exobischélate). Le nœud métallique connecte deux entités bipyridiniques de deux macrocycles adjacents. Cette coordination imposée par la gêne stérique liée aux groupements benzyliques force le cation argent (I) à adopter une géométrie tétraédrique et induit un enroulement de type hélicoïdal. Mais du fait de la nature achirale des tectons, des hélices de type *M* et *P* sont obtenues au sein du même cristal. Ceci conduit à la formation d'un racémate interne.

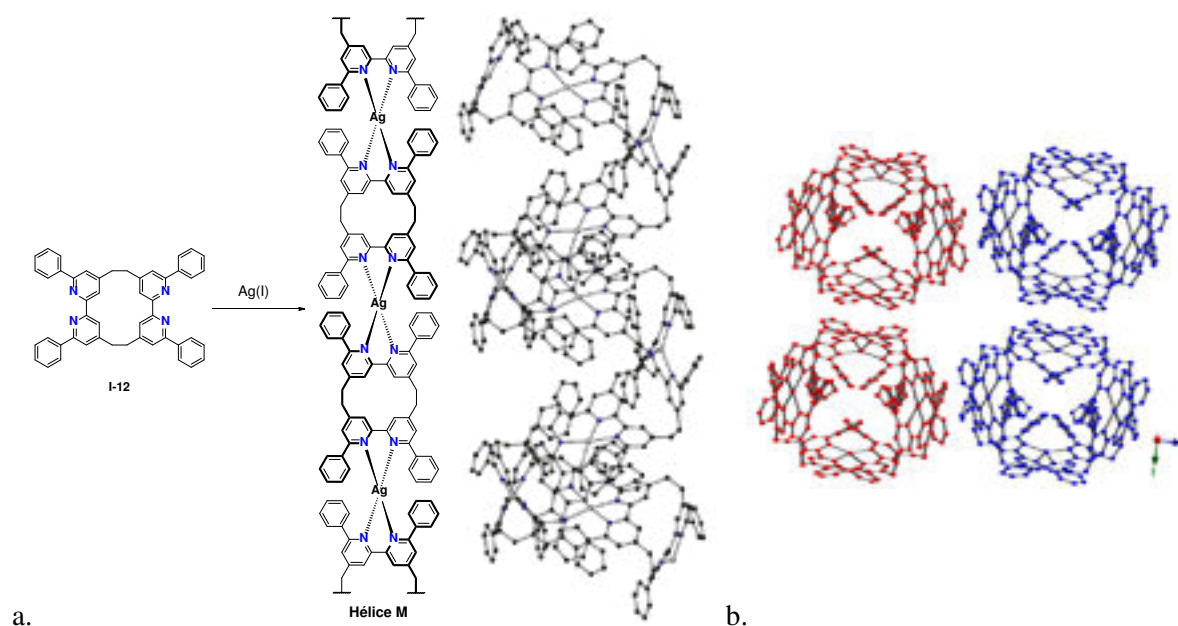


Fig. 34. Schéma de synthèse du polymère de coordination hélicoïdal obtenu par auto-assemblage du tecton **I-12** et de sels d'argent (I) et portions de la structure cristalline montrant l'empilement des hélices selon l'axe *x*. Les hélices *M* et *P* sont représentés en bleu et rouge respectivement. Les molécules de solvant, les contre-ions et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.⁷⁹

Il est cependant possible d'obtenir des réseaux de coordination chiraux par dédoublement spontané comme le démontre l'exemple suivant du groupe de Y. Aoyama.⁸⁰ En utilisant le dérivé achiral d'anthracène **I-13** (5-(9-anthracenyl)pyrimidine) en présence de sels de cadmium(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), un réseau monodimensionnel hélicoïdal est formé (**Fig. 35**). Le cation métallique adopte une géométrie octaédrique déformée avec deux ligands pyrimidines en position *cis*-équatoriale, deux ions nitrates bloquant les positions apicales et une molécule d'eau et d'éthanol complétant la base carrée de l'octaèdre. Le décalage du cycle pyrimidine par rapport au plan de l'anthracène mène à la formation d'une hélice d'une chiralité définie. Cette chiralité est ensuite transférée à l'hélice adjacente par le biais de liaisons hydrogène entre molécules d'eau et ainsi former un cristal homochiral. Il est important de noter que le sens de rotation (hélice *P* ou *M*) n'est pas contrôlé et mène donc à l'obtention d'un mélange de cristaux énantiomorphes que l'on appelle racémate externe.

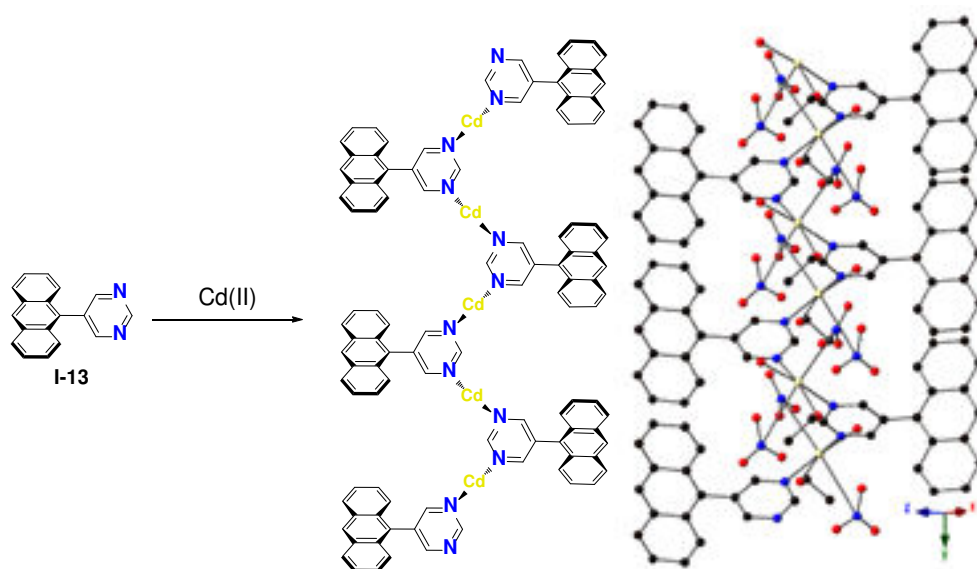


Fig. 35. Schéma de synthèse du polymère de coordination homochiral obtenu par auto-assemblage du tecton **I-13** avec un sel de cadmium et représentant l'unique hélice *M* et portion de la structure cristalline correspondante.

De manière générale, le processus de dédoublement spontané ne peut pas être contrôlé et donc ne permet pas d'obtenir de manière certaine des matériaux cristallins homochiraux. Il conduit dans la majorité des cas à la formation de racémates internes.

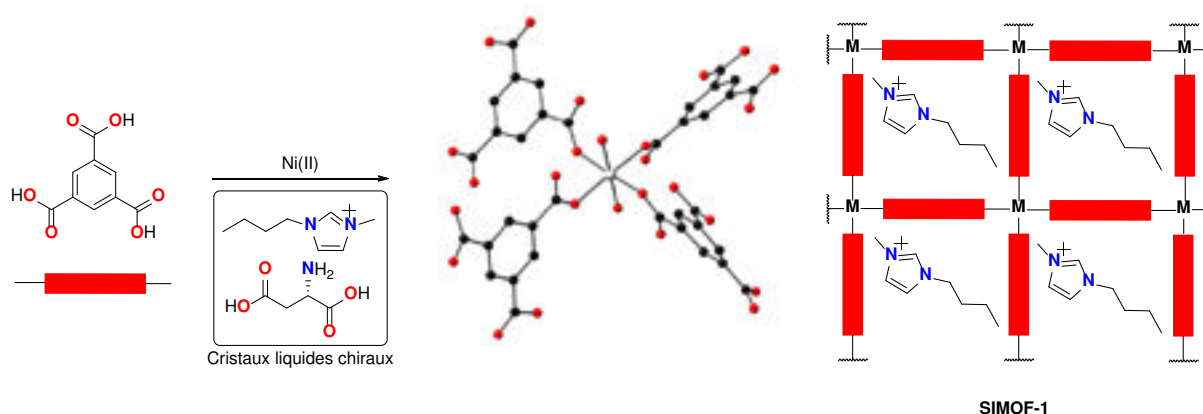
4.2.1.2. Induction de chiralité

Il est toutefois possible d'obtenir des cristaux homochiraux à partir de tectons achiraux en utilisant des agents auxiliaires énantiomériquement purs pour favoriser la formation d'un seul énantiomère.⁸¹

Il est possible d'utiliser un solvant chiral qui en principe a la capacité de discriminer les deux énantiomères en solution et ainsi favoriser la cristallisation d'un seul d'entre eux.

Les liquides ioniques grâce à leurs fortes interactions électrostatiques forment un solvant structuré avec une distribution dans les trois directions de l'espace reflétant l'asymétrie des ions.

L'utilisation d'espèces ioniques chirales devrait refléter cette chiralité à longue distance et ainsi induire une directionnalité à l'édifice formé. Le groupe de Morris a pu mettre en évidence ce principe en combinant de l'acide trimésique avec des sels de Ni(II) en solution dans un liquide ionique énantiomériquement pur, le L-aspartate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.⁸² La formation d'un réseau 3-D homochiral, **SIMOF-1**, est alors favorisée pour l'ensemble des cristaux (**Fig. 36**). Il est à noter que le L-aspartate semble diriger la formation d'un réseau 3-D chiral mais n'est pas présent dans la structure finale. Le cation imidazolium est lui présent et son retrait entraîne l'effondrement de la structure.



*Fig. 36. Schéma de synthèse de **SIMOF-1** et représentation du nœud métallique Ni (les deux positions apicales sont occupées par des molécules d'eau), et représentation schématisée du réseau chiral.*

Par ailleurs, il est possible d'induire la chiralité en utilisant un additif chiral spectateur. Cette stratégie a pu être mise en évidence dans un premier temps pour la formation de cristaux homochiraux inorganiques en 2002 par le groupe de R. N. Compton.⁸³ Puis, elle a été appliquée aux polymères de coordination en 2008 par le groupe de X. Bu.⁸⁴ Ainsi, en utilisant une version énantiomériquement pure de cinchonidine ((+) ou (-)), il a été possible d'induire la chiralité lors de l'auto-assemblage d'acide thiophène-2,5-dicarboxylique en présence de sel d'indium ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$). Le nœud métallique In^{3+} a une géométrie tétraédrique en coordonnant quatre groupements carboxylates de quatre tectons différents. Le nœud métallique est chiral du fait de l'arrangement spatial des ligands. Grâce à la présence de cinchonidine énantio pure, chaque nœud tétraédrique adopte la même configuration et conduit à la formation de cristaux homochiraux. Il est intéressant de noter que l'utilisation de chaque énantiomère de l'alcaloïde conduit à l'obtention des cristaux homochiraux énantiomorphes.

La dernière voie permettant la synthèse de réseaux chiraux à partir de briques achirales est la modification post-synthétique. Elle consiste, dans un premier temps, à synthétiser un réseau de coordination achiral possédant des sites réactifs qui, par la suite, pourront permettre d'introduire des groupements chiraux par synthèse organique. Le groupe de S. Cohen a pu obtenir un réseau homochiral par cette méthode.⁸⁵ En combinant le dérivé d'acide téréphtalique **I-14** substitué par des amines avec un sel de zinc(II), un réseau cubique 3-D est obtenu (**IRMOF-3**) (**Fig. 37a**). Dans un

second temps, l'anhydride chirale **I-15** a pu être condensé sur les groupements de type amine pour ainsi transformer le réseau 3-D achiral en un réseau 3-D homochiral (IRMOF-3-(S)-AM3Me) (**Fig. 37b**).

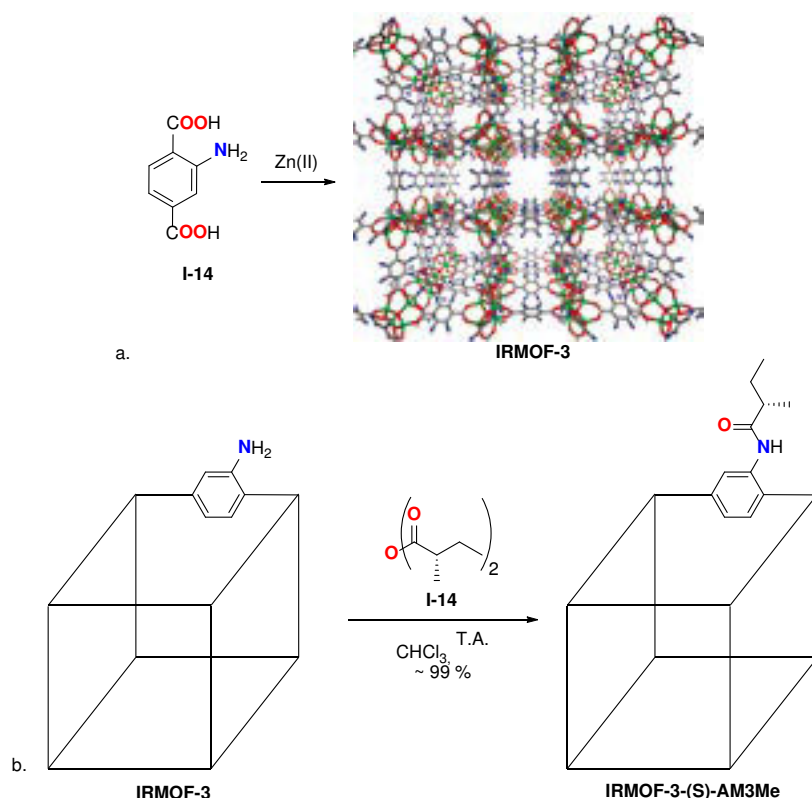


Fig. 37. a. Schéma de synthèse de IRMOF-3 et sa structure cristalline. b. Schéma réactionnel de la post-modification.

Cette méthode a malgré tout un défaut important : la synthèse post-synthétique nécessite des conditions de réaction assez douces pour ne pas détériorer la structure cristalline.

4.2.2. Briques de construction chirales

Comparée aux stratégies présentées précédemment, l'utilisation de briques de construction chirales est plus fiable et reproductible pour la formation de cristaux énantiomériquement purs. Évidemment, la synthèse de tectons chiraux est plus délicate et plus coûteuse, mais permet d'assurer la formation de matériaux homochiraux en évitant la formation de mélanges d'énantiomères au sein d'un même cristal ou de cristaux énantiomorphes. Pour cela, il est possible d'utiliser soit des tectons organiques chiraux (réseaux homométalliques), soit des métallatectons chiraux portant l'information chirale sur le squelette organique ou directement sur le métal (réseaux hétérométalliques). Des exemples de réseaux de coordination formés à partir de ligands énantio-purs ainsi que leurs applications seront présentés dans la suite du chapitre.

4.2.2.1. Réseaux homométalliques

Le premier exemple de réseau chiral utilisant un tecton chiral fut reporté par le groupe de K. Kim en 2000. Un réseau 2-D a été obtenu en combinant un dérivé d'acide tartrique **I-16** en présence de sels de zinc(II) (POST-1).⁸⁶ Le nœud métallique est formé d'un cluster de trois atomes de zinc pontés par six fonctions carboxylates du dérivé d'acide tartrique, les six fonctions pyridine pointant alors vers l'extérieur. Trois d'entre elles vont jouer le rôle de site coordinants en connectant trois autres clusters de zinc et ainsi former le réseau 2-D (**Fig. 38a**). La présence des trois autres fonctions pyridine vacantes pointant vers le centre de la cavité permet une activité catalytique. Cette propriété a d'ailleurs été mise en évidence par la transestérification d'un dérivé du 2,4-dinitrobenzène en présence d'éthanol (**Fig. 38b**).

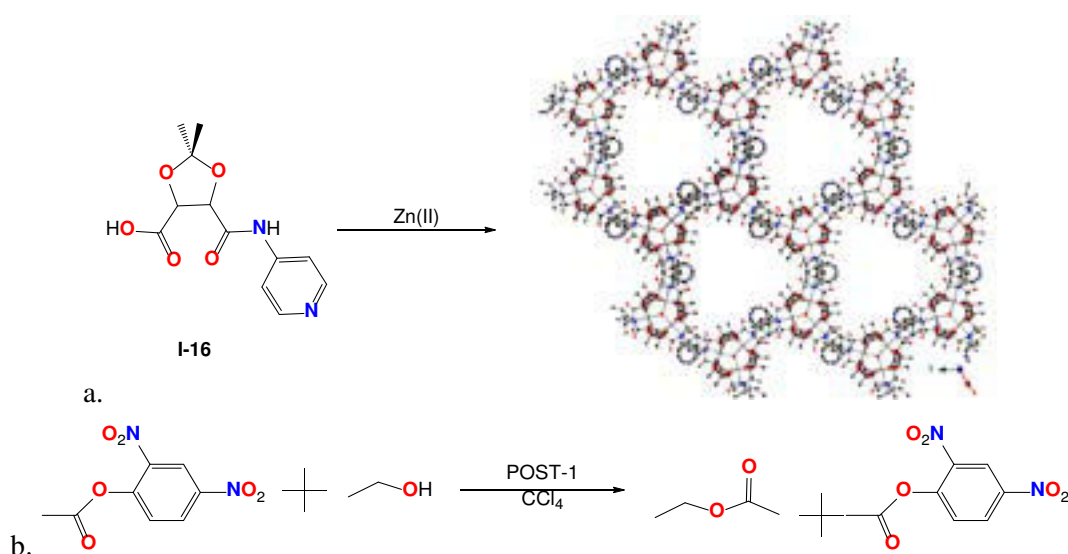


Fig. 38. Schéma de synthèse du polymère de coordination 2D homochiral obtenu par auto-assemblage du tecton **I-16** avec des sels de Zn(II) et sa structure cristalline obtenue par le groupe de Kim.⁸⁶ b. Schéma de synthèse de la réaction catalysée au sein du polymère de coordination. Les molécules de solvant et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Quelques années plus tard, le groupe de W. Lin a utilisé un ligand binaphtol **I-17** possédant deux sites de coordination de type carboxylate, en présence de sel de zinc(II), pour obtenir par auto-assemblage une architecture tridimensionnelle homochirale cubique interpénétrée (**Fig. 39**).⁸⁷ Il est à noter que, malgré l'interpénétration, la présence de grandes cavités dans l'édifice permet le stockage de gaz tel que le dihydrogène ou le méthane. Mais aucune application spécifiquement liée à la chiralité n'a pu être mise en évidence.

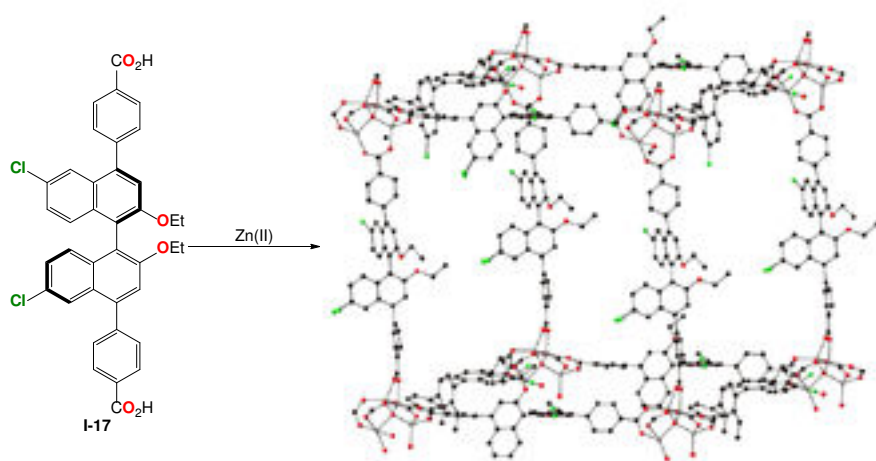


Fig. 39. Schéma de synthèse du polymère de coordination 3-D homochiral obtenu par auto-assemblage du tecton **I-17** avec des sels de Zn(II) et sa structure cristalline obtenue par le groupe de Lin.⁸⁷ Les molécules de solvant et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

En revanche, en modifiant légèrement le tecton **I-17**, un second édifice à nouveau basé sur un dérivé binaphthol a pu être obtenu et a montré des applications en catalyse asymétrique. Le dérivé de binaphthol **I-18** possède cette fois-ci des groupements coordinants de type pyridine et forme en présence de sel de cadmium(II) un réseau de coordination 3-D homochiral (**Fig. 40**).⁸⁸ A nouveau, le réseau possède de grandes cavités qui sont désormais décorées par des groupements hydroxyles situés sur le tecton. Par réaction avec du titane(IV) ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), ces fonctions hydroxyles forment des sites catalytiques de type acide de Lewis qui sont connus pour activer les réactions d'addition sur des dérivés benzaldéhydes en présence de ZnEt_2 . Ce polymère a donc permis la transformation du composé prochiral 1-naphtaldéhyde en (*R*)-1-(1-naphtyl)propanol avec un rendement quantitatif et un excès énantiomérique de 94 % (**Fig. 40**). Il est intéressant de noter que cette réaction a également été réalisée avec d'autres dérivés de benzaldéhyde avec des résultats similaires.

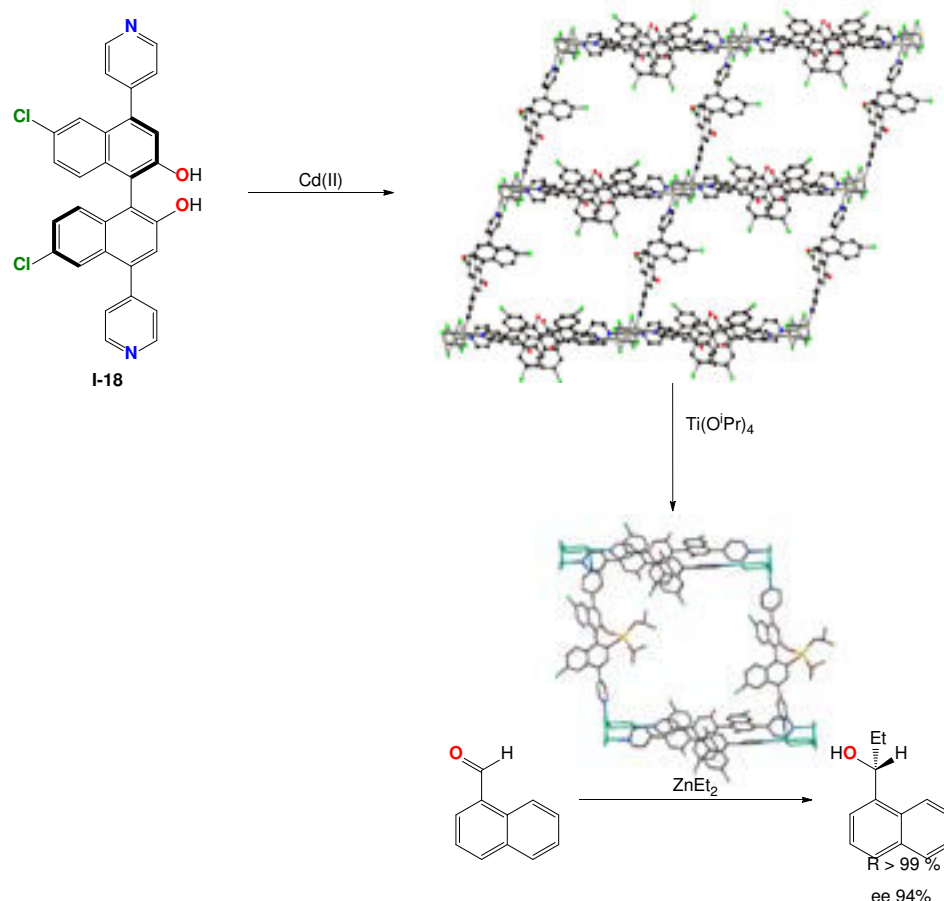


Fig. 40. Schéma de synthèse du polymère de coordination 3-D homochiral obtenu par auto-assemblage du tecton **I-18** avec des sels de Cd(II) et sa structure cristalline obtenue par le groupe de W. Lin.⁸⁸ Le processus de catalyse asymétrique est représenté en bas. Les molécules de solvant et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Les réseaux homochiraux ont également montré leur intérêt en reconnaissance énantiosélective. Le groupe de H. Liu a ainsi rapporté l'utilisation d'un polymère de coordination comme phase stationnaire chirale (CSP) utilisable en chromatographie HPLC pour la reconnaissance et la séparation d'un mélange racémique de l'ibuprofène.⁸⁹ En combinant le ligand **I-19** énantiomériquement pur (l'acide D-camphorique) avec du nitrate de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), un réseau de coordination 3-D cubique est obtenu (**Fig. 41**). Celui-ci possède de larges canaux permettant le passage des molécules d'ibuprofène.

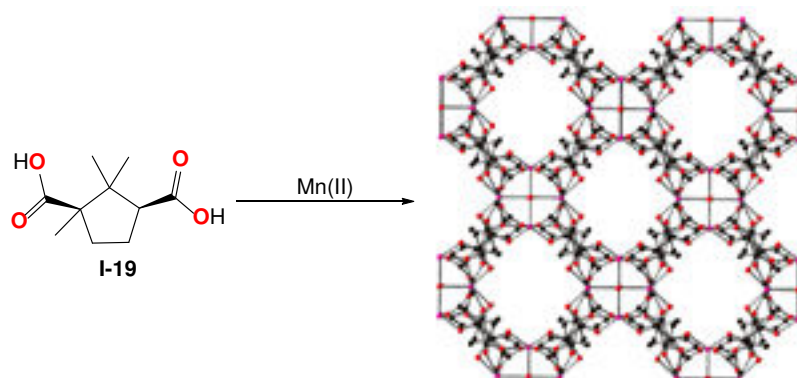


Fig. 41. Schéma de synthèse et structure cristalline du MOF chiral obtenu par le groupe de H. Liu par auto-assemblage du tecton **I-19** en présence de sels de Mn(II).⁸⁹ Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

La forme cubique et la taille uniforme (5 à 10 μm) des particules cristallines ont permis leur utilisation comme phase stationnaire chirale. La séparation de (+/-)-ibuprofène a alors pu être réalisée en utilisant un mélange isopropanol/hexane comme phase mobile avec une excellente résolution R et une grande sélectivité α (**Tableau 1**). La même étude a également été réalisée pour la séparation d'un autre composé, le (+/-)-1-phényl-1,2-éthanediol, et a montré un succès équivalent.

Tableau 1. Tableau récapitulatif de la séparation des énantiomères de (+/-)-ibuprofène et (+/-)-1-phényl-1,2-éthanediol où K = facteur de rétention, α = sélectivité et R = facteur de résolution.

	Phase mobile	K	α	R _s
(+/-)-ibuprofène	Isopropanol/hexane (96 : 4)	0.64	6.48	2.02
(+/-)-1-phényl-1,2-éthanediol	Isopropanol/hexane (96 : 4)	1.45	4.61	1.51

Au laboratoire, un certain nombre de réseaux homochiraux a pu être obtenu en utilisant différents types de tectons optiquement purs.⁹⁰⁻⁹⁵ Très récemment, un réseau 3-D robuste a été obtenu par combinaison du dérivé acide tétra-carboxylique **I-20** énantiomériquement pur avec des sels de zinc(II) (**Fig. 42a**).⁹⁶ Le nœud métallique est de type roue à aubes, deux atomes de zinc coordonnant quatre groupements carboxylates de quatre tectons adjacents (**Fig. 42b**). Ce matériau présente de grandes cavités chirales permettant la reconnaissance et l'absorption sélective de molécules chirales (**Fig. 42c**). En utilisant ce réseau, l'absorption majoritaire de (L)-tryptophane par rapport à l'énantiomère (D) a pu être mise en évidence. En mettant en suspension la poudre cristalline du réseau dans une solution aqueuse contenant les deux énantiomères pendant 30 minutes, il a alors été constaté que les cristaux homochiraux absorbaient majoritairement l'énantiomère (L) avec un ratio allant jusqu'à 3,3:1.

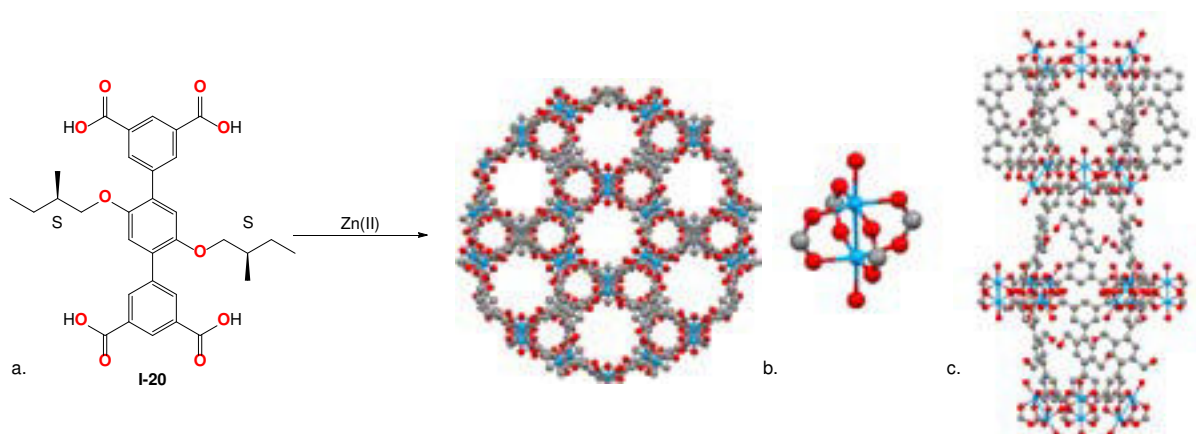


Fig. 42. a. Schéma de synthèse et structure cristalline du MOF chirale obtenu par auto-assemblage du tecton **I-20** et de sels de Zn(II). b. Portion de la structure montrant le nœud métallique de type roue à aubes. c. Portion de structure perpendiculairement à l'axe des canaux. Les molécules de solvant et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.⁹⁶

4.2.2.2. Réseaux hétérométalliques

Des métallatectons chiraux, c'est-à-dire des complexes métalliques chiraux, peuvent également être utilisés comme briques de construction pour la formation de réseaux homochiraux. Ce second métal ne sert pas de nœud métallique nécessaire à la formation des réseaux et est ainsi plus accessible pour former des centres catalytiques. Le groupe de J. Hupp a rapporté un grand nombre d'exemples de polymères de coordination hétérométalliques chiraux pour la catalyse énantioselective.⁹⁷⁻⁹⁹

Par exemple, en 2006, un polymère de coordination homochiral tridimensionnel a été obtenu à partir du dérivé salénique **I-21** complexé au manganèse(III) en présence d'acide biphenylique dicarboxylique (**I-22**) et de sels de zinc(II).⁸⁸ Le réseau est formé d'une grille bidimensionnelle par coordination du zinc et des ligands **I-22**. Les grilles sont ensuite connectées entre elles par les complexes de salen **I-21** comportant deux fonctions pyridyles divergentes et servant ainsi de piliers (**Fig. 43a**). Ils ont pu démontrer que les sites de Mn(III) étaient accessibles et permettaient l'époxydation énantiosélective du 2,2-diméthyl-2H-chromène en l'époxyde (*S,S*) correspondant avec un excès énantiomérique de 82 % (**Fig. 43b**).

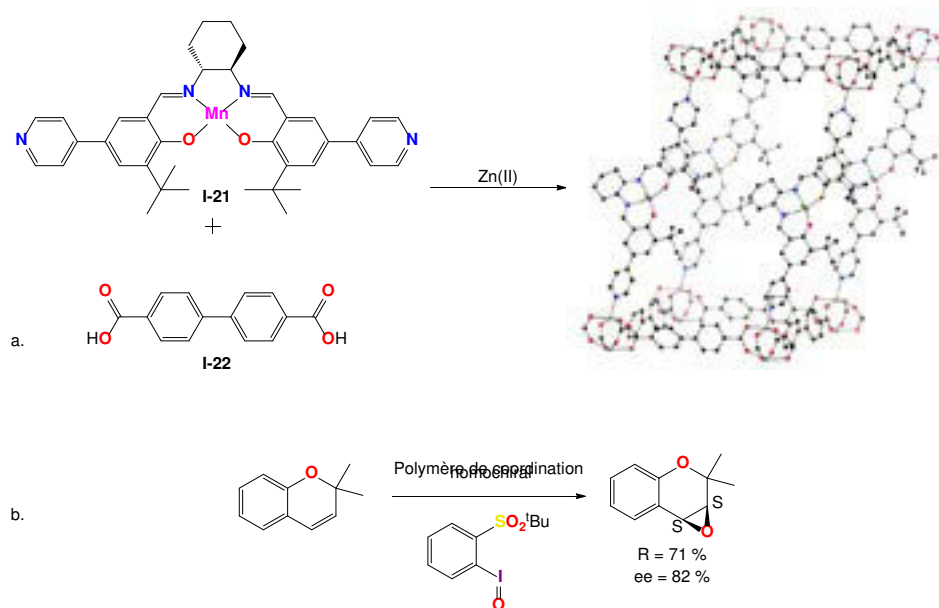


Fig. 43. a. Schéma de synthèse et structure cristalline du MOF chiral obtenu par le groupe de J. Hupp par auto-assemblage du métallatecton **I-21** et du tecton **I-22** en présence de sels de Mn(III). b. Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation énantiosélective réalisée au sein du cristal.⁸⁸ Les molécules de solvant et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Il est important de noter que dans cet exemple la chiralité n'est pas portée par le centre métallique, mais par le dérivé salénique. En revanche, il n'existe à notre connaissance, que très peu d'exemples de réseaux hétérométalliques homochiraux dont la chiralité est portée uniquement par le centre métallique.

Le groupe de F. M. MacDonnell a utilisé deux complexes de ruthénium **I-23** et **I-24** optiquement purs comportant des entités divergentes complémentaires qui, par réaction en présence de

m-crésol, conduit à un oligomère covalent homochiral luminescent grâce à la formation de liaisons covalentes de type imine C-N.¹⁰⁰ Mais ces oligomères sont formés de 15 unités maximum et n'ont été caractérisés qu'en solution. Aucune structure cristalline n'a pu être obtenue.

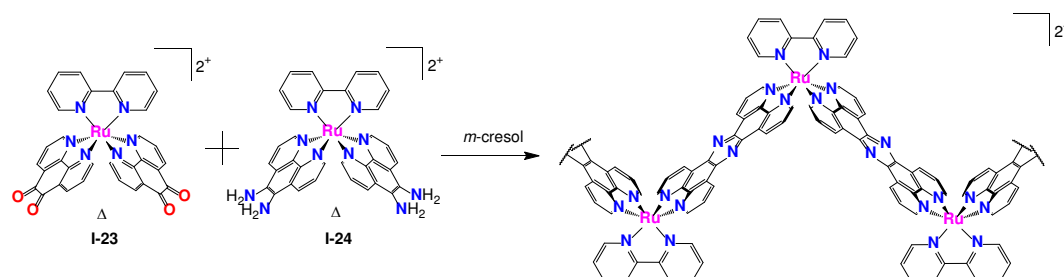


Fig. 44. Schéma de synthèse du polymère chiral obtenu par le groupe de F. M. MacDonnell à partir de deux complexes de ruthénium énantiopurs.¹⁰⁰

En 2007, le groupe de S. Cohen a tenté d'utiliser des dipyrrines de cobalt(III) énantiopures comme métallatectons mais ils n'ont pas réussi à obtenir des architectures hétérométalliques cristallines.^{101,102}

En 2015, au sein du laboratoire, Chaojie Xu a synthétisé au cours de sa thèse le premier réseau homochiral basé sur un complexe d'iridium cyclométallé énantiomériquement pur.¹⁰³ Le métallatecton est un complexe d'iridium(III) portant deux unités 2-phénylpyridine (ppy) comme ligands cyclométallants et un troisième ligand bipyridinique substitué par deux groupements pyridiniques divergents. En présence de sels de cadmium(II), un réseau monodimensionnel homochiral et luminescent est obtenu. Il est important de noter qu'un seul énantiomère est présent dans le milieu. Ceci conduit à l'empilement de chaînes homochirales pour former un cristal homochiral. De plus amples explications seront données dans le chapitre II.

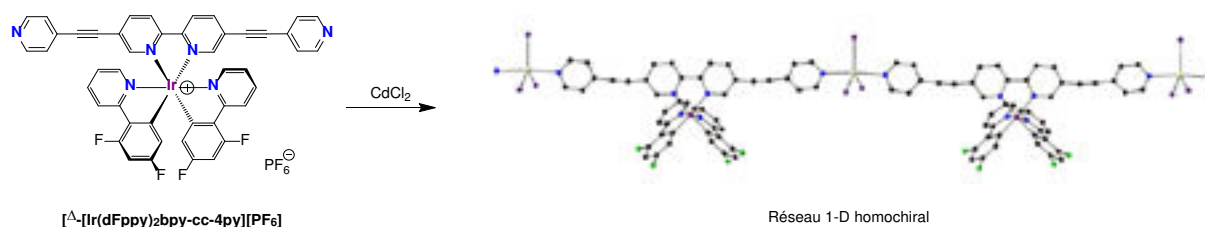


Fig. 45. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau 1-D homochiral obtenu au laboratoire.¹⁰³

5. Projet de thèse

Les deux projets de thèse développés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la formation de réseaux de coordination ou de réseaux covalents ayant comme point commun la formation d'architectures infinies chirales. L'approche suivie pour ces deux projets est différenciée de par la nature des nœuds utilisés pour former ces architectures infinies cristallines (liaison de coordination ou liaison covalente) et l'origine de la chiralité pour les tectons considérés (centrée sur le métal ou sur le ligand).

En premier lieu, la synthèse de réseaux hétérométalliques homochiraux utilisant des complexes d'iridium(III) cationiques cyclométallés sera abordée. Dans ce cas, la chiralité des métallatectons employés sera uniquement portée par le centre métallique. De plus, de tels composés présentent des propriétés de luminescence remarquables. La synthèse de ces métallatectons et leur utilisation comme briques de construction homochirales lors de l'auto-assemblage en présence de sels métalliques seront présentées dans le chapitre II.

Le chapitre III sera quant à lui centré sur la synthèse de tectons homochiraux purement organiques fonctionnalisés par des groupements catécholates dans le but de former des réseaux covalents hélicoïdaux homochiraux de type COF par formation de liaisons de type borate. Dans ce cas, la chiralité proviendra des nœuds tétraédriques spiroborates formés ainsi que de l'hélicité apportée par les connecteurs des unités catécholates.

Références

- (1) Wolf, K. L.; Wolff, R. *Angew. Chem.* **1949**, *61* (5), 191–201.
- (2) Wolf, K. L.; Prahm, H.; Harms, H. *Z. Für Phys. Chem.* **2017**, *36B* (1), 237–287.
- (3) Wolf, K. L.; Danken, H.; Merkel, K. *Z. Für Phys. Chem.* **2017**, *46B* (1), 287–312.
- (4) Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50* (9), 871–892.
- (5) Lehn, J.-M. In *Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995; pp 1–9.
- (6) Luo, M.; Tanner, J. J. *Biochemistry (Mosc.)* **2015**, *54* (35), 5513–5522.
- (7) Lee, J.; Kim, Y.-G.; Kim, K. K.; Seok, C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (30), 9872–9881.
- (8) Mann, S. *Nature* **1993**, *365* (6446), 499–505.
- (9) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (12), 4696–4698.
- (10) Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 313–323.
- (11) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (26), 12119–12120.
- (12) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (26), 7017–7036.
- (13) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (10), 2495–2496.
- (14) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (34), 2885–2888.
- (15) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (34), 2889–2892.
- (16) Cook, T. R.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7001–7045.
- (17) Durot, S.; Taesch, J.; Heitz, V. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (17), 8542–8578.
- (18) Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2005**, *0* (47), 5825–5829.
- (19) Kitagawa, S.; Noro, S.; Nakamura, T. *Chem. Commun.* **2006**, *0* (7), 701–707.
- (20) Andruh, M. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (25), 2565–2577.
- (21) Baudron, S. A. *CrystEngComm* **2010**, *12* (8), 2288–2295.
- (22) Burrows, A. D. *CrystEngComm* **2011**, *13* (11), 3623–3642.
- (23) Kumar, G.; Gupta, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (24), 9403–9453.
- (24) Kraft, A. *Bull. Hist. Chem. Div. Hist. Chem. Am. Chem. Soc.* **2008**, *33*, 61–67.
- (25) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (11), 2704–2710.
- (26) Sato, O. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (1), 10–11.
- (27) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scullier, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190* (Supplement C), 1023–1047.
- (28) Sato, O.; Kawakami, T.; Kimura, M.; Hishiya, S.; Kubo, S.; Einaga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13176–13177.
- (29) Peng, Y.; Li, B.; Wang, Y.; He, X.; Huang, J.; Zhao, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (5), 4397–4403.
- (30) Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (18), 6506–6507.

- (31) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85 (8), 1715–1724.
- (32) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (3), 133–146.
- (33) Wang, C.; Liu, D.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (36), 13222–13234.
- (34) Liu, B. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (20), 10094–10101.
- (35) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (4), 1546–1554.
- (36) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402 (6759), 276–279.
- (37) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295 (5554), 469–472.
- (38) Hargman, D.; Hammond, R. P.; Haushalter, R.; Zubieta, J. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (8), 2091–2100.
- (39) Jouaiti, A.; Jullien, V.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.-M.; Cian, A. D. *Chem. Commun.* **2001**, 0 (12), 1114–1115.
- (40) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (3), 1151–1152.
- (41) Zigon, N.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (32), 14204–14207.
- (42) Noro, S.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (12), 2081–2084.
- (43) Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (19), 2127–2129.
- (44) Lin, M.-J.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Wais Hosseini, M. *CrystEngComm* **2011**, 13 (3), 776–778.
- (45) Lin, M.-J.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *CrystEngComm* **2009**, 11 (1), 189–191.
- (46) Uemura, K.; Maeda, A.; Maji, T. K.; Kanoo, P.; Kita, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (16), 2329–2337.
- (47) Béziau, A.; A. Baudron, S.; Rogez, G.; Wais Hosseini, M. *CrystEngComm* **2013**, 15 (30), 5980–5985.
- (48) Bellido, E.; Guillevis, M.; Hidalgo, T.; Santander-Ortega, M. J.; Serre, C.; Horcajada, P. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2014**, 30 (20), 5911–5920.
- (49) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nat. Mater.* **2010**, 9 (2), 172–178.
- (50) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 6011–6061.
- (51) Nguyen, L. T. L.; Nguyen, T. T.; Nguyen, K. D.; Phan, N. T. S. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 425 (Supplement C), 44–52.
- (52) Timofeeva, M. N.; Panchenko, V. N.; Jun, J. W.; Hasan, Z.; Matrosova, M. M.; Jhung, S. H. *Appl. Catal. Gen.* **2014**, 471 (Supplement C), 91–97.
- (53) Zhang, T.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 5982–5993.
- (54) Zhang, S.; Li, L.; Zhao, S.; Sun, Z.; Luo, J. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (17), 8375–8379.
- (55) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 1126–1162.
- (56) Xie, Z.; Ma, L.; deKrafft, K. E.; Jin, A.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (3), 922–923.
- (57) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 1105–1125.
- (58) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 5815–5840.
- (59) Zhang, X.; Wang, W.; Hu, Z.; Wang, G.; Uvdal, K. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 284 (Supplement C), 206–235.
- (60) Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2017**.
- (61) Li, L.; Zhang, S.; Xu, L.; Han, L.; Chen, Z.-N.; Luo, J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (21), 12323–12325.
- (62) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, 310 (5751), 1166–1170.
- (63) Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (18), 6010–6022.
- (64) Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 42 (2), 548–568.
- (65) Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. *Science* **2017**, 355 (6328), eaal1585.
- (66) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (18), 3450–3453.
- (67) Zhu, L.; Zhang, Y.-B. *Molecules* **2017**, 22 (7), 1149.

- (68) Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19816–19822.
- (69) Chen, L.; Furukawa, K.; Gao, J.; Nagai, A.; Nakamura, T.; Dong, Y.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 9806–9809.
- (70) Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8875–8883.
- (71) Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4570–4571.
- (72) Pasteur, L. *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci. Publ. Par MM Secr. Perpétuels* **1848**, *XXVI*, 353–355.
- (73) Pasteur, L. *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci. Publ. Par MM Secr. Perpétuels* **1848**, *XXVI*, 535–538.
- (74) Djerassi, C.; Records, R.; Bunnenberg, E.; Mislow, K.; Moscovitz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (5), 870–872.
- (75) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5* (4), 385–415.
- (76) Werner, A. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47* (3), 3087–3094.
- (77) Faigl, F.; Fogassy, E.; Nógrádi, M.; Pálovics, E.; Schindler, J. *Tetrahedron Asymmetry* **2008**, *19* (5), 519–536.
- (78) Davankov, V. A. *J. Chromatogr. A* **1994**, *666* (1), 55–76.
- (79) Kaes, C.; Hosseini, M. W.; Rickard, C. E. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (7), 920–922.
- (80) Ezuhara, T.; Endo, K.; Aoyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (14), 3279–3283.
- (81) Morris, R. E.; Bu, X. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (5), nchem.628.
- (82) Lin, Z.; Slawin, A. M. Z.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4880–4881.
- (83) Pagni, R. M.; Compton, R. N. *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2* (4), 249–253.
- (84) Zhang, J.; Chen, S.; Wu, T.; Feng, P.; Bu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (39), 12882–12883.
- (85) Garibay, S. J.; Wang, Z.; Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7341–7349.
- (86) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404* (6781), 982–986.
- (87) Kesanli, B.; Cui, Y.; Smith, M. R.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. C.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (1), 72–75.
- (88) Wu, C.-D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 8940–8941.
- (89) Hailili, R.; Wang, L.; Qv, J.; Yao, R.; Zhang, X.-M.; Liu, H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3713–3715.
- (90) Larpent, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (1), 166–172.
- (91) Larpent, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (5), 2000–2006.
- (92) Larpent, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (40), 4468–4470.
- (93) Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W. *New J. Chem.* **2013**, *37* (11), 3549–3558.
- (94) Lin, M.-J.; Jouaiti, A.; Grosshans, P.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (27), 7635–7637.
- (95) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Chem. Commun.* **2003**, (4), 472–473.
- (96) Asnaghi, D.; Corso, R.; Larpent, P.; Bassanetti, I.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (42), 5740–5743.
- (97) Beyzavi, M. H.; Klet, R. C.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Vermeulen, N. A.; Cramer, C. J.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 15861–15864.
- (98) Cho, S.-H.; Ma, B.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Commun.* **2006**, (24), 2563–2565.
- (99) Morris, G. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, *174* (1), 15–20.
- (100) Chen, J.; MacDonnell, F. M. *Chem. Commun.* **1999**, (24), 2529–2530.
- (101) Garibay, S. J.; Stork, J. R.; Wang, Z.; Cohen, S. M.; Telfer, S. G. *Chem. Commun.* **2007**, (46), 4881–4883.
- (102) Telfer, S. G.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2007**, (30), 3166–3168.
- (103) Xu, C.; Guenet, A.; Kyritsakas, N.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*(21), 10429–10439.

Chapitre II

Synthèse de complexes d'iridium sous forme racémique et énantio pure pour la formation de réseaux de coordination

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM SOUS FORME RACÉMIQUE ET ENANTIOPURE POUR LA FORMATION DE RESEAUX DE COORDINATION	49
1. INTRODUCTION	49
1.1. L'IRIDIUM UN METAL DE TRANSITION COMPLAISANT	49
1.2. SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM(III) CATIONIQUES <i>BIS</i> -CYCLOMETALLES	58
1.3. SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'IRIDIUM(III) CYCLOMETALLES ENANTIOPURS	60
1.4. ÉTUDES ANTERIEURES RÉALISÉES AU LABORATOIRE	63
1.5. PRÉSENTATION DU PROJET	65
2. SYNTHÈSE DE COMPLEXES RACÉMIQUES D'IR(III) BASES SUR DES SITES PÉRIPHÉRIQUES DE TYPE PYRIDINE	67
2.1. RETROSYNTHÈSE	67
2.2. SYNTHÈSE DES DIMÈRES D'IRIDIUM $[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\mu\text{-Cl})_2]$	67
2.3. SYNTHÈSE DES METALLATECTONS SANS CONNECTEUR $[\text{Ir}[(\text{XPPY})_2(\text{BPY-3/4PY})][\text{PF}_6]$	68
2.4. SYNTHÈSE DES METALLATECTONS AVEC ESPACEUR $[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\text{BPY-CC-3/4PY})][\text{PF}_6]$	71
2.5. STRUCTURES CRISTALLINES	73
3. SYNTHÈSE DE COMPLEXES RACÉMIQUES D'IR(III) BASES SUR DES SITES PÉRIPHÉRIQUES DE TYPE ACIDES BENZOÏQUES	90
3.1. SYNTHÈSE	90
3.2. STRUCTURES CRISTALLINES DES COMPLEXES $[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\text{BPY-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$	91
3.3. PROPRIÉTÉS DE LUMINESCENCE DES COMPLEXES $[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\text{BPY-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$	94
4. SYNTHÈSE DE COMPLEXES ENANTIOPURS D'IR(III)	96
4.1. RETROSYNTHÈSE	96
4.2. SYNTHÈSES DES DIMÈRES $\Delta\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ET $\Lambda\Lambda\text{-}[\text{Ir}(\text{XPPY})_2(\mu\text{-Cl})_2]$	97
4.3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES FINAUX ENANTIOPURS	101
5. FORMATION DE RESEAUX DE COORDINATION	108
5.1. UTILISATION DES METALLATECTONS RACÉMIQUES	108
5.2. UTILISATION DES METALLATECTONS ENANTIOMÉRIQUEMENT PURS	126
6. CONCLUSION	127
RÉFÉRENCES	128

Chapitre II : Synthèse de complexes d'Iridium sous forme racémique et énantiopure pour la formation de réseaux de coordination

Dans ce chapitre, la synthèse de métallatectons à base de complexes d'Iridium(III) en version racémique et énantiopure est décrite. Les complexes à géométrie octaédrique étudiés possèdent deux ligands cyclométallés dérivés de phenylpyridine (ppy) et un ligand de type bipyridine (bpy) portant deux sites coordonnant périphériques de type pyridine ou carboxylate. La formation d'architectures infinies utilisant ces métallatectons en présence de cations métalliques est discutée par la suite.

1. Introduction

1.1. L'iridium un métal de transition complaisant

1.1.1. Généralités

L'iridium est un métal dur, cassant et très brillant, dont le nom est lié à la grande variété de couleurs de ses sels. Etymologiquement, Iridium provient du grecque Iris, « déesse arc-en-ciel », ou déesse messagère des dieux, ses ailes reflétant toutes les couleurs du spectre visible. Il fait partie des métaux les plus rares sur terre : sa présence dans la couche terrestre est d'environ 3 parties par milliard. Il a été découvert en même temps que l'Osmium, en 1803, par Smithson Tennant à Londres. En essayant de dissoudre du platine brut dans de l'eau régale, ce dernier a obtenu un solide noir qui était un mélange d'Osmium et d'Iridium très facile à séparer.¹ Aujourd'hui, l'Iridium est toujours essentiellement issue du raffinement du Platine. Environ trois tonnes sont produites par an, dont la majorité est utilisé pour l'industrie électronique (37%) et l'industrie chimique (15%). En effet, grâce à ses propriétés de luminescence que nous aborderons plus tard, l'utilisation de l'iridium a été particulièrement étudié dans le domaine des OLEDs² et en catalyse.³



Iridium métallique : l'un des métaux les plus solides

L'iridium est un métal de transition d⁹ du 6^{ème} groupe (groupe VIIIB ou 9^{ème}) du tableau périodique. Il peut adopter plusieurs degrés d'oxydations (-II, -I, +III et +IV) mais son degré le plus stable est +III (Ir(III) : 5d⁶). Sous cette dernière forme, le métal peut s'entourer de trois ligands bidentates et adopter une géométrie octaédrique. C'est ce type de complexes d'Ir(III) auxquels nous nous sommes intéressés lors de ces travaux de thèse (**Fig. 46**). Un des ligands bidentates les plus utilisés est sans doute la 2-phenylpyridine (ppy). Cette dernière possède un atome d'azote coordonnant ainsi qu'un atome de carbone capable, après arrachage de l'atome d'hydrogène, de se lier au métal. De par la charge formelle négative portée par l'atome de carbone, ce type de ligand est appelé ligand cyclométallant. L'architecture formée à partir de trois unités phenylpyridines possède alors 3 cycles à

5 atomes incluant le métal et est donc appelée complexe cyclométallé. Si le complexe possède trois ligands identiques, celui-ci est dit homoléptique. A contrario, un complexe hétéroléptique est formé si un des ligands ppy est substitué par un autre ligand appelé ligand auxiliaire, tels que, l'acétylacétonate (acac), la 2-2'bipyridine (bpy), ou ses dérivés. Dans le cas de composés hétéroléptiques, si le ligand auxiliaire est neutre, le complexe d'Ir(III) formé est cationique. D'autre part, il est important de noter que les composés à géométrie octaédrique possédant trois ligands bidentates présentent une chiralité hélicoïdale (Δ et Λ) comme explicitée dans l'Introduction générale. Selon les précurseurs utilisés, la synthèse des complexes cationiques de type $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ mène aux deux énantiomères (Δ et Λ) où les deux atomes d'azote des ligands cyclométallants sont en position *trans*.⁴ Les complexes homoléptiques peuvent eux être obtenues sous la forme de deux isomères géométriques, l'isomère méridionale (*mer*-) et l'isomère faciale (*fac*-) (**Fig. 46**). La forme faciale a une symétrie plus élevée (C_3), ce qui lui confère des meilleures propriétés photophysiques.⁵

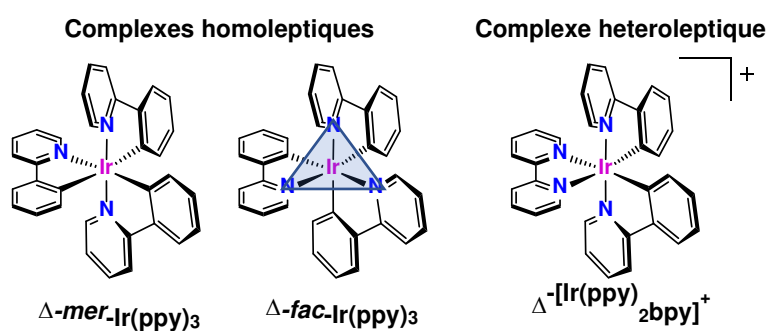


Fig. 46. Représentation schématique de différents complexes homoléptiques et hétéroléptiques. Par soucis de clarté, seuls les isomères Δ sont représentés.

1.1.2. Propriétés de luminescence des complexes d'Iridium(III) *tris*-chélate à géométrie octaédrique

L'étude des propriétés de luminescence des complexes d'Iridium cyclométallés a débuté au cours des années 1980.⁶⁻⁸ Depuis lors, le développement de ces systèmes n'a cessé de croître pour aujourd'hui devenir l'une des familles de complexes les plus étudiées après l'archétype $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps rappeler succinctement les principes de photoluminescence, puis nous aborderons les propriétés particulières des complexes d'Ir(III) qui les rendent très attractifs.

1.1.2.1. Fluorescence et phosphorescence : diagramme de Jablonski

La lumière émise par un composé soumis à une excitation est appelée luminescence. Il existe un grand nombre de type de luminescence dépendant du mode d'excitation, comme par exemple, la chimiluminescence (excitation suite à une réaction chimique), l'électroluminescence (excitation électrique) ou la photoluminescence (excitation par un photon). Dans la suite de cet exposé, nous nous focaliserons uniquement sur la photoluminescence.

Les différents procédés qui ont lieu entre l'absorption d'un photon et l'émission de lumière sont généralement illustrés à l'aide du diagramme de Jablonski (**Fig. 47**).^{9,10} L'état fondamental et les deux premiers états excités sont appelés respectivement S_0 , S_1 et S_2 . Il existe pour chaque niveau énergétique, un nombre infini d'états vibrationnels nommés S_0V_0 , S_0V_1 , S_0V_2 , etc... Après l'absorption d'un photon, la molécule est excitée jusqu'à un état vibrationnel supérieur à S_1 ou S_2 . Elle relaxe très rapidement jusqu'au niveau excité le plus bas en énergie (S_1V_0). Ce procédé est appelé conversion interne (IC). Le retour à l'état fondamental (S_1V_0) $\rightarrow$ (S_0V_0) peut se réaliser de deux façons différentes. La première est la désactivation non radiative : un électron excité dans l'état vibrationnel S_1V_0 peut passer dans le niveau vibrationnel isoénergétique de l'état S_0 , puis relaxe jusqu'au niveau fondamental S_0V_0 . La seconde possibilité est la fluorescence : la molécule émet le surplus d'énergie absorbé sous forme d'un photon provenant de S_1V_0 avec une énergie plus faible que le photon absorbé.

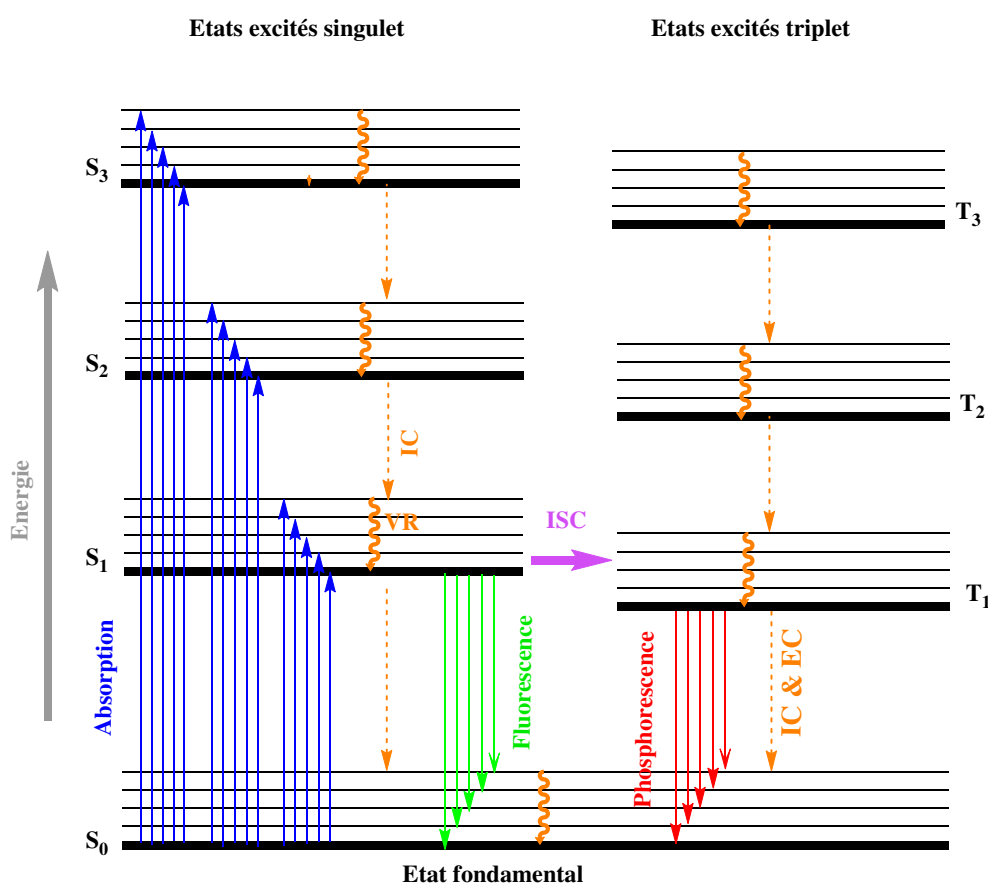


Fig. 47. Diagramme de Jablonski. Abréviations : IC = conversion interne, EC = conversion externe, ISC = croisement inter-système, VR = relaxation vibrationnelle

La molécule dans son état S_1 peut également transférer son énergie par croisement intersystème (ISC) vers l'état triplet T_1 . Ce passage est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels ayant des multiplicités différentes (transfert interdit de spin). Malgré cela, le croisement inter-système peut être suffisamment rapide pour entrer en compétition avec les autres phénomènes de désexcitation. De la même manière que pour la fluorescence, une fois le niveau triplet T_1V_0 peuplé, le

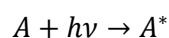
surplus d'énergie est éliminé par l'émission d'un photon. Cette émission est appelée phosphorescence. Elle est décalée vers des longueurs d'ondes plus grandes (énergies plus faibles). Bien que le croisement intersystème soit théoriquement interdit, le couplage spin-orbite (SOC), qui correspond au couplage entre le moment magnétique d'orbital et le moment magnétique de spin, peut le rendre possible. Il est ainsi possible d'utiliser l'effet d'atome lourd pour augmenter la constante de vitesse de transfert d'énergie k_{ISC} grâce à des atomes tels que l'Iode, le Plomb, ou des métaux de transition.¹⁰⁻¹²

Tous les processus de désexcitation sont en compétition que ce soit la fluorescence, la phosphorescence ou la désactivation non radiative. Les principaux processus décrits ci-dessus ainsi que les transitions électroniques associées et les temps caractéristiques correspondants sont résumés dans le **Tableau 2**.

Processus	Transition	Temps caractéristique (s)
Absorption	$S_0 \rightarrow S_n$	10^{-15} (« instantanée »)
Conversion interne	$S_n \rightarrow S_1$	$10^{-14} - 10^{-11}$
Relaxation vibrationnelle	$S_n^* \rightarrow S_n$	$10^{-12} - 10^{-10}$
Croisement inter-système	$S_1 \rightarrow T_1$	$10^{-11} - 10^{-6}$
Fluorescence	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-11} - 10^{-6}$
Phosphorescence	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-3} - 100$
Transition non radiative	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-7} - 10^{-5}$
	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-3} - 100$

Tableau 2. Principaux processus de désexcitation d'une molécule après absorption d'un photon ainsi que les transitions et temps caractéristiques associés.¹³

Afin de caractériser ces différents états excités, plusieurs paramètres doivent être définis. L'un de ces paramètres correspond au temps de vie de l'état excité. En supposant qu'une molécule A absorbe un photon d'énergie $h\nu$, il est possible de décrire l'absorption d'un photon aboutissant à la formation de l'état excité A^* sous la forme de l'équation ci-dessous :



Une première grandeur très importante est le coefficient d'absorption molaire (ϵ) qui correspond à la probabilité d'absorption d'un photon par la molécule. Plus cette probabilité est élevée, plus le nombre de photons absorbés est grand et donc plus la luminescence peut être intense à quantité de photons envoyés égale.

Comme détaillé précédemment, la désactivation de l'état excité correspond à une compétition entre différents processus unimoléculaires possédant chacun leur constante de vitesse propre k_i . La décroissance de l'état excité répond à une cinétique d'ordre 1 et son temps de vie $\tau(A^*)$ a pour équation :

$$\tau = \frac{1}{k_p + k_f + k_{nr}}$$

Où k_P est la constante de vitesse de phosphorescence, k_F la constante de vitesse de fluorescence et k_{nr} la constante de vitesse liée aux processus non radiatifs.

La durée de vie d'un état excité singulet S_1 varie entre 10^{-10} s et 10^{-7} s. Il est à noter que, dans ce cas, l'émission d'un photon est pratiquement aussi rapide que l'absorption d'un photon (**Tableau 2**). Un état excité triplet possède quant à lui un temps de vie plus long comparé (10^{-6} à 1 s) à la fluorescence.

La probabilité de chaque désactivation est calculée à partir de son taux d'efficacité $\eta_i(A^*)$ et peut être défini par :

$$\eta_i(A^*) = \frac{k_i}{\sum_j k_j} = k_i \tau(A^*)$$

Tous les processus commencent par l'absorption de photons et se termine par une désexcitation et le retour à l'état fondamental. On définit alors le rendement quantique (ϕ) d'un processus de désactivation comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule :

$$\phi = \frac{N_{\text{photons émis}}}{N_{\text{photons absorbés}}}$$

De manière plus générale, si l'état excité retourne à l'état fondamental selon plusieurs processus en compétition, le rendement quantique du processus considéré ϕ_i (par exemple : phosphorescence) peut s'exprimer comme :

$$\phi_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j} = k_i \tau(A^*) = \eta_i(A^*)$$

Ainsi, au-delà des énergies de transition électroniques, c'est-à-dire des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission, le temps de vie et les rendements quantiques sont deux paramètres importants dans la caractérisation de molécules luminescentes.

1.1.2.2. Propriétés d'émission des complexes neutre Ir(ppy)_3 et cationique $[\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})]^+$

Le cation Iridium Ir^{3+} est, comme explicité précédemment, un métal de transition de configuration $5d^6$. Il possède ainsi une configuration similaire aux cations métalliques $\text{Fe(II)}(3d^6)$ $\text{Ru(II)}(4d^6)$, $\text{Os(II)}(5d^6)$ ou encore $\text{Re(I)}(5d^6)$. Lorsque ce métal adopte une géométrie octaédrique, d'après la théorie du champ des ligands, il y a levée de dégénérescence des orbitales d du métal en deux types d'orbitales (e_g et t_{2g}). La différence d'énergie entre ces deux types d'orbitales est appelée le paramètre d'éclatement Δ . La valeur de Δ augmente avec la valeur du nombre quantique associée aux orbitales d . Ce paramètre ne dépend pas uniquement du métal mais également de la force du champ

exercée par les ligands coordonnés sur le métal. Les ligands cyclométallés de type 2-phenylpyridine font partie des ligands ayant la plus forte influence.

L'excitation par un photon d'un complexe *tris*-chélate d'Ir(III) permet à un électron de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) d'atteindre l'orbitale la plus basse vacante (LUMO). Les complexes de métaux de transition, incluant les complexes d'Ir(III), présentent une grande variété de transitions électroniques possibles comme des transitions centrées sur le ligand (LC ou $\pi\pi^*$), centrées sur le métal (MC ou dd), ou des transitions de type transfert de charge telles qu'un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) ou du ligand vers le ligand (LLCT). Les transitions électroniques observées lors de l'absorption de lumière seront généralement de type ^1LC , ^1MC , $^1\text{MLCT}$.¹⁴ Il est important de noter que la nature des états excités des complexes d'Ir(III) est souvent complexe à cause d'un mélange de caractère de ces états,¹⁵ les différents états excités étant proches en énergie. Pour la plupart des cas, le niveau MC est très haut en énergie à cause de l'éclatement du champ des ligands. De plus, de par son effet d'atome lourd, l'Iridium va permettre d'augmenter le couplage spin-orbite (SOC) et donc de favoriser le peuplement du niveau excité triplet le plus bas (T_1) à travers un croisement intersystème de 100 %. Les états émissifs seront généralement de type ^3LC ou $^3\text{MLCT}$ avec parfois une faible contribution des états singulets.

Nous allons à présent détailler brièvement les différents états excités pouvant être peuplés pour deux complexes d'Ir(III), à savoir le complexe neutre $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et le complexe cationique $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$. Différents groupes^{6,8,15-21} ont étudié les relaxations dynamiques pour attribuer la nature des différents états excités émissifs de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$. Ces complexes qu'ils soient neutres ou cationiques, possèdent des niveaux énergétiques semblables.

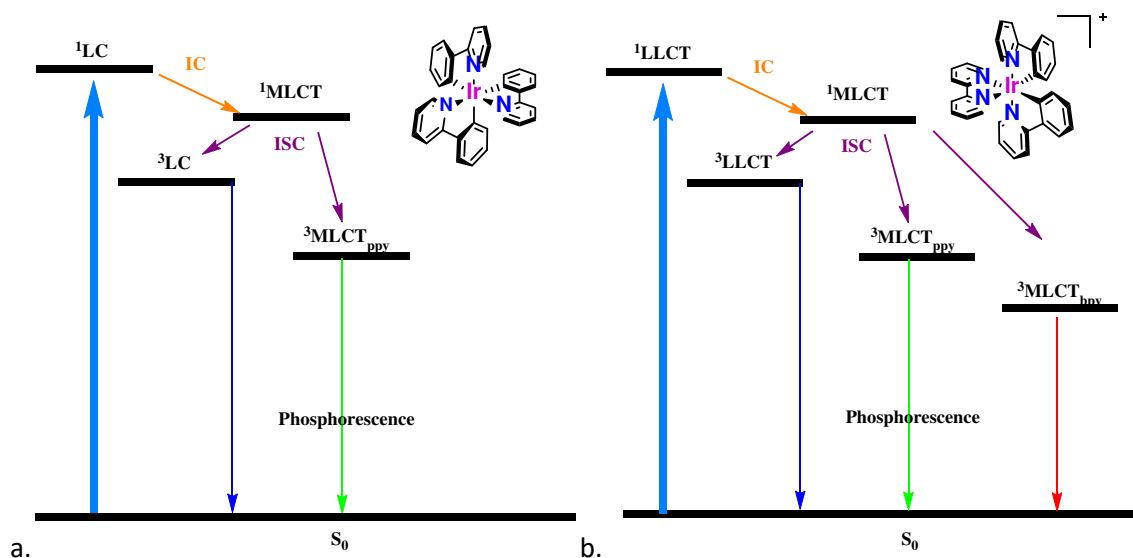


Fig. 48 Mécanismes simplifiés de relaxation proposés pour $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (a)²² et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ (b)¹⁹

Voici sur la (**Fig. 48**) une représentation simplifiée des mécanismes de relaxation en jeu pour les deux complexes considérés. Concernant le complexe neutre, c'est l'état $^1\text{MLCT}$ qui est le plus bas en énergie d'un point de vue absorption. Après excitation et peuplement de ce niveau, par croisement

intersystème, les états triplet $^3\text{MLCT}_{\text{ppy}}$ et $^3\text{LC}_{\text{ppy}}$ peuvent être peuplés et donner lieu ensuite à une émission de photons. En fonction des complexes dérivés de l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, la séparation énergétique entre ces deux niveaux peut être faible menant à un mélange d'états émissifs. Les mesures de temps de vie et rendements quantiques permettent souvent de discriminer entre ces deux états de manière empirique.

En échangeant un ligand ppy par le ligand bidentate neutre bpy, de nouveaux états accessibles sont formés. Ainsi, la présence d'une bipyridine permet également le peuplement d'un troisième niveau, la $^3\text{MLCT}_{\text{bpy}}$, plus bas en énergie, ce qui provoque un décalage vers le rouge. Au-delà des états LC et MLCT pouvant être centrés soit sur l'unité bpy ou l'unité ppy, un état LLCT correspond à un transfert de charge entre les deux types de ligands, bpy et ppy, peut être peuplé. Ainsi, après excitation du complexe chargé $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$, le premier état excité occupé est le niveau $^1\text{LLCT}$. Il va, par conversion interne, transférer son énergie au niveau $^1\text{MLCT}$. Cet état va à son tour transférer son énergie par croisement intersystème (ISC) vers soit l'état $^3\text{MLCT}_{\text{ppy}}$, soit l'état $^3\text{LLCT}$. Le retour à l'état fondamental (S_0) peut ensuite donner lieu à deux bandes d'émissions à des longueurs d'ondes différentes. Ces deux bandes sont généralement confondues dû à la largeur de la bande d'émission observée.

Les complexes neutres *tris*-cyclométallés d'Ir(III) phosphorescents font partie des systèmes les plus étudiés pour leurs applications dans le domaine des OLEDs.^{17,23-25} Mais, plus récemment, une classe alternative de dispositifs luminescents nommés cellules électrochimiques luminescentes (Light-emitting Electrochemical Cells, LEEC) a été développée utilisant cette fois-ci des émetteurs phosphorescents intrinsèquement chargés. La charge apportée par le complexe conduit à une migration lente des ions au sein de la cellule, et donc à l'utilisation d'électrodes de travail faible telles que l'Al, l'Ag ou l'Au, Cela fait donc de ces complexes cationiques d'Ir(III) de très bons candidats pour un usage à l'échelle industrielle.²⁶ Depuis, la formation de ce type de complexes a connu un intérêt croissant.

1.1.2.3. Modulation des propriétés de phosphorescence des complexes d'Ir(III) cationiques de type $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$

Nous venons de voir que, d'après le diagramme de Jablonski, il est possible de moduler la couleur d'émission en passant de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ à $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ dû à la stabilisation de la LUMO provoquée par l'insertion d'un ligand auxiliaire bipyridinique. Il est également possible de faire varier les propriétés photophysiques en modifiant la structure des différents groupements constituant le complexe.

Généralement trois approches sont utilisées : la modification des ligands phénylpyridines au niveau du cycle phényle ou de l'hétérocycle, ainsi que la modulation du ligand bipyridine (**Fig. 49**).



The diagram illustrates the energy levels and electronic structure of a nickel(II) complex with three different ligands: 2,2',6,6'-terpyridine (left), 2,2',6,6'-tetrakis(4-phenylpyridine) (middle), and 2,2',6,6'-tetrakis(4-phenylpyridine)-5,5'-diyl (right). The vertical axis represents energy, with a blue arrow pointing upwards labeled "Energie".

The energy levels are categorized as follows:

- Orbitales Metal e_g^*** : The highest energy level, represented by a blue line on the left, a green line in the middle, and a red line on the right.
- Orbitales Ligand π^*** : The second highest energy level, represented by a blue line on the left, a green line in the middle, and a red line on the right.
- Orbitales Metal t_{2g}** : The third highest energy level, represented by a blue line on the left, a green line in the middle, and a red line on the right.
- Orbitales Ligand π** : The lowest energy level, represented by a blue line on the left, a green line in the middle, and a red line on the right.

Vertical arrows indicate the energy gap between the t_{2g} and e_g^* orbitals for each ligand: blue for terpyridine, green for tetrakis(4-phenylpyridine), and red for tetrakis(4-phenylpyridine)-5,5'-diyl. The red arrow is the longest, indicating the largest energy gap, while the blue and green arrows are shorter, indicating smaller energy gaps.

Below the energy level diagram, the chemical structures of the three ligands are shown, each coordinated to a central nickel(II) ion (Ni²⁺). The ligands are:

- Left structure (terpyridine)**: A tridentate ligand with three pyridine rings. The ligand is labeled with "EDG" (Electron Donating Group) and "EWG" (Electron Withdrawing Group).
- Middle structure (tetrakis(4-phenylpyridine))**: A tetradentate ligand with four pyridine rings. The ligand is labeled with "EDG" and "EWG".
- Right structure (tetrakis(4-phenylpyridine)-5,5'-diyl)**: A tetradentate ligand with four pyridine rings. The ligand is labeled with "EDG" and "EWG".

Legend:

- = HOMO
- = LUMO

Fig. 50. Schéma général représentant la stratégie de modulation de la couleur d'émission pour des complexes cationiques de type $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$.²²

Page | 56

de référence $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$, lors du retour à l'état fondamental, un photon d'énergie plus élevée sera émis. Au contraire, pour observer un déplacement bathochrome de l'émission, des groupements électroattracteurs et/ou électrodonneurs peuvent être insérés sur la bipyridine et/ou sur les phénylpyridines respectivement. Ceci impliquera l'émission d'un photon d'énergie plus basse et donc des longueurs d'onde d'émission déplacées vers le rouge.

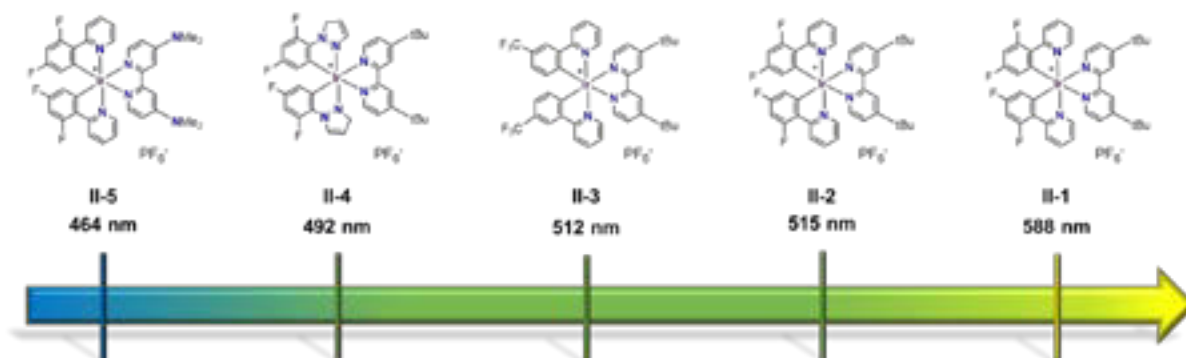


Fig. 51. Schéma représentant le déplacement hypsochrome des longueurs d'onde d'émission observé par la modification des ligands comparé au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtBubpy})][\text{PF}_6]$ (**II-1**).

Comme représenté sur la figure ci-dessus (**Fig. 51**), à partir du composé **II-1** présentant un maximum d'émission dans le jaune-orangé (585 nm),²⁷ l'insertion de groupements électroattracteurs sur la phénylpyridine (**II-2** et **II-3**) résulte en un décalage vers le bleu des longueurs d'onde d'émission d'environ 70 nm, c'est-à-dire un déplacement vers des énergies plus élevées, par stabilisation de l'orbitale HOMO.^{28,29} Au-delà de l'insertion de groupements électroattracteurs, un hétérocycle plus riche en électrons peut être inséré à la place de la pyridine du ligand cyclométallé. Le caractère π -accepteur plus marqué de cet hétérocycle stabilise ainsi l'orbitale HOMO.³⁰ Dans l'exemple choisi, un pyrazole remplace la pyridine (**II-4**). Le complexe a alors un maxima d'émission à 492 nm.³¹ Pour aller encore plus vers le bleu, il est possible de stabiliser l'orbitale HOMO en utilisant des groupements électroattracteurs, ainsi que de déstabiliser l'orbitale LUMO par l'insertion de groupements donneurs tels que des groupements amino $\text{N}(\text{Me})_2$. Le composé **II-5** dont le maximum d'émission a une valeur de 464 nm, en est un exemple.³²

Afin d'observer un déplacement vers le rouge des longueurs d'onde d'émission, une stratégie similaire peut être suivie (**Fig. 52**). La stabilisation de l'orbitale LUMO peut être réalisée par l'insertion d'un ligand auxiliaire de type guanidylpyrazine (**II-6**). La LUMO est alors largement localisée sur le ligand dérivé de guanidine et le caractère électrodéficient de l'unité pyrazine permet d'abaisser l'énergie de l'orbitale LUMO provoquant un déplacement bathochrome de 60 nm en émission.³³ Ce phénomène de stabilisation de l'orbitale LUMO est encore plus marqué sur le complexe (**II-7**) qui a un maxima d'émission à 666 nm.³⁴ Enfin, l'insertion de groupements donneurs sur l'unité phényle du ligand cyclométallé permet de déstabiliser l'orbitale HOMO. Par exemple, en utilisant des groupements méthoxy pour former le composé **II-8**, on obtient l'un des complexes

d'Ir(III) ayant l'un des écarts HOMO-LUMO les plus faibles avec une longueur d'onde d'émission de 680 nm.³⁵

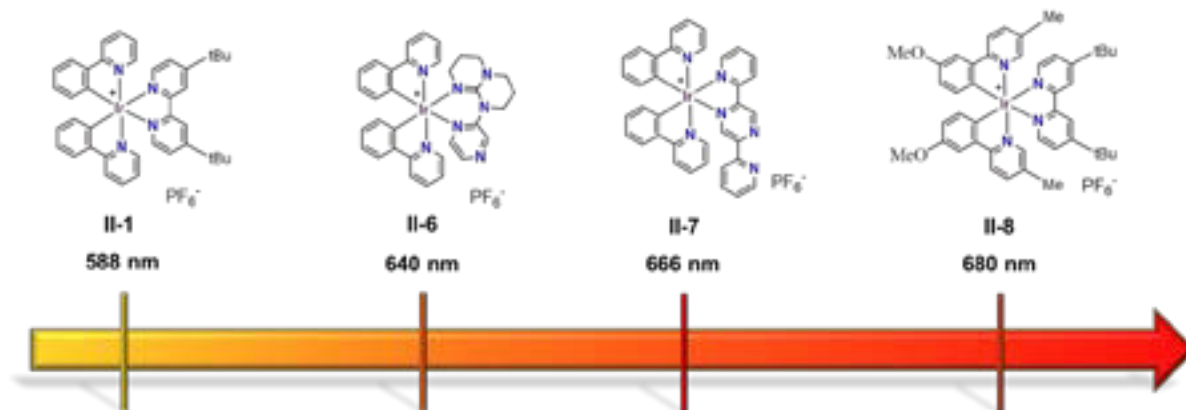


Fig. 52. Schéma représentant le déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'émission observé par la modification des ligands comparé au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)$ (II-1).

Il est intéressant de noter que la position de substitution sur le cycle phényl a une très grande importance. Un groupement alkoxy peut induire un décalage vers le rouge si celui-ci est en position *para* par rapport au carbone cyclométallé grâce à son important effet mésomère, alors qu'en position *méta* le complexe aura une émission décalée vers le bleu.³⁶

1.2. Synthèse de complexes d'Iridium(III) cationiques *bis*-cyclométallés

Dans ce chapitre, la synthèse de nouveaux complexes d'Ir(III) substitués par deux ligands cyclométallants de type 2-phénylpyridine (ppy) et un troisième ligand de type 2,2'-bipyridine disubstituée en positions 5 et 5' est discutée. De ce fait, nous allons brièvement expliciter les méthodes de synthèse pour obtenir ces complexes d'Iridium(III) cationiques *bis*-cyclométallés.

D'un point de vue synthétique, la formation de complexes d'Ir(III) cyclométallés à partir du sel métallique (IrCl_3) peut nécessiter des conditions drastiques. Le protocole le plus utilisé pour synthétiser ce type de complexes est représenté sur la Fig. 53.

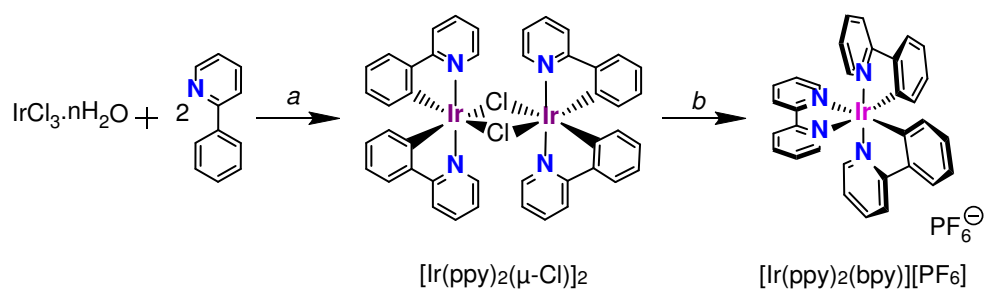


Fig. 53. Protocole général pour la synthèse de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$. Conditions: a) 2-EtO-EtOH/ H_2O (3 : 1 v/v), 130 °C, 19 h. b) 1. 2,2'-bipyridine (2.1 eq.), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1 : 1 v/v), 60 °C 19 h. 2. KPF_6 (sat. H_2O), 70 °C.

La première étape consiste en la formation du dimère d'Iridium ponté par deux atomes de chlore $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ par réaction d'un sel d'Iridium(III) avec le ligand de type phénylpyridine

portés au reflux d'un solvant alcoolique à haut point d'ébullition comme le 2-éthoxyéthanol. Cette synthèse a été pour la première fois décrite par le groupe de M. Nonoyama en 1974.³⁷ Cependant, la méthode originelle a été légèrement modifiée en utilisant le chlorure d'Iridium(III) $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et non l'hexachloroiridate de sodium $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ comme source d'Iridium. Il est intéressant de noter que ces conditions de synthèse mènent à l'obtention du dimère comportant les atomes d'azote en positions *trans* les uns par rapport aux autres.⁴ De plus, le dimère d'Iridium obtenu est constitué d'un mélange de trois stéréoisomères ($\Delta\Delta$, $\Lambda\Lambda$, $\Delta\Lambda$ (forme *méso*)) (**Fig. 54**). Par commodité, dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons *rac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ le dimère lorsque celui-ci sera présent sous forme de ces trois stéréoisomères.

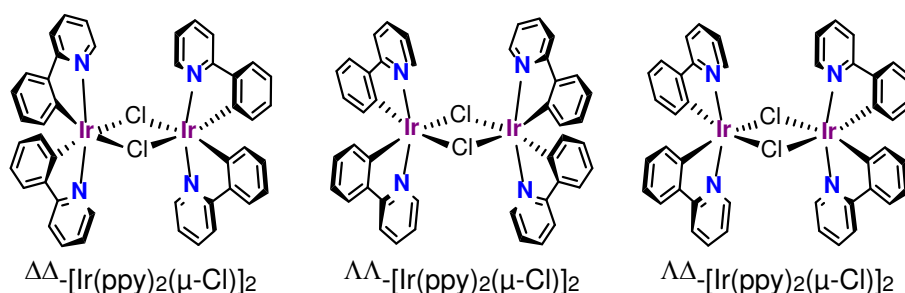


Fig. 54. Représentation schématique des trois stéréoisomères du dimère d'Iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ portant comme ligands cyclométallés deux 2-phénylpyridines.

Par la suite, le dimère peut facilement être dissocié en présence d'un ligand diimine bpy dans des conditions douces ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) pour donner le complexe désiré sous la forme d'un sel de chlorure $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{Cl}]$.³⁸ Pour simplifier les étapes de purification, l'ion chlorure $[\text{Cl}]^-$ est échangé soit par un ion tétrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$ ou plus communément par un ion hexafluorophosphate $[\text{PF}_6]^-$. Cet échange d'anions est aussi largement employé pour la synthèse et la purification de complexes de Ruthénium de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. De manière plus précise, le composé $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ est isolé par une réaction de « métathèse » d'anions en utilisant des sels comme KPF_6 , NH_4PF_6 ou AgPF_6 (**Fig. 53**). Cet échange d'anions permet aussi d'éviter l'impact négatif des ions chlorures sur la stabilité de ces complexes et pour leurs applications dans des dispositifs luminescents tels que les cellules électrochimiques luminescentes (LEEC) mentionnées précédemment. Ainsi, le rendement quantique est doublé dans la cellule LEEC pour le sel d'hexafluorophosphate par rapport aux échantillons contenant uniquement 1 % de sel de chlorure.³⁹

Il faut également noter qu'un mélange racémique des deux énantiomères Δ et Λ est obtenu. En effet, la position des atomes d'azote appartenant aux ligands cyclométallés est intrinsèquement définie lors de la formation des dimères (**Fig. 54**). Mais le dimère se trouve sous la forme de trois stéréoisomères. Lors de l'insertion du ligand diimine, la chiralité hélicoïdale (énantiomères Δ et Λ) ne peut donc être contrôlée donnant un mélange racémique.

1.3. Synthèse de complexes d'Iridium(III) cyclométallés énantiopurs

Comme mentionné brièvement dans l'introduction générale, différentes méthodes de synthèse ont été développées pour obtenir des composés énantiomériquement purs. Comparé aux stratégies de synthèse développées en synthèse organique permettant de contrôler la configuration des atomes de carbones stéréogènes, les méthodes de synthèse menant à complexes de métaux de transition énantiopurs dont l'information chirale est portée par le métal ont été développées plus récemment.^{40–48} La synthèse asymétrique de tels complexes reste encore un défi et jusqu'au début des années 2010, la synthèse asymétrique de complexes d'Iridium était peu considérée. Néanmoins, quelques méthodes d'obtention de complexes d'Iridium(III) *tris*-chélates énantiopurs, dont nous allons donner quelques exemples, ont pu être mises au point.

Tout comme pour leurs analogues purement organiques, la séparation directe d'énantiomères est difficile car ils possèdent les mêmes propriétés physiques et donc une réactivité similaire. Ainsi, pour pouvoir différencier ces deux isomères, on utilise la méthode habituelle passant par la formation de diastéréoisomères qui sont eux différenciables.

Pour cela, la synthèse asymétrique est la méthode la plus évidente. En utilisant un ligand chiral, on peut induire une configuration spécifique autour de l'atome d'Iridium et conduire à la formation d'un diastéréoisomère unique (ou majoritaire). Dans cette optique, le groupe de A. von Zelewsky a mis au point la synthèse du ligand *tris*-bidentate chiral **II-9** dérivé du ligand CHIRAGEN.⁴⁹ Ce ligand tripode est basé sur l'emploi de trois unités phénylpyridine portant un motif pinène chiral. Une fois ce ligand coordonné à l'Iridium, une complète diastéréosélectivité est obtenue et seul le composé (*fac*- Λ) est formé (**Fig. 55**). Il est à noter que si les trois unités phénylpyridines substitués par une unité pinène énantiopure ne sont pas reliés entre elles, la diastéréosélectivité diminue et le ratio *fac*- Λ : *fac*- Δ est seulement de 2 :3. Malgré son efficacité, cette technique repose sur l'utilisation d'un ligand organique chiral très sophistiqué et des complexes neutres.

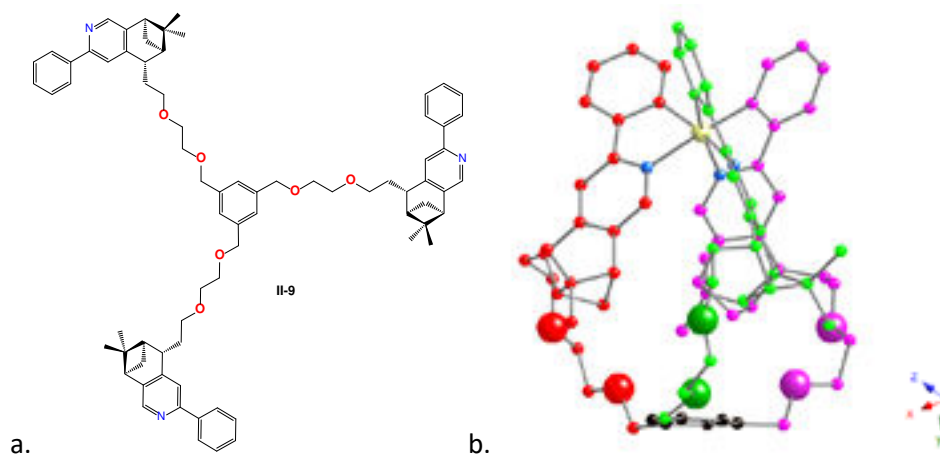


Fig. 55. a) Structure chimique du ligand II-9, b) Structure cristalline du composé tris-cyclométallé énantiopure *fac*- Λ -Ir(II-9).

Afin d'étendre le dédoublement chiral de complexes neutres d'Ir(III) à la famille des complexes cationiques, il est possible d'utiliser des anions chiraux permettant la formation de paires d'ions diastéréomères. Les groupes de J.-P. Sauvage et J. Lacour ont montré que l'emploi de l'anion chiral Δ -TRISPHAT permettait de séparer les trois stéréoisomères du complexe binucléaire *bis*-cyclométallé **II-10** en échangeant le contre ion classique Cl⁻ par l'anion Δ -TRISPHAT (**Fig. 56a**).⁵⁰ La chiralité de l'ion Δ -TRISPHAT est portée par l'atome de phosphore. La séparation de ces trois diastéréoisomères (**Fig. 56b**) peut être réalisée sur plaque préparative. Néanmoins, la différence des rapports frontaux étant très faible, uniquement les deux espèces éluant le plus vite, $[\Delta\Delta\text{-}(\text{II-10})][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ et $[\Lambda\Delta\text{-}(\text{II-10})][\Delta\text{-TRISPHAT}]$, ont pu être séparées avec un excès diastéréomérique acceptable, respectivement de l'ordre de 94 % et 98 %.

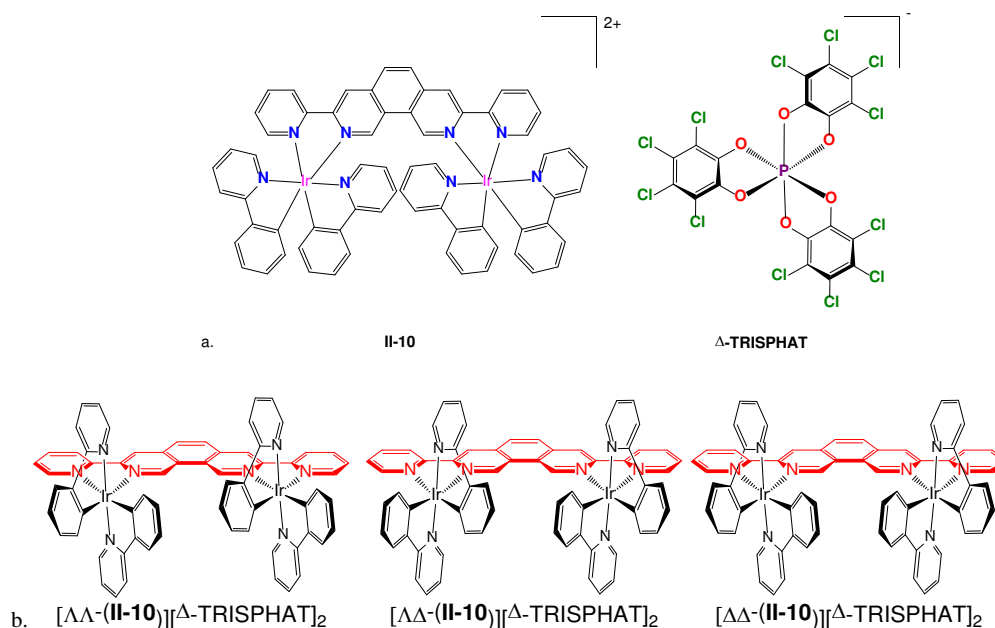


Fig. 56.a. Structures du complexe d'iridium **II-10** et du contre ion chiral Δ -TRISPHAT. b. Structures des différents diastéréoisomères du complexe binucléaire **II-10** résolu en présence de deux ions Δ -TRISPHAT.⁵⁰

Plus récemment, une troisième méthode a été mise au point, par deux groupes distincts.^{51,52} Cette stratégie consiste en le dédoublement chiral de dimères *bis*-cyclométallés par l'insertion d'un troisième ligand labile et chiral. Ce ligand bidentate se substitue aux ions chlorures en dissociant le dimère ponté à l'instar de n'importe quel ligand diimine. Cependant, cette fois, les complexes sont obtenus sous la forme de diastéréomères et peuvent être séparés sur colonne chromatographique classique. Ce ligand auxiliaire chiral est par la suite substitué de façon stéréospécifique par deux ligands coordinants (ex : acétonitrile, chlorure) ou par un nouveau ligand diimine achiral en conservant la chiralité autour du métal. Il est important de rappeler que la grande inertie configurationnelle des complexes d'Ir(III) permet une rétention de la chiralité centrée sur le métal et ce même en présence d'un ligand labile. En d'autres termes, une fois la configuration au niveau de

l'atome d'Iridium fixée, une racémisation en solution lors des étapes de synthèses ultérieures est très peu probable.

L'utilisation de (*S*)-4-isopropyl-2(2'-hydroxyphényl)-2-thiazoline (*S*)-**II-12** (**Fig. 57**) comme ligand auxiliaire labile chiral a été publié par le groupe de E. Meggers.⁵² A partir du dimère **II-11**, par réaction avec le ligand (*S*)-**II-12**, ils ont pu obtenir et séparer par chromatographie les deux diastéréoisomères (Δ,S)-**II-13** et (Λ,S)-**II-13**. Le ligand labile est ensuite substitué par deux molécules de solvant par ajout de NH_4PF_6 dans l'acétonitrile donnant accès aux deux complexes énantiopurs (Δ,S)-**II-14** et (Λ,S)-**II-14**. Ces composés sont obtenus énantiomériquement purs avec un excès énantiomérique supérieur à 99 % et portent uniquement des ligands achiraux. De plus, ils sont de parfaits précurseurs pour la formation de complexes plus sophistiqués, les molécules d'acétonitrile étant facilement substituables. Néanmoins, cette stratégie nécessite de synthétiser le ligand **II-12**.

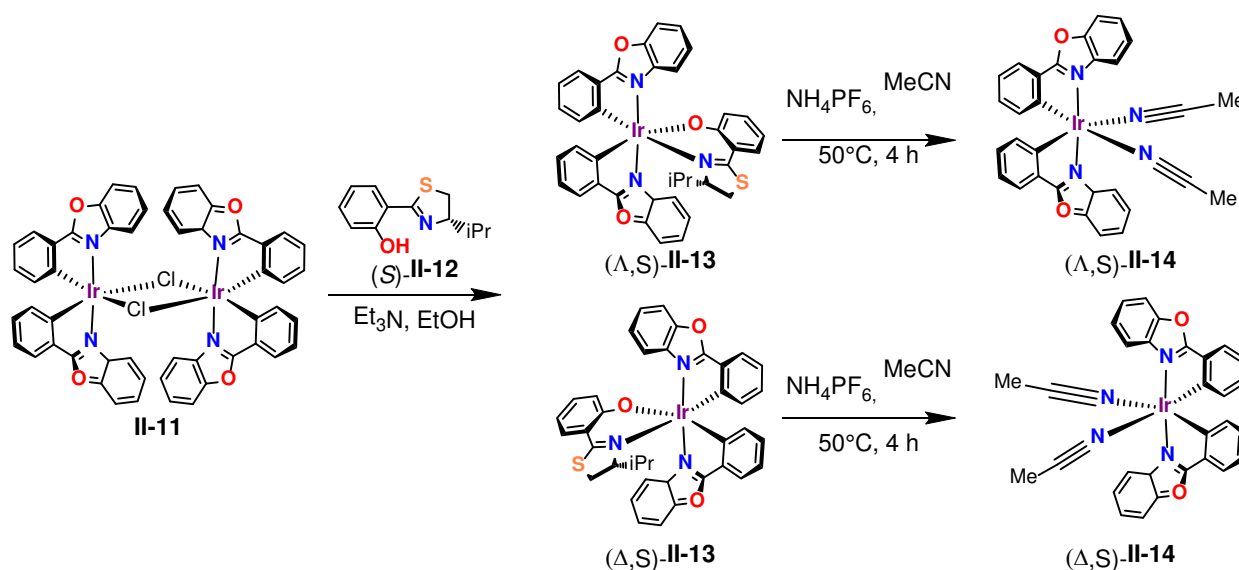


Fig. 57. Synthèse du complexe d'Ir(III) bis-cyclométallé énantiopure **II-14** en deux étapes à partir du dérivé thiazoline **II-12** chiral.⁵²

Une stratégie de dédoublement chiral similaire a été suivie par le groupe de D. Lusby⁵¹ en utilisant la L- et D-Sérine comme ligand labile chiral (**Fig. 58**). La substitution des ponts chlorures du précurseur *rac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ par l'un des énantiomères de la sérine forme deux diastéréoisomères ($\Delta\text{-Ir}(\text{ppy})_2(\text{L/D-Serine})$ et $\Lambda\text{-Ir}(\text{ppy})_2(\text{L/D-Serine})$) qui peuvent être ensuite séparées par chromatographie. Malheureusement, du fait de rapports frontaux relativement proches, seul le premier complexe peut être obtenu énantiopur, le second n'étant isolable que dans un mélange fortement enrichi de diastéréoisomères. L'utilisation de la L-sérine permet alors l'accès au composé énantiopur $\Delta\text{-Ir}(\text{ppy})_2(\text{L-Serine})$ tandis que la D-sérine permet d'isoler le complexe $\Lambda\text{-Ir}(\text{ppy})_2(\text{D-Serine})$. Dans un second temps, le dimère est reformé par protonation en milieu acide (HCl , 1M) du diastéréoisomère purifié et isolé permettant l'accès au dimère sous sa forme énantiopure $\Delta\Delta\text{-}$ ou $\Lambda\Lambda\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Les précurseurs dimériques énantiopurs peuvent alors être utilisés pour la synthèse de composés

énantiopurs plus élaborés tout en gardant la même configuration hélicoïdale portée par le métal. Cette stratégie offre l'avantage de s'appuyer sur l'emploi d'acides aminés disponibles commercialement et peu coûteux.

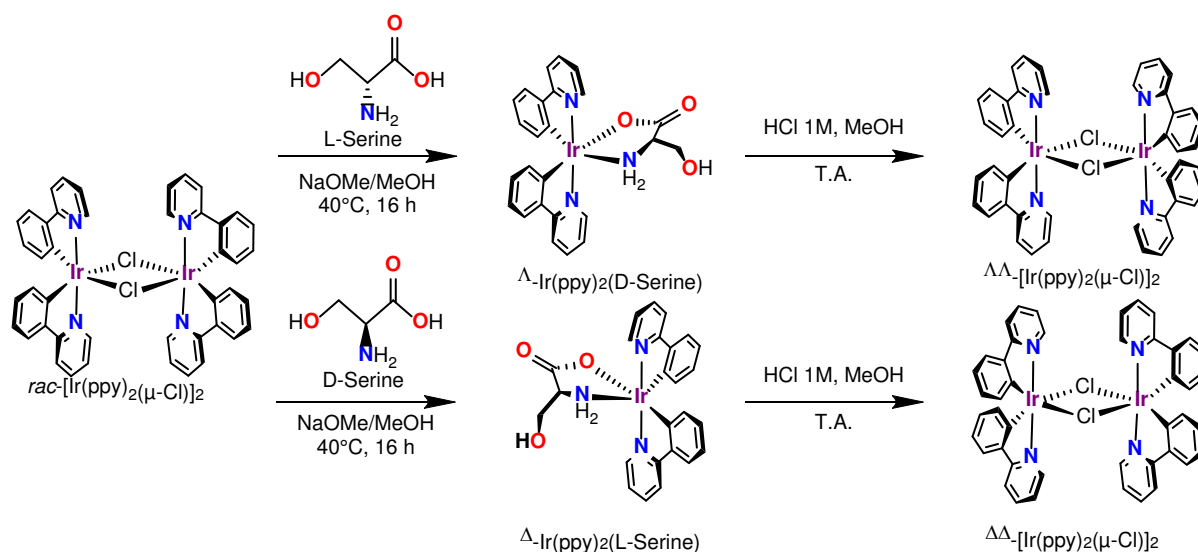


Fig. 58. Synthèse du précurseur dimérique d'Ir(III) bis-cyclométallés énantio-pure $[\text{Ir(ppy)}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ en deux étapes à partir des dérivés L- ou D-Serine.⁵¹

1.4. Etudes antérieures réalisées au laboratoire

Comme mentionné dans l'introduction générale, l'obtention de solides poreux chiraux est un axe de recherche du laboratoire qui a été exploré selon plusieurs voies. L'une d'entre elles est basée sur l'utilisation de complexes octaédriques en tant que métallatectons, la thèse de Chaojie Xu ayant montré l'intérêt des complexes d'Ir(III) pour une telle approche.⁵³ Après avoir optimisé la synthèse des complexes octaédriques d'Ir(III) *tris*-chélates cationiques sous leur forme racémique et énantio-pure (**Fig. 59**), l'étude de leur auto-assemblage en présence de sels métalliques a montré la formation de réseaux hétérométalliques cristallins. De plus, un réseau hétérométallique homochiral dont la chiralité est uniquement portée par l'atome stéréogène d'Iridium a été obtenu. La structure cristalline de ces réseaux a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

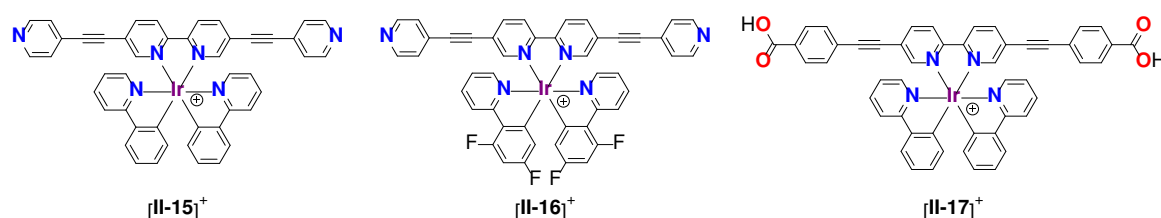


Fig. 59. Structures chimiques des complexes cationiques d'Iridium(III) étudiés sous forme d'un mélange d'énantiomères et sous forme énantio-pure par C. Xu lors de sa thèse au laboratoire.⁵³

Un réseau bidimensionnel de type grille a été obtenu en combinant le complexe **[II-15][PF₆]** dans le CHCl_3 avec un sel de cuivre (I) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$) dans l'EtOH (**Fig. 60**).⁵⁴ Le nœud

métallique est un atome de cuivre adoptant une géométrie octaédrique déformée. Quatre unités pyridines provenant de quatre métallatectons distincts forment la base carrée de l'octaèdre et deux anions BF_4^- occupent les positions axiales. Chaque grille est formée à partir d'un seul énantiomère la rendant chirale. Mais le compactage des grilles se fait en alternant les grilles Δ et Λ rend le cristal achiral. De plus, les grilles s'empilent de manière décalée entravant la formation de cavités.

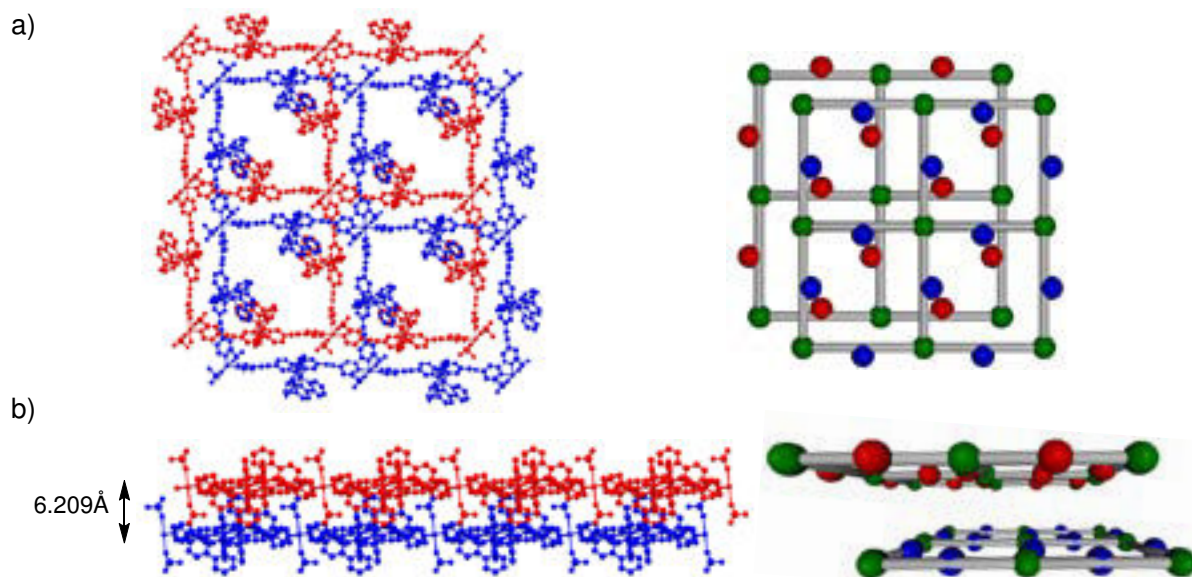


Fig. 60. Portion de la structure cristalline de $[\text{II-15}]\text{-Cu}(\text{BF}_4)_2$ montrant les deux grilles homochirales obtenues et le compactage de deux grilles chirales consécutives selon deux vues (a et b). La grille représentée en rouge contient uniquement l'énantiomère Δ tandis que celle en bleu contient l'énantiomère Λ .

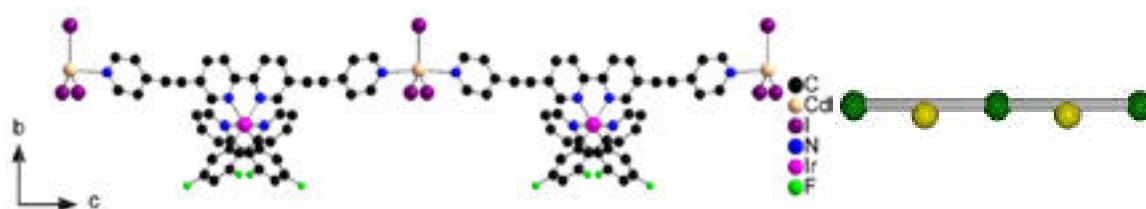
L'utilisation sous sa forme racémique du complexe $[\text{II-16}][\text{PF}_6]$, qui diffère du précédent de par l'insertion d'atomes de fluor sur les ligands phénylpyridines, en présence de CdI_2 conduit à la formation d'un assemblage monodimensionnel de type chaîne (**Fig. 61**). Le nœud métallique adopte alors une géométrie bipyramidale avec deux pyridines de deux métallatectons différents occupant les positions apicales tandis que la base trigonale est formée de trois atomes d'iode. En effet, il est intéressant de noter que l'anion PF_6^- est échangé par un ion I^- coordonné sur le Cd pour former le nœud $[\text{CdI}_3]$. Une fois encore, une chaîne est constituée d'un seul énantiomère, mais le compactage alterné de ces chaînes homochirales (Δ puis Λ) amène à la formation d'un cristal achiral.



Fig. 61. Portion de la structure cristalline de rac-[II-16]-CdI_3 montrant la chaîne monodimensionnelle obtenue et sa représentation schématique.

En utilisant les mêmes conditions d'auto-assemblage, mais cette fois en présence de la version énantiopure du complexe ($\Lambda\text{-[II-16]}[\text{PF}_6]$) combinée à nouveau avec des sels de CdI_2 , un réseau

monodimensionnel homochiral de type chaîne est obtenu (**Fig. 62**). L'architecture est identique à celle en présence du complexe racémique. En revanche, l'empilement des chaînes homochirales (Λ -[**II-16**] $\cdot\text{CdI}_3$) conduit à un cristal chiral.⁵⁵



*Fig. 62. Portion de la structure cristalline de Λ -[**II-16**] $\cdot\text{CdI}_3$ montrant la chaîne monodimensionnelle obtenue et sa représentation schématique.*

Les études photophysiques à l'état solide menées sur l'architecture de type grille [**II-15**] $\cdot\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ n'ont montré aucune émission, ce qui est certainement dû à la présence de Cu(II) paramagnétique. Par contre, les architectures de type chaîne sous leur forme achirale ou chirale montrent des propriétés d'émission, avec un rendement quantique plus faible ($< 1\%$) que le complexe seul à l'état solide (2%). Ce faible rendement peut être dû à la présence d'interactions π - π présentes dans la structure cristalline.

En conclusion, cette étude a validé la stratégie pour générer des réseaux de coordination homochiraux et hétérométalliques en utilisant des métallatectons cationiques basés sur un complexe d'Ir(III) chiral. De plus, la luminescence de ces architectures peut être maintenue grâce à un choix approprié du métal formant le nœud de coordination.

1.5. Présentation du projet

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons exploité les possibilités qu'offrent les complexes cyclométallés d'Ir(III) (chiralité intrinsèque, propriétés photophysiques) pour générer des réseaux de coordination homochiraux et hétérométalliques. Ainsi, il serait possible d'envisager des applications telles que la reconnaissance chirale ou la détection de composés chimiques par luminescence.

Nous basant sur les résultats précédemment obtenus au laboratoire, nous avons conçu une nouvelle bibliothèque de métallatectons à partir de complexes d'Iridium(III) racémiques et énantiopurs (**Fig. 63**). Ces complexes portent trois ligands chélatants, deux d'entre eux étant des ligands cyclométallants de type phénylpyridine, souhaitable pour la luminescence. Pour pouvoir moduler la longueur d'onde d'émission, les ligands cyclométallés sont soit la 2-phénylpyridine (ppy), la 2-(4-fluorophényl)pyridine (Fppy), ou la 2-(2,4-difluorophényl)pyridine (dFppy). Le troisième ligand est quant à lui une 2,2'-bipyridine substituée en positions 5 et 5' par des groupements pyridine ou acide benzoïque. Dans le but d'obtenir de nouvelles architectures, nous avons modulé la distance séparant les deux sites de coordination périphériques en synthétisant des métallatectons avec et sans connecteur éthylique. Nous avons également fait varier l'angle de coordination en utilisant des isomères de

position des sites de coordinats périphériques en substituant les groupements aromatiques terminaux en positions 3 ou 4 par les unités pyridine ou acide carboxylique.

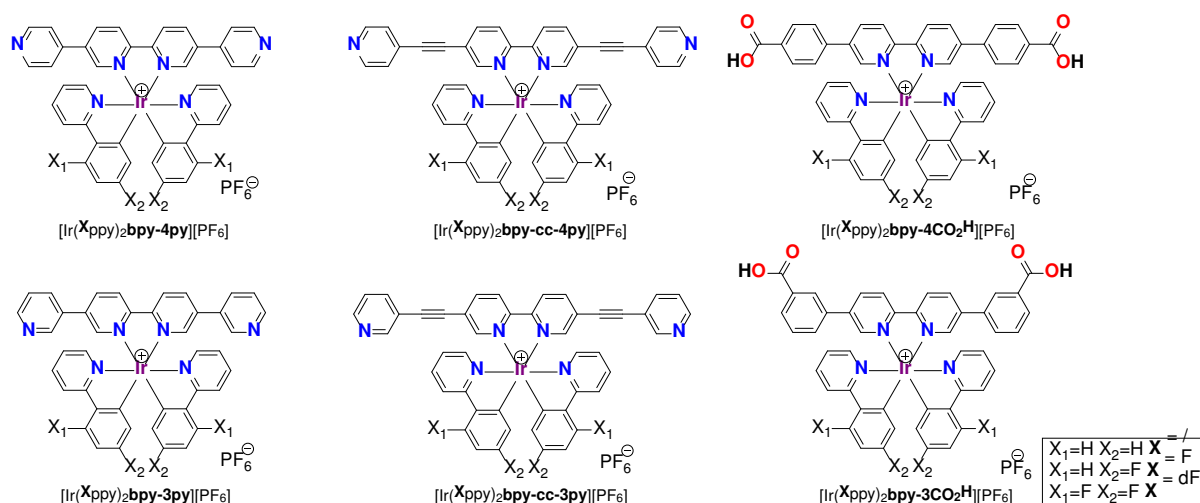


Fig. 63. Structures chimiques des complexes d'Ir(III) ciblés

Le but de ce projet de thèse était dans un premier temps de synthétiser des complexes cationiques racémiques et énantio purs d'Ir(III) luminescents avec une chiralité centrée sur le métal. Puis une fois synthétisés, de les utiliser comme métallatectons pour la formation, par auto-assemblage, de matériaux cristallins achiraux et homochiraux en présence de différents sels métalliques (Fig. 64).

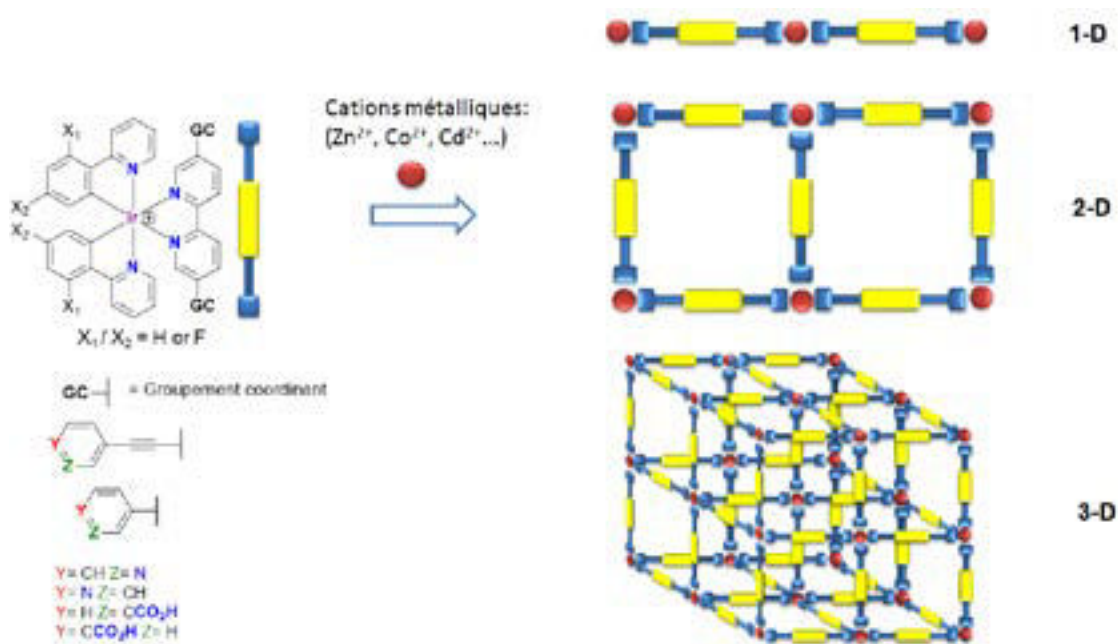


Fig. 64. Représentation schématique de réseaux 1-D, 2-D et 3-D susceptibles d'être obtenus par auto-assemblage à partir de métallatectons en présence d'un sel métallique.

2. Synthèse de complexes racémiques d'Ir(III) basés sur des sites périphériques de type pyridine.

2.1. Rétrosynthèse

La stratégie de synthèse des complexes d'Ir(III) *bis*-cyclométallés ayant un troisième ligand de type bipyridine a été évoquée dans l'introduction. Elle est basée sur la réaction entre un précurseur dimérique *bis*-cyclométallé d'Iridium et le ligand bipyridine substitué. Deux voies sont envisageables (**Fig. 65**) : la première, que l'on appellera *voie convergente*, consiste à synthétiser dans un premier temps le ligand organique, puis à le coordiner directement sur le dimère d'Iridium. Pour la seconde voie nommée *voie divergente*, un ligand 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine est coordonné sur le dimère d'Ir formant un complexe précurseur. Ceci permet l'insertion ultérieure des groupements coordinants en une seule étape par couplage pallado-catalysé pour obtenir les métallatectons finaux.

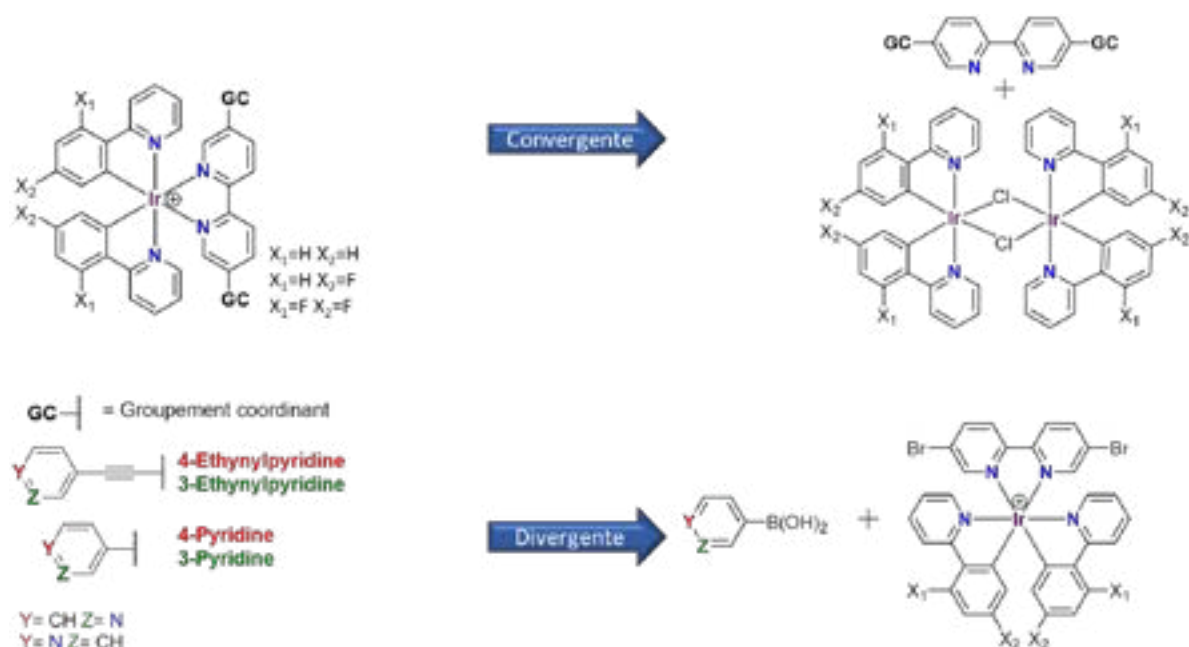


Fig. 65. Schéma rétrosynthétique représentant les deux voies de synthèse pour obtenir les complexes d'Ir(III) à sites de coordination pyridiniques.

2.2. Synthèse des dimères d'Iridium [Ir(Xppy)₂](μ-Cl)₂

Que l'on utilise la voie *convergente* ou *divergente*, la synthèse des métallatectons cibles nécessite la formation des trois précurseurs dimériques [Ir(ppy)₂](μ-Cl)₂,⁴ [Ir(Fppy)₂](μ-Cl)₂,⁵⁶ [Ir(dFppy)₂](μ-Cl)₂.⁵⁷ Ces précurseurs sont préparés à partir du sel IrCl₃.xH₂O et du ligand phénylpyridine correspondant en suivant les procédures décrites dans la littérature (**Fig. 66**). Les phénylpyridines non-fluorées (ppy) et di-fluorées (dFppy) sont disponibles commercialement tandis que la phénylpyridine mono-fluorée (Fppy) a été synthétisée par couplage de Suzuki entre l'acide 4-fluorophénylboronique et la 2-bromopyridine en suivant la procédure décrite par le groupe de C. G. Frost.⁵⁸ Toutefois, la purification a été réalisée par distillation sous vide en utilisant un four à

boules Kugelrohr, permettant d'obtenir un rendement pratiquement quantitatif (R = 97 %) sans utiliser de colonne chromatographique ni de solvants supplémentaires.

Il est important de rappeler que les précurseurs dimériques sont obtenus sous la forme de trois stéréoisomères ($\Delta\Delta$, $\Lambda\Lambda$, et $\Delta\Lambda$ (*meso*)) (**Fig. 54**), où le carbone cyclométallé et les chlores pontants sont en position *trans*.

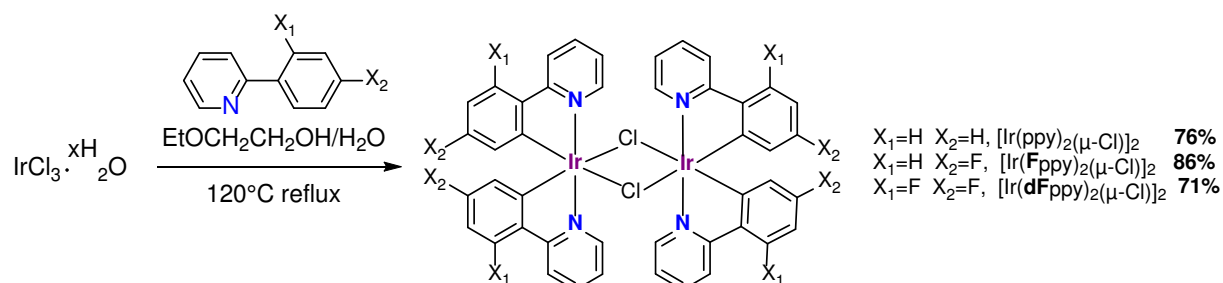


Fig. 66. Schéma de synthèse des trois dimères d'Iridium $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$.

2.3. Synthèse des métallatectons sans connecteur $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$

Dans la suite, les deux bipyridines portants en positions 5 et 5' les groupements 3-pyridine (Y = CH et Z = N, **Fig. 67**Fig. 68) et 4-pyridine (Y = N et Z = CH, **Fig. 67**) seront nommées **bpy-3py** et **bpy-4py** respectivement.

Les deux précurseurs organiques nécessaires pour les deux voies de synthèse, **bpy-Br₂** et **bpy-3/4py**, sont obtenus en suivant la stratégie synthétique présentée ci-dessous (**Fig. 67**).

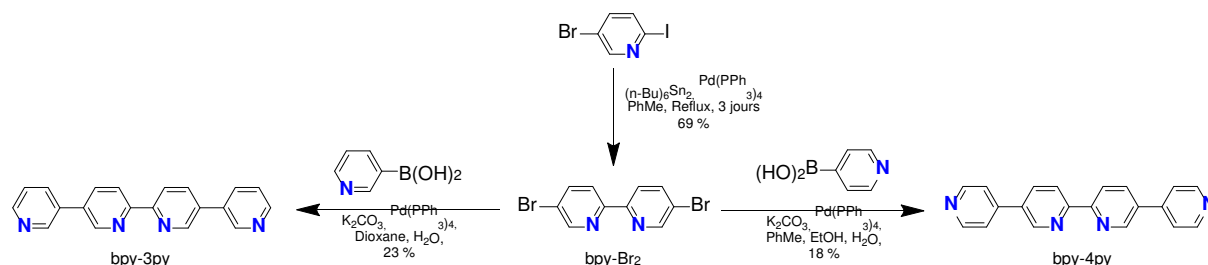


Fig. 67. Schéma de synthèse des ligands organiques cibles **bpy-3py** et **bpy-4py**

La première étape est une réaction d'homo-couplage publiée par D. Leigh *et al.* en 2012.⁵⁹ La 2-iodo-5-bromopyridine est mise en présence de *bis*-(tributylétain) et du palladium $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en tant que catalyseur à reflux dans le toluène permettant d'obtenir **bpy-Br₂** avec un rendement de 69 %. Les synthèses de **bpy-3py** et **bpy-4py** ont été réalisées par couplage de Suzuki avec des conditions de synthèses proches (acide boronique correspondant, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) mais en utilisant des solvants différents. La **bpy-3py** a été synthétisée dans un mélange dioxane/ H_2O avec un rendement de 23 %, tandis que la version **bpy-4py** a été synthétisée dans un mélange toluène/éthanol/ H_2O avec un rendement plus faible de 18 %. Dans les deux cas, un mélange de produits mono- et di-substitués est obtenu. Nous avons malheureusement constaté qu'une partie des liaisons C-Br du composé monosubstitué se rompt pendant la réaction empêchant le second couplage d'avoir lieu. De plus, la

purification par colonne chromatographique des différentes espèces est difficile du fait de leurs rapports frontaux proches ce qui diminue le rendement en produit isolé.

Une fois les ligands organiques obtenus, la synthèse des métallatectons selon l'approche *convergente* a été expérimentée dans les conditions de synthèse décrites par le groupe de S. Bernhard⁶⁰ en ajoutant quelques gouttes d'acétonitrile au mélange réactionnel. Les composés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ ont été obtenus avec des rendements respectifs de 80 et 83 % en partant du dimère $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**Fig. 68**). Par contre, la même voie de synthèse s'est montrée infructueuse pour la formation des complexes difluorés ($[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$). Une étude par RMN ^1H et ^{19}F a mis en évidence la présence d'un mélange de plusieurs composés qui n'ont pas pu être séparés en utilisant les méthodes standards. Il est intéressant de noter que l'obtention de mélanges inséparables avaient déjà été observés au laboratoire en utilisant cette voie de synthèse convergente et des couplages de Sonogashira sur des composés similaires.⁵⁵ Cette voie de synthèse avait pour objectif de minimiser le nombre d'étapes incorporant des complexes d'Iridium, ce dernier étant un métal relativement cher. Mais elle s'est donc avérée à nouveau peu productive.

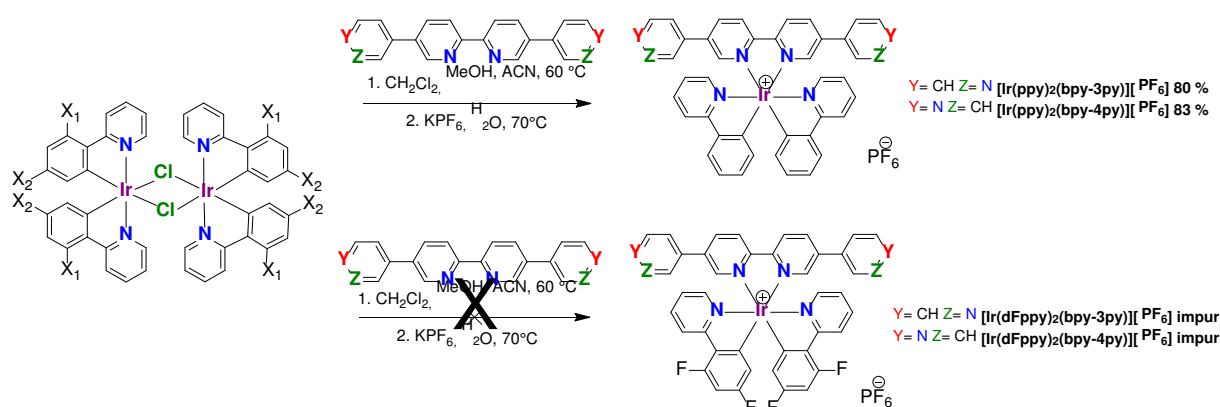


Fig. 68. Schéma de synthèse des métallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ suivant la voie convergente.

Par conséquent, afin d'employer une méthode de synthèse systématique, c'est-à-dire ne dépendant pas du type de ligand cyclométallé, nous avons envisagé la voie de synthèse *divergente* pour préparer ces métallatectons. Celle-ci consiste en la coordination de la **bpy-Br₂** sur les dimères d'Iridium $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ suivie par un couplage de Suzuki réalisé directement sur le complexe. Une telle approche a déjà été appliquée aux complexes cationiques d'Iridium *tris*-bidentates utilisés comme substrats de réaction de couplage de Suzuki pallado-catalysé.⁶¹⁻⁶³

Les trois complexes précurseurs dibromés, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$ ont pu être obtenus par réaction entre le dimère désiré et le ligand **bpy-Br₂** dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ à 60 °C pendant une nuit, suivie d'une métathèse

d'anions pour substituer les chlorures par des hexafluorophosphates (**Fig. 69**). Les complexes purs sont obtenus après recristallisation avec des rendements respectifs de 94, 91 et 90 %.

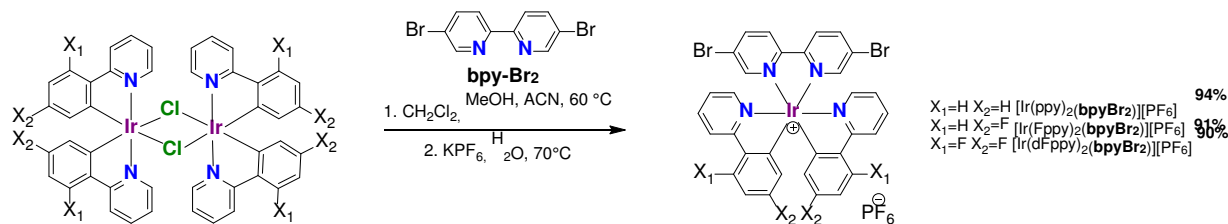


Fig. 69. Schéma de synthèse des complexes précurseurs dibromés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$

L'étape suivante consiste en la synthèse des métallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$. Ces métallatectons sont obtenus par couplage pallado-catalysé en présence de l'acide boronique correspondant (acide 3-pyridineboronique ou acide 4-pyridineboronique respectivement), du complexe précurseur $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$, et de carbonate de potassium (**Fig. 70**). De nombreuses conditions de synthèse ont été expérimentées suivant les procédures déjà décrites dans la littérature.^{61–63} Dans un premier temps, le DMF a été utilisé comme solvant permettant d'obtenir les métallatectons cibles après purification par colonne chromatographique avec un rendement d'environ 50 %. Dans le but d'augmenter ce rendement et de réduire le nombre de réactions secondaires, une optimisation des conditions de synthèse a été entreprise. L'utilisation d'un mélange toluène/éthanol/eau/acétonitrile (1/1/1/1, v/v) a ainsi conduit à une amélioration importante du rendement de réaction. L'acétonitrile ajouté permet une meilleure solubilité du complexe. De plus, la purification par recristallisation avec un mélange acétonitrile/diéthyléther est plus aisée. Il est intéressant de noter que la présence des groupements fluorés conduit néanmoins encore à des rendements de réaction plus faibles comparés aux analogues non fluorés.

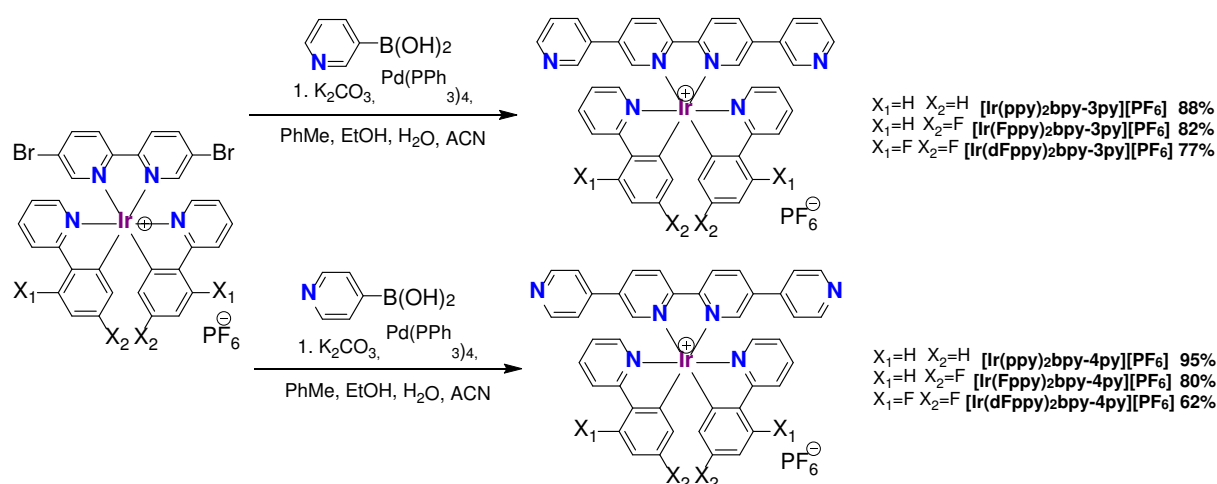


Fig. 70. Schéma de synthèse des métallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ suivant la voie divergente

2.4. Synthèse des métallatectons avec espaceur [Ir(Xppy)₂(bpy-cc-3/4py)][PF₆]

La synthèse des métallatectons [Ir(Xppy)₂(bpy-cc-3/4py)][PF₆] possédant comme sites coordinants terminaux des groupements de type éthynylpyridine en position 5 et 5' de l'unité bipyridine a alors été mise en place. L'insertion de ce type de groupements coordinants permet d'augmenter la taille du métallatecton et ainsi d'accroître la taille des architectures obtenues par auto-assemblage. De plus, l'insertion de ce connecteur peut permettre aux deux unités pyridines périphériques d'être coplanaires à la bipyridine centrale menant à une extension de la conjugaison. Ceci devrait être visible sur les propriétés photophysiques des complexes en comparaison avec les complexes sans connecteur.

Deux voies de synthèse sont à nouveau envisageables, mais pour éviter les problèmes lors de la coordination du ligand organique final **bpy-cc-3/4py** sur les dimères fluorés, seule la voie *divergente* a été étudiée (**Fig. 71**). La stratégie de synthèse consiste à réaliser, comme précédemment, une première réaction entre le précurseur dimérique et le ligand **bpyBr₂** suivie d'une réaction de couplage de Sonogashira avec la 3-éthynylpyridine ou 4-éthynylpyridine.

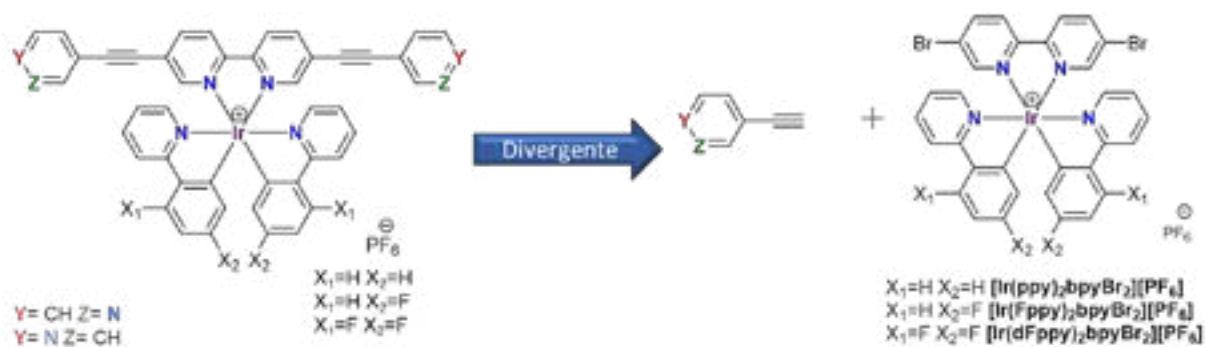


Fig. 71. Schéma rétrosynthétique représentant la voie de synthèse pour obtenir les complexes [Ir(Xppy)₂(bpy-cc-3/4py)][PF₆].

Bien que la 3-éthynylpyridine soit disponible commercialement, la 4-éthynylpyridine a été synthétisée en suivant la méthode décrite par le groupe de J. Lindsey.⁶⁴ Cette dernière consiste en un couplage de Sonogashira entre la 4-bromopyridine et le 2-méthylbut-3-yn-2-ol en présence de Pd(PPh₃)₂Cl₂ et de CuI dans un mélange THF/Et₂N (2:5), suivi d'une étape de déprotection en milieu basique dans le toluène (**Fig. 72**).

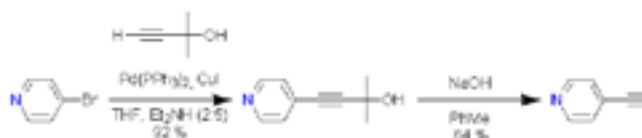


Fig. 72. Schéma de synthèse de la 4-éthynylpyridine⁶⁴

La formation des complexes [Ir(Xppy)₂(bpy-cc-3/4py)][PF₆] a déjà été étudiée au laboratoire.⁵⁵ En effet, la synthèse des métallatectons non fluoré [Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] et difluoré [Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] a déjà été décrite. Le composé [Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] avait été obtenu en utilisant la méthode *convergente* avec un rendement de 85 %, alors que le composé

$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ avait quant à lui été obtenu par un couplage de Sonogashira réalisé sur le complexe en présence de 4-éthynylpyridine avec un rendement d'environ 50 %.^{54,55} Nous avons essayé d'optimiser les conditions de synthèse.

Les différentes conditions étudiées pour la synthèse de ces métallatectons à bras long sont résumées dans le **Tableau 3**. Le composé $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ a été considéré pour mener ces tests étant celui aboutissant généralement aux rendements les plus faibles. Les conditions optimisées pour ce complexe devraient aussi être favorables aux autres complexes.

La méthode développée précédemment, utilisant du toluène et de l'acétonitrile comme solvants, de la di-isopropylamine comme base, du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et du CuI comme catalyseurs, conduit à un rendement moyen de 53 % (entrée 1). Le toluène étant un solvant apolaire quelques gouttes d'acétonitrile sont nécessaires pour solubiliser le complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$.

Le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ est alors remplacé par deux complexes de Palladium(II) différents : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = dibenzylideneacétone) (entrées 2 et 3). Malheureusement, dans les deux cas, aucun produit n'a pu être isolé. Un produit précipite dans le milieu réactionnel dès l'ajout de l'iodure de cuivre, dû certainement à la complexation du cuivre empêchant la réaction. Malgré des lavages à l'ammoniac (NH_3) ou avec des solutions aqueuses d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) pour capter le cuivre, les différents complexes n'ont pas pu être purifiés.

Tableau 3. Différentes conditions testées pour la formation des complexes $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$.

N°	Solvant	Catalyseurs	Q _{moyen}
1	Toluène, Acétonitrile, $i\text{Pr}_2\text{NH}$	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI	53 %
2	THF, Acétonitrile, $i\text{Pr}_2\text{NH}$	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI	N/a
3	THF, Acétonitrile, $i\text{Pr}_2\text{NH}$	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, CuI	N/a
4	Toluène, Acétonitrile, $i\text{Pr}_2\text{NH}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3	non purifiable
5	THF, Acétonitrile, $i\text{Pr}_2\text{NH}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3	80 %

Par conséquent, un nouveau système sans sel de cuivre a été développé (entrées 4 et 5). Dans un premier temps, le même système de solvants que celui utilisé pour la réaction N°1 a été employé cette fois ci en présence d'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et de triphénylphosphine PPh_3 (entrée 4). Cependant, aucun complexe n'a pu être obtenu pur. Dans un second temps, le toluène qui ne permet pas la solubilisation du système, a été remplacé par un solvant plus polaire, le THF. Dans ces conditions, le rendement de réaction atteint les 85 % (entrée 5 et **Fig. 73**).

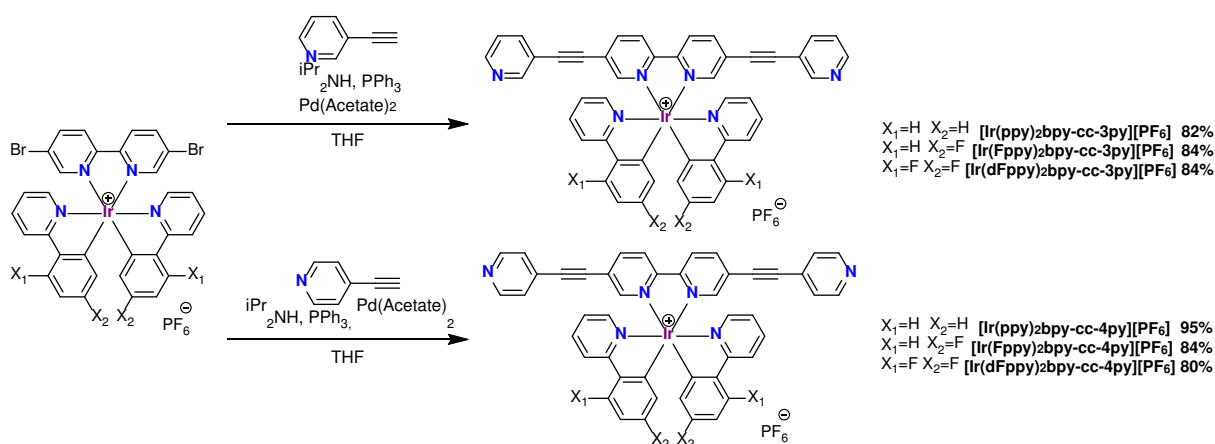


Fig. 73. Schéma de synthèse des metallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$ suivant la voie divergente.

En utilisant les conditions optimisées ci-dessus, les six complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$ sont obtenus après recristallisation avec des rendements de 80 à 95 %.

Les douze composés décrits dans cette partie ont été caractérisés par les méthodes standards (RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F et spectrométrie de masse (MS)). De plus, des monocristaux des différents complexes ont pu être obtenus menant à l'analyse de leur structure cristalline (présentées dans le paragraphe suivant). Par ailleurs, les propriétés photophysiques préliminaires (absorption, émission) de ces complexes seront ensuite détaillées.

2.5. Structures cristallines

2.5.1. Metallatectons sans connecteur $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$

Pour cinq des six complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$, des monocristaux rouge à orange permettant une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal ont été obtenus par diffusion lente de vapeurs de diéthyléther dans une solution d'acétonitrile contenant le metallatecton. Seul pour le complexe difluoré $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, les conditions de cristallisation diffèrent. En effet, pour ce dernier, des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dans une solution de chloroforme contenant le complexe.

Nous allons à présent considérer les trois complexes possédant la 4-pyridine comme sites coordinants terminaux $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$. Les trois composés cristallisent dans un système triclinique, groupe spatial $P-1$. Les paramètres géométriques sont similaires aux autres complexes hétéroléptiques du même type.^{54,55} L'atome d'Ir(III) adopte, dans chacun des cas, une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée (**Tableau 4**). De plus, comme attendu, les deux atomes d'azote des ligands Xppy sont en position *trans* alors que les deux atomes de carbone sont en position *cis*. Les deux cycles des ligands

bidentates cyclométallants et de la bipyridine sont en général coplanaires (angles dièdres N-C-C-N et N-C-C-N, (**Tableau 4**).

Tableau 4. Groupe spatial et paramètres géométriques des complexes « bras courts » linéaires $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{A}]$ (avec $\text{A} = \text{PF}_6$ si $\text{Xppy} = \text{ppy}$ ou Fppy et $\text{A} = \text{NO}_3$ si $\text{Xppy} = \text{dFppy}$).

	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})$	$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})$	$\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})$	
Groupe spatial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	
$\text{Ir-N}_{\text{ppy}} (\text{\AA})$	2,055(5), 2,065(5)	2,022(4), 2,033(4)	2,043 (10), 2,062(10)	2,036 (10), 2,062(10)
$\text{Ir-C}_{\text{ppy}} (\text{\AA})$	2,006(6), 2,039(6)	1,996(5), 2,005(5)	1,987(11), 2,037(12)	2,035(9), 2,061(9)
$\text{Ir-N}_{\text{bpy}} (\text{\AA})$	2,132(5)	2,131(4), 2,141(4)	2,144(10), 2,147(10)	2,008(12), 2,011(11)
$\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}} (^\circ)$	174,49 (18)	171,42(15)	170,8(4)	2,144(9), 2,124(10)
$\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}_{\text{ppy}} (^\circ)$	81,5(2), 79,4(3)	80,3(2), 80,8(2)	80,3(5), 79,8(4)	173,6(4)
$\text{N}_{\text{bpy}}\text{-Ir-N}_{\text{bpy}} (^\circ)$	76,92(19)	77,13(15)	75,9(4)	77,9(4)
Angles dièdres ppy N-C-C- $^\circ$	0,67 ; 1,67	2,57 ; 8,15	3,54 ; 7,44	2,19 ; 7,04
Angles dièdres bpy N-C-C-N ($^\circ$)	3,93	6,94	3,23	2,66
Angle py-bpy ($^\circ$) ^a	12,8	8,5	9,4	18,6
	-33,6	10,6	29,1	38,2
Angle de courbure du ligand bpy-4py ($^\circ$) ^b	168,0	170,0	171,3	164,2

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 4-pyridine nommé plan 4-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes d'azote terminaux et le centroïde de la bipyridine

Au sein du cristal de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ (**Fig. 74**), les deux unités terminales 4-pyridine sont décalés par rapport à la bipyridine. Des angles de 12,8 ° et -33,6 ° sont observés entre le plan formé par les six atomes des unités 4-pyridine (plan 4-pyridine) et celui formé par les douze atomes de la bipyridine centrale (plan bpy) d'autre part. De plus, le ligand organique (**bpy-4py**) n'est pas linéaire mais légèrement courbé vers le centre du complexe. L'angle entre les atomes d'azote terminaux et le centroïde de la bipyridine, que l'on nommera angle de courbure, est de 168,0 °, tandis que la distance entre ces deux atomes d'azote est de 14,3 Å. Il est important de noter que les deux énantiomères (Δ et Λ) sont présents dans la structure cristalline comme indiqué notamment par le groupe spatial achiral (**Fig. 74a**). Dans le cristal, aucune interaction forte n'est présente. Des interactions faibles de type π - π entre deux unités 4-pyridines sont observées (distance C-C la plus courte : 3,849 Å) (**Fig. 74b**).

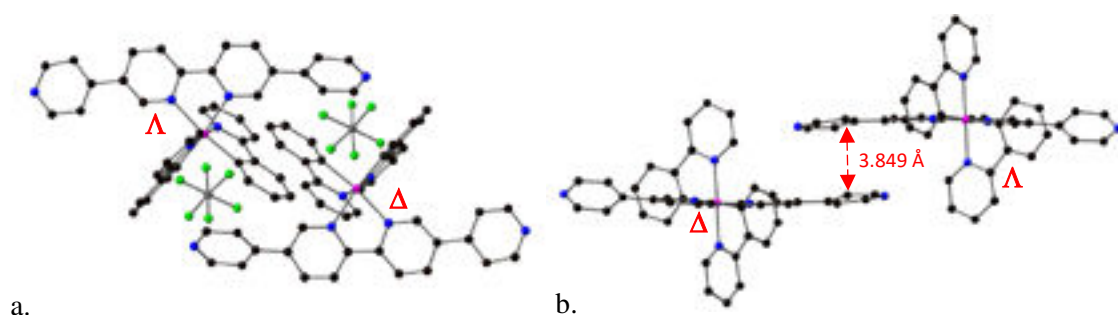


Fig. 74. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères. b. Représentation des interactions π - π entre les deux énantiomères et distance C-C la plus courte. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Les paramètres géométriques des ligands dans le complexe $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ au sein de la maille cristalline sont légèrement différents. Ainsi, les angles entre les deux plans formés par l'unité 4-pyridine d'une part et les atomes de la bipyridine d'autre part sont moins marqués que dans le cas du complexe non fluoré (8,5 ° et 10,6 °). Le ligand **bpy-4py** est toujours légèrement courbé avec un angle de courbure de 170 ° (**Tableau 4**). A nouveau les deux énantiomères sont présents dans la maille cristalline et organisés de manière alternée (**Fig. 75**). L'empilement est obtenu par interactions π - π entre les ligands **bpy-4py**. La distance entre deux ligands portés par des complexes de chiralité identique est de 3,696 Å (distance C-C la plus courte) tandis qu'elle est de 3,752 Å (distance C-C la plus courte) entre deux ligands appartenant à des complexes de chiralité opposée.

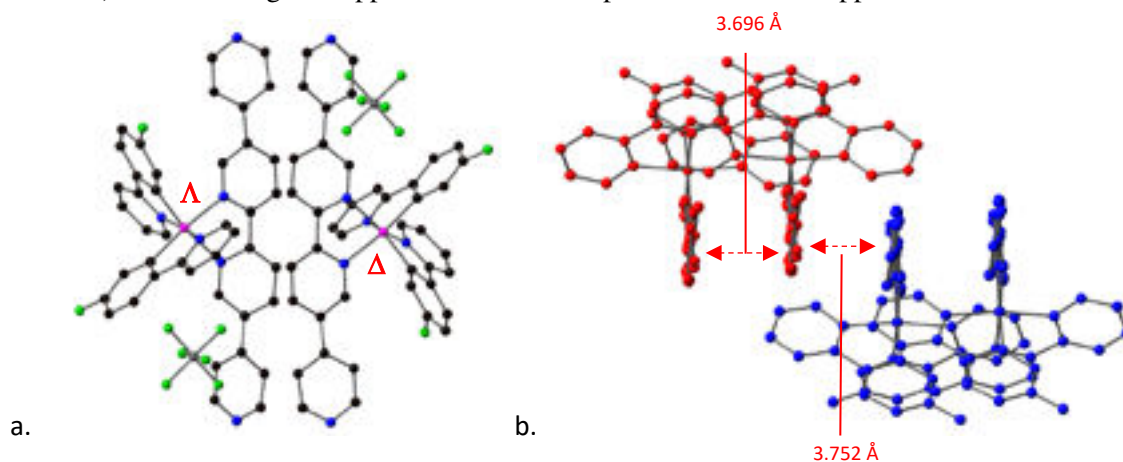


Fig. 75. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, montrant les deux énantiomères. b. Représentation des interactions π - π et distances C-C les plus courtes entre ligands **bpy-4py** de deux complexes adjacents (en rouge l'énantiomère Δ et en bleu l'énantiomère Λ). Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

Concernant le complexe difluoré $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3]$, les monocristaux ont été obtenus différemment en faisant diffuser lentement une solution éthanolique de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dans une solution de chloroforme contenant le complexe. Ceci a pour conséquence la présence d'ions nitrate au sein de la structure cristalline. De plus, deux complexes d'Ir non-équivalents cristallographiquement, Ir1 et Ir2, sont présents dans la maille cristallographique (**Fig. 76a**). Ces deux complexes présentent quasiment les mêmes distances et angles autour de l'atome d'Iridium (**Tableau 4**). Mais, les deux pyridines coordinantes (4-pyridine) sont « twistées » par rapport à la bipyridine

centrale de manière différenciée dans chacun des complexes Ir1 et Ir2. Dans le complexe Ir1, les angles entre les plans 4-pyridine et bpy sont de 9,4 ° et de 29,1 ° tandis que, dans le complexe Ir2, les deux pyridines sont légèrement plus décalées par rapport au plan de la bipyridine (angles entre les plans de 32,6 ° et 18,6 °). De plus, l'angle de courbure du ligand **bpy-4py** est de 171,3 ° dans le complexe Ir1 contre 164,2 ° pour le complexe Ir2. Dans le cristal, les complexes s'arrangent à nouveau par interactions π - π entre les unités 4-pyridines (**Fig. 76b**). La distance C-C la plus courte entre deux unités 4-pyridine appartenant à deux énantiomères distincts Δ -Ir1 et Δ -Ir1 est de 3,550 Å et celle entre les deux énantiomères Δ -Ir2 et Δ -Ir2 est de 3,450 Å. Il existe également des interactions faibles de type π - π entre les complexes Ir1 et Ir2, elles ont lieu entre deux énantiomères distants de 3,630 Å et de 3,654 Å (distance C-C la plus courte).

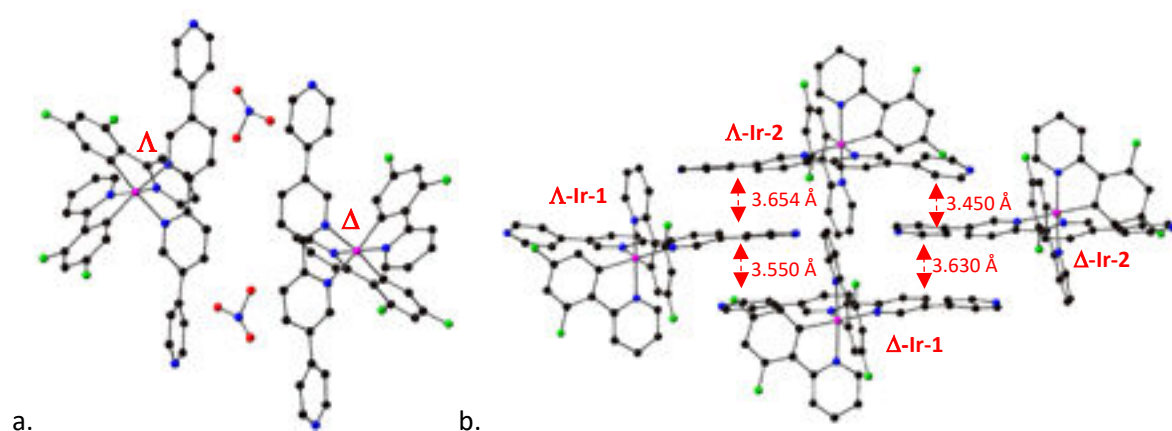


Fig. 76. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3]$ montrant les deux énantiomères. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation des interactions π - π entre les différents énantiomères des deux complexes cristallographiquement non équivalents Ir1 et Ir2 et distances C-C les plus courtes.

Les cristaux des composés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ ont été obtenues en utilisant les mêmes conditions de cristallisation que celles pour les métallatectons linéaires $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$. Il est à noter que les complexes non fluorés et monofluorés cristallisent dans le groupe d'espace $P-1$ alors que le complexe difluoré cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres géométriques sont proches des complexes discutés ci-dessus. A nouveau, l'atome d'Iridium est hexacoordiné en adoptant une géométrie octaédrique légèrement déformée (**Tableau 5**) avec un arrangement *trans* des deux atomes d'azote des ligands Xppy et un arrangement *cis* des atomes de carbone. Comme attendu, les deux énantiomères sont présents dans la maille cristallographique pour les trois composés. De plus, les deux cycles des trois ligands bidentates sont proches de la coplanarité avec des angles dièdres moyens de 1,3 ° pour les composés non fluoré et mono-fluoré (**Tableau 5**). Ces angles dièdres sont légèrement plus grands pour le composé difluoré avec un angle maximum de 11,5 °.

Tableau 5. Groupe spatial et paramètres géométriques des complexes « bras courts » coudés [Ir(Xppy)₂(bpy-3py)][PF₆].

	Ir(ppy) ₂ (bpy-3py)	Ir(Fppy) ₂ (bpy-3py)	Ir(dFppy) ₂ (bpy-3py)	
Groupe Spatial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /n	
Ir-N _{ppy} (Å)	2,052(3), 2,054(3)	2,051(3), 2,057(3)	2,042(4), 2,044(4)	2,037(4), 2,040(4)
Ir-C _{ppy} (Å)	2,004(3), 2,009(3)	2,006(3), 2,010(3)	2,010(5), 2,010(5)	2,005(5), 2,007(5)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,132(3), 2,141(3)	2,131(2), 2,143(2)	2,134(5), 2,153(4)	2,129(4), 2,148(4)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	173,64(10)	172,05(9)	171,37(15)	171,85(15)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	80,22(12), 80,10(13)	80,03(11), 80,46(12)	80,38(18), 80,9(2)	80,75(18), 80,53(17)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,02(10)	77,03(9)	76,43(15)	76,84(15)
Angles dièdres ppy N-C-C-C (°)	0,70, 0,13	1,16, 1,82	6,12, 10,50	4,23, 11,50
Angles dièdres bpy N-C-C-N (°)	1,67	2,62	8,23	7,68
Angle py-bpy (°) ^a	27,1	28,4	2,5	24,3
	21,8	-19,1	24,0	24,8
Angle de courbure du ligand bpy-3py (°) ^b	168,0	173,2	169,1	173,6

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 3-pyridine nommé plan 3-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes de carbone en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

Pour le composé [Ir(ppy)₂bpy-3py][PF₆], du fait du désordre important des molécules de solvant, la commande SQUEEZE⁶⁵ a été employée pour enlever la densité électronique correspondante. Les unités 3-pyridine et bipyridine ne sont pas coplanaires mais possède des angles entre leurs plans de 27,1 ° et 21,8 ° (**Fig. 77a**). L'angle de courbure du ligand **bpy-3py** est de 168 °. Des interactions de type π-π entre deux bipyridines substituées appartenant à deux énantiomères distincts (Δ et Λ) sont observées (distance C-C la plus courte 3,656 Å) (**Fig. 77b**).

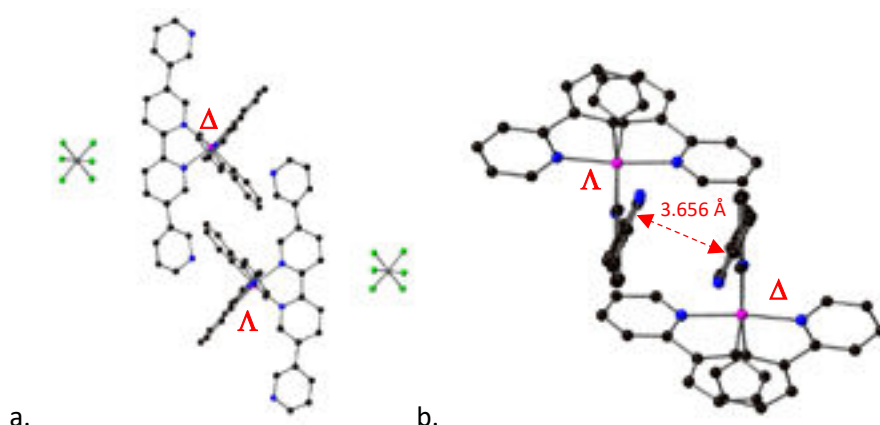


Fig. 77. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères. b. Représentation des interactions π - π entre les deux énantiomères et distance C-C la plus courte. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

A nouveau, pour le composé $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, les deux unités coordinantes terminales et l'unité centrale bipyridyl ne sont pas coplanaires montrant des angles respectifs entre leurs plans de $28,4^\circ$ et $-19,1^\circ$. Il est intéressant de noter que les deux groupements 3-pyridines sont ici décalés de façon opposée : l'une des 3-pyridines est décalée dans le sens horaire par rapport au plan de la bipyridine alors que la seconde unité 3-pyridine est décalée dans le sens antihoraire (**Fig. 78a**). Le ligand **bpy-3py** est légèrement moins courbé que dans le cas du complexe non fluoré et un angle de courbure de $173,2^\circ$ est observé (**Tableau 5**). A l'état cristallin, l'insertion d'un atome de fluor sur chaque fragment ppy permet de nouvelles interactions de type halogène-halogène (X-X) et halogène-hydrogène (CH-X) entre les molécules. La nature de ces interactions dépend principalement des distances entre centres ou entre dipôles.⁶⁶ Nous nous limiterons ici à identifier les principaux centres interagissant avec comme critère empirique des distances caractéristiques F-F ou C-F inférieurs à 4 Å. Trois complexes distincts, que nous nommerons Λ -1, Δ -1 et Δ -2, doivent être pris en considération, le premier présentant trois interactions avec les deux autres. Ainsi, la distance F-F entre le composé Λ -1 et le composé Δ -1 est de 3,604 Å. De plus, l'atome de fluor appartenant à Λ -1 est distant de 3,580 Å d'un atome de carbone localisé sur une unité 3pyridine de la molécule Δ -1. Enfin, les complexes Δ -2 et Λ -1 interagissent *via* l'atome de fluor appartenant à Λ -1 et un atome d'hydrogène d'une unité Fppy localisé sur Δ -2, la distance F-C étant de 3,538 Å (**Fig. 78b**).

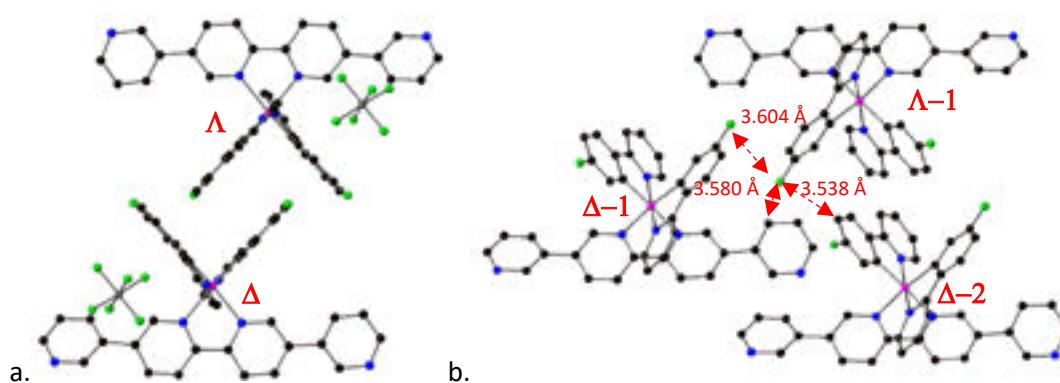


Fig. 78a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation des interactions F-F et F-H entre molécules et distances F-F et F-C associées.

Contrairement aux deux autres métallatectons, en utilisant les mêmes conditions de cristallisation, le complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ cristallise dans le système monoclinique $P2_1/n$. A l'image du composé $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3]$, deux complexes d'Ir cristallographiquement non-équivalents, Ir1 et Ir2, sont présents avec des distances et angles autour de l'atome d'Iridium similaires. Cependant, dans chacun des complexes Ir1 et Ir2, les angles entre les plans des unités 3-pyridine et bipyridine sont différents et la courbure du ligand est quelque peu différente également. Dans le complexe Ir1, les angles entre les plans 3-pyridine et bpy sont de $2,5^\circ$ et $24,0^\circ$ avec une courbure du ligand organique de $169,1^\circ$, alors que, dans le complexe Ir2, les angles entre les plans sont équivalents ($24,3^\circ$ et $24,8^\circ$) et l'angle de courbure est un peu plus petit (**Tableau 5**). A nouveau, des interactions de type $\pi-\pi$ sont observées entre le carbone d'une unité bipyridine et le carbone situé sur une unité 3-pyridine adjacente de même chiralité à une distance de $3,265 \text{ \AA}$ (**Fig. 79b**). De plus, les atomes de fluor appartenant à deux complexes adjacents sont à une distance de $3,682 \text{ \AA}$. Il est intéressant de noter que les énantiomères Δ et Λ sont séparés quatre par quatre par des molécules de solvant (Et_2O) créant ainsi des zones distinctes (zone Δ et zone Λ) et que les interactions intercomplexes ont toujours lieu entre deux complexes d'Iridium cristallographiquement identiques (**Fig. 79c**).

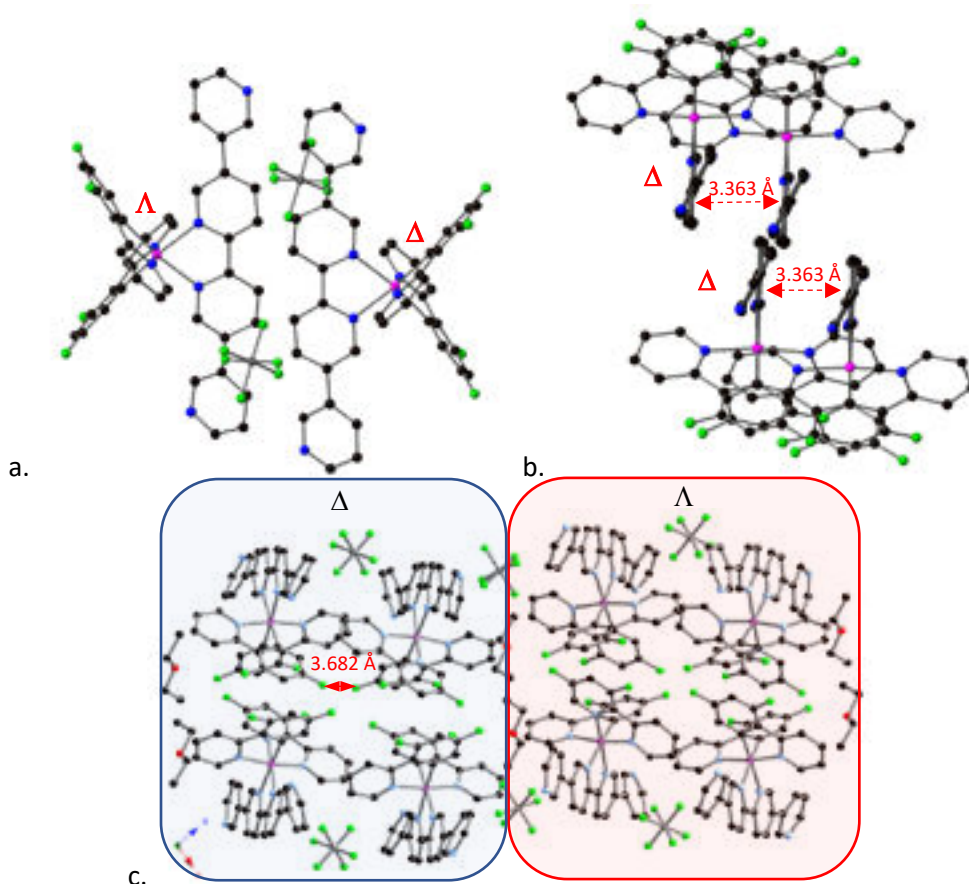


Fig. 79a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation des interactions π - π entre deux complexes de même chiralité. c. Représentation des zones Δ et Λ et de la distance F-F la plus courte entre deux complexes de même chiralité.

2.5.2. Métallatectons avec connecteur $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$

Des monocristaux oranges à rouges de tous les composés « à bras long » $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$, excepté le complexe $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$, ont été obtenues par diffusion lente de vapeur d' Et_2O dans une solution d'acétonitrile ou de chloroforme contenant le complexe et ont permis la résolution de leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal. Il est important de noter que les structures cristallines des composés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ obtenus possèdent les mêmes paramètres géométriques que ceux déjà obtenus précédemment au laboratoire et décrits dans la littérature.^{54,55} Ces deux structures ne seront donc pas détaillées ici.

Les trois complexes restants cristallisent tous dans des groupes d'espaces différents. Ils présentent des paramètres géométriques similaires aux complexes précédents avec une géométrie octaédrique déformée adoptée par l'atome d'Iridium (**Tableau 6**). De la même manière que pour les complexes « à bras court », les deux atomes d'azote des ligands cyclométallants sont en position *trans* tandis que les atomes de carbone sont en position *cis*. Les deux énantiomères sont comme attendu

présents dans chaque maille cristalline. Enfin, les angles dièdres entre les deux cycles des ligands chélatants sont compris entre 0,3 ° et 9 ° montrant une certaine coplanarité des cycles.

Tableau 6. Groupe spatial et paramètres géométriques des complexes « à bras long » $[\text{Ir}(\chi\text{ppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$.

	$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})$	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3py})$	$\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3py})$
Groupe Spatial	$P2_1/n$	C_2/c	$P-1$
Ir-N _{ppy} (Å)	2,053(3), 2,059(3)	2,048(6), 2,062(6)	2,022(13), 2,073(12)
Ir-C _{ppy} (Å)	2,009(4), 2,015(4)	1,996(7), 2,015(7)	2,023(11), 2,023(10)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,129(3), 2,145(3)	2,161(5), 2,168(6)	2,132(8), 2,136(9)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	172,73(12)	174,2(2)	170,2(4)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	80,70(14), 80,60(14)	81,4(3), 80,8(3)	80,5(5), 81,6(5)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,93(11)	76,7(2)	77,2(3)
Angles dièdres ppy N-C-C-C (°)	1,48 ; 3,46	0,33 ; 0,46	4,51 ; 5,34
Angles dièdres bpy N-C-C-N (°)	2,94	6,69	8,96
Angles Cbpy-C-C et C-C-Cpy (°)	177,8 ; 176,6 178,3 ; 178,2	176,9 ; 175,5 177,9 ; 177,2	174,2 ; 178,0 174,1 ; 177,1
Angle py-bpy (°) ^a	10,3	15,7	7,4
	45,9	- 46,3	6,2
Angle de courbure du ligand bpy-cc- 4py (°) ^b	167,3	165,3	178,4

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de l'unité terminale 3/4-pyridine nommé plan 3/4-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est les deux atomes (C ou N) en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine.

La structure cristalline du complexe $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ (système triclinique, $P2_1/n$) montre un angle de courbure du ligand **bpy-cc-4py** de 167,3 °, proche de celui observé pour le complexe $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ (170,0 °). Malgré l'insertion des connecteurs éthyliques, les deux unités pyridines périphériques sont décalées du même côté, mais avec des angles différents, par rapport au plan de la bipyridine centrale (**Tableau 6**). L'anion PF_6^- se retrouve positionner en face de l'unité bpy à une distance de 3,068 Å. L'empilement fait apparaître des interactions faibles de type F- π entre deux unités Fppy (**Fig. 80a**) et de type π - π entre deux pyridines terminales (**Fig. 80b**).

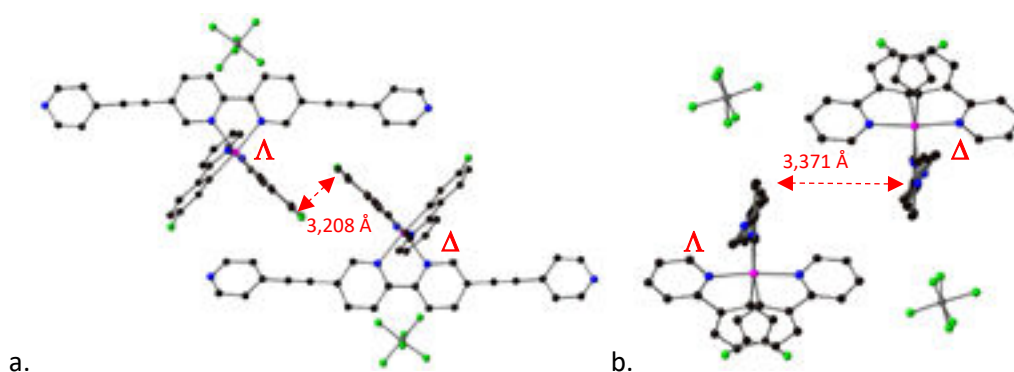


Fig. 80. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères ainsi que les interactions de type $\Phi-\pi$ entre deux unités Fppy et distance F-C la plus courte b. Représentation des interactions $\pi-\pi$ entre les unités pyridine terminales de deux complexes et distance C-C la plus courte. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

A nouveau, pour le complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ (système triclinique, C_2/c), et malgré l'insertion des connecteurs éthyliques, les deux pyridines périphériques ne sont pas situées dans le même plan que la bipyridine centrale mais présentent des angles similaires au complexe précédent (**Tableau 6**). De plus, l'angle de courbure ($165,3^\circ$) est similaire à celui observé pour les complexes « à bras courts » ($168,0^\circ$) (**Tableau 6**). A nouveau l'anion PF_6^- se retrouve au-dessus de l'unité bpy à une distance F-C de 3,063 Å. Dans la maille cristalline, les deux énantiomères sont en interaction CH- π entre le CH d'un phényl issu d'un fragment ppy et le cycle aromatique d'un phényl d'un autre fragment ppy appartenant à un complexe de chiralité opposée (**Fig. 81a**). Des interactions $\pi-\pi$ entre l'unité centrale bipyridine d'un complexe et le groupement 3-éthynylpyridine de complexes adjacents sont également observées (**Fig. 81b**).

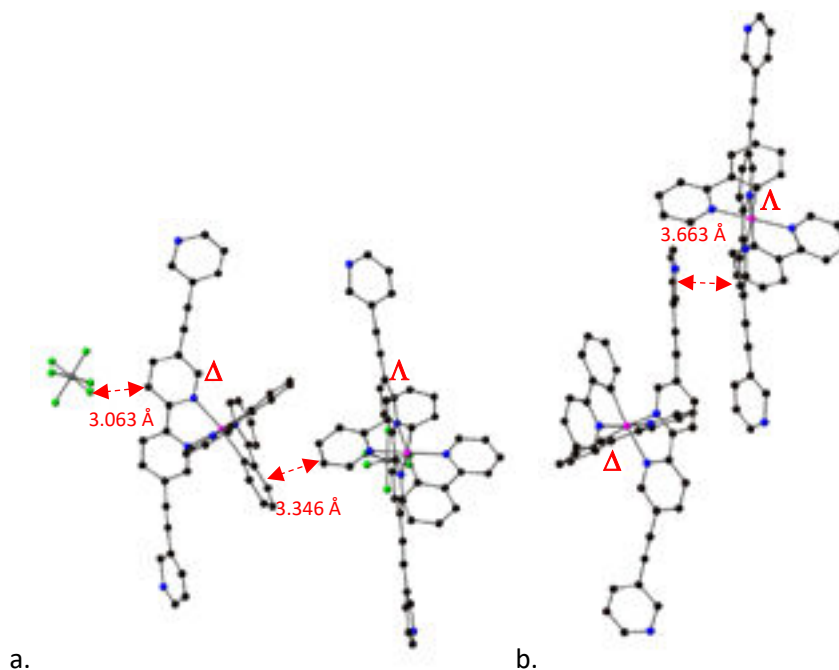


Fig. 81. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères ainsi que les interactions CH- π entre deux fragments ppy (distance C-C la plus courte 3,346 Å) et F-H entre l'anion PF_6^- et l'unité bpy (distance F-C la plus courte 3,063 Å). b. Représentation des interactions $\pi-\pi$ entre l'unité centrale bipyridine et le groupement 3-éthynylpyridine d'un autre complexe (distance C-C la plus courte 3,663 Å). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

Le composé $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ cristallise cette fois-ci dans le système triclinique, *P*-1 (cristaux jaunes). A cause du désordre important des molécules de solvant, la commande SQUEEZE⁶⁵ a été employée et la densité électronique correspondante a été enlevée. Le ligand bipyridyl substitué est quasiment coplanaire (6,2 ° et 7.4 °) et est également pratiquement linéaire (178,4 °) (**Tableau 6**). Dans la maille cristalline, les deux énantiomères sont en interaction π - π entre deux fragments dFppy. De la même manière que pour le complexe précédent, des interactions π - π sont également observées entre deux ligands **bpy-cc-3py** localisés sur deux complexes de chiralité opposée.

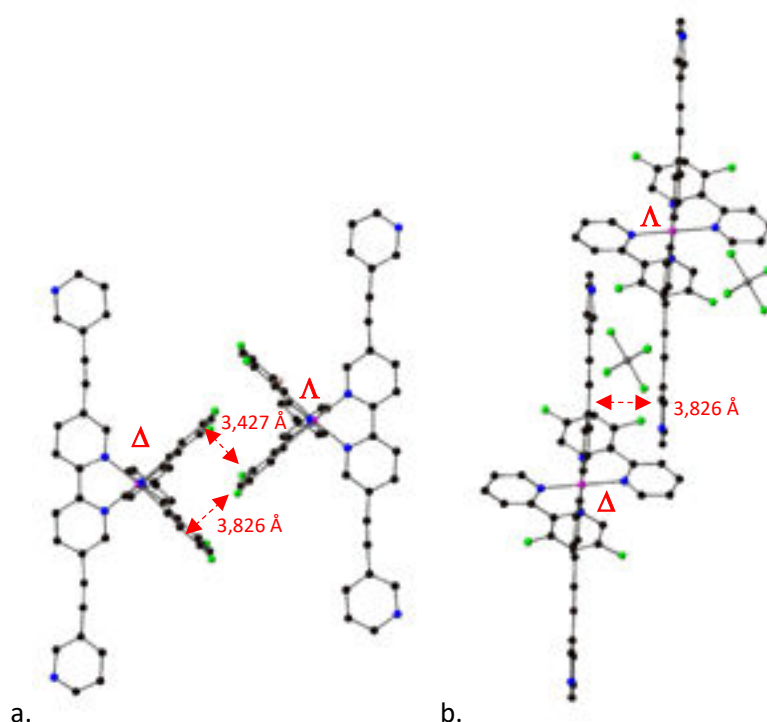


Fig. 82 a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères ainsi que les interactions π - π entre deux fragment dFppy (distance C-C la plus courte 3,427 Å). b. Représentation des interactions π - π entre deux fragments bpy-cc-3py (distance C-C la plus courte 3,826 Å). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté

2.5.3. Propriétés de luminescence

Les propriétés photophysiques des douze complexes portant deux unités pyridiniques comme sites coordinants ont été étudiées en solution dans le THF en conditions aérées. Bien que la présence d'oxygène induise une extinction de la luminescence de tels complexes conduisant à des rendements quantiques et temps de vie plus faibles, des études en conditions dégazées n'ont pu être réalisées par manque de temps. Certains de ces complexes ont également pu être étudiés à l'état solide lorsque le diagramme de poudre des complexes était en accord avec le diagramme simulé à partir des données obtenues sur monocristal. Des études TD-DFT (time-dependent density functional theory) ont également été réalisées en parallèle par Christophe Gourlaouen permettant la compréhension et l'attribution des transitions impliquées lors de l'absorption et l'émission de photons.

Nous allons maintenant décrire successivement les propriétés d'absorption pour chaque famille de composés : les complexes « à bras courts » coudés, ceux « à bras courts » linéaires puis leurs homologues « à bras longs ».

En solution, les trois composés « à bras courts » coudés, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ absorbent intensément entre 250 et 400 nm montrant trois bandes et un épaulement (**Fig. 83a** et **Tableau 7**). L'ajout d'atomes de fluor sur les fragments ppy conduit à un léger décalage vers le bleu des bandes d'absorption. En s'appuyant sur les calculs TD-DFT, on peut établir que l'absorption entre 240 et 300 nm correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les ligands ppy (LC_{ppy}), tandis que l'absorption vers 340 nm est associée à une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur le chélate bipyridine substituée (LC_{bpy}). Un épaulement à environ 400 nm est observé correspondant à une transition d'une orbitale centrée sur l'Ir avec une contribution des unités ppy vers une orbitale centrée sur le ligand bipyridinique (pseudo $^1\text{MLCT}$). Il est intéressant de noter que, du fait de la participation des unités phényles des phénylpyridines à l'orbitale centrée sur le métal, l'insertion d'atomes de fluor à un effet hypsochrome sur cette bande d'absorption. L'ajout d'atomes de fluor en appauvrissant la densité électronique du noyau aromatique stabilise l'orbitale HOMO et donc provoque un décalage de la transition vers le bleu. C'est pour cela que cette bande d'absorption est nettement visible pour le composé non fluoré mais de moins en moins visible après l'ajout de deux puis quatre atomes de fluor. Pour ce dernier, cette pseudo $^1\text{MLCT}$ se retrouve masquée par la transition LC_{bpy} beaucoup plus intense. A l'état solide (**Fig. 83c**), une très large bande d'absorption est observée entre 250 et 450 nm correspondant à un mélange de différentes transitions (MLCT, LC, LLCT). De plus, l'insertion d'atomes de fluor sur les ligands de type ppy est fortement visible par le décalage vers le bleu d'environ 40 nm sur l'ensemble du spectre de réflectance.

Tableau 7. Propriétés photophysiques des composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$

Complexes	Absorption (THF, T.A.)	Emission (THF aéré, T.A.) ^a			Emission Etat solide ^b
	λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϕ^c (%)	τ (ns)	λ (nm)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	405(5335), 339(39240), 296(42445), 256(47341)	643	2,3	138	638
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	396(5050), 340(36550), 268(44670), 253(45360)	596	13,7	295	585
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	342(35715), 290(37900)	571, 540	7,9	710	573, 540

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; ^b : $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; ^c : Utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cl}]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

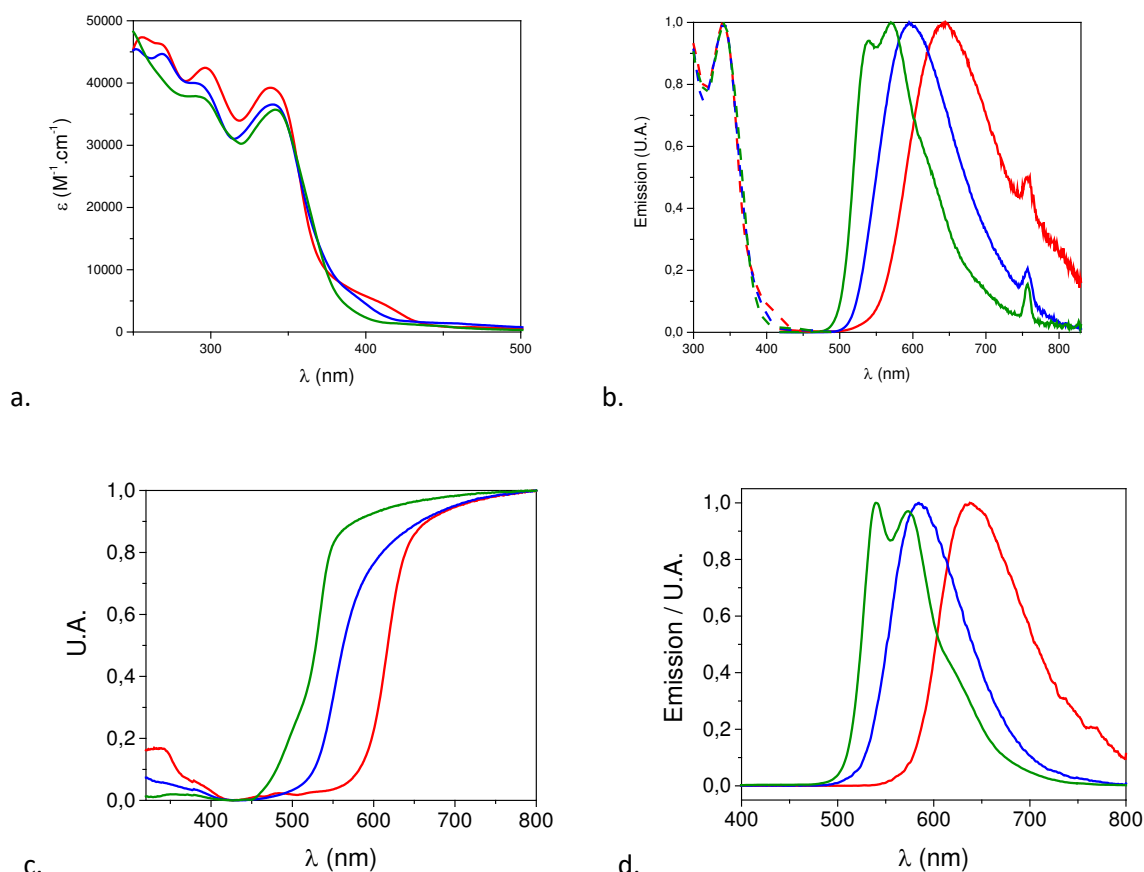


Fig. 83. Spectres d'absorption (—) (a), d'excitation (---) et d'émission (—) (b) dans le THF aéré à T.A ainsi que spectres de réflectance (c) et d'émission (d) à l'état solide pour les composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$. Les spectres associés au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ sont représentés en rouge, ceux de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ en bleu et ceux de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ sont en vert.

Les spectres d'émission des trois complexes ont été mesurés en solution aérée dans le THF (**Fig. 83b**) ainsi qu'à l'état solide (**Fig. 83d**). Il est intéressant de noter que dans le cas du composé non fluoré, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, l'insertion de deux groupements pyridines en positions 5 et 5' sur la bipyridine offre un décalage bathochrome par rapport au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (bpy = 2,2'-bipyridine) ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$, T.A., THF).⁶⁸ Cette observation est cohérente avec l'exemple du complexe **II-6** décrit au paragraphe 1.1.2.3. Ce décalage vers le rouge est certainement dû à la stabilisation de l'orbitale LUMO du fait de la délocalisation des électrons π le long du ligand bipyridinique substitué apportant une plus grande conjugaison. Pour les trois composés, on note un décalage hypsochrome des longueurs d'onde d'émission par ajouts successifs d'atomes de fluor sur les fragments phénylpyridines. Cependant, aux vues de la forme des bandes pour chaque complexe et des rendements quantiques, la nature de l'état émissif semble variée en fonction du complexe.

Ainsi, les complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ montrent une bande d'émission non structurée à respectivement 643 et 596 nm. Celle-ci peut être attribuée à une transition pseudo-³MLCT ($\text{Ir}(\text{ppy})_2 \rightarrow \text{bpy}$) majoritairement. Comme spécifié précédemment pour

l'état $^1\text{MLCT}$, à nouveau, l'état triplet est désigné comme état pseudo- $^3\text{MLCT}$ car l'orbitale HOMO est localisée sur le métal mais également sur les deux phénylpyridines (**Fig. 84**).

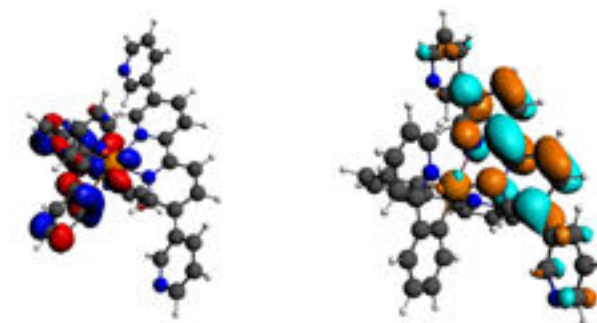


Fig. 84. Orbitales HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ calculées par TD-DFT.

En revanche, pour le complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, la bande d'émission est plus structurée et possède deux maxima d'émission à 540 et 571 nm. De plus, le rendement quantique mesuré en conditions aérées pour $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ est plus faible que pour les complexes analogues monofluoré et non fluoré (**Tableau 7**). Ceci tend à montrer que l'état émissif pour le complexe difluoré ne peut plus être considéré comme un état purement $^3\text{MLCT}$. Comme confirmé par les calculs, l'insertion de quatre atomes de fluor sur l'unité ppy augmente l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO décalant l'émission de type MLCT vers le bleu. Cela rend accessible un second état compétiteur, l'état LC_{bpy} . L'émission observée correspond donc à un état émissif mixte de type LC_{bpy} /pseudo- $^3\text{MLCT}$. Les deux maxima d'émission correspondent à des états vibrationnels distincts selon le principe de Franck-Condon.¹³ L'écart entre ces deux maxima est de 975 cm^{-1} et correspond à la gamme de vibration des liaisons C=C de la phénylpyridine.

A l'état solide, l'émission observée en solution montre un comportement similaire avec un décalage vers le bleu de 5 nm et de 11 nm pour les composés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ respectivement. En revanche, les maxima des longueurs d'onde d'émission ne varient pas pour le complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$.

Les complexes « à bras courts » linéaires, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, montrent des propriétés d'absorption très proches des complexes coudés décrits ci-dessus. Toutefois, un décalage hypsochrome d'environ 10 nm est constaté pour la transition centrée sur la bipyridine, LC_{bpy} ($\lambda_{\text{abs}} = 330, 331$ et 329 nm respectivement) (**Fig. 85** et **Tableau 8**). Ceci permet d'observer la bande de plus basse énergie

Tableau 8. Propriétés photophysiques des composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$

Complexes	Absorption (THF, T.A.)	Emission (THF aéré, T.A.) ^a		
	λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϕ^b (%)	τ (ns)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$	405 (5230), 330 (33880), 292 (40405), 268 (44385)	674	6,6	109
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$	390 (6060), 331 (39735), 270 (52190), 254 (49110)	624	7,8	245
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$	329 (32425), 314 (31440)	574	22,1	623

a : $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$; b : Utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cl}]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

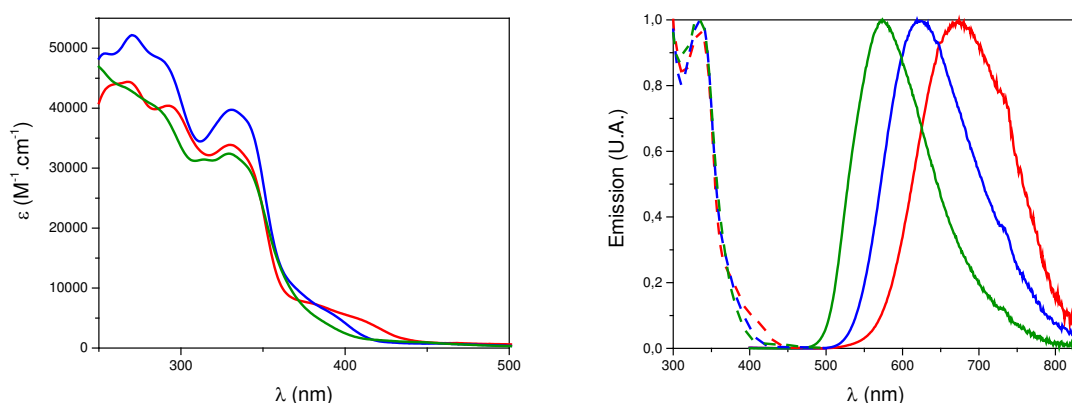
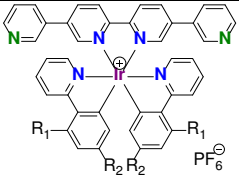
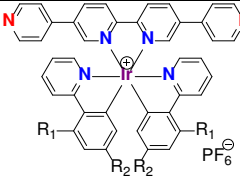


Fig. 85. Spectres d'absorption (—) (gauche), d'excitation (---) et d'émission (—) (droite) dans le THF aéré à T.A pour les composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$. Les spectres associés au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ sont représentés en rouge, ceux de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ en bleu et ceux de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ sont en vert.

En revanche, les maxima des longueurs d'ondes d'émission sont décalés vers le rouge d'environ 30 nm si l'on passe des complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ aux complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ (Tableau 7 et Tableau 8). De plus, les trois composés présentent des bandes d'émission sans structure avec un seul maximum d'émission (Fig. 85) et un rendement quantique croissant à mesure que des atomes de fluor sont insérés sur le squelette ppy. D'après les calculs et les observations précédentes, cette bande d'émission correspond à un état émissif majoritairement de type pseudo $^3\text{MLCT}$ pour les trois complexes.

Ainsi, selon le ligand bipyridine employé et les deux ligands cyclométallés utilisés, il est possible de moduler la longueur d'onde d'émission des métallatectons formés allant du vert-jaune au rouge. De plus, la nature de l'état émissif dépend à la fois des deux types de ligands (Tableau 9).

Tableau 9. Longueurs d'onde d'émission mesurés et calculés et nature de l'état émissif pour les complexes « à bras court » $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$.

	λ_{em} mesuré (nm)	λ_{em} calculé (nm)	λ_{em} mesuré (nm)	λ_{em} calculé (nm)	
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	643 (MLCT)	608	674 (MLCT)	650	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	596 (MLCT)	563	624 (MLCT)	592	$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$	571, 540 (LC)	568	574 (MLCT)	554	$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$

La synthèse des métallatectons « à bras longs » avait comme objectif d'agrandir la taille des métallatectons et donc la taille des architectures formées. Au-delà de cela, l'insertion du connecteur éthyne doit permettre d'étendre la conjugaison au niveau du ligand bipyridine entraînant une modulation des longueurs d'onde d'absorption et d'émission.

Ainsi, les spectres d'absorption des complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$ montrent deux maxima entre 250 et 300 nm avec un déplacement bathochrome pour la bande de plus basse énergie d'environ 30 nm comparé aux complexes « à bras courts » (**Fig. 86a/ Fig. 87a** et **Tableau 10/ Tableau 11**). A nouveau, la bande vers 300 nm est le domaine des transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur les phénylpyridines (LC_{ppy}) tandis que la bande vers 370 nm est plutôt constituée de transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand bpy (LC_{bpy}). Au niveau des orbitales du ligand bpy, l'extension du système conjugué par l'ajout de triples liaisons à un double effet de stabilisation de la LUMO ainsi que de déstabilisation de la HOMO. Au niveau du complexe, ceci provoque un important décalage vers le rouge des transitions LC_{bpy} ($\Delta\lambda = 30$ nm). La transition associée à l'état pseudo- $^1\text{MLCT}$ se trouve masquée sous la bande associée à la transition LC_{bpy} à cause de son fort décalage vers le rouge. En revanche, les bandes d'absorption LC_{ppy} localisées sur les fragments ppy restent dans le même domaine d'énergie qu'en l'absence de triple liaison.

Tableau 10. Propriétés photophysiques des composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$

Complexes	Absorption (THF, T.A.)	Emission (THF aéré, T.A.) ^a		
	λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϕ^b (%)	τ (ns)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$	365 (50485), 304 (37175), 255 (47605)	695	1,3	56
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$	364 (42815), 251 (47410)	635	6,3	247
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$	366 (52245), 309 (40510)	575, 620	2,5	513

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm ; ^b : Utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cl}]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

Tableau 11. Propriétés photophysiques des composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$

Complexes	Absorption (THF, T.A.)	Emission (THF aéré, T.A.)
	λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm) ^a
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$	359, (43954), 304 (35751), 256 (42895)	694
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$	366 (44213), 309 (33952)	625
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$	356 (42485), 304 (37518)	611, 571

a : $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; b : Utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cl}]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

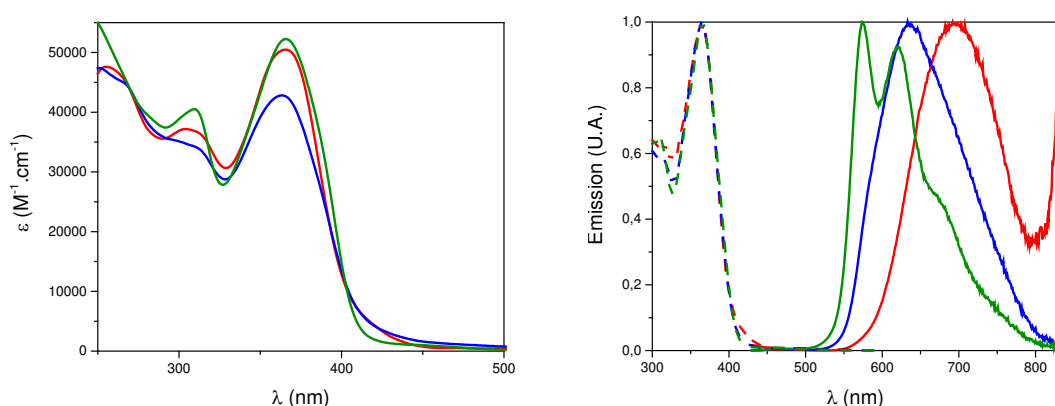


Fig. 86. Spectres d'absorption (—) (gauche), d'excitation (---) et d'émission (—) (droite) dans le THF aéré à T.A pour les composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$. Les spectres associés au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ sont représentés en rouge, ceux de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ en bleu et ceux de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ sont en vert.

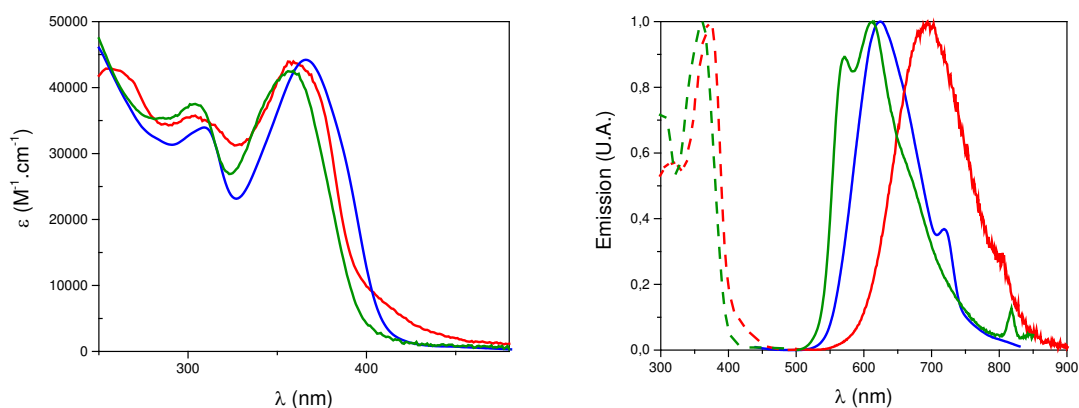


Fig. 87. Spectres d'absorption (—) (gauche), d'excitation (---) et d'émission (—) (droite) dans le THF aéré à T.A pour les composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$. Les spectres associés au complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ sont représentés en rouge, ceux de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ en bleu et ceux de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ sont en vert.

Globalement, l'émission de ces complexes « à bras longs » est décalée vers le rouge par rapport aux complexes « à bras courts ». De plus, la forme des bandes suit la même tendance que pour les complexes « à bras courts » : la structure de la bande est plus nette dès lors que l'on insère des atomes de fluor sur l'unité ppy. Enfin, pour les complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$, on note que le rendement quantique est plus faible si le dérivé ppy est difluoré comparé au dérivé monofluoré.

Ceci est relié à la stabilisation des états LC_{bpy} conduisant à nouveau à priori à un mélange d'états émissifs entre pseudo- 3MLCT et LC_{bpy} . Ce second état compétiteur intervient d'autant plus que les états pseudo- $MLCT$ sont décalés vers le bleu en raison des substituants fluor sur les phénylpyridines stabilisant la HOMO et permettant alors également une transition entre la HOMO-1 et la LUMO.

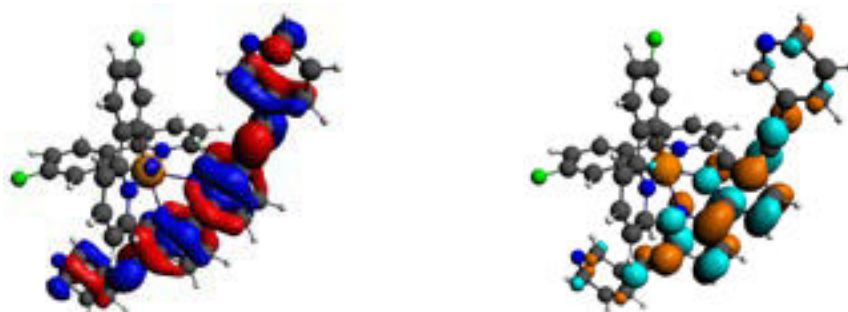


Fig. 88. Orbitales HOMO-1 et LUMO du complexe $[Ir(Fppy)_2(bpy-cc-3py)][PF_6]$ entre lesquelles se produit la transition LC_{bpy} .

On peut donc conclure, grâce aux études de TD-DFT, que les états émissifs des composés $[Ir(ppy)_2(bpy-cc-3py)][PF_6]$, $[Ir(ppy)_2(bpy-cc-4py)][PF_6]$ et $[Ir(Fppy)_2(bpy-cc-4py)][PF_6]$ sont plutôt centrés sur l'état pseudo- 3MLCT alors que, pour les trois autres composés, il s'agit d'états émissifs plus proche de l'état LC_{bpy} (Fig. 89 et Tableau 12).

Tableau 12. Longueurs d'onde d'émission mesurées et calculées et nature de l'état émissif pour les complexes « à bras longs » $[Ir(Xppy)_2(bpy-cc-3/4py)][PF_6]$.

	λ_{em} mesuré (nm)	λ_{em} calculé (nm)	λ_{em} mesuré (nm)	λ_{em} calculé (nm)	
$[Ir(ppy)_2(bpy-cc-3py)][PF_6]$	695 (MLCT)	648	694 (MLCT)	686	$[Ir(ppy)_2(bpy-cc-4py)][PF_6]$
$[Ir(Fppy)_2(bpy-cc-3py)][PF_6]$	635 (LC)	661	625 (MLCT)	624	$[Ir(Fppy)_2(bpy-cc-4py)][PF_6]$
$[Ir(dFppy)_2(bpy-cc-3py)][PF_6]$	575,620 (LC)	685	571,611 (LC)	653	$[Ir(dFppy)_2(bpy-cc-4py)][PF_6]$

3. Synthèse de complexes racémiques d'Ir(III) basés sur des sites périphériques de type acides benzoïques

3.1. Synthèse

La structure de ces complexes d'Iridium (III) est basée sur une unité 2-2'-bipyridine substituée en positions 5 et 5' par des groupements acide 3- et 4-benzoïque. La stratégie de synthèse mise en place pour obtenir ces complexes d'Ir(III) est identique à celle présentée précédemment pour les complexes « à bras court » ayant deux groupements coordinant terminaux pyridines. Un couplage

pallado-catalysé de Suzuki entre le complexe dibromé $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-Br}_2)][\text{PF}_6]$ et le dérivé d'ester boronique, 3- ou 4-boronobenzoate d'éthyle, permet d'obtenir, dans les mêmes conditions de synthèse que pour les dérivés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$, les complexes désirés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ après hydrolyse des esters (**Fig. 89**).

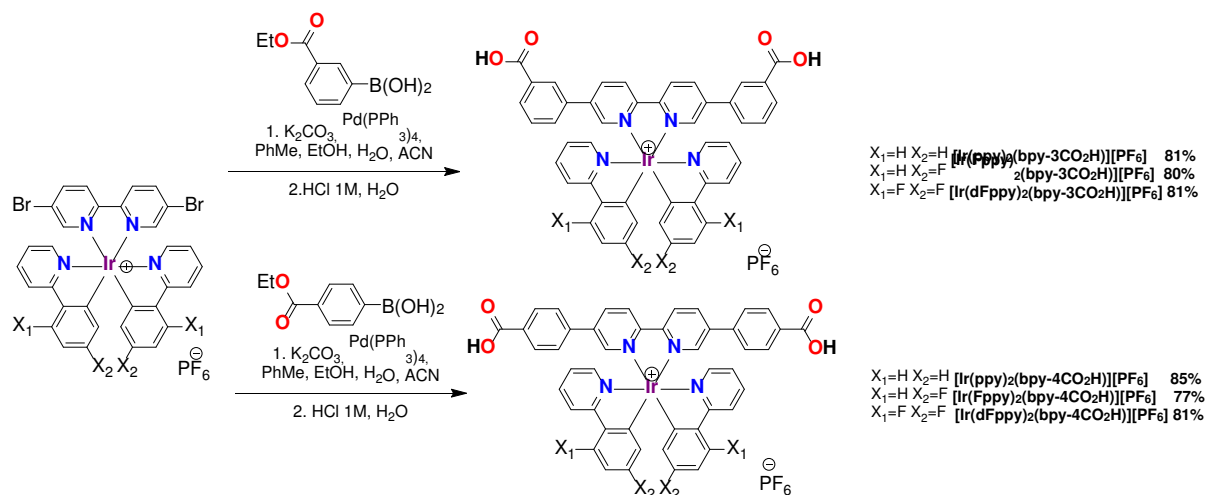


Fig. 89 Schéma de synthèse des métallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ de type acide benzoïque suivant la voie divergente

Il est intéressant de noter que les métallatectons sous leur forme « ester » n'ont pu être purifiés. En effet, la présence d'une base et d'eau dans le milieu réactionnel entraîne la saponification partielle de l'ester benzoïque couplé. Afin de saponifier totalement les nouveaux complexes formés, et ainsi obtenir les métallatectons sous leurs formes acides carboxyliques, une solution d'acide chlorhydrique à 1M est ajoutée au milieu réactionnel. Le fait que les complexes soient alors présents sous forme acide permet de les séparer des autres espèces par précipitation. Les six métallatectons cibles $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ ont été obtenus après recristallisation dans un mélange DMF/Et₂O avec des rendements d'environ 80 %.

Les six composés décrits dans cette partie ont été caractérisés par les méthodes standards (RMN ¹H, ¹³C, ¹⁹F et spectrométrie de masse (MS)). Par la suite, uniquement les structures des composés obtenues par diffraction des rayons X ainsi que les propriétés de luminescence seront discutés.

3.2. Structures cristallines des complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$

Les complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$, portant des fonctions acides benzoïques comme groupements coordinants terminaux sur la bipyridine, ont des solubilités très faibles, n'étant solubles que dans le DMSO et le DMF. Des monocristaux pour certains d'entre eux ont été obtenus par diffusion lente de vapeur d'Et₂O dans une solution de DMF contenant le complexe permettant ainsi une détermination de leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal. Les

trois structures cristallines obtenues, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$, se caractérisent par un système triclinique et de groupe spatial *P*-1. De la même manière que pour les complexes pyridiniques, l'Ir central possède une géométrie octaédrique déformée (**Tableau 13**) avec les atomes d'azote des deux unités ppy en positions *trans* et les atomes de carbone en positions *cis*. Pour les trois composés, les ligands ppy sont quasi coplanaires tout comme les deux unités centrales pyridine du ligand **bpy-3/4CO₂H**. Comme attendu, les deux énantiomères sont présents au sein de la maille cristalline.

Tableau 13. Longueurs et angles des complexes possédant deux groupements acides benzoïques.

	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})$	$\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})$	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})$
Groupe spatial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Ir-N _{ppy} (Å)	2,010(6), 2,021(5)	2,047(4), 2,048(4)	2,035(4), 2,038(4)
Ir-C _{ppy} (Å)	2,022(6), 2,023(6)	2,003(6), 2,005(5)	2,006(5), 2,013(5)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,137(6), 2,146(7)	2,143(5), 2,145(4)	2,133(4), 2,140(4)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	171,2(3)	172,40(19)	173,18(14)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	81,5(3), 82,4(3)	80,7(2), 80,9(2)	80,20(17), 80,46(18)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	75,6(2)	76,21(18)	76,63(15)
Angles dièdres ppy N-C-C-C (°)	2,57, 3,53	0,66, 1,26	1,98, 2,36
Angles dièdres bpy N-C-C-N (°)	1,23	0,67	1,39
Angle CO ₂ H-bpy (°) ^a	30,4	41,2	37,1
	-12,1	-30,6	-35,4
Angle de courbure du ligand bpy-3/4CO ₂ H (°) ^b	170,1	174,7	169,7

a) l'angle CO₂H-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de l'unité terminale 3/4PhCO₂H nommé plan 3/4CO₂H d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est les deux atomes (C) en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine.

Au sein de la structure de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ (**Fig. 90a**), les groupements acides benzoïques sont décalés soit dans le sens horaire soit dans le sens antihoraire par rapport au plan de la bipyridine (30,4 ° et -12,1 °). L'angle de courbure de ce ligand est de 170,1 °. Des liaisons hydrogènes sont observées entre les groupements acides carboxyliques des complexes d'Ir et des molécules de DMF (distance O_{dmf}-OH 2,545 Å) (**Fig. 90b**). Aucune autre interaction spécifique entre les métallatectons n'est observée.

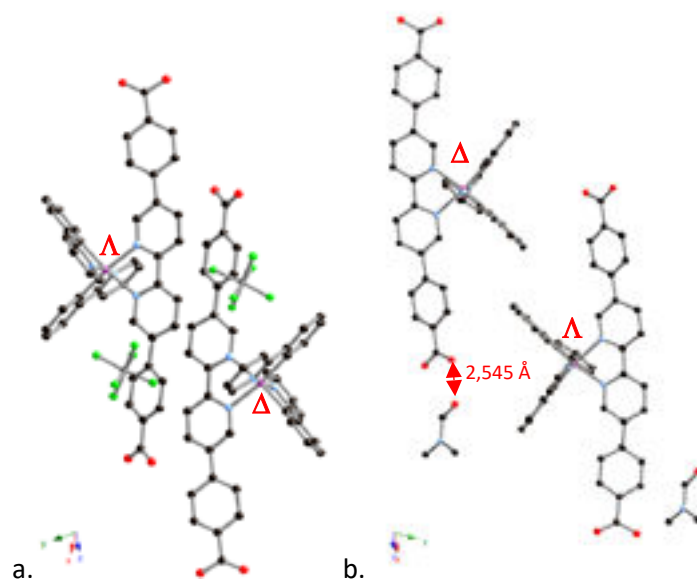


Fig. 90. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation de la liaison hydrogène entre le complexe et le solvant.

Dans le cas de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$, les ligands acides benzoïques ne sont toujours pas coplanaires mais « twistés » par rapport à la bipyridine (angle entre les plans de 41,2 ° et -30,6 °) (**Tableau 13**). De plus, l'un des groupements acides carboxyliques est lui-même « twisté » par rapport au groupement phényle (18,6 °) probablement en raison de la présence d'une liaison hydrogène avec une molécule de DMF (distance $\text{O}_{\text{dmf}}\text{-OH}$ 2,608 Å) (**Fig. 91a**). Des interactions de type π - π sont également observées entre les ligands bipyridines substitués **bpy-4CO₂H** appartenant à deux complexes de chiralité opposée avec des distances C-C les plus courtes caractéristiques de 3,842 Å et 3,558 Å (**Fig. 91b**).

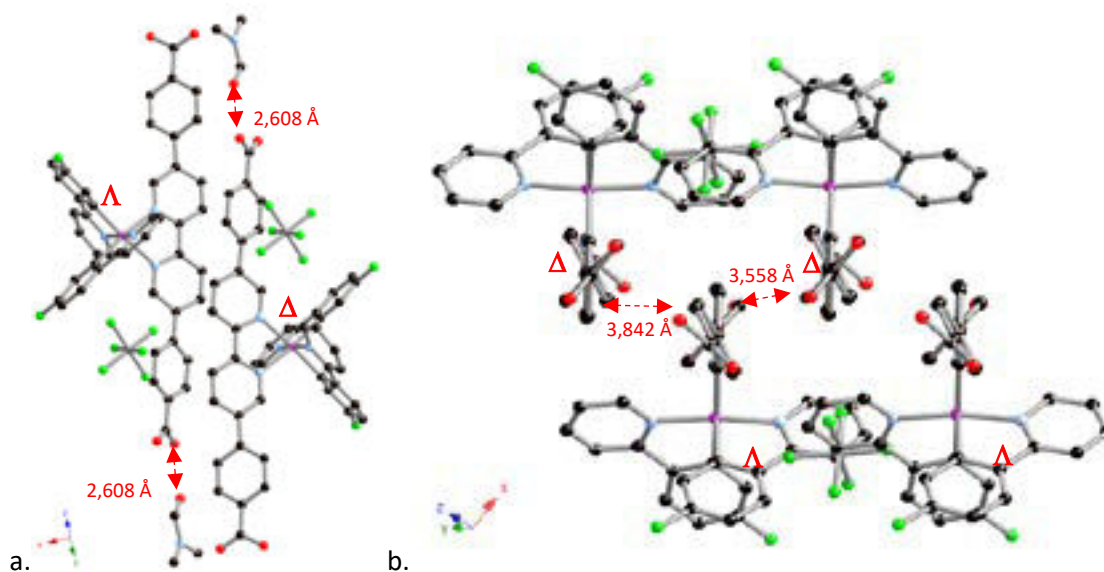


Fig. 91. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères ainsi que les liaisons hydrogène avec une molécule de DMF (distance O-O). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation des interactions π - π entre les ligands **bpy-4CO₂H** appartenant à deux énantiomères (distance C-C les plus courtes).

Enfin, la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ met en évidence une courbure entre l'acide benzoïque et la bipyridine centrale (angle entre les plans $37,1^\circ$ et $-35,4^\circ$) (**Tableau 13**).

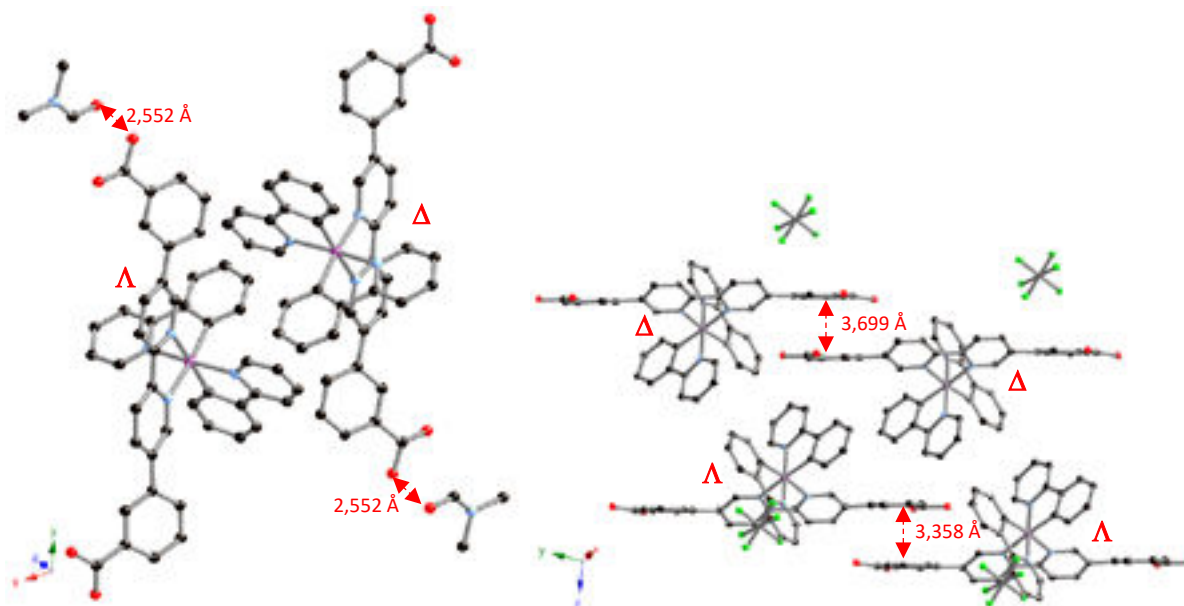


Fig. 92. a. Structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ montrant les deux énantiomères ainsi que les liaisons hydrogène avec les molécules de DMF (distance O-O). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. b. Représentation des interactions π - π entre unités PhCO_2H des ligands **bpy-3CO₂H** entre deux énantiomères de même configuration (distance C-C les plus courtes).

A nouveau, des liaisons hydrogène entre l'acide carboxylique et une molécule de DMF sont observées (distance O-O 2,552 Å) (**Fig. 92a**). Des interactions de type π - π entre deux métallatectons de même chiralité sont observées. Entre deux métallatectons de configuration Δ , la distance C-C la plus courte est de 3,699 Å tandis qu'entre deux métallatectons de configuration Δ , la distance C-C la plus courte est de 3,358 Å (**Fig. 92b**).

3.3. Propriétés de luminescence des complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$

Les propriétés photophysiques des six complexes portant deux unités acide benzoïque comme sites coordinants ont été étudiées en solution aérée. Il est à noter que les spectres d'absorption et d'émission du composé $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ n'ont pas pu être réalisés, le composé semblant instable en solution dans le THF. De plus, par manque de temps, les études TD-DFT n'ont pas pu être réalisées. Toutefois, il est possible d'interpréter ces spectres d'absorption et d'émission par analogie avec les données obtenues pour les complexes pyridiniques.

Les spectres d'absorptions des complexes linéaires $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ (Fig. 93 et Tableau 14) et coudés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ (Fig. 94 et Tableau 15) sont décalés vers le rouge par rapport aux complexes « à bras court » pyridinique. Trois bandes d'absorption sont observées et peuvent être attribuées à la transition LC_{bpy} pour la transition de plus basse énergie suivie

des transitions LC_{ppy} . A l'instar des complexes « à bras long » décrits précédemment, la transition pseudo-MLCT n'est pas visible mais certainement recouverte par la LC_{ppy} .

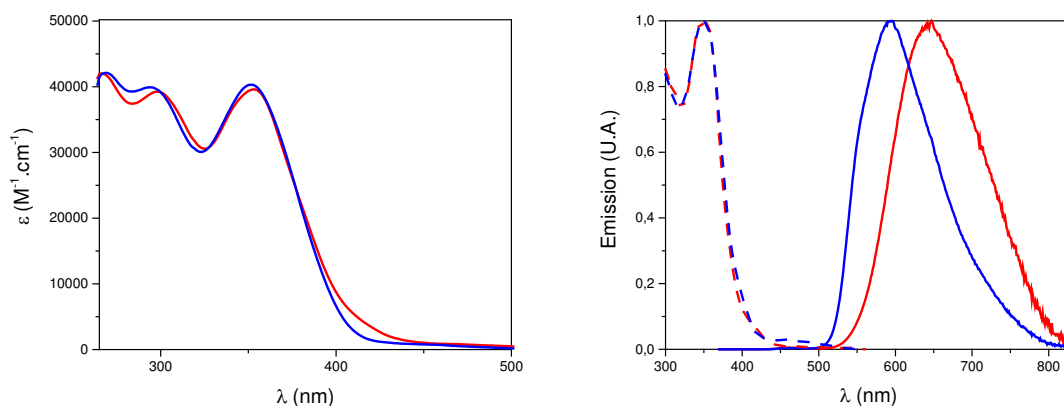


Fig. 93. Spectres d'absorption (—) (gauche), d'excitation (---) et d'émission (—) (droite) dans le THF aéré à T.A pour les composés $[Ir(Xppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$. Les spectres associés au complexe $[Ir(ppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$ sont représentés en rouge et ceux de $[Ir(Fppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$ en bleu.

Tableau 14 Propriétés photophysiques des composés $[Ir(Xppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$

Complexes	Absorption (DMF, T.A.)	Emission (THF aéré, T.A.)		
	λ (nm) (ϵ $M^{-1}.cm^{-1}$)	λ (nm)	ϕ^b (%)	τ (ns)
$[Ir(ppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$	353 (39610), 298 (39250), 266 (42015)	645	3,5	143
$[Ir(Fppy)_2(bpy-4CO_2H)][PF_6]$	352 (40310), 294 (39910), 269 (42120)	590	13,1	353

a : $\lambda_{exc} = 345$ nm ; b : Utilisant $[Ru(bpy)_3][Cl]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

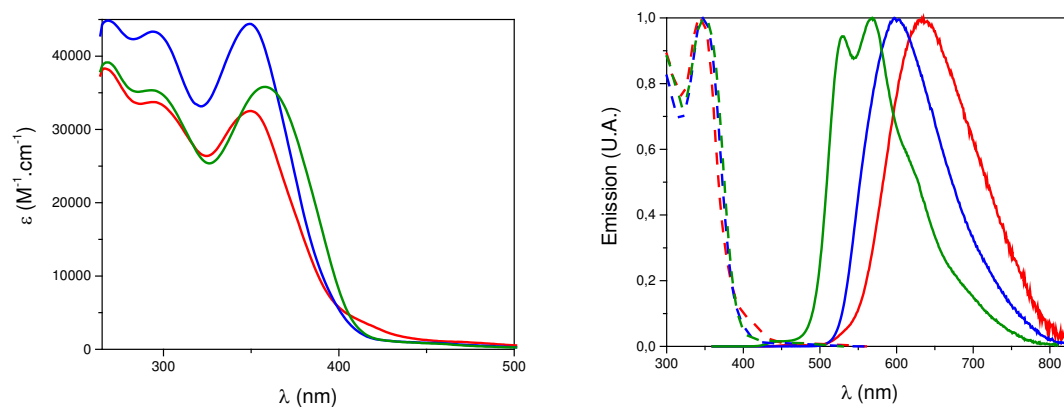


Fig. 94. Spectres d'absorption (—) (gauche), d'excitation (---) et d'émission (—) (droite) dans le THF aéré à T.A pour les composés $[Ir(Xppy)_2(bpy-3CO_2H)][PF_6]$. Les spectres associés au complexe $[Ir(ppy)_2(bpy-3CO_2H)][PF_6]$ sont représentés en rouge, ceux de $[Ir(Fppy)_2(bpy-3CO_2H)][PF_6]$ en bleu et ceux de $[Ir(dFppy)_2(bpy-3CO_2H)][PF_6]$ sont en vert.

Tableau 15. Propriétés photophysiques des composés $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$

Complexes	Absorption (DMF, T.A.)	Emission ^a (THF aéré, T.A.)		
	λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϕ^b %	τ (ns)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$	350 (32520), 295 (33730), 266 (38315)	630	3,0	152
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$	349 (44405), 294 (43340), 268 (44845)	600	11,7	335
$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$	358 (35810), 293 (35350), 268 (39140)	570, 530	3,9	604

a : $\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$; *b* : Utilisant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cl}]_2$ comme référence ($\phi = 0,04$ dans H_2O).⁶⁷

Les spectres d'émission des cinq composés étudiés présentent des structures similaires sauf le complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]$ qui montre une certaine structuration de sa bande d'émission. De plus, les maxima d'émission des complexes possédant des unités acides carboxyliques sont similaires selon que le groupement CO_2H est en position 3 ou en position 4 pour un ligand cyclométallant donné. A l'instar des composés pyridiniques, l'insertion d'atomes de fluor décale l'émission de 30 à 50 nm vers le bleu. On peut noter qu'à nouveau le rendement quantique est plus faible si le dérivé ppy est difluoré comparé au dérivé monofluoré et au non fluoré. Ceci tend à montrer que la nature des états émissifs pour ces composés est proche de celle des complexes $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$.

4. Synthèse de complexes énantiopurs d'Ir(III)

4.1. Rétrosynthèse

Comme énoncé dans l'introduction, deux méthodes distinctes peuvent permettre de préparer des complexes énantiopurs d'Iridium(III) cyclométallés. La première consiste en un dédoublement chirale des complexes racémiques en utilisant un contre-ion chiral tel que le TRISPHAT.⁵⁰ La seconde possibilité est une synthèse asymétrique utilisant un ligand labile chiral tel que l'oxazoline ou un acide aminé (**Fig. 95**).^{49,52}

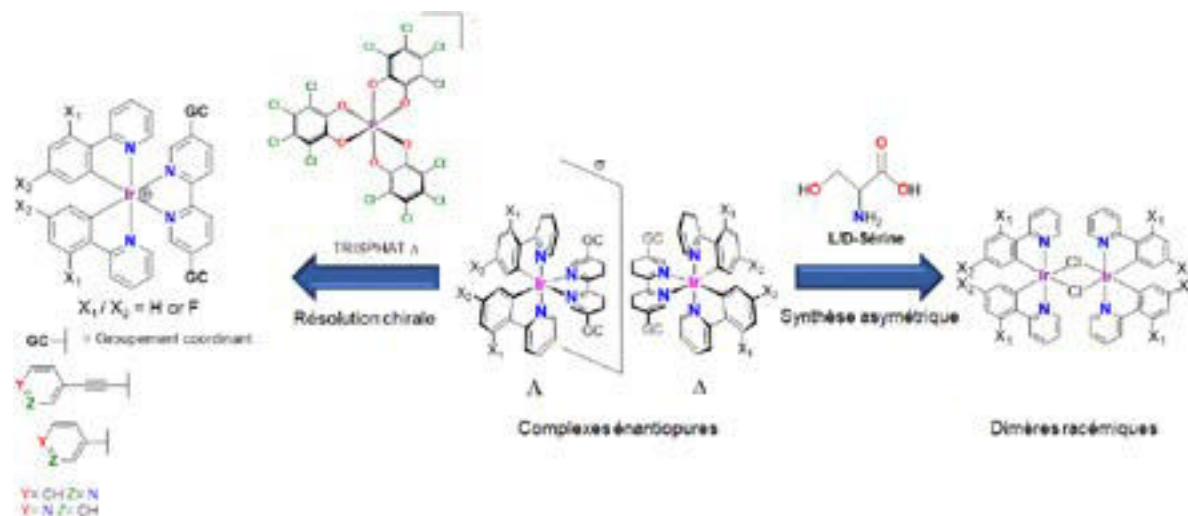


Fig. 95. Schéma rétrosynthétique représentant deux méthodes de synthèse possibles pour obtenir les complexes d'Ir(III) énantiopurs $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3/4py})][\text{PF}_6]$ ou $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-3/4py})][\text{PF}_6]$.

Dans la suite de cet exposé, la synthèse de complexes d'Ir(III) énantiopurs emploie la méthode décrite par D. Lusby *et al.*,⁵¹ utilisant la L/D-serine comme ligand labile chirale afin d'obtenir les différents dimères d'Iridium de manière énantiopure.

Il est à noter que dans la suite de l'exposé, le préfixe *rac*- sera utilisé afin de qualifier un mélange composé de deux énantiomères pour les complexes monométalliques ou sous forme d'un mélange de stéréoisomères dans les cas des complexes bimétalliques.

4.2. Synthèses des dimères $\Delta\Delta$ -[Ir(Xppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Xppy)₂(μ-Cl)]₂

La première étape consiste donc en la formation des dimères d'Iridium énantiopurs. Les dimères $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Lambda\Lambda$ -[Ir(dFppy)₂(μ-Cl)]₂ ont été synthétisés en suivant la stratégie de synthèse asymétrique déjà expérimenté au laboratoire s'appuyant sur la méthode décrite par D. Lusby *et al.*⁵¹ Pour cela, le mélange des trois stéréoisomères du composé [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ est mis en présence de L- ou D-Sérine et de méthanolate de sodium (MeONa) dans le MeOH. La sérine va alors rompre le pont dichlorure pour se coordiner à l'Ir(III) par le biais de l'alcool de la fonction acide carboxylique et de l'azote en position α (**Fig. 96**). Ces diastéréoisomères formés, peuvent ensuite être séparés par colonne chromatographique classique. Cependant les rapports frontaux R_f des deux diastéréoisomères (R_f = 0.19 et 0.21 en utilisant un mélange CH₂Cl₂/MeOH 6 % comme éluant pour les deux isomères du composé non-fluoré, et R_f = 0.18/0.19 en utilisant un mélange CH₂Cl₂/MeOH 7 % comme éluant pour les deux isomères du composé di-fluoré) permettent d'obtenir uniquement, le diastéréoisomère éluant en premier, énantiomériquement pur tandis que la seconde bande isolée est composée d'un mélange enrichi en le second isomère mais pollué par le premier. Ainsi, lorsque la D-sérine est utilisée, le diastéréoisomère éluant en premier est le [Λ,D-Sérine] tandis qu'en utilisant l'énantiomère L, le complexe [Δ,L-Sérine] est le premier isolé. Une fois séparés, les diastéréoisomères sont mis en présence d'acide chlorhydrique 1M pour reformer les dimères pontés par deux atomes de chlore de manière énantiospécifique. Les composés $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Lambda\Lambda$ -[Ir(dFppy)₂(μ-Cl)]₂ sont obtenus avec des rendement respectifs de 50 % et 72 % (rendements à partir de *rac*-[Ir(Xppy)₂(μ-Cl)]₂). Cette voie de synthèse est donc relativement efficace mais, afin d'isoler les deux stéréoisomères de configuration opposée, elle nécessite de faire réagir le dimère *rac*-[Ir(Xppy)₂(μ-Cl)]₂ avec soit l'un soit l'autre des énantiomères de la serine.

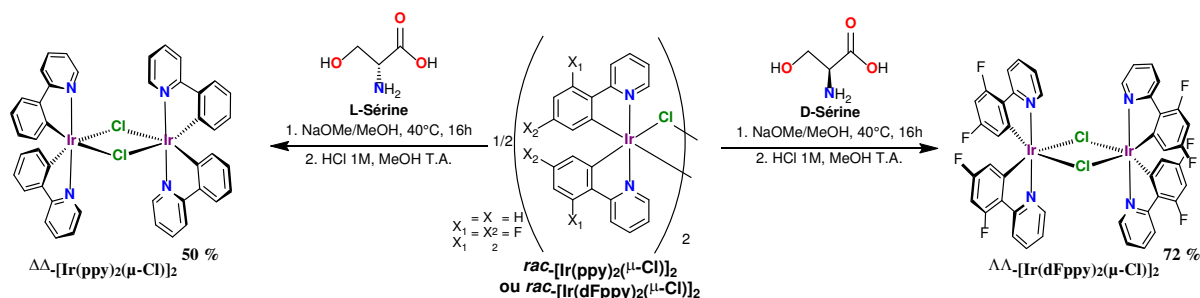


Fig. 96. Schéma de synthèse des précurseurs dimériques énantiopurs $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Lambda\Lambda$ -[Ir(dFppy)₂(μ-Cl)]₂ suivant la méthode décrite par D. Lusby *et al.*⁵¹

La synthèse des deux précurseurs énantiopurs monofluorés $\Delta\Delta$ - et $\Lambda\Lambda$ - $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ suit la même stratégie montrant également une très faible différence des rapports frontaux entre les deux diastéréoisomères ($[\Delta, \text{L-Sérine}]$ et $[\Lambda, \text{L-Sérine}]$, $R_f = 0.22/0.21$ utilisant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 7 % comme éluant). En revanche, l'optimisation des techniques de purification a permis l'obtention des deux diastéréoisomères énantiopurs en partant d'un seul énantiomère de la sérine (D ou L-Sérine). En effet, l'utilisation d'une chromatographie flash utilisant un détecteur UV montée d'une colonne de 37 g de SiO_2 de diamètre $\phi = 15 \mu\text{m}$ permet la séparation de 100 mg de $[\Delta, \text{L-Sérine}]$ et $[\Lambda, \text{L-Sérine}]$ en une seule fois avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 3 % comme éluant (**Fig. 97**). Il est important de noter que ces intermédiaires ne sont pas stables sur gel de silice. L'acidité intrinsèque de la silice SiO_2 provoque la reformation partielle du dimère sur la colonne. Ce dimère est alors obtenu avec le front de l'éluant sous la forme d'un mélange d'énantiomères.

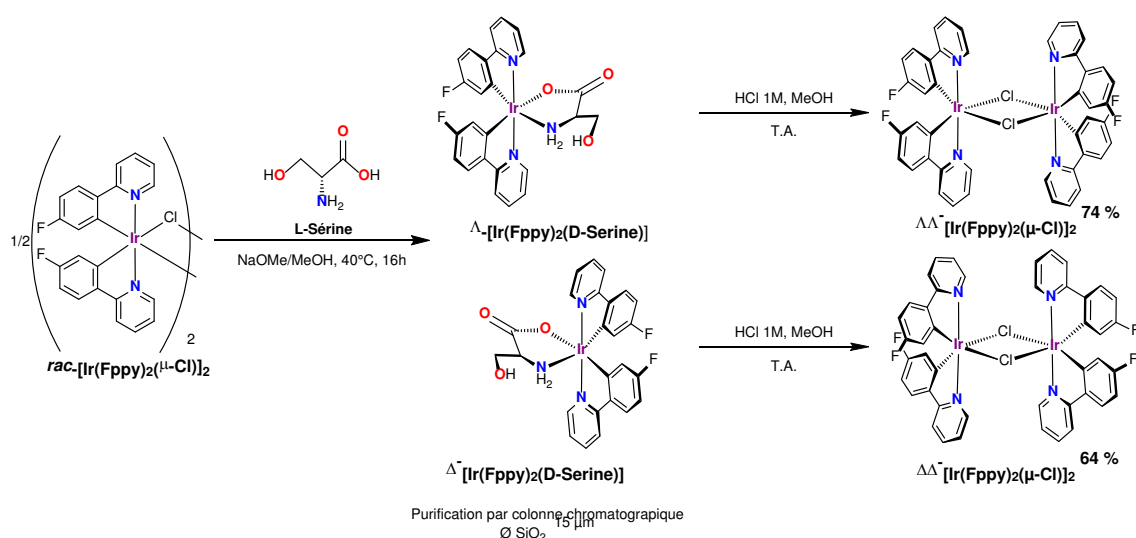


Fig. 97. Schéma de synthèse des précurseurs dimériques énantiopures $\Delta\Delta$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ et $\Lambda\Lambda$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ adaptant la procédure décrite par D. Lusby et al.⁵¹

Une fois les diastéréoisomères séparés, leur recombinaison pour former les composés $\Delta\Delta$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ et $\Lambda\Lambda$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ est réalisée par ajout d'acide chlorhydrique 1M dans une solution de MeOH , le dimère précipitant immédiatement. Le rendement global de cette réaction est donc d'environ 70 %.

En effectuant la purification par chromatographie flash, l'excès énantiomérique *ee* relatif au second énantiomère est de 99 % en utilisant la D-serine et de 93 % en utilisant la L-serine. L'excès énantiomérique est calculé en prenant la valeur la plus élevée du pic à 293 nm sur le spectre de dichroïsme circulaire comme étant entièrement énantiopure (**Fig. 98**). La différence d'*ee* entre l'emploi de D ou L-serine est certainement due à des erreurs de manipulation lors de la séparation des deux diastéréoisomères. La méthode classique, c'est-à-dire celle n'utilisant pas de chromatographie flash, permet d'obtenir les composés $\Delta\Delta$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ et $\Lambda\Lambda$ - $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ avec des excès énantiomériques de 99 % dans les deux cas.

Les différents dimères énantiopurs d'Iridium ont été caractérisés en utilisant les méthodes standards ainsi que par dichroïsme circulaire (CD). Cette dernière méthode montre des spectres miroirs pour chaque paire d'énantiomères.

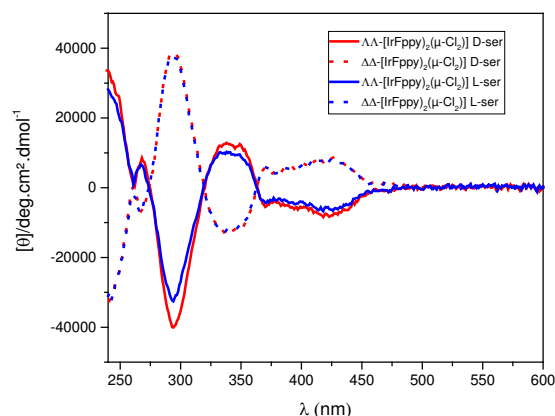


Fig. 98. Dichroïsme circulaire des complexes $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ en utilisant soit la L- ou la D-Serine en solution dans le CH₂Cl₂

De plus, des monocristaux de $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ ont été obtenus par diffusion de vapeurs de Et₂O dans une solution de CH₂Cl₂ contenant le précurseur. Comme attendu, le composé $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ cristallise dans un groupe d'espace chiral (*P*2₁2₁2₁). La structure cristalline confirme la configuration du centre métallique (**Fig. 99**). L'atome d'iridium adopte une géométrie octaédrique déformée avec deux groupements Fppy dont les atomes d'azote sont en position *trans* et deux atomes de chlore pontant les deux atomes d'iridium cyclométallés. Les angles et les distances sont résumés dans le **Tableau 16** et sont similaires à ceux déjà reportés.

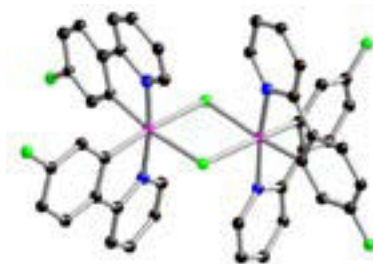


Fig. 99. Structure cristalline de $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Tableau 16. Longueurs et angles du précurseur énantiopur $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ -Cl)]₂.

	$\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy) ₂ (μ -Cl)] ₂
Groupe Spatial	$P2_12_12_1$
Ir-N _{ppy} (Å)	2,050(4), 2,051(4), 2,040(4), 2,041(4)
Ir-C _{ppy} (Å)	1,989(5), 1,982(5), 1,989(5), 1,978(5)
Ir-Cl (Å)	2,4990(12), 2,5181(12), 2,4872(13), 2,5227(12)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	172,62(17), 172,23(19)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	80,5(2), 81,29(19), 80,65(19)
Cl-Ir-Cl (°)	82,00(4), 82,14(4)

Il est intéressant de noter la présence d'interactions faibles (distance F-Cl 2,957 Å) entre l'atome de fluor d'une unité Fppy et un atome de chlore pontant d'un complexe adjacent (**Fig. 100**).

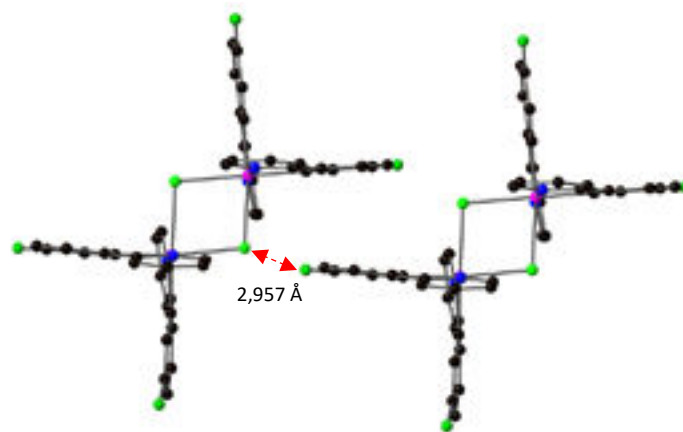


Fig. 100. Structure cristalline de $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ -Cl)]₂ représentant les interactions F-Cl entre deux précurseurs adjacents

4.3. Synthèse des complexes finaux énantiopurs

4.3.1. Dérivés non fluorés (ppy) et difluorés (dFppy)

La suite de la synthèse reprend les mêmes conditions réactionnelles que celles optimisées pour les composés racémiques.

Concernant les composés non fluorés et difluorés, seuls trois complexes finaux ont pu être obtenus énantiomériquement purs par manque de temps. Les composés Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] ont été synthétisés par substitution du ligand **bpy-Br₂** sur chaque stéréoisomère des dimères avec des rendements respectifs de 95 et 74 %, un rendement plus faible étant observé comme précédemment pour les composés Fluorés.

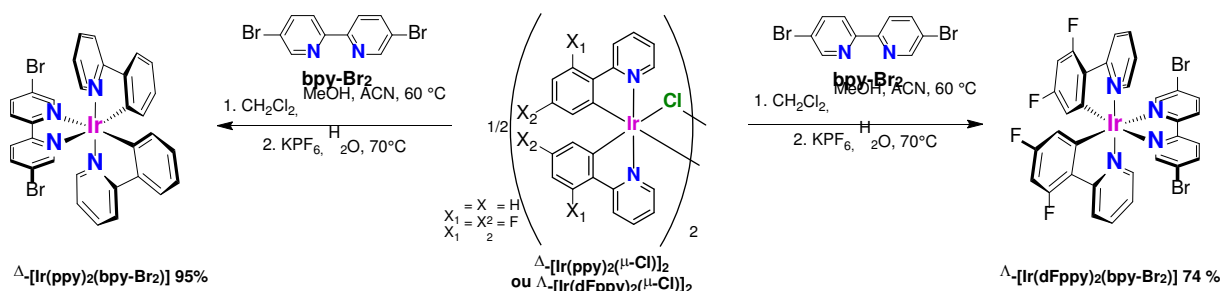


Fig. 101. Synthèse des complexes précurseurs Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (gauche) et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (droite) énantiopurs.

Par la suite, les composés Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)] [PF₆], Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)] [PF₆] et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)] [PF₆] ont été synthétisés par couplage de Suzuki en présence de l'acide boronique correspondant avec des rendements respectifs de 90, 87 et 56 % (Fig. 92).

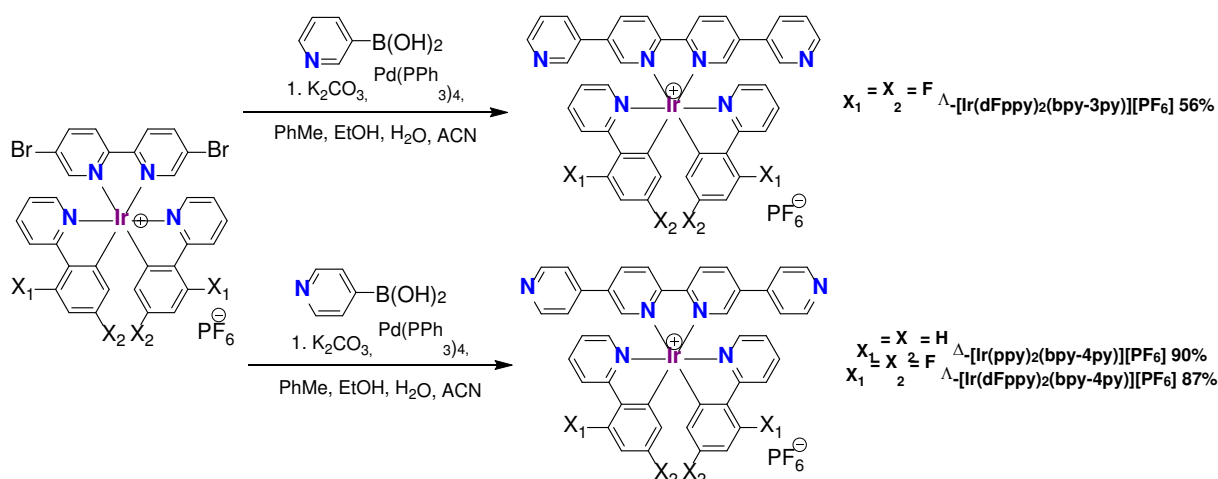


Fig. 102. Schéma de synthèse des métallatectons énantiopurs Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-3py)] [PF₆], Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)] [PF₆] et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)] [PF₆].

Pour les deux complexes énantiopurs difluorés Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)] [PF₆] et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)] [PF₆], des monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X

sur monocristal ont été obtenus par diffusion lente d'Et₂O dans un mélange de Toluène/CH₃CN (1/1) contenant le complexe (Fig. 103).

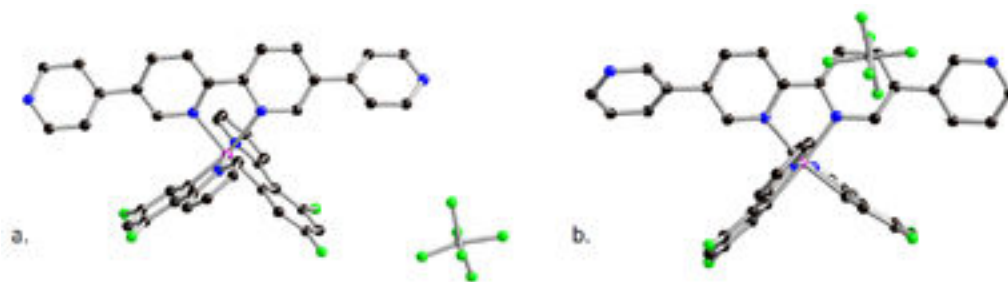


Fig. 103. Structures cristallines de Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (a) et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (b). Les atomes d'hydrogène ont été omis par soucis de clarté.

Les structures cristallines confirment les configurations absolues du centre métallique pour chaque composé. Les deux molécules cristallisent dans un système trigonal avec $P3_21$ comme groupe spatial chiral. Les paramètres géométriques autour de l'atome d'iridium sont similaires aux paramètres détaillés pour les versions racémiques (**Tableau 17**).

Tableau 17. Paramètres géométriques des complexes énantiopurs Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆].

	Λ -[Ir(dFppy) ₂ (bpy-4py)][PF ₆]	Λ -[Ir(dFppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆]
Groupe Spatial	$P3_21$	$P3_21$
Ir-N _{ppy} (Å)	2,046(6)	2,035(4)
Ir-C _{ppy} (Å)	1,987(9)	2,027(11)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,102(7)	2,102(7)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	172,7(4)	172,4(3)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	80,7(3)	80,1(2)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	84,5(5)	85,1(16)
Angle py-bpy (°) ^(a)	24,3	25,2
	-24,3	-25,2
Angle de courbure du ligand bpy-3/4py (°) ^(b)	167,6	168,2

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 3/4-pyridine nommé plan 3/4-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes (C ou N) en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

Il est intéressant de remarquer que les métallatectons s'organisent selon un empilement hexagonal formant des canaux poreux au sein du cristal. On observe des interactions faibles entre les anions PF₆⁻ et les atomes de carbone de la bipyridine centrale avec des distances respectives F-C de 2,881 Å et 2,982 Å (**Fig. 104**).

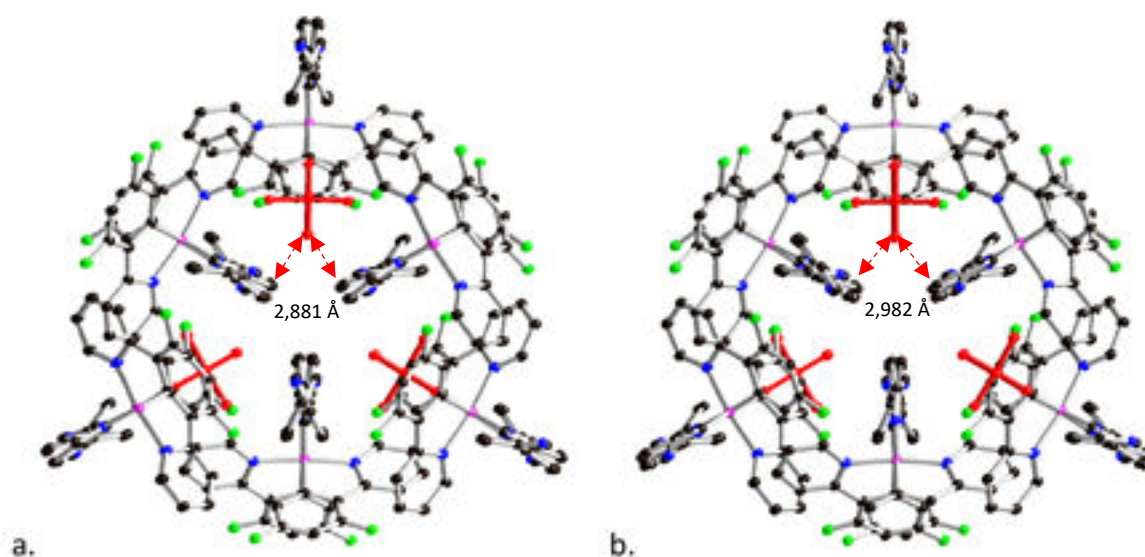


Fig. 104. Structures cristallines de Δ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (a) et Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (b) représentant les interactions entre les anions PF₆⁻ (en rouge) et les cycles aromatiques de la bipyridine. Les atomes d'hydrogènes ont été omis par soucis de clarté.

4.3.2. Dérivés monofluorés

En parallèle, les huit énantiomères monofluorés, Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆], [Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆], [Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] et [Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆], ont pu être obtenus en partant des dimères $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ et $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂.

Dans un premier temps, les complexes Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] ont été préparés avec des rendements respectifs de 97 et 95 % selon la voie détaillée précédemment (Fig. 105).

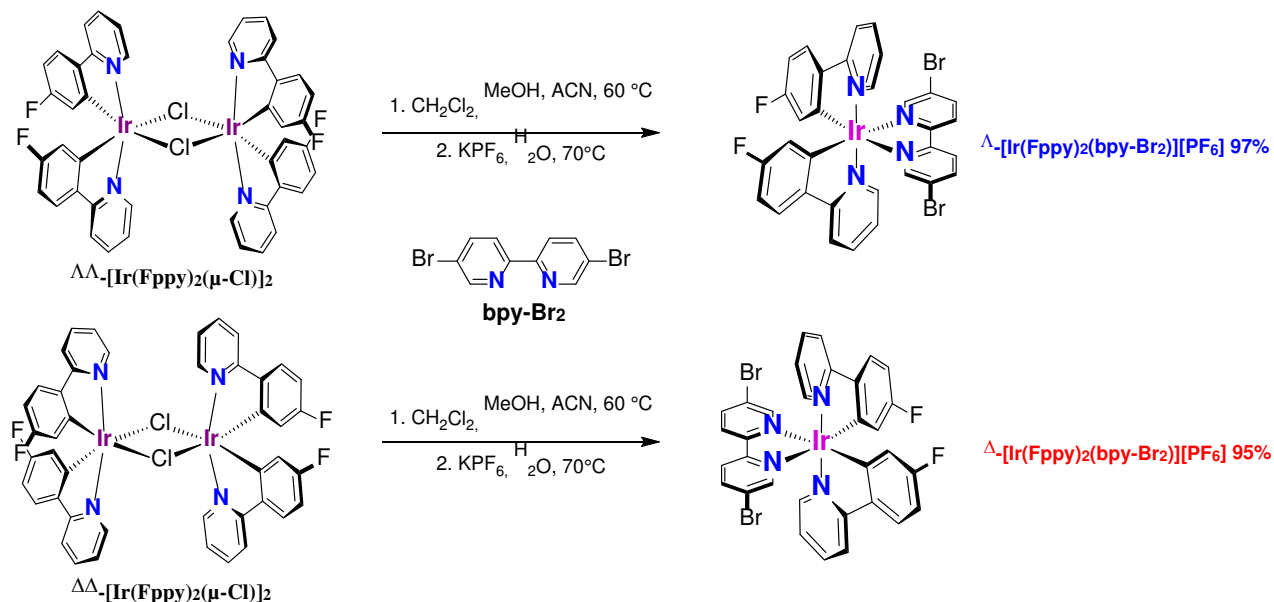


Fig. 105. Schéma de synthèse des complexes précurseurs dibromés énantiopurs

Comme attendu, les spectres RMN des composés Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) sont identiques à ceux obtenus pour la version racémique. De plus, le dichroïsme circulaire (CD) ainsi que la polarimétrie ([α]_D) confirment l'obtention des deux composés énantiopurs, images miroir l'un de l'autre, et ayant des valeurs d'angles de rotation opposées (**Fig. 106** et **Tableau 18**).

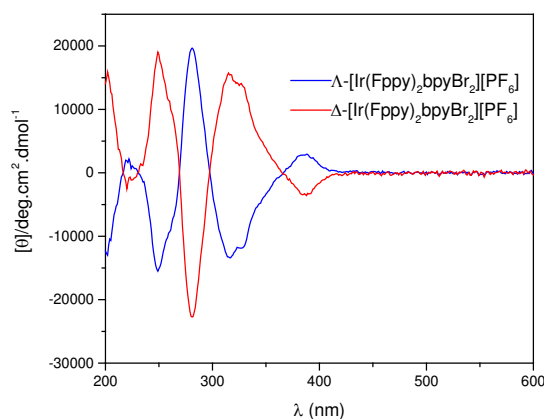


Fig. 106. Dichroïsme circulaire des complexes Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) dans l'acétonitrile

Complexes	[α] _D
Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-Br ₂)](PF ₆)	-260
Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-Br ₂)](PF ₆)	+260

Tableau 18. Pouvoir rotatoire spécifique des complexes énantiopurs (293K, 0.00050 g/10 mL, dans l'acétonitrile).

Puis, toujours en suivant les voies de synthèse des complexes racémiques, un couplage de Suzuki entre Δ - ou Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) et l'acide boronique correspondant, permet l'obtention des composés Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)](PF₆) et Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆) avec des rendements comparables aux synthèses racémiques (**Fig. 107**).

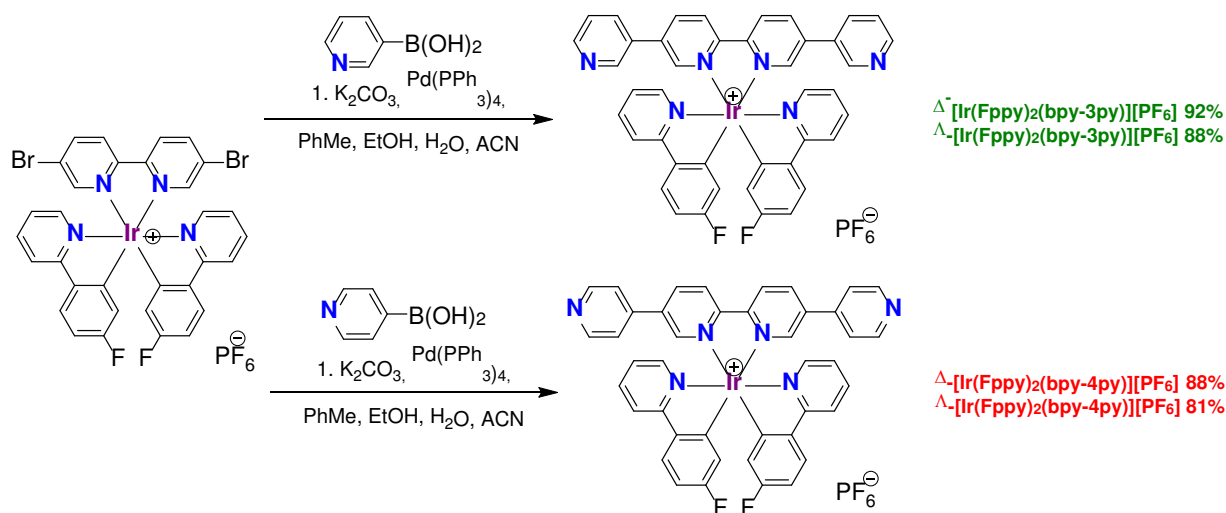


Fig. 107. Schéma de synthèse des métallatectons énantiopurs de type pyridine

A nouveau, les métallatectons Δ - Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] et Δ - Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] présentent des spectres de dichroïsme circulaire images miroir, ainsi que des valeurs d'angle de rotation spécifiques opposées (**Fig. 108** et **Tableau 19**).

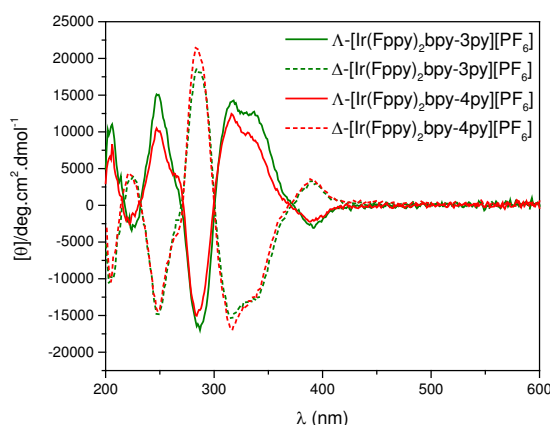


Fig. 108. Dichroïsme circulaire des complexes de Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] et Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆], dans l'acétonitrile.

Tableau 19. Pouvoir rotatoire spécifique des complexes énantionpurs (293K, 0.0005 g/10 mL, dans l'acétonitrile).

Complexes	$[\alpha]_D$
Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆]	-260
Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆]	+250
Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-4py)][PF ₆]	-260
Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-4py)][PF ₆]	+280

La configuration absolue pour les complexes [Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] a pu être confirmée par la résolution des structures cristallines de ces derniers. Les monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'Et₂O dans une solution de Toluène/CH₃CN (1/1) contenant le complexe (**Fig. 109**). Les deux complexes cristallisent dans le groupe d'espace chiral *P*2₁2₁2₁. Les atomes d'iridium adoptent des géométries octaédriques déformées équivalentes au métallatecton racémique et les paramètres géométriques sont proches de ceux déjà décrits (**Tableau 20**).

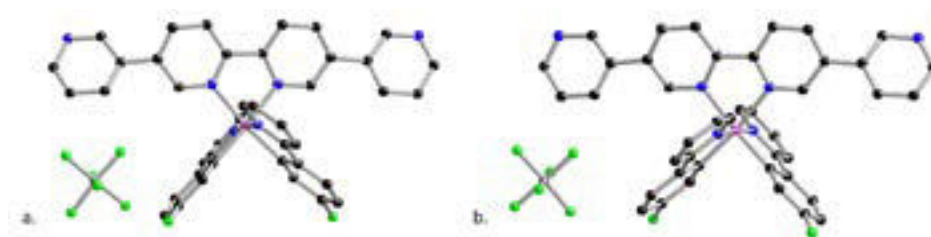


Fig. 109. Structures cristallines de Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (a) et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (b). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.

Tableau 20. Paramètres géométriques des complexes énantiopurs Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆].

	Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆]	Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆]
Groupe Spatial	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Ir-N _{ppy} (Å)	2,061(7), 2,126(7)	2,122(5), 2,143(5)
Ir-C _{ppy} (Å)	2,003(8), 2,007(9)	2,003(6), 2,006(6)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,126(7), 2,155(7)	2,126(7), 2,155(7)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	174,6(3)	174,8(2)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	80,5(3), 80,1(3)	80,6(2), 80,8(2)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	77,0(3)	76,76(19)
Angle py-bpy (°)	19,2	19,2
	32,2	32,2
Angle de courbure du ligand bpy-3py (°)	169,6	168,9

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 3-pyridine nommé plan 3-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes (C ou N) en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

De la même façon, les composés « à bras longs », Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] et [Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] ont été obtenus par couplage de Sonogashira en présence de l'éthynylpyridine correspondante et de Δ - ou Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆ avec des rendements de réactions équivalents à la synthèse sur les complexes racémiques (**Fig. 110**).

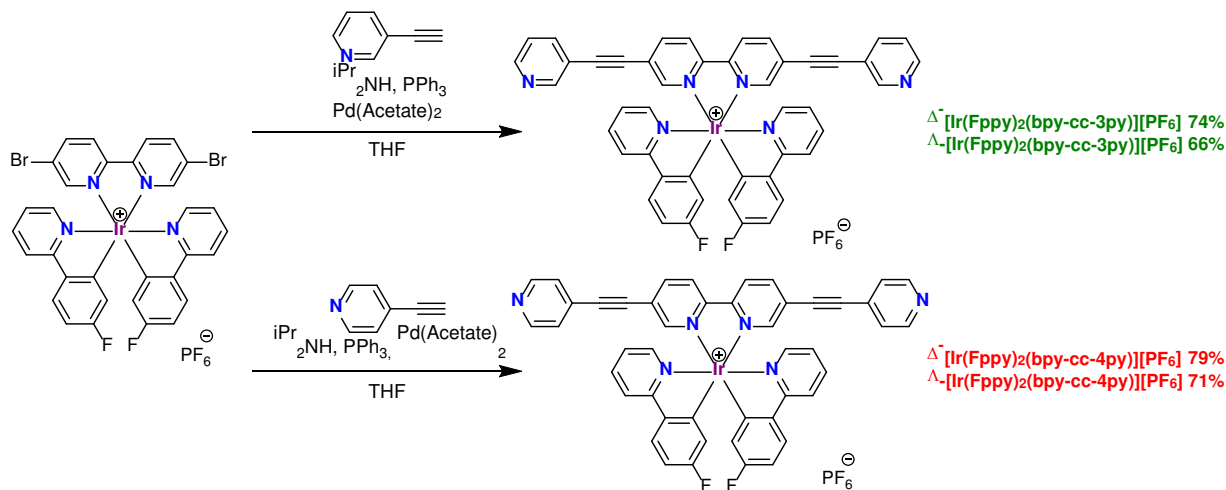


Fig. 110 Schéma de synthèse des métallatectons énantiopurs « à bras longs »

Une fois encore, ces complexes ont été étudiés par dichroïsme circulaire ainsi que par polarimétrie. Comme attendu, deux énantiomères présentent des spectres images miroir l'un de l'autre et des pouvoirs rotatoires opposés (**Fig. 111** et **Tableau 21**).

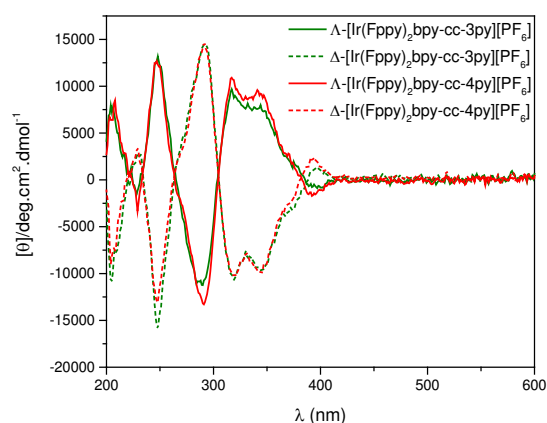


Fig. 111. Dichroïsme circulaire des complexes de Δ - et Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] et [Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] dans l'acétonitrile

Tableau 21. Valeurs d' $[\alpha_D]$ des complexes énantio-pures (293K, 0.0005 g/10 mL, dans l'acétonitrile).

Complexes	$[\alpha_D]$
Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-3py)][PF ₆]	-280
Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-3py)][PF ₆]	+220
Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-4py)][PF ₆]	-280
Λ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-4py)][PF ₆]	+220

De plus, des monocristaux de Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] ont été obtenus par diffusion lente de Et₂O dans un mélange acétonitrile/toluène (1/1) contenant le complexe. Le complexe Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] cristallise dans le groupe d'espace *P1* (**Fig. 112**). Deux atomes d'iridium non équivalents cristallographiquement sont présents dans la structure cristalline, chacun d'entre eux adoptant une géométrie octaédrique proche de la version racémique. Le second complexe Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] cristallise dans le groupe d'espace *P2₁2₁2₁*. L'atome d'iridium adopte également une géométrie équivalente au complexe racémique ainsi que des distances et angles proches (**Tableau 22**).

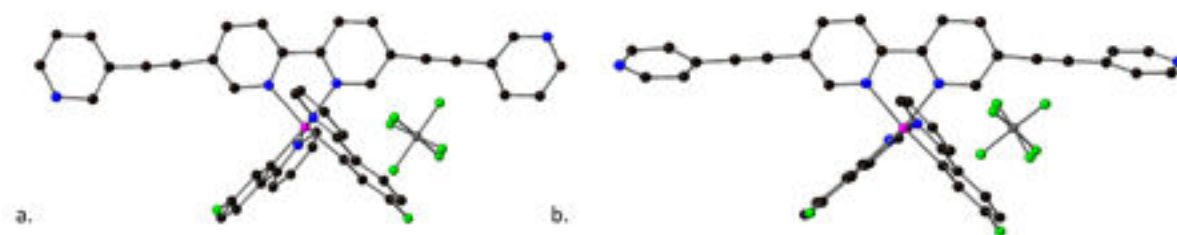


Fig. 112. Structures cristallines de Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] (a) et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (b). Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis par souci de clarté.

Tableau 22. Paramètres géométriques des complexes énantiopurs Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] et Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆].

	Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-3py)][PF ₆]		Δ -[Ir(Fppy) ₂ (bpy-cc-4py)][PF ₆]
Groupe Spatial	P1		P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Ir-N _{ppy} (Å)	2,018(8), 2,063(7)	2,055(7)	2,043(4), 2,045(4)
Ir-C _{ppy} (Å)	1,971(11), 2,023(11)	1,992(10), 2,045(10)	2,005(4), 2,001(4)
Ir-N _{bpy} (Å)	2,158(9), 2,155(8)	2,118(9), 2,147(8)	2,140(4), 2,131(4)
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	173,2(3)	170,5(3)	171,09(15)
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	79,8(4), 81,6(4)	79,5(3), 80,4(3)	80,17(18), 80,51(16)
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,0(3)	76,8(3)	76,61(14)
Angle 3/4py-bpy (°) ^a	13,1	2,9	56,7
	14,4	20,2	63,8
Angle de courbure du ligand 3/4py-bpy (°) ^b	172,4	174,7	174,0

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 3/4-pyridine nommé plan 3/4-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes (C ou N) en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

5. Formation de réseaux de coordination

5.1. Utilisation des métallatectons racémiques

Un ensemble de réseaux de coordination ont pu être obtenus en présence de sels d'argent(I), de zinc(II), de cadmium(II) et de cobalt(II) avec les métallatectons [Ir(Xppy)₂(bpy-3/4py)][PF₆] et [Ir(Xppy)₂(bpy-cc-3/4py)][PF₆]. L'étude cristallographique de ces arrangements est abordée dans cette partie. Malheureusement, les complexes possédant des unités acides carboxyliques comme site coordinant n'ont à ce jour pas donné de monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

5.1.1. Réseaux de coordination en présence de sel d'argent(I)

Par diffusion lente d'une solution de sels d'Ag(I) dans l'EtOH, dans une solution des tectons [Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆], [Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] ou [Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] dans le CHCl₃ à travers un tampon de CHCl₃/EtOH, des monocristaux ont été obtenus. Dans chacun des cas, l'auto-assemblage a conduit à des édifices monodimensionnels.

5.1.1.1. Réseaux de coordination 1D linéaires $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Ag}$ et $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Ag}$

Dans le cas de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Ag}$, des monocristaux ont été obtenus en présence de sel d'argent (AgBF_4). L'étude par diffraction de rayon X sur monocristal révèle la formation d'un réseau monodimensionnel de type chaîne (groupe d'espace C_2/c) composé de métallatectons et de cation Ag^+ ainsi que d'un mélange (1:1) de contre ions PF_6^- et BF_4^- (**Fig. 113**). Le complexe d'Iridium montre les mêmes paramètres géométriques autour de l'iridium que le complexe seul (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,05 Å, Ir-C_{ppy} 2,04 Å, Ir-N_{bpy} 2,12 Å, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}}$ 173,9°, $\text{N}_{\text{bpy}}\text{-Ir-N}_{\text{bpy}}$ 76,9°, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}_{\text{ppy}}$ 80,95°). En revanche, les deux pyridines périphériques sont désormais « twistées » toutes les deux dans le sens horaire (41,2° et 35,8°), l'angle de courbure du ligand **bpy-4py** est quant à lui légèrement moins prononcé (172,0°). L'argent est coordonné à deux pyridines de deux complexes adjacents (distance moyenne Ag-N 2,124 Å) et adopte une géométrie quasi linéaire (170,4°) s'opposant à l'angle de courbure du ligand organique (-172,1°), avec une distance entre deux cations argent consécutifs de 19,7 Å. La chaîne monodimensionnelle est composée d'un seul énantiomère menant à un édifice homochiral.

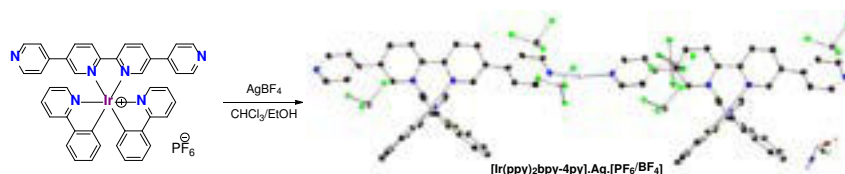


Fig. 113. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6^-/\text{BF}_4^-]\cdot\text{Ag}$

Le compactage de chaînes homochirales Δ et Λ dans la seconde dimension est de type parallèle décalé et inversé. C'est-à-dire que les complexes d'iridium cyclométallés pointent dans des directions opposées ce qui conduit à un plan 2-D achiral (**Fig. 114a**). L'empilement de ces plans achiraux est réalisé de façon parallèle pivoté de 90° sans interaction notable entre les différents plans. Les molécules de solvants et les contre ions occupent l'espace vide (**Fig. 114b**).

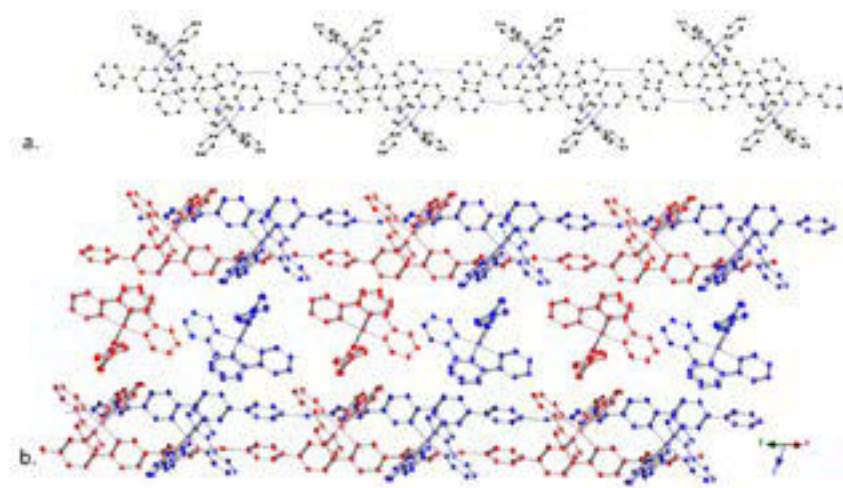


Fig. 114. a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6^-/\text{BF}_4^-]\cdot\text{Ag}$ montrant l'arrangement parallèle décalé de chaînes Δ et Λ dans la seconde dimension. b. L'empilement de plan parallèle décalé avec un angle de 90° . (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et BF_4^- ainsi que les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.)

En utilisant le métallatecton $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6^-]$ également en présence d' AgBF_4 , le même réseau monodimensionnel homochiral est obtenu mais cristallise cette fois ci dans le groupe $P2_1/n$. On peut noter à nouveau la présence d'un mélange (1 : 1) de contre ion PF_6^- et BF_4^- , de CHCl_3 et cette fois ci de molécule d'eau. Les paramètres géométriques sont équivalents au métallatecton discret (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,04 Å, Ir-C_{ppy} 2,01 Å, Ir-N_{bpy} 2,12 Å, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}}$ $174,5^\circ$, $\text{N}_{\text{bpy}}\text{-Ir-N}_{\text{bpy}}$ $77,2^\circ$, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}_{\text{ppy}}$ $81,2^\circ$) (**Fig. 115**). Les angles dièdres sont plus prononcés ($29,65^\circ$ et $22,27^\circ$). L'angle de courbure est quant à lui est de $172,5^\circ$ et est opposé à l'angle entre les azotes des pyridines coordinantes et le cation Ag^+ ($172,7^\circ$) avec une distance Ag-N moyenne de 2,12 Å et une distance entre deux cations argent consécutifs de 19,677 Å.

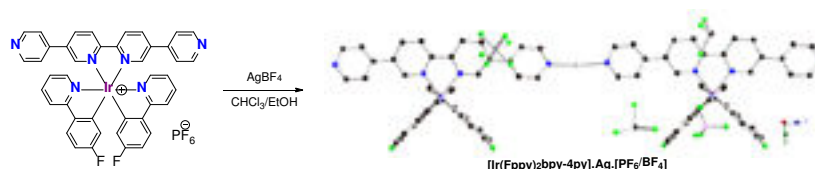


Fig. 115. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6^-/\text{BF}_4^-]\cdot\text{Ag}$.

Ces chaînes homochirales (Δ ou Λ) s'arrangent de façon parallèle légèrement décalée pour former un plan 2-D homochiral (**Fig. 116a**). Les plans consécutifs sont de chiralités opposées et mènent à un cristal achiral (**Fig. 116b**). Il est intéressant de noter la présence de distances plutôt courtes (3.8 Å) entre le F d'un métallatecton et le centroïde du groupement phényle d'un métallatecton adjacent de chiralité opposée.

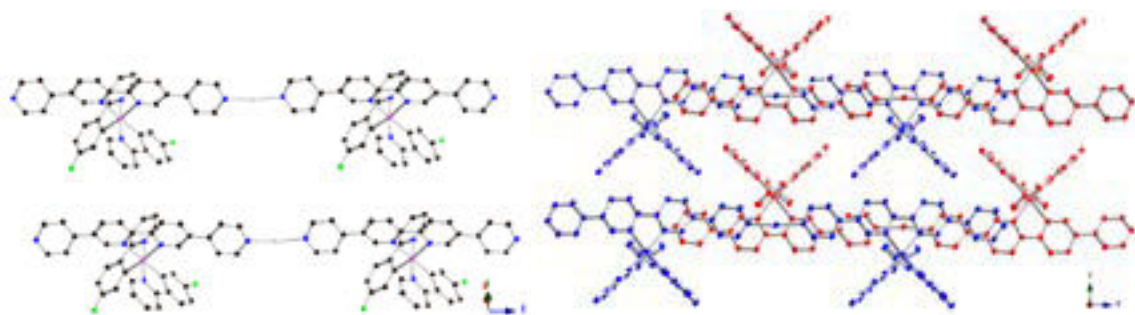


Fig. 116a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6/\text{BF}_4]\cdot\text{Ag}$ montrant l'arrangement parallèle de chaînes homochirales Δ . b. L'empilement centrosymétrique, parallèle, décalé, des plans homochiraux. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogène, les anions PF_6^- et BF_4^- ainsi que les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.)

La même réaction a été réalisée dans des conditions similaires, mais cette fois ci en présence de sels d'argent hexafluorophosphate (AgPF_6). Comme attendu, le même réseau monodimensionnel homochiral est obtenu avec le même compactage, mais sans mélange de contre ions (**Fig. 117**). Les seules différences notables sont les angles dièdres entre la bipyridine centrale et les pyridines périphériques qui sont maintenant de $33,3^\circ$ et de $33,1^\circ$. Cette différence s'explique par la présence d'interactions faibles (distance $3,3 \text{ \AA}$) entre les pyridines coordinantes de deux métallatectons adjacents de chiralité opposée et un anion PF_6^- (**Fig. 118**).

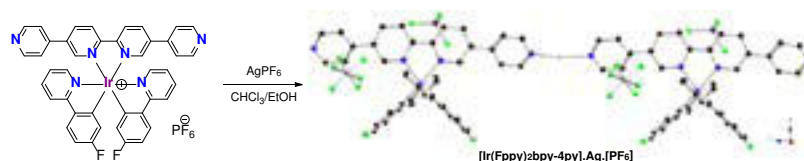


Fig. 117 Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Ag}$



Fig. 118.a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Ag}$ montrant l'arrangement parallèle de chaînes homochirales Δ , et l'empilement centrosymétrique, parallèle, décalé, des plans homochiraux. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogène, les anions PF_6^- ainsi que les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.)

Grâce à la géométrie linéaire des métallatectons et l'utilisation d'un cation argent d^{10} qui a la particularité de pouvoir accepter une coordination de deux groupements, trois réseaux monodimensionnels homochiraux ont été obtenus. Malheureusement, comme explicité dans l'introduction, le dédoublement spontané n'est pas du ressort de l'expérimentateur. Dans notre cas les trois réseaux s'arrangent de manière centrée menant à l'obtention de cristaux achiraux.

5.1.1.2. Réseaux de coordination 1D zig-zag [Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)]·Ag

En utilisant un métallatecton plus long non linéaire [Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] en présence d'AgBF₄, un réseau monodimensionnel homochiral de type zigzag a été obtenu, chaque chaîne étant formée d'un seul énantiomère (groupe d'espace $P2_1/n$) (**Fig. 119**). On peut noter la présence d'un mélange (1 : 1) de contre ion PF₆⁻ et BF₄⁻ et de CHCl₃ dans le cristal. Les paramètres géométriques sont proches de ceux observés pour le métallatecton seul (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,04 Å, Ir-C_{ppy} 2,01 Å, Ir-N_{bpy} 2,12 Å, N_{ppy}-Ir-N_{ppy} 173,4°, N_{bpy}-Ir-N_{bpy} 75,99°, N_{ppy}-Ir-C_{ppy} 80,5°). En revanche, l'angle formé par les substituants 4-éthynylpyridine par rapport au centroïde de la bipyridine est déformé (angle de courbure de 161,9°). L'argent coordine deux pyridines de deux complexes adjacents (distance moyenne Ag-N 2,15 Å) et adopte une géométrie quasi linéaire (170,2°). La distance entre deux cations argent est désormais de 21,94 Å.

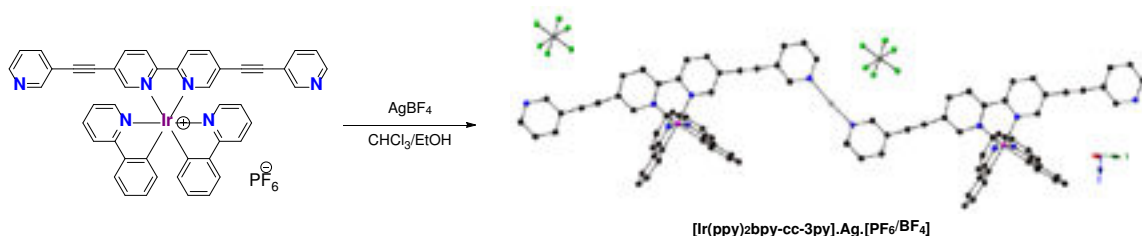


Fig. 119. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau [Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆/BF₄].Ag

Ces fils monodimensionnels s'arrangent de façon parallèle décalée entre deux brins de chiralité opposée. De plus les complexes d'iridium cyclométallés de chaque brin pointent dans des directions opposées (**Fig. 120a et b**). Une distance courte (3,8 Å) entre le cycle d'une pyridine et la bipyridine d'une chaîne adjacente est observée. Le compactage de ces plans bidimensionnels est de type parallèle décalé avec un angle de 48 ° entre deux plans adjacents (**Fig. 120c**). Les molécules de CHCl₃ ainsi que les contre ions occupent l'espace vide sans interactions notables avec l'édifice.



Fig. 120a. Portion de la structure cristalline de [Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆/BF₄].Ag montrant l'arrangement centrosymétrique parallèle décalé des chaînes homochirales Δ et Λ selon l'axe Z. b. Selon l'axe X. c. Empilement parallèle décalé avec un angle de 48° des plans centrosymétriques. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogènes, les anions PF₆⁻ et les molécules de solvants ont été omis par souci de clarté.)

On peut donc conclure que l'utilisation d'un métallatecton coudé en présence d'un sel métallique pouvant adopter une géométrie linéaire mène, comme escompté, à la formation d'un brin 1-

D homochiral de type zigzag mais à nouveau l'empilement de chaînes Δ et Λ conduit à un cristal achiral.

5.1.2. Réseau de coordination basé sur un nœud métallique de type zinc

Dans la continuité, nous avons pu obtenir un second réseau monodimensionnel de type zigzag en utilisant un métallatecton linéaire $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ en présence d'un sel de zinc(II) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. En effet, le zinc peut adopter une grande variété de géométries mais dans notre cas, la présence de deux groupements nitrate (chélatant) bloque quatre positions de manière à ne laisser que deux positions *cis* vacantes forçant ainsi la géométrie coudée (**Fig. 121**).

Des monocristaux rouge ont donc été obtenus par diffusion lente d'une solution de sels de Zn(II) dans l'EtOH, dans une solution contenant le tecton $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ dans le CHCl_3 à travers un tampon de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. On peut noter la présence d'anion PF_6^- et de CHCl_3 dans le cristal. La géométrie du métallatecton est une nouvelle fois équivalente au complexe seul (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,01 Å, Ir-C_{ppy} 2,00 Å, Ir-N_{bpy} 2,12 Å, N_{ppy}-Ir-N_{ppy} 172,9°, N_{bpy}-Ir-N_{bpy} 76,1°, N_{ppy}-Ir-C_{ppy} 81,2°). Les deux pyridines terminales sont « twistées » d'un même angle de 38,4°. Le nœud métallique adopte une géométrie octaédrique déformée avec deux groupements pyridines de deux métallatectons différents occupants deux positions en *cis* du plan carré (longueurs et angle moyen Zn-N 2,04 Å; N-Zn-N 101,1°) et deux molécules de nitrate occupant les autres positions (longueurs et angle moyen Zn-O 2,03 Å et 2,30 ; O₁-Zn-O₁ 57,0° et 58,3°). Le réseau monodimensionnel est ici achiral du fait de l'enchaînement de métallatecton de chiralité opposée le long de la chaîne

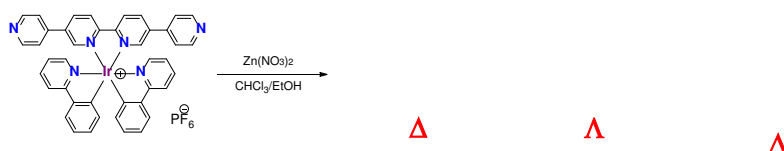


Fig. 121. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6].\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. (Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

Deux brins de chiralité opposée s'organisent de façon parallèle décalée avec les complexes d'iridium cyclométallés de chaque brin pointant successivement dans des directions opposées (**Fig. 122a et b**). Une première observation remarquable concerne la présence de deux distances courtes (3,2 et 3,4 Å) entre un oxygène du groupement nitrate et les cycles phényles cyclométallés. Les chaînes zig-zag s'empilent dans la troisième dimension également de façon parallèle décalée grâce à des interactions entre les groupements nitrate et les cycles aromatiques d'un autre plan (**Fig. 122c et d**). Les molécules de solvant ainsi que les anions PF_6^- remplissent l'espace vide sans montrer la présence d'interactions particulières avec l'édifice.

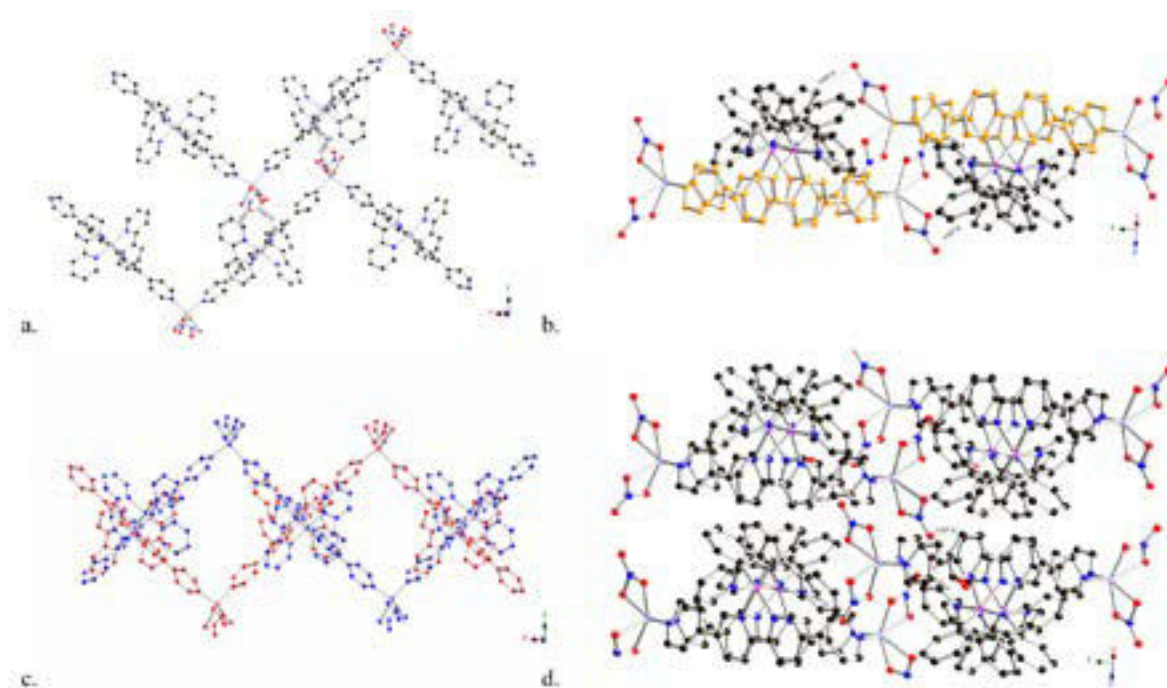


Fig. 122a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6].\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ montrant l'arrangement centrosymétrique parallèle décalé des chaînes achirales selon l'axe Z. b. Selon l'axe X (le groupement bpy est représenté en jaune). c. Empilement parallèle éclipsé des plans centrosymétriques selon l'axe Z d. Selon l'axe X. (Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.)

5.1.3. Réseaux de coordination basé sur un nœud métallique de type cadmium

Le cadmium adopte souvent une géométrie de coordination octaédrique. L'utilisation de sels métalliques de type MX_2 , où les deux positions apicales sont bloquées par les groupements halogénures devrait mener à une architecture bidimensionnelle de type grille. Toutefois, le Dr Xu au laboratoire a pu démontrer qu'en utilisant un métallatecton linéaire et un sel de cadmium (CdI_2) un réseau monodimensionnel est obtenu au sein duquel le Cd occupe un nœud du réseau de géométrie trigonale plane (CdI_3).⁵⁵

5.1.3.1. Réseaux de coordination $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})].\text{CdX}_3$ et $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-cc-4py})].\text{CdX}_3$

Ce type d'architecture a pu être mis en évidence par diffraction des rayons X sur les monocristaux composés de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})].\text{CdCl}_3$; $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})].\text{CdI}_3$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})].\text{CdI}_3$. Les monocristaux étant obtenus par diffusion lente d'une solution de sels de Cd(II) dans l'EtOH, dans une solution des tectons $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ ou $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ dans le CHCl_3 à travers un tampon de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. Dans chacun des cas, l'autoassemblage a mené à des édifices monodimensionnels avec une géométrie autour de l'iridium comparable aux structures cristallines des complexes seuls. L'unique différence est

l'angle dièdre dans le cas du complexe à bras courts, les deux pyridines sont « twistées » du même côté alors que pour les complexes à bras long les deux pyridines sont « twistées » de façon opposée (*Tableau 23*). Le nœud CdX_3 adopte la même géométrie de type bipyramide trigonale avec les deux groupements pyridine en positions apicales (*Tableau 23*). Il est important de noter que les anions PF_6^- sont échangés pendant la diffusion et remplacés par des halogénures coordonnés aux cations cadmiums.

Tableau 23 . Sélection de distances et angles pour les réseaux $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-4py})].\text{CdX}_3$

	$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})].\text{CdCl}_3$	$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})].\text{CdI}_3$	$[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})].\text{CdI}_3$
Ir-N _{ppy} (Å)	2,028, 2,062	2,034	2,043
Ir-C _{ppy} (Å)	2,001, 2,197	2,057	2,011
Ir-N _{bpy} (Å)	2,142, 2,144	2,130	2,125
Cd-N (Å)	2,459, 2,473	2,473	2,475
Cd-Cd (Å)	20,383	25,271	25,249
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	172,2	171,8	175, 1
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,9	77,2	77,4
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	82,0 , 81,9	78,0	81,9
N-Cd-N (°)	172,2	172,2	172,6
N-Cd-X (°)	93,4, 91.1, 86,1	93,9 , 90,4, 86,71	93,7, 90,5, 85,8
Angle 4py-bpy (°)	18,5, 20,8	-26,07, 26,07	-26,08, 26,08
Angle de courbure du ligand bpy - 4py (°)	174,7	174,8	174,6

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 4-pyridine nommé plan 4-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes d'azote en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

La version utilisant un complexe à bras court cristallise dans le groupe de symétrie *P*-1. On peut noter la présence des molécules de solvant (CHCl_3 et EtOH) dans la structure. La chaîne monodimensionnelle est constituée de métallatecton d'une seule chiralité conduisant à un réseau homochiral avec une distance entre deux atomes de cadmiums consécutifs de 20,38 Å (**Fig. 123**). Une distance courte Cl-F (2,99 Å) est observée entre le fluor d'un phényl cyclométallé et le chlore d'une molécule de solvant.

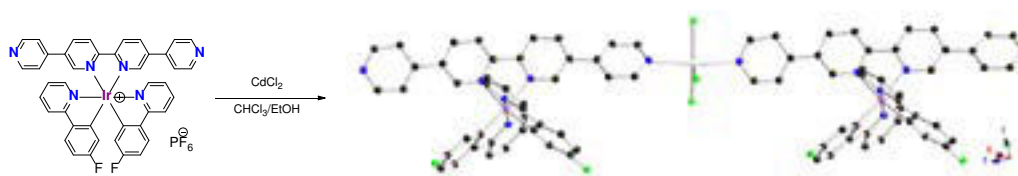


Fig. 123 Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})]\cdot\text{CdCl}_3$ (Les atomes d'hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté)

Ces chaînes homochirales sont arrangées de manière parallèle légèrement décalée et forment un plan 2-D homochiral (**Fig. 124a**). Le compactage de ces plans est réalisé de manière centrosymétrique et mènent à un cristal achiral (**Fig. 124b**). Aucune interaction particulière entre les métallatectons ou les molécules de solvant ne semble à l'origine du compactage tridimensionnel.

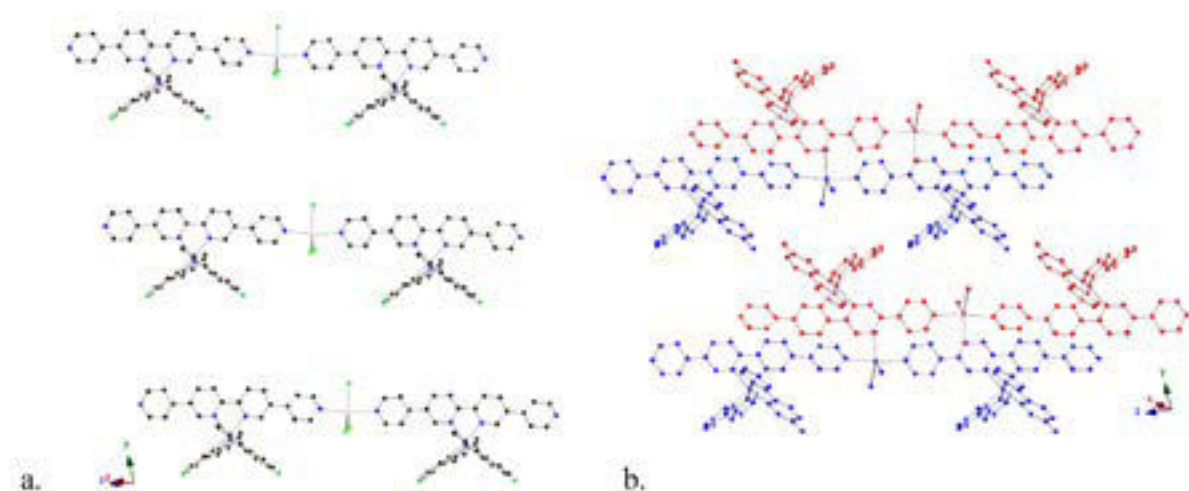


Fig. 124a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-4py})]\cdot\text{CdCl}_3$ montrant l'arrangement homochiral parallèle décalé des chaînes homochirales Δ résultant en un plan homochiral. b. Empilement centrosymétrique parallèle décalé des plans homochiraux. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.)

Les deux réseaux obtenus par autoassemblage de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ en présence de sels de cadmium(II), CdI_2 , sont *isostructuraux* et cristallisent dans le même groupe d'espace $C2/c$. Lors de la résolution structurale du réseau obtenu avec le complexe monofluoré, la multiplicité de positions possible du solvant dans les cavités du réseau conduit à résoudre la structure en soustrayant la densité électronique correspondante (commande « squeeze »). Comme pour la structure précédente, des réseaux monodimensionnels homochiraux sont obtenus avec un nœud de coordination trigonal plan autour du cadmium. Les trois positions planes sont occupées par des anions iodure tandis que les deux positions apicales connectent deux pyridines de deux métallatectons adjacents (**Fig. 125**). La distance entre deux atomes de cadmium consécutifs est cette fois-ci de 25,2 Å.

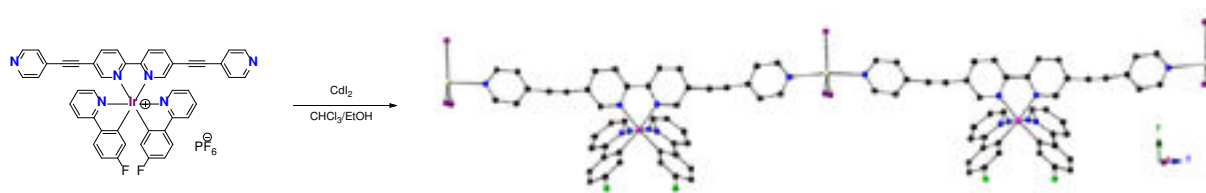


Fig. 125 Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})]\cdot\text{Cdl}_3$ (Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

L'empilement 2-D est à nouveau formé de chaînes homochirales parallèles éclipsées (**Fig. 126a**). Puis ces plans s'empilent de façon centrosymétrique et mènent à des cristaux achiraux (**Fig. 126b**). A cause de l'utilisation de la commande « squeeze » enlevant la densité résiduelle correspondant aux molécules de solvant, aucune interaction F-Cl n'a pu être mise en évidence au sein de la structure. En revanche, dans les deux structures, de faibles distances, respectivement de 3,38 et 3,68 Å, sont observables entre les cycles phényles des phénylpyridines.

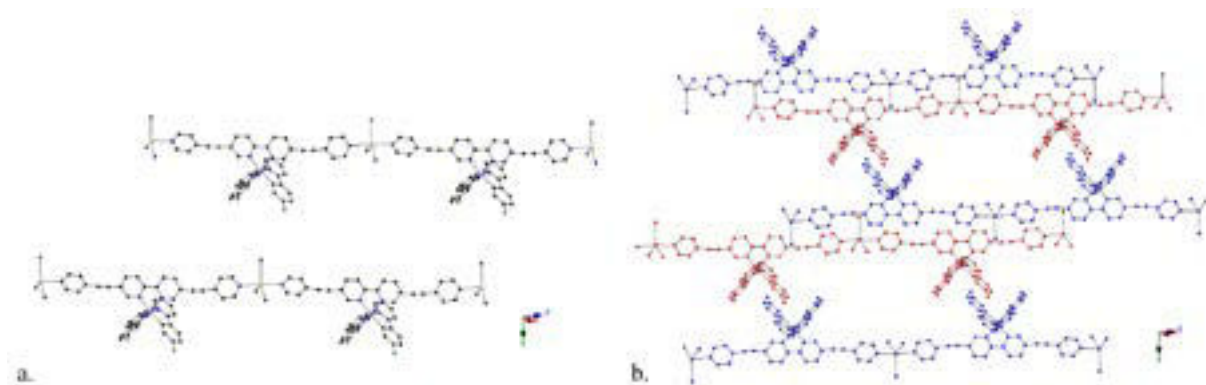


Fig. 126a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})]\cdot\text{Cdl}_3$ montrant l'arrangement parallèle décalé de chaînes homochirales Δ formant un plan homochiral. b. Empilement centrosymétrique parallèle décalé des plans homochiraux. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.)

Dans le cristal $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})]\cdot\text{Cdl}_3$ (**Fig. 127**), la densité électronique des molécules d'EtOH n'a pas été retirée, leur présence dans les cavités ne modifie pas l'arrangement 2-D, ni l'empilement 3-D.

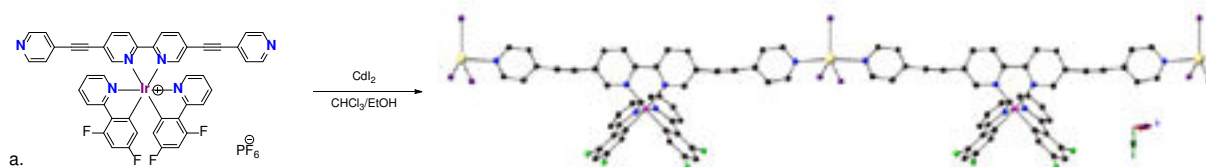


Fig. 127. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-cc-4py})]\cdot\text{Cdl}_3$ (Les atomes d'hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

5.1.3.2. Réseaux de coordination $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Utilisant cette fois ci un sel de nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) avec le métallatecton $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$, un réseau bidimensionnel homochiral de type grille a été obtenu (groupe d'espace $C2/c$) (**Fig. 128**). On peut noter la présence de contre ion PF_6^- et de CHCl_3 au sein du cristal. Les paramètres géométriques sont à nouveau équivalents à ceux observés pour la structure du

métallatectons seul (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,02 Å, Ir-C_{ppy} 2,01 Å, Ir-N_{bpy} 2,13 Å, N_{ppy}-Ir-N_{ppy} 173,4°, N_{bpy}-Ir-N_{bpy} 76,0°, N_{ppy}-Ir-C_{ppy} 80,6°). L'angle de courbure des substituants 4-pyridine par rapport au centroïde de la bipyridine est quasiment identique (173,4 °). En revanche les angles dièdres sont ici beaucoup plus prononcés (49,6 ° et 36,39°). Le cadmium adopte une géométrie octaédrique déformée et coordine quatre pyridines de quatre complexes adjacents de même chiralité au niveau de la base carrée (distance moyenne Cd-N 2,32 Å), tandis que les deux positions apicales sont bloquées par des anions nitrate (Cd-O 2,29 Å). Il est intéressant de noter que dans cet édifice les anions nitrate interagissent de façon monodentate et non chélatante comme ce fut le cas en présence de Zn.

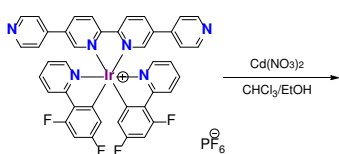


Fig. 128. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[Ir(dFppy)_2(bpy-4py)][PF_6].Cd(NO_3)_2$ (Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

Dans le réseau 2-D, la distance entre deux cadmiums est de 20,00 Å. (Fig. 129) alors que la distance entre ces plans Δ et Λ est de 8,67 Å (distance entre les plans moyens de deux grilles adjacentes). Ces grilles homochirales s'empilent de façon tête à queue par alternance entre grilles Δ et grilles Λ menant à un cristal achiral. Une distance courte de 3,014 Å est observée entre un oxygène d'un anion nitrate et la bipyridine d'une grille adjacente.

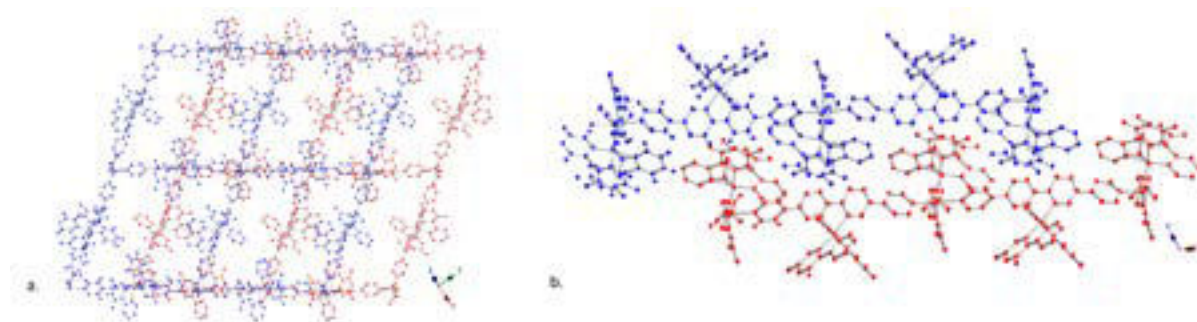


Fig. 129a. Portion de la structure cristalline de $[Ir(ppy)_2(bpy-4py)][PF_6].Cd(NO_3)_2$ montrant l'empilement centrosymétrique parallèle décalé des chaînes homochirales Δ et Λ selon l'axe Z. b. selon l'axe X. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.)

5.1.3.3. Réseaux de coordination $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{X}_8$

Par diffusion lente de sels de cadmium(II) (CdCl_2 , CdBr_2 et CdI_2) dans l'éthanol dans une solution contenant un des métallatectons coulés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ ou $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ dans le CHCl_3 à travers un tampon de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, sept cristaux isostructuraux ont été obtenus (groupe d'espace $P-1$). Nous discuterons par la suite d'une seule structure comme exemple, Les paramètres géométriques intéressants de chaque édifice sont rassemblés dans le **Tableau 24**.

Cette fois-ci, en utilisant les mêmes conditions de cristallisation que précédemment, la formation d'une architecture différente est observée. Le nœud métallique formé à partir de CdI_2 , n'a plus une géométrie de type trigonale plane, ou octaédrique, mais les atomes de cadmium s'assemblent pour former un cluster trinucéaire (**Fig. 130**). Le cristal (groupe d'espace $P-1$) contient le métallatecton racémique, les ions Cd^{2+} , les anions Cl^- et I^- , et des molécules de CHCl_3 . L'iridium adopte une géométrie octaédrique déformée avec des paramètres géométriques similaires (**Tableau 24**). Les pyridines terminales sont ici décalées du plan de la bipyridine dans des directions opposées avec des valeurs de $47,6$ et $-35,9^\circ$. Concernant le nœud métallique, il est composé de trois atomes de cadmium. Deux atomes de Cadmium (Cd_{ext}) adoptent une géométrie bipyramide trigonale déformée. Un groupement pyridyl provenant d'un métallatecton occupe une position apicale, la seconde position apicale est occupée par un atome de chlore pontant un second cadmium (Cd_{int}). Tandis que trois anions iodures se coordinent autour de la base trigonale, l'un pontant deux atomes de cadmium adjacents (Cd_{int}). Le cadmium central (Cd_{int}) adopte quant à lui une géométrie octaédrique où les deux positions apicales sont occupées par deux sites coordinants des métallatectons différents, les quatre positions apicales sont occupées par les anions halogénures pontants entre les cadmiums. Ce nœud métallique peut être considéré comme un connecteur linéaire entre quatre métallatectons plans, conduisant à la formation d'un réseau hétérométallique monodimensionnel. Il est important de noter que l'enchaînement des métallatecton le long du réseau est attactique c'est-à-dire que l'enchaînement des métallatectons Δ et Λ est aléatoire conduisant à un réseau monodimensionnel achiral.

Fig. 130. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{I}_6\text{Cl}_2$ (Les atomes d'hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

L'enchaînement parallèle décalé de ces chaînes selon l'axe X forme le plan 2-D (**Fig. 131a et b**). Entre chaque chaîne 1-D, des distances courtes ($3,409 \text{ \AA}$) sont observées entre l'anion iodure et un

atome de carbone de la bipyridine d'une chaîne voisine. Deux plans 2-D consécutifs s'empilent de manière parallèle décalée, où deux ppy de deux plans adjacents sont en interactions π avec une distance de 3,689 Å (**Fig. 131c**) .

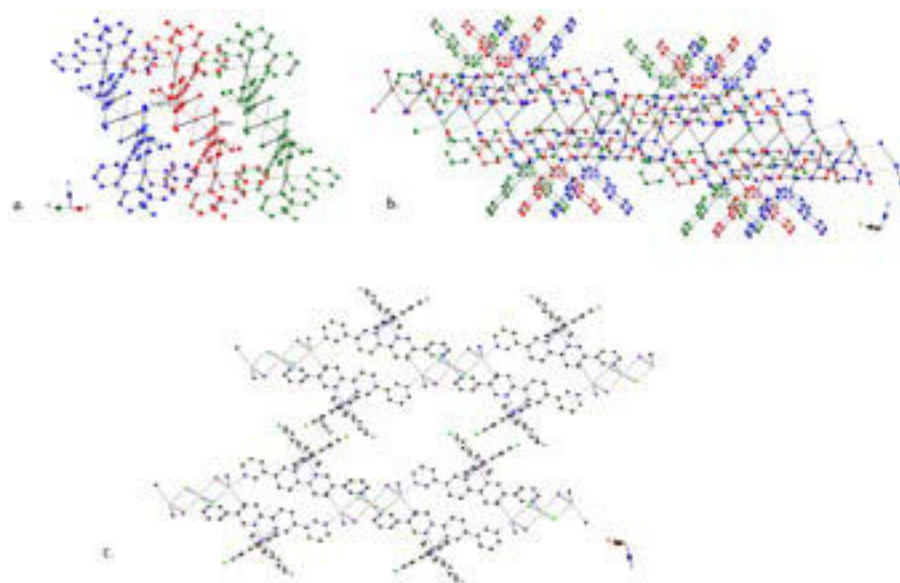


Fig. 131a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{CdI}_6\text{Cl}_2$ montrant l'arrangement parallèle décalé des chaînes achirales formant un plan achiral selon l'axe X. b. Selon l'axe Y. c. Empilement dans la troisième dimension de façon parallèle décalée par interaction π entre deux ppy de deux plans différents. (Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.)

Il est important de noter que le mélange d'anions est observé uniquement lors de l'utilisation de CdI_2 . Pour les sels de chlorures et de bromures, le complexe trinucéaire est formé d'un seul halogénure.

Pour démontrer l'isostructuralité des cristaux, une étude par diffraction des rayons X sur poudre cristalline des réseaux $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{Br}_8$, $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{Br}_8$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{Br}_8$ a été réalisée (**Fig. 132**). Elle révèle une bonne correspondance entre les trois diagrammes et le diagramme simulé. Par manque de temps les cristaux utilisant les sels de cadmium (CdCl_2 et CdI_2) n'ont pas pu être étudiés.

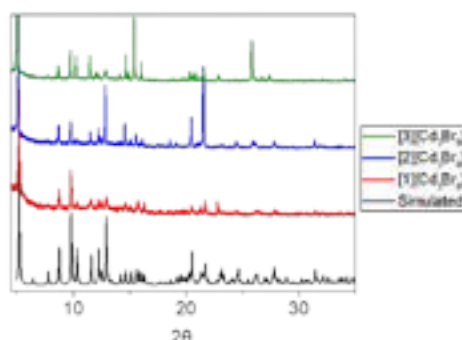


Fig. 132. Diagramme de poudre des réseaux $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{Br}_8$ (1= ppy, 2= Fppy, 3= dFppy).

Leur très grande stabilité à l'air nous a permis de réaliser également des études photophysiques préliminaires. Les spectres de réflectance montrent l'absorption de photon entre 400 et 800 nm avec un décalage vers le bleu lors de l'utilisation des metallatectons mono- et di-fluorés. De la

même manière, le spectre d'émission à l'état solide montre un décalage vers le rouge. De plus, comparativement aux longueurs d'onde d'émissions observées pour les métallatectons seuls, nous observons pour ces assemblages un décalage général vers le rouge (**Fig. 133**). Ce phénomène peut s'expliquer par une modification de l'environnement apporté par le cadmium. En effet, les transferts d'énergie à l'origine de l'émission sont en partie centrés sur le ligand bipyridine, la coordination des pyridines terminales sur l'unité trinucléaire de cadmium doit légèrement affecter la répartition de la densité électronique et ainsi modifier le niveau énergétique de la LUMO du complexe. Malheureusement, les rendements quantiques à l'état solide de ces différentes architectures n'ont pas pu être mesurés par manque de temps.

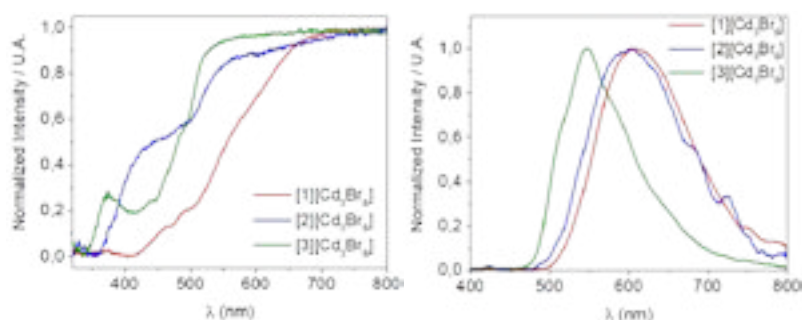


Fig. 133 Spectre de réflectance et d'émission solide des réseaux $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})]\cdot\text{Cd}_3\text{Br}_8$ ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) ($1 = \text{ppy}$, $2 = \text{Fppy}$, $3 = \text{dFppy}$).

5.1.4. Réseaux de coordination basé sur un nœud métallique de type cobalt

Les métallatectons à bras courts $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ ont été combiné avec des sels de cobalt(II) CoCl_2 , CoBr_2 et $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Pour le moment, uniquement l'utilisation des métallatectons $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ ont permis l'obtention de monocristaux utilisable pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Ces cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de CoX_2 dans l'éthanol, dans une solution du métallatecton dans le CHCl_3 pour $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{CoCl}_2$ et $(\text{CHCl}_2)_2$ et pour $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{CoCl}_2$.

Tableau 24. Sélection de distances et angles pour les réseaux $[Ir(X_{ppy})_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3X_8$

	$[Ir(ppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3Br_8$	$[Ir(Fppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3Br_8$	$[Ir(Fppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3Cl_8$	$[Ir(Fppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3I_6Cl_2$	$[Ir(dFppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3Br_8$	$[Ir(dFppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3Cl_8$	$[Ir(dFppy)_2(bpy-3py)] \cdot Cd_3I_6Cl_2$
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Ir-N _{ppy} (Å)	2,006, 2,028	1,995, 2,021	2,037, 2,019	2,019, 2,000	2,037, 2,019	2,053, 2,047	2,057, 1,988
Ir-C _{ppy} (Å)	1,948, 1,980	1,930, 1,952	1,951, 1,936	1,967, 2,121	1,951, 1,936	2,092, 2,074	1,961, 1,922
Ir-N _{bpy} (Å)	2,126, 2,139	2,128, 2,109	2,123, 2,136	2,127, 2,121	2,136, 2,123	2,127, 2,120	2,124, 2,121
Cd _{ext} -N (Å)	2,429	2,423	2,403	2,471	2,422	2,449	2,402
Cd _{int} -N (Å)	2,365	2,348	2,349	2,345	2,366	2,354	2,355
Cd _{ext} -X (Å)	2,604, 2,760	2,602, 2,743	2,501, 2,625	2,729, 2,556	2,779, 2,597	2,770	2,620, 2,479
Cd _{int} -X (Å)	2,842, 2,636	2,836, 2,617	2,704, 2,544	I: 2,947, Cl: 2,556	2,646, 2,847	2,847, 2,646	2,697, 2,637
Cd-Cd (Å)	20,584	20,512	20,407	20,609	20,407	20,535	20,359
X-C _{Bpy} (Å)	3,993	3,792	3,620	3,829	3,680	3,741	3,693
Interactions π - π entre deux plans	3,928	3,833	3,683	3,689	3,683	3,386	3,748
Distance entre deux plans (Å)	16,728	16,890	16,898	16,919	16,898	17,044	17,116
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	178,0 °	179,0	179,4 °	178,2 °	179,4 °	168,2 °	178,1 °
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,8 °	76,6 °	76,5 °	76,8 °	76,5 °	76,8 °	76,9 °
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	81,4, 82,8 °	81,4, 83,2 °	82,8, 81,4 °	83,5, 80,5 °	82,8, 81,4 °	78,2, 78,0 °	83,3, 81,4 °
N-Cd _{int} -N (°)	180,0°	180,0 °	180,0 °	180,0 °	180,0 °	180,0 °	180,0 °
N-Cd _{int} -X (°)	90,7, 88,7, 89,3, 91,3 °	91,2, 90,7, 89,3, 88,9 °	91,4, 91,1, 88,7, 88,9 °	I: 90,6, 89,4 ° Cl: 91,4, 88,3 °	91,2, 90,6 89,4, 88,7 °	91,2, 90,6, 89,4, 88,7 °	91,2, 90,8, 89,2, 88,8 °
N-Cd _{ext} -X (°)	164,4, 90,9, 93,5, 85,8 °	164,3, 93,7, 90,9, 85,8	164,1, 93,1, 90,0, 85,8 °	I: 91,9, 92,8, 86,0 ° Cl: 165,7 °	165,0, 93,8, 91,5 °	165,0, 93,8, 91,5 °	164,8, 92,9, 90,8, 85,1 °
Angle 3py-bpy (°)	47,6, -35,9 °	47,5, -35,8 °	47,3, -35,5 °	47,8, -34,3 °	48,5, -36,5 °	48,5, -36,5 °	48,3, -36,2 °
Angle courbure bpy-3py (°)	171,1 °	170,6 °	170,9 °	169,5 °	171,2 °	171,2 °	171,4 °

5.1.4.1. Réseaux de coordination [Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆].CoCl₂ et [Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆].CoCl₂

Les réseaux de coordinations formées sont tous les deux bidimensionnels et présentent des topologies de type grille. Les géométries autour de l'iridium sont semblables aux versions seules et résumées dans le **Tableau 25**.

Tableau 25. Sélection de distances et angles pour les réseaux [Ir(Xppy)₂(bpy-3py)][PF₆].CoCl₂

	[Ir(ppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆].CoCl ₂	[Ir(dFppy) ₂ (bpy-3py)][PF ₆].CoCl ₂
Ir-N _{ppy} (Å)	2,029, 1,780	2,044, 2,085
Ir-C _{ppy} (Å)	1,974, 1,971	1,962, 1,942
Ir-N _{bpy} (Å)	2,126, 2,111	2,151, 2,127
Co-N (Å)	2,176, 2,163	2,175, 2,168
Co-Co (Å)	16,876	16,965
N _{ppy} -Ir-N _{ppy} (°)	174,0	171,2
N _{bpy} -Ir-N _{bpy} (°)	76,8	76,5
N _{ppy} -Ir-C _{ppy} (°)	92,0, 90,2	86,1, 79,2
N-Co-N (°)	177,4, 90,4, 89,7	178,3, 90,2 89,5
N-Co-X (°)	91,3, 91,2, 89,7	90,8, 89,7
Angle 3py-bpy (°)	39,1, -36,1	50,5, -34,5
Angle de courbure bpy-3py (°)	172,0	171,8

a) l'angle py-bpy correspond à l'angle entre les deux plans définis par les six atomes de la 3.-pyridine nommé plan 3-pyridine d'une part et les douze atomes de la bipyridine nommé plan bpy d'autre part ; b) l'angle de courbure est l'angle décrit par les deux atomes d'azote en position para par rapport à la bipyridine et le centroïde de la bipyridine

Pour résoudre la structure cristalline [Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆].CoCl₂ (groupe d'espace C₂/c), la commande squeeze a dû être utilisée pour retirer la densité électronique résiduelles. L'édifice est alors composé du métallatectons, de cations Co²⁺ et d'anions PF₆⁻. Les cations métalliques adoptent une géométrie octaédrique et coordinent quatre pyridines de quatre métallatectons différents au niveau de la base carrée, alors que les positions apicales sont bloquées par des anions chlorures. Les métallatectons interconnectant deux centres métalliques sont de même chiralité avec un enchainement de type tête à queue conduisant à une grille 2-D homochirale (**Fig. 134**).

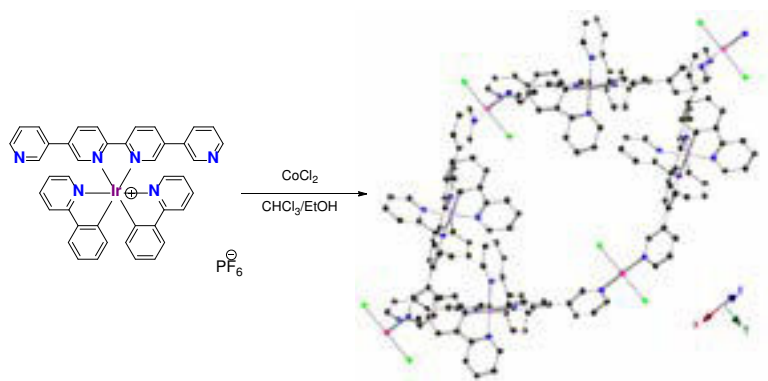


Fig. 134. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6].\text{CoCl}_2.[\text{PF}_6^-]$ (Les atomes d'hydrogène, les anions PF_6^- et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté).

Le cristal est formé par l'empilement de réseaux 2-D de façon parallèle décalée avec un angle de rotation de 90° entre chaque plan alors espacés de $14,224 \text{ \AA}$ (distance entre les plans moyens) (**Fig. 135**). Aucune interaction particulière n'est observée dans l'empilement.

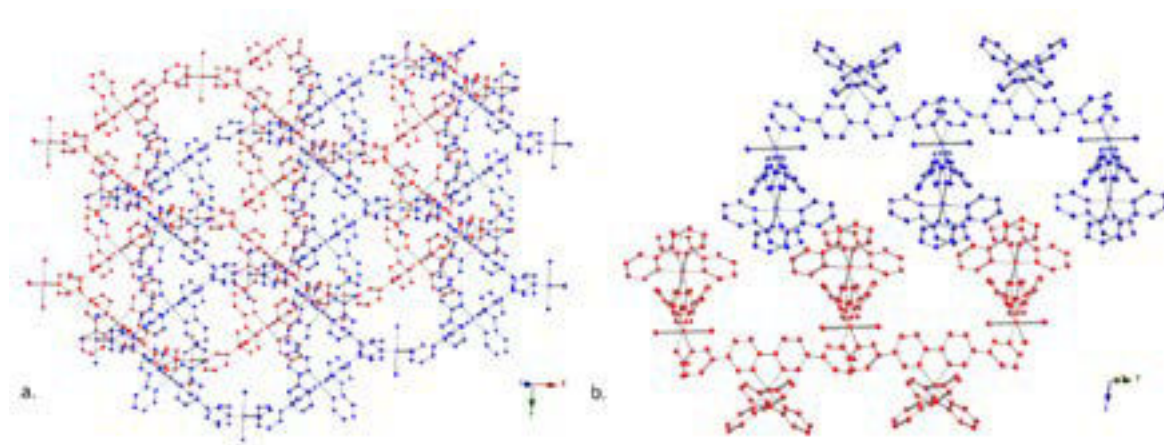


Fig. 135a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6].\text{CoCl}_2$ montrant l'empilement centrosymétrique parallèle décalé des chaînes homochirales Δ et Λ selon l'axe Z. b. selon l'axe X. (L'énantiomère Δ est représenté en bleu et l'énantiomère Λ en rouge. Les atomes d'hydrogène, les anions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis par souci de clarté.)

Comme pour $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6].\text{CoCl}_2$, $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6].\text{CoCl}_2$ forme un réseau bidimensionnel de type grille, et est composé du métallatecton, de cations Co^{2+} ainsi que d'anions PF_6^- . Cette structure a pu être résolue sans l'utilisation de la commande squeeze. Les nœuds métalliques adoptent la même géométrie que précédemment, connectant quatre pyridines autour de la base carrée et deux anions chlorures en positions apicales (**Tableau 25**). L'enchaînement de métallatectons de même chiralité mène à nouveau à la formation de grilles homochirales. L'empilement de ces grilles est de type parallèle décalé avec un angle de rotation de 90° . Ces plans sont séparés de $14,475 \text{ \AA}$ et laisse apparaître des distances courtes ($2,882 \text{ \AA}$) entre deux atomes de fluor de deux plans voisins.

5.1.4.2. Réseaux de coordination $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Co}(\text{SCN})_2$

Des monocristaux de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Co}(\text{SCN})_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ dans l'EtOH, dans une solution de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ dans le CHCl_3 .

Cette fois ci, le réseau obtenu est 3-D cristallisant dans le groupe d'espace $P-4n2$ (**Fig. 136**). Le cristal est composé de métallatectons, de cations Co^{2+} , d'anions SCN^- et PF_6^- et de molécule de solvant (CHCl_3). Les molécules de solvants et les anions PF_6^- sont désordonnés, imposant l'utilisation de la commande squeeze lors de la résolution structurale.

Comme dans chacune des structures, les paramètres géométriques autour de l'iridium sont similaires au métallatecton seul (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 2,06 Å, Ir-C_{ppy} 2,02 Å, Ir-N_{bpy} 2,13 Å, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}}$ 173,8 °, $\text{N}_{\text{bpy}}\text{-Ir-N}_{\text{bpy}}$ 76,4°, $\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}_{\text{ppy}}$ 80,2°). L'angle de courbure des substituants 3-pyridine par rapport au centroïde de la bipyridine est quasiment identique (173,4 °). En revanche les angles dièdres sont ici beaucoup plus prononcés (42,8 ° et 31,4°).

Le centre métallique adopte une géométrie octaédrique déformée et coordine en positions apicales deux anions SCN^- avec des distances Co-NCS 2,077 Å et des angles SCN-Co-SCN de 174,6 °, et quatre pyridines de quatre métallatectons différents avec des distance N-Co de 2,194 et 2,223 Å et des angles (N-Co-N) de 89,3 à 90,1 ° formant un métallamacrocycle en selle de cheval formé de quatre complexes d'Iridium où les énantiomères se font face deux à deux.

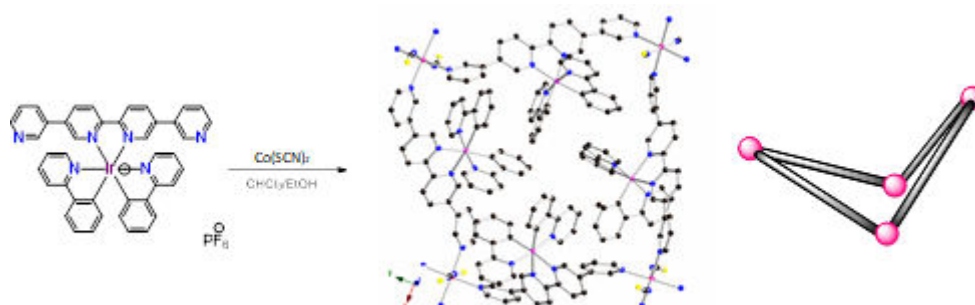


Fig. 136. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Co}(\text{SCN})_2$ et sa représentation schématique (Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

Contrairement aux réseaux 2-D décrits plus haut, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]\cdot\text{Co}(\text{SCN})_2$ présente une topologie 3-D. Celle-ci est due à la géométrie en selle de cheval, les nœuds métalliques pointent deux à deux dans des directions opposées menant à un enchaînement de macrocycles dans les trois dimensions de l'espace (**Fig. 137**).

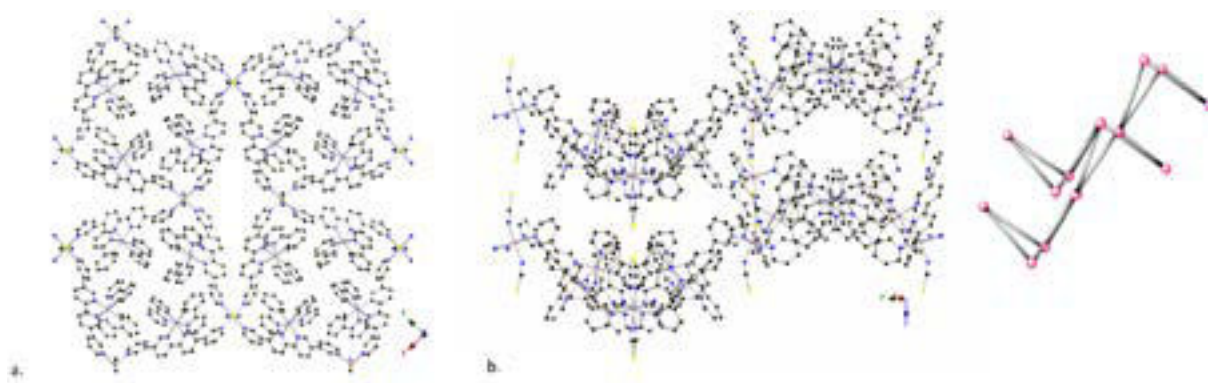


Fig. 137a. Portion de la structure cristalline de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6] \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$ montrant l'arrangement des macrocycle selon l'axe Z. b. selon l'axe X et sa représentation schématique. (Les atomes d'hydrogènes, les anions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis par soucis de clarté.)

5.2. Utilisation des métallatectons énantiomériquement purs

Des monocristaux de $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3] \cdot \text{CdCl}_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans l'EtOH, dans une solution de $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ dans le CHCl_3 . Comme attendu, le réseau formé est bidimensionnel et homochiral de type grille (groupe d'espace $P4_32_12$) semblable à $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3] \cdot \text{CdCl}_2$ (**Fig. 138**). Le cristal est composé de métallatectons, de cations Cd^{2+} et d'anions NO_3^{2-} . La géométrie octaédrique déformée autour de l'iridium est comparable à celle de la structure du complexe discret (longueurs et angles moyens : Ir-N_{ppy} 1,99 Å, Ir-C_{ppy} 2,05 Å, Ir-N_{bpy} 2,17 Å, N_{ppy}-Ir-N_{ppy} 170,2 °, N_{bpy}-Ir-N_{bpy} 77,3 °, N_{ppy}-Ir-C_{ppy} 80,2 °). L'angle de courbure et les angles dièdres sont ici de 173,4 ° et de 33,1 ° à -13,94 °. Le cadmium adopte une géométrie octaédrique déformée et coordine deux anion Cl^- en position apicale (distance N-Cl 2,610 Å, angles de 94,1 à 88,2 °) et quatre pyridines de quatre complexes adjacents de mêmes chiralités au niveau de la base carrée (distances Cd-N 2,399 et 2,371 Å et angle 82,7, 91,7 et 94,4 °). Il est intéressant de noter que dans cet édifice les anions nitrate sont décoordinés et remplacés par des anions chlorures. Cet échange doit avoir lieu après la formation de la grille. Empêchant ainsi la formation du réseau monodimensionnel présenté précédemment.

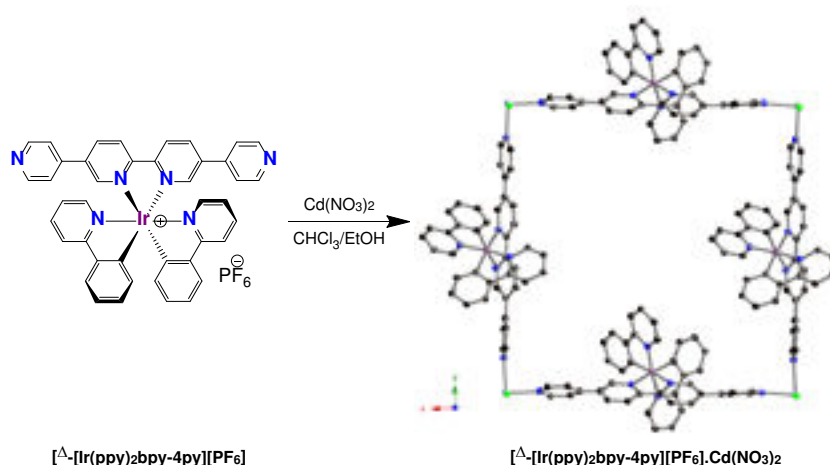


Fig. 138. Schéma de synthèse et structure cristalline du réseau $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{NO}_3] \cdot \text{CdCl}_2$ et sa représentation schématique (Les atomes d'hydrogène, les anions NO_3^- et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté).

Dans le réseau 2-D, la distance entre deux cadmiums est de 20,21 Å. (**Fig. 139**) alors que la distance entre les plans est de 8,255 Å (distance entre les plans moyens de deux grilles adjacentes). Ces grilles homochirales s'empilent de façon tête à queue menant à un cristal chiral.

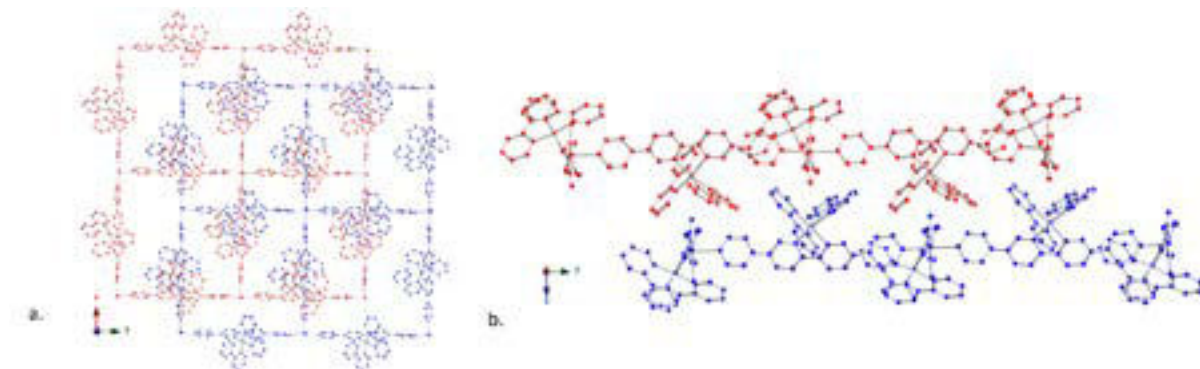


Fig. 139a. Portion de la structure cristalline de Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][NO₃].CdCl₂ montrant l'empilement non-centrosymétrique parallèle décalé des chaînes homochirales Δ selon l'axe Z. b. selon l'axe X. Les deux plans homochiraux sont représenté en bleu et rouge, les atomes d'hydrogène, les anions PF₆⁻ et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.)

6. Conclusion

La synthèse d'une nouvelle bibliothèque de complexes cationiques racémiques et énantiopurs d'Ir(III) luminescents avec une chiralité centrée sur le métal basé soit sur des groupements pyridyl, ou acide carboxylique comme site coordinants périphériques a été présentée. Pour obtenir de nouvelles architectures, nous avons modulé la distance entre les deux sites coordinants en synthétisant des métallatectons avec et sans connecteur éthynylique. Nous avons aussi modulé la structure de ces tectons ditopiques en faisant varier l'angle entre l'axe de coordination des sites terminaux et l'axe du ligand. Dans ce but, les substituants 3 et 4-pyridine ont été utilisés.

Ces complexes ont été caractérisés en solution et par diffractions des rayons X à l'état solide. Des études préliminaires de luminescence ont également été réalisées et rationalisées par une étude théorique permettant l'attribution des transitions impliquées lors de l'absorption et l'émission de photons.

Ces complexes ont ensuite été utilisés comme métallatectons pour la formation, par autoassemblage, de solides cristallins achiraux et homochiraux. De multiple réseaux de coordination ont été obtenus et étudiés à l'état cristallin, dont un cristal chiral formé à partir de Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][NO₃].CdCl₂. Malheureusement l'étude complète de leurs propriétés photophysiques n'a à ce jour pas pu être réalisée.

Références

- (1) Emsley, J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*; Oxford University Press, 2001.
- (2) Zysman-Colman, E. *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; John Wiley & Sons, 2017.
- (3) Teegardin, K.; Day, J. I.; Chan, J.; Weaver, J. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20 (7), 1156–1163.
- (4) Watts, R. J.; Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (22), 6647–6653.
- (5) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (24), 7377–7387.
- (6) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (5), 1431–1432.
- (7) Wilde, A. P.; King, K. A.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (2), 629–634.
- (8) Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (20), 3464–3471.
- (9) Jabłoński, A. *Z. Für Phys.* **1935**, 94 (1–2), 38–46.
- (10) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; De Boeck Supérieur, 2004.
- (11) *Principles of Fluorescence Spectroscopy* | Joseph R. Lakowicz | Springer.
- (12) Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*; John Wiley & Sons, 2014.
- (13) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2013.
- (14) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; Balzani, V.; Campagna, S. *Top. Curr. Chem*; 2007; Vol. 281.
- (15) Colombo, M. G.; Hauser, A.; Guedel, H. U. *Inorg. Chem.* **1993**, 32 (14), 3088–3092.
- (16) Tang, K.-C.; Liu, K. L.; Chen, I.-C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386 (4), 437–441.
- (17) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21), 2622–2652.
- (18) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (18), 6897–6903.
- (19) Wu, S.-H.; Ling, J.-W.; Lai, S.-H.; Huang, M.-J.; Cheng, C. H.; Chen, I.-C. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (38), 10339–10344.
- (20) Plasser, F.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119 (6), 1023–1036.
- (21) Pomarico, E.; Silatani, M.; Messina, F.; Braem, O.; Cannizzo, A.; Barranoff, E.; Klein, J. H.; Lambert, C.; Chergui, M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (30), 16459–16469.
- (22) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (5), 807–826.
- (23) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (6), 904–906.
- (24) Xu, H.; Chen, R.; Sun, Q.; Lai, W.; Su, Q.; Huang, W.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (10), 3259–3302.
- (25) Yang, X.; Xu, X.; Zhou, G. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (5), 913–944.
- (26) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (33), 8178–8211.
- (27) Costa, R. D.; Ortí, E.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Housecroft, C. E.; Sachno, L.; Neuburger, M.; Constable, E. C. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1 (2), 282–290.
- (28) Henwood, A. F.; Bansal, A. K.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (17), 3726–3737.
- (29) Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Tordera, D.; Bolink, H. J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (11), 2241–2248.
- (30) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (24), 8723–8732.
- (31) Wu, H.-B.; Chen, H.-F.; Liao, C.-T.; Su, H.-C.; Wong, K.-T. *Org. Electron.* **2012**, 13 (3), 483–490.
- (32) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (15), 5989–6001.

- (33) Hasan, K.; Pal, A. K.; Auvray, T.; Zysman-Colman, E.; Hanan, G. S. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (74), 14060–14063.
- (34) Hasan, K.; Donato, L.; Shen, Y.; Slinker, J. D.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (36), 13672–13682.
- (35) Hasan, K.; Bansal, A. K.; Samuel, I. D. W.; Roldán-Carmona, C.; Bolink, H. J.; Zysman-Colman, E. *Sci. Rep.* **2015**, 5, srep12325.
- (36) Davies, D. L.; Lowe, M. P.; Ryder, K. S.; Singh, K.; Singh, S. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (5), 1028–1030.
- (37) Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47 (3), 767–768.
- (38) Neve, F.; Crispini, A.; Campagna, S.; Serroni, S. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (10), 2250–2258.
- (39) Schneider, G. E.; Bolink, H. J.; Constable, E. C.; Ertl, C. D.; Housecroft, C. E.; Pertegàs, A.; Zampese, J. A.; Kanitz, A.; Kessler, F.; Meier, S. B. *Dalton Trans.* **2013**, 43 (5), 1961–1964.
- (40) Krämer, R. *Angew. Chem.* **1997**, 109 (4), 427–427.
- (41) Knof, U.; von Zelewsky, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (3), 302–322.
- (42) Richard Keene, F. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166 (Supplement C), 121–159.
- (43) Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in transition metal chemistry molecules, supramolecular assemblies and materials*; 2008.
- (44) Crassous, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (3), 830–845.
- (45) Crassous, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (78), 9687–9695.
- (46) Constable, E. C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1637–1651.
- (47) Gong, L.; Chen, L.-A.; Meggers, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (41), 10868–10874.
- (48) Meggers, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011 (19), 2911–2926.
- (49) von Zelewsky, A.; Schaffner-Hamann, C.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Muller, G.; Riehl, J. P.; Neels, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (30), 9339–9348.
- (50) Auffrant, A.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Lacour, J.; Mobian, P.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (17), 6911–6919.
- (51) Chepelin, O.; Ujma, J.; Wu, X.; Slawin, A. M.; Pitak, M. B.; Coles, S. J.; Michel, J.; Jones, A. C.; Barran, P. E.; Lusby, P. J. *J Am Chem Soc* **2012**, 134 (47), 19334–19337.
- (52) Huo, H.; Fu, C.; Harms, K.; Meggers, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (8), 2990–2993.
- (53) Xu, C. *Molecular tectonics : heterometallic coordination networks based on chiral luminescent Ir(III) complexes*; Strasbourg, 2015.
- (54) Xu, C.; Guenet, A.; Kyritsakas, N.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (79), 14785–14788.
- (55) Xu, C.; Guenet, A.; Kyritsakas, N.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (21), 10429–10439.
- (56) Tordera, D.; Serrano-Pérez, J. J.; Pertegàs, A.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Frey, J. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (16), 3391–3397.
- (57) You, Y.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (36), 12438–12439.
- (58) Paterson, A. J.; St John-Campbell, S.; Mahon, M. F.; Press, N. J.; Frost, C. G. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (64), 12807–12810.
- (59) Ayme, J. F.; Beves, J. E.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T.; Rissanen, K.; Schultz, D. *Nat Chem* **2012**, 4 (1), 15–20.
- (60) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Cline, E. D.; Bernhard, S. *Inorg Synth* **2010**, 35, 168–173.
- (61) Lafolet, F.; Welter, S.; Popović, Z.; Cola, L. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (27–28), 2820–2828.
- (62) Plummer, E. A.; Hofstra, J. W.; Cola, L. D. *Dalton Trans.* **2003**, 0 (10), 2080–2084.
- (63) Arm, K. J.; Williams, J. A. G. *Chem. Commun.* **2005**, 0 (2), 230–232.
- (64) Yu, L.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2001**, 66 (22), 7402–7419.
- (65) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36 (1), 7–13.
- (66) Eskandari, K.; Lesani, M. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (12), 4739–4746.
- (67) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (42), 9850–9860.
- (68) Glusac, K. D.; Jiang, S.; Schanze, K. S. *Chem Commun* **2002**, 2504.

Chapitre III

Synthèse de composés moléculaires organiques pour la formation de COFs basés sur des ester de bore

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE COMPOSÉS MOLÉCULAIRES ORGANIQUES POUR LA FORMATION DE COFS BASES SUR DES ESTERS DE BORE	133
1. INTRODUCTION.....	133
1.1. RESEAUX HELICOÏDAUX CHIRAUX.....	133
1.2. HÔTE MACROCYCLIQUE POUR LE PIÈGEAGE DE CATION MÉTALLIQUE.....	136
1.3. PRÉSENTATION DU PROJET.....	139
2. SYNTHÈSES DES LIGANDS	140
2.1. RETROSYNTHÈSE.....	140
2.2. SYNTHÈSE DES LIGANDS 1₃ ET 1₄ UTILISANT UN GROUPEMENT BENZYLE COMME GROUPE PROTECTEUR	141
2.3. SYNTHÈSE DES LIGANDS 1₃ UTILISANT UN GROUPEMENT PROTECTEUR DE TYPE ACÉTAL DE MÉTHYLENE (μ -CH ₂).....	149
2.4. SYNTHÈSE DES LIGANDS CHIRAUX 2₃ ET 2₄	150
3. RÉACTION EN PRÉSENCE DE BORE ET DE CATIONS MÉTALLIQUES.....	152
4. CONCLUSION.....	159

Chapitre III : Synthèse de composés moléculaires organiques pour la formation de COFs basés sur des esters de bore

Dans ce chapitre, les synthèses de composés basés sur deux dérivés de type catécholates pontés par une chaîne polyéthylène glycol achirale ou chirale sont décrites. La formation d'architectures discrètes et infinies utilisant ce type de tectons en présence de bore et de différents cations métalliques est également discutée.

1.Introduction

1.1. Réseaux hélicoïdaux chiraux

Dans le but de former des architectures infinies chirales, l'utilisation d'entités macromoléculaires intrinsèquement chirales de par leurs arrangements spatiaux peut être une alternative à la synthèse complexe et fastidieuse de tectons chiraux. Les édifices hélicoïdaux en sont un parfait exemple. En effet, les architectures de ce type ne possèdent pas de centre de symétrie et se retrouvent sous la forme de deux énantiomères, l'hélice *M* tournant vers la gauche et l'hélice *P* tournant vers la droite (**Fig. 140**). Quelques exemples ont déjà été décrits dans le Chapitre 1

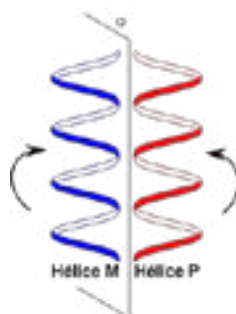


Fig. 140. Représentation schématique des hélices *M* et *P*.

Au sein du laboratoire, plusieurs exemples de réseaux moléculaires basés sur des tectons flexibles et chiraux s'autoassemblant sous forme d'hélices ont été décrits.¹⁻⁶ Nous ne nous attacherons qu'à la description de deux réseaux pertinents pour la suite du travail. Ainsi, il a été démontré qu'il était possible de former des réseaux de coordination hélicoïdaux en utilisant un tecton organique **III-1** (**Fig. 141a**) en présence de cations argent Ag^+ . Le tecton **III-1** est composé de deux groupes pyridines terminaux greffés à une chaîne polyéthylèneglycol (PEG). Les deux groupements pyridines, jouant le rôle de site coordinant primaires, forment une chaîne monodimensionnelle par complexation du cation Ag^+ . Au-delà d'apporter cette conformation hélicoïdale particulière (**Fig. 141b**), la chaîne PEG joue également le rôle de site d'interaction secondaire de par les doublets libres des atomes d'oxygène. Ces sites secondaires interagissent avec les cations Ag^+ d'une seconde chaîne (représentée en vert **Fig.**

141c) et forment ainsi une double hélice chirale. Comme attendu, deux doubles hélices adjacentes au sein du cristal sont de chiralité opposée, l'enroulement de la chaîne PEG autour des cations argent pouvant se réaliser sous la forme *M* ou *P* (**Fig. 141d/e**). Ceci conduit à un empilement racémique et rend le cristal achiral.

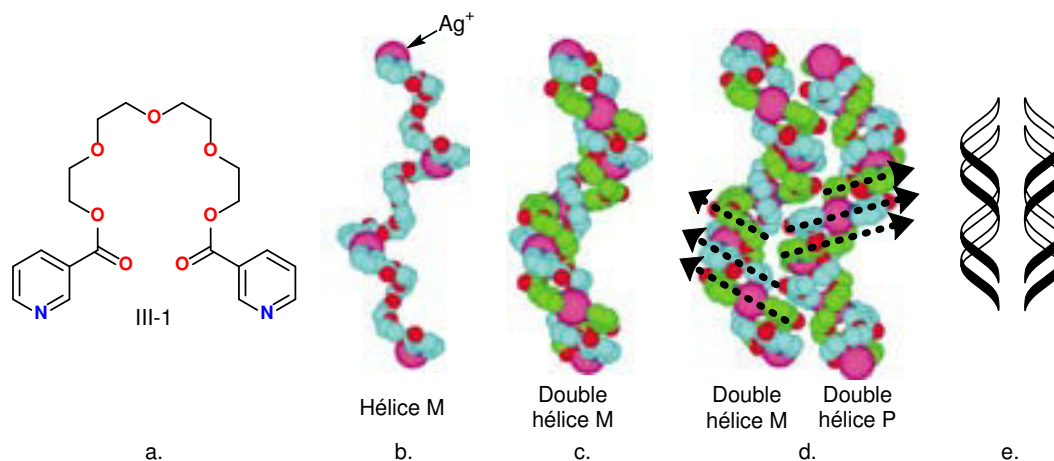


Fig. 141. a) Représentation du tecton organique **III-1**, b) Structure cristalline de la chaîne monodimensionnelle chirale, c) Structure cristalline de la double hélice chirale, d) Structure cristalline de l'empilement des doubles hélices et e) Représentation schématique de cet empilement.

Il est important de noter que la conformation hélicoïdale apportée par la chaîne PEG est due à l'effet gauche stabilisant le rotamère décalé. Dans le modèle d'hyperconjugaison, le transfert de densité électronique de l'orbitale σ_{C-H} vers l'orbitale σ^*_{C-O} est considéré comme la source de stabilisation. En effet, la plus grande électronégativité portée par l'atome d'oxygène augmente le caractère électroattracteur de l'orbitale σ^*_{C-O} tandis que l'orbitale σ_{C-H} à elle un effet électrodonneur. L'effet gauche permet donc un meilleur recouvrement entre les orbitales donneuses et acceptrices. C'est pour cette raison que l'enchaînement de pont éthylèneglycol $-OCH_2CH_2O-$ par l'addition d'effets gauches d'oxygène - oxygène impose un angle dièdre et permet la formation d'hélice (**Schéma 4**). Au niveau de chaque pont éthylèneglycol $-OCH_2CH_2O-$, la conformation décalée gauche ou droite peut être obtenue menant à la formation d'hélices de chiralité *P* ou *M* respectivement.

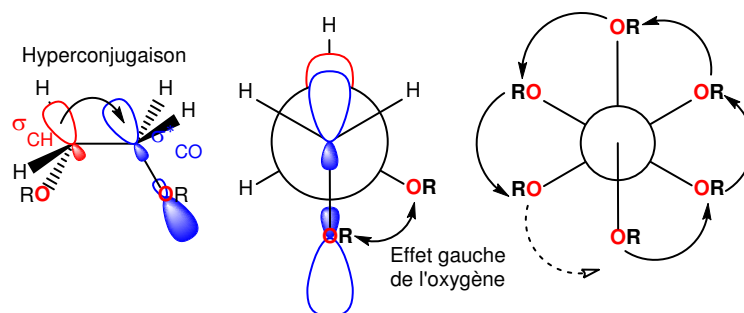


Schéma 4. Représentation schématique de l'effet gauche sur un fragment $-OCH_2CH_2O-$ en représentation de Cram (gauche) et projection de Newman (milieu) puis représentation de l'effet gauche au sein de la chaîne PEG (droite) menant à la formation d'hélices (seuls les groupements OR sont représentés).

Dans le but de former des hélices d'une chiralité imposée (*P* ou *M*), il est possible d'insérer un pseudo-éthylèneglycol énantiopur (1,2-cyclohexanediol). L'effet gauche est alors bloqué

forçant une seule conformation décalée droite ou gauche dépendant du diastéréoisomère utilisé. Les hélicités *P* ou *M* peuvent être obtenues en utilisant respectivement la version (*R,R*) ou (*S,S*).

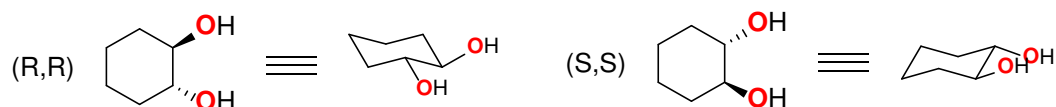


Schéma 5. Structure des deux énantiomères du 1,2-cyclohexanediol permettant la formation d'hélices.

Au laboratoire, plusieurs réseaux hélicoïdaux ont pu être obtenus à partir de ces unités.⁷⁻¹⁰ Un exemple de réseau hélicoïdal chirale a été obtenu en utilisant des groupes pyridines comme sites coordinant interconnectés par le (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol conduisant au tecton **III-2** chirale (Schéma 6).

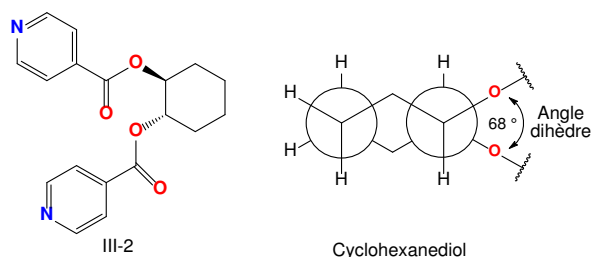


Schéma 6. Représentation du tecton chirale **III-2** et sa représentation de Newman.

Par le biais de sa coordination à un atome de zinc d'un pilier $(\text{ZnSiF}_6)_n$, ce tecton **III-2** peut former un réseau bidimensionnel où toutes les hélices ont une chiralité de type *M* (Fig. 142). Ainsi, la sphère de coordination octaédrique du zinc, comportant en positions apicales deux atomes de fluor issus du fragment $[\text{SiF}_6]^{2-}$, est complétée par quatre fonctions pyridine issues de quatre tectons distincts occupant la base carrée de l'octaèdre. En d'autres termes, un tecton **III-2** permet de relier deux atomes de zinc issus de deux piliers distincts et légèrement décalés par rapport aux axes des piliers. Cet assemblage mène ainsi à la formation d'hélices *M* connectées par les piliers $(\text{ZnSiF}_6)_n$.

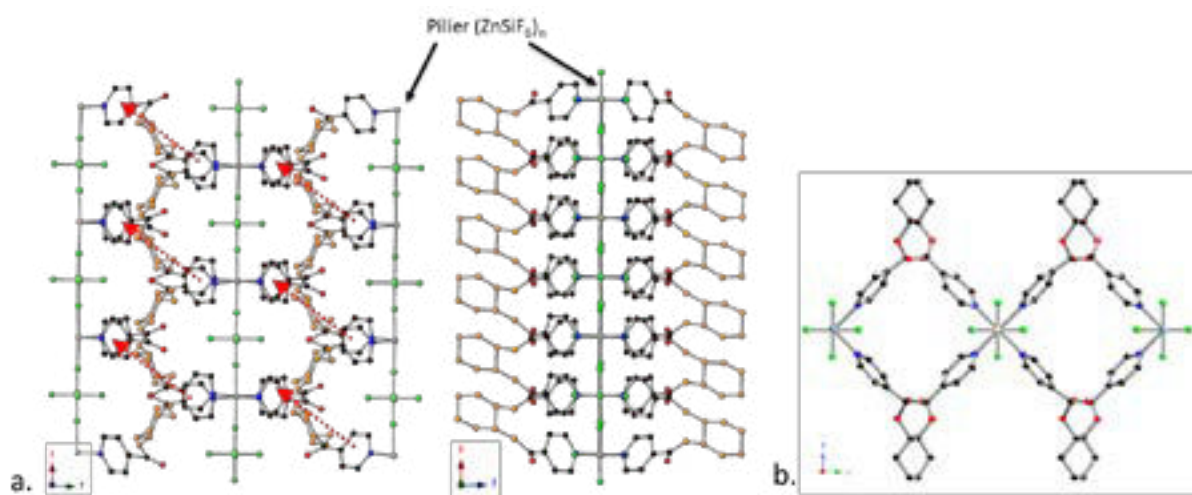


Fig. 142. Structure cristalline du réseau bidimensionnel obtenu par coordination du tecton **III-2** aux atomes de Zn des piliers $(\text{ZnSiF}_6)_n$. Le groupement cyclohexanediol énantiopur est représenté en orange. Les deux vues en (a) sont selon l'axe *z* et l'axe *y* respectivement. La vue selon *x* en (b) montre la juxtaposition d'hélices *M* et l'enchaînement horizontal à l'origine de la seconde dimensionnalité.

1.2. Hôte macrocyclique pour le piégeage de cation métallique

L'idée de piéger un cation métallique pour former des composés hélicoïdaux grâce à l'enroulement de la chaîne PEG autour du cation amène naturellement à discuter des composés de type éther-couronne (**Fig. 143**). Charles Pedersen fut le premier à synthétiser et à étudier ces macrocycles.^{11,12} Il observa une solubilité accrue de ces complexes de cations alcalins dans les solvants alcooliques et apolaires. Il en déduisit que le cation est piégé à l'intérieur de la couronne formant ainsi un complexe chargé plus soluble dans les solvants protiques. Ces complexes sont formés par le biais d'interactions électrostatiques ion-dipôle entre le cation alcalin et les atomes d'oxygène de l'anneau polyéthylèneglycol. Des études plus approfondies réalisées par le groupe de Frensdorff¹³ quelques années plus tard ont permis de mettre en lumière la relation entre la taille de la cavité et celle du cation métallique (**Tableau 26**) ainsi que d'établir leurs constantes de stabilité respectives (**Fig. 143**).^{14,15} Plus le diamètre de la cavité de l'éther-couronne se rapproche de la taille du cation métallique, plus le complexe formé est stable.

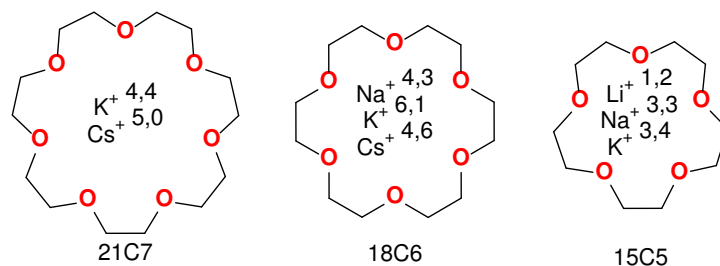


Fig. 143 Structures de différents éther-couronnes et constantes de stabilité ($\log K$) déterminées dans le méthanol.^{14,15}

Tableau 26. Diamètres ioniques des différents cations alcalin et diamètre de la cavité de différents éther-couronnes.¹³

Cation	Diamètre (Å)	Ether-couronne	Diamètre cavité (Å)
Li ⁺	1.36	[12]-crown-[4]	1.2-1.5
Na ⁺	1.94	[15]-crown-[5]	1.7-2.2
K ⁺	2.66	[18]-crown-[6]	2.6-3.2
Cs ⁺	3.34	[21]-crown-[7]	3.4-4.3

Sur la **Fig. 143** sont recensées les constantes de stabilité déterminées dans le méthanol. Comme attendu, ces constantes varient selon la taille de l'éther-couronne ainsi que celle des cations alcalins allant de $10^{1,2}$ (faible) à $10^{6,1}$ (forte). Par exemple, le potassium peut s'associer avec les couronnes **[21C7]** ($\log K = 4,4$), **[18C6]** ($\log K = 6,1$) et **[15C5]** ($\log K = 3,4$) mais possède une affinité plus grande avec le composé **[18C6]**. Ceci est en corrélation avec la taille du cation et celle de la cavité (**Tableau 26**).

En 1969, pour augmenter l'affinité du cation et faciliter son piégeage, le groupe de J.-M. Lehn a synthétisé une nouvelle classe de molécules appelés cryptands.^{16,17} Ces récepteurs sont des cages

bicycliques et ont une affinité pour les cations alcalins plus élevée que les éther-couronnes (**Fig. 144**).¹⁸

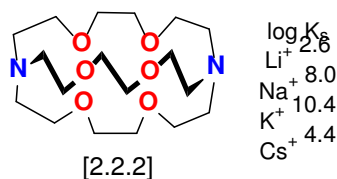


Fig. 144. Structure du cryptand [2.2.2] ainsi que les constantes de stabilité ($\log K_s$) déterminées dans le méthanol pour différents cations alcalins.¹⁸

Cette plus grande stabilité peut s'expliquer par l'analyse de différents paramètres. Une fois à l'intérieur de la cavité, le cation alcalin perd la quasi-totalité des molécules de solvant (desolvatation), augmentant ainsi le désordre et donc l'entropie (ΔS). De plus, la géométrie du cryptand est plus adaptée au cation que celle des éther-couronnes, induisant, lors de l'insertion du cation, une contribution enthalpique (ΔH) plus favorable.

Il est important de noter que l'utilisation de cryptand (ou d'éther couronne) pour piéger un cation métallique conduit à la formation d'un complexe intrinsèquement chargé positivement nécessitant la présence d'un contre ions.

Dans le but de surmonter les problèmes associés à la présence d'un contre ion dans le milieu, la formation de cryptands chargés négativement a été étudiée. La conception de ce nouveau type de macrocycles est inspirée de la nature. En effet, la boromycine fut l'un des premiers cryptands naturels dont la structure cristalline a pu être élucidée par diffraction des rayons X en 1974 (**Fig. 145**).^{19,20} La boromycine est un antibiotique produit par certaines bactéries. Elle possède quatre fonctions hydroxyles permettant la coordination d'un atome de bore et la formation d'une jonction de type spiroborate de géométrie tétraédrique et chargé négativement. Au sein de la structure, un cation métallique peut ainsi être piégé. La structure cristalline présentée en **Fig. 6** montre la coordination simultanée d'un atome de bore et d'un cation Rb^+ sur un produit d'hydrolyse de la boromycine.

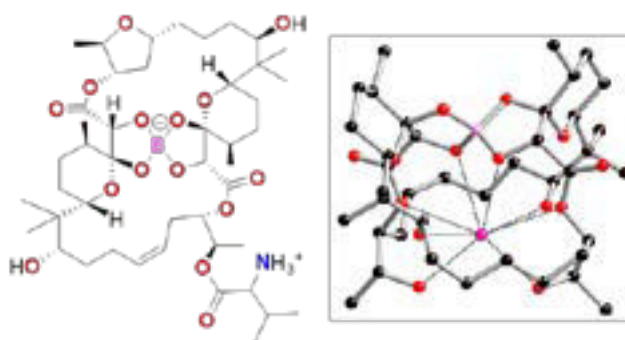


Fig. 145. Structure chimique de la boromycine (gauche) et structure cristalline (droite) d'un produit d'hydrolyse de la boromycine piégeant un cation Rb^+ .

En s'inspirant de la boromycine, la conception de cryptands chargés négativement, nommés borocryptands, a alors été mis au point au sein du laboratoire.^{21,22} Il combine un macrocycle capable de piéger un cation métallique et deux ligands bidentates dianioniques de type catécholate. En présence

d'acide borique ($B(OH)_3$) et d'une base de type $M(OH)$, un complexe spiroborate est formé. Le centre de type borate étant chargé négativement, le contre ion M^+ se retrouve alors piégé par le cryptand *via* des interactions électrostatiques (**Fig. 146a**) évitant ainsi la présence d'un anion. Les études de compétition entre différents cations métalliques (Na^+ , Cs^+ , K^+) ont montré que le borocryptand **III-3** est plus sélectif *vis-à-vis* du cation K^+ d'un facteur 10^3 et 10^2 comparé aux cations Na^+ et Cs^+ respectivement.

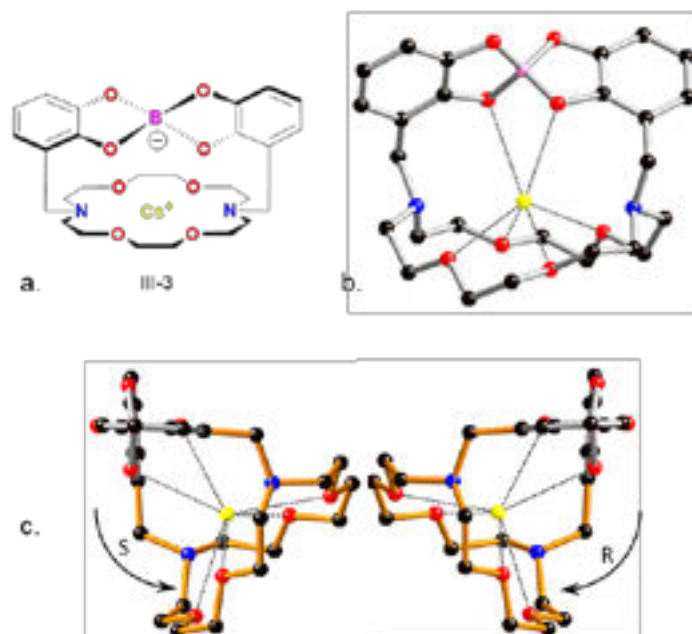


Fig. 146. a. Structure du borocryptand **III-3** en présence de Cs^+ et b. sa structure cristalline. c. Structures cristallines des deux énantiomères *R* et *S* du borocryptand **III-3**.

Il est intéressant de noter que le nœud spiroborate a une géométrie tétraédrique. Les deux unités coordinantes de type catécholate étant reliées entre elles par le macrocycle, cela implique la formation de deux énantiomères *R* et *S* (**Fig. 146b**). Si le cryptand face à nous est relié au spiroborate par la gauche, le complexe sera l'énantiomère *S* et s'il est relié par la droite, l'énantiomère *R* est obtenu. Le borocryptand est ainsi obtenu sous la forme d'un mélange racémique.

Un autre cryptand anionique basé sur une conception similaire a été rapporté par le groupe de Kobuke en 1991.²³ En utilisant le composé **III-4** reliant deux unités catéchols à l'aide d'une chaîne triéthylèneglycol, ces chercheurs ont été en mesure de synthétiser, en présence d'acide borique ($B(OH)_3$) et d'hydroxyde de potassium (KOH), un complexe monomérique sous forme d'un mélange racémique (**Fig. 147**) et de le caractériser en solution par RMN 1H .



Fig. 147. Représentation schématique des deux énantiomères du complexe monomérique obtenu par le groupe de Kobuke.²³

1.3. Présentation du projet

Le but de ce projet de thèse est de combiner l'hélicité que peut apporter une chaîne polyéthylène glycol et l'utilisation d'une jonction spiroborate pour former un réseau de type COF hélicoïdal homochiral.

Pour cela, nous avons synthétisé une série de nouveaux ligands, **1₃** et **1₄**, basés sur des chaînes de type oligoéthylèneglycols de longueur variable portant deux unités catéchol terminales (**Schéma 7**). La formation d'entités discrètes telles que celle présentée précédemment (**Fig. 147**) est également envisageable. Cependant, la modulation de la longueur de la chaîne devrait permettre de favoriser l'obtention d'hélices infinies en optimisant l'enroulement de la chaîne PEG autour des cations métalliques (**Schéma 7**). Un deuxième paramètre permettant de forcer la formation d'entités infinies hélicoïdales est lié au choix du cation dont le rayon approprié devrait permettre la formation d'hélices plutôt que celle de pseudo-macrocycles (**entité discrète, schéma 4**). Enfin, la dernière variation au niveau des ligands concerne la position d'ancrage de la chaîne PEG par rapport aux unités catéchols. Ainsi, deux familles de ligands ont été étudiées selon que les groupements catéchols sont substitués en position 3 (**1₃**) ou en position 4 (**1₄**). En optimisant ces différents paramètres, il devrait être possible de favoriser l'obtention d'hélices infinies et donc de réseaux covalents cristallins.

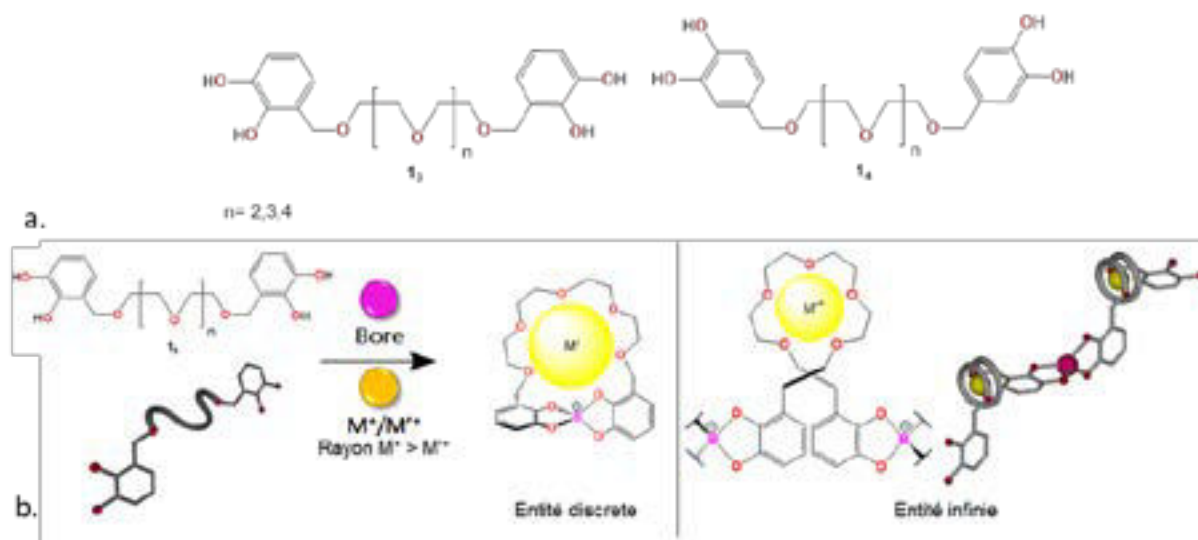


Schéma 7. a) Structures des deux familles de ligands étudiées ; b) Représentation schématique des deux types d'architectures possibles, une entité discrète ou une entité infinie hélicoïdale

De plus, comme détaillé précédemment, de telles architectures infinies ou discrètes doivent se présenter sous forme de deux énantiomères. L'effet gauche présenté par la chaîne PEG ainsi que la géométrie tétraédrique du nœud spiroborate sont liées : l'enroulement de la chaîne devrait induire la formation énantiospécifique du nœud spiroborate et donc d'une entité discrète chirale ou d'une chaîne présentant un seul type d'hélices, soit *P* soit *M*. Cependant, comme mentionné dans les exemples précédents, au sein du cristal, les deux énantiomères peuvent être présents (**Schéma 8a**). Pour forcer la formation d'architectures cristallines chirales, nous avons pensé à insérer une version énantio pure

du 1,2-cyclohexanediol à la place d'un pont éthylèneglycol (**Schéma 8b**). Ceci doit permettre l'obtention de réseaux chiraux ou d'entités discrètes chirales. Ces complexes infinis ou non pourront alors être étudiés pour l'emprisonnement spécifique de cations chiraux.^{24,25}

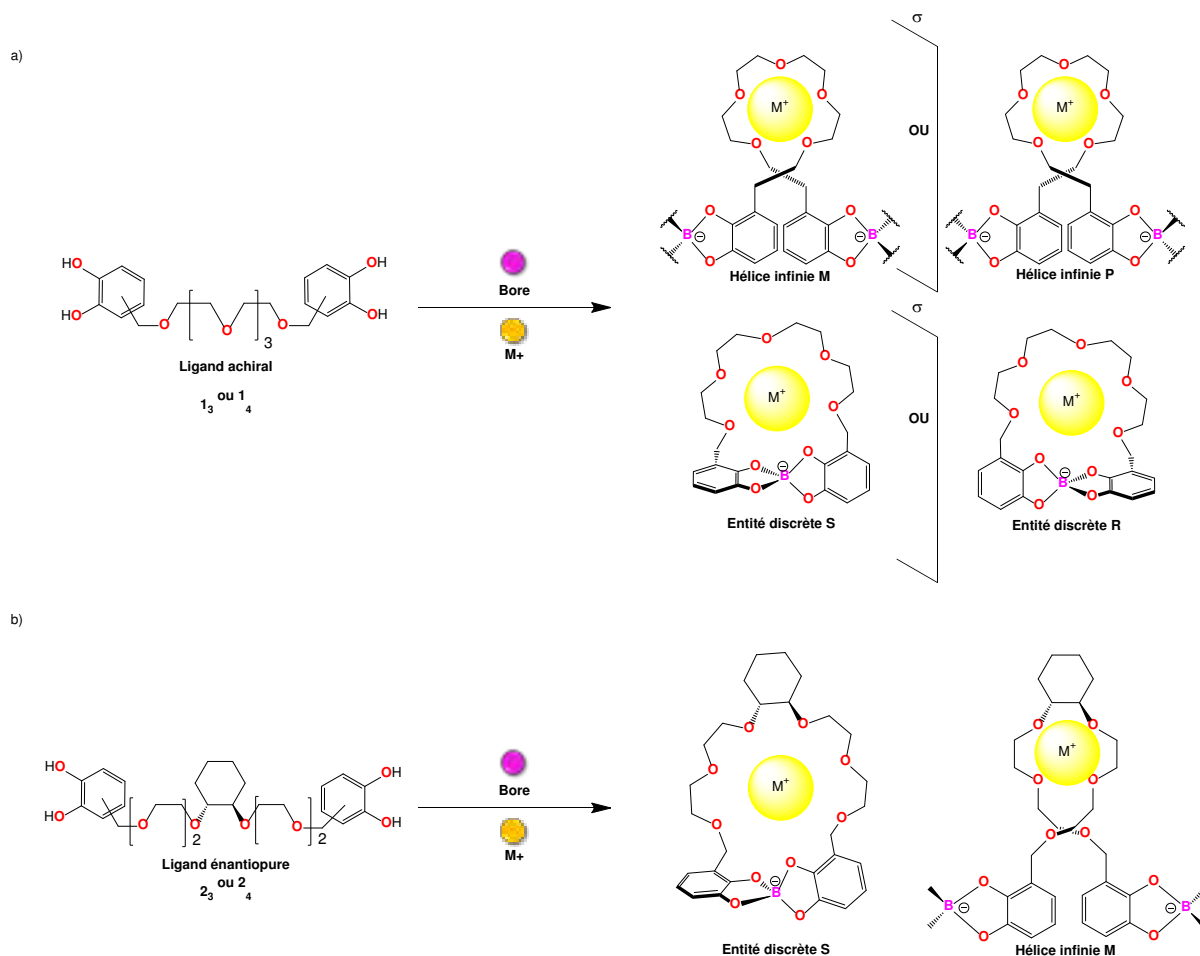


Schéma 8. Schéma mettant en évidence l'obtention d'un mélange racémique lors de l'utilisation du ligand achiral **1₃** ou **1₄** (a) et l'obtention d'un seul énantiomère lors de l'utilisation du ligand énantio pure **2₃** ou **2₄** (b). Par souci de clarté, seuls les assemblages résultant de l'utilisation des ligands **1₃** ou **2₃** sont représentés.

2. Synthèses des ligands

2.1. Rétrosynthèse

Au cours de toutes les synthèses décrites, l'entité catéchols a été protégée à l'aide de groupements protecteurs GP. Deux types de groupements ont été employés : des groupements benzyles (OBn) ou des groupements de type acétal de méthylène (μ -CH₂).

La stratégie de synthèse permettant d'obtenir les tectons achiraux **1₃** et **1₄**, portant deux unités catéchols pontées par une chaîne polyéthylèneglycole (PEG), est basée essentiellement sur des réactions de substitution nucléophile d'ordre deux. Deux voies de synthèse sont envisagées (**Schéma 9**). La première consiste à insérer dans un premier temps le groupement partant X sur la chaîne PEG puis de la substituer sur les deux dérivés catéchols protégés. Concernant la seconde voie, l'insertion du

groupement partant X se fait sur les dérivés catéchols protégés qui réagissent ensuite avec une chaîne PEG. Une fois ces tectons précurseurs obtenus, ils doivent être déprotégés pour obtenir les tectons cibles **13** et **14**.

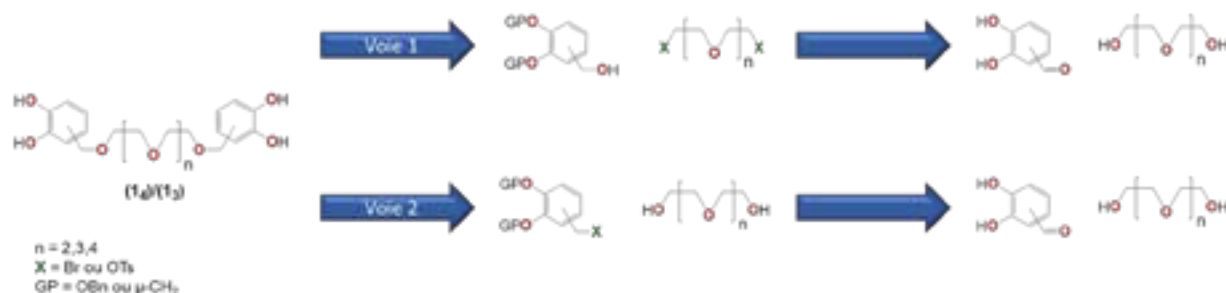


Schéma 9. Schéma rétrosynthétique représentant les deux voies de synthèse pour les tectons achiraux cibles **13** et **14**.

Les tectons chiraux **23** et **24**, dont la chiralité est portée par la chaîne PEG (insertion du groupement chirale (*R,R*)- ou (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol), peuvent être également synthétisés à nouveau de plusieurs façons. Nous ne détaillons ici que deux voies possibles (Schéma 10). La première consiste en la synthèse d'une chaîne PEG chirale suivie d'une substitution des deux groupements catéchols protégés portant le groupe partant X. Tandis que la seconde voie consiste en la substitution du (*R,R*) ou (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol sur deux dérivés catéchols protégés portant déjà une unité polyéthylèneglycol activée par un groupement partant. Indépendamment de la voie de synthèse suivie, ces ligands précurseurs doivent être déprotégés pour obtenir les tectons cibles **23** et **24**. Au cours de ce chapitre, nous abordons uniquement la voie de synthèse n°2 où le groupe partant X est placé sur le dérivé catéchol. En effet, lors des essais suivant la voie 1, la synthèse du PEG chirale s'est révélée délicate du fait de la volatilité des produits de réaction.

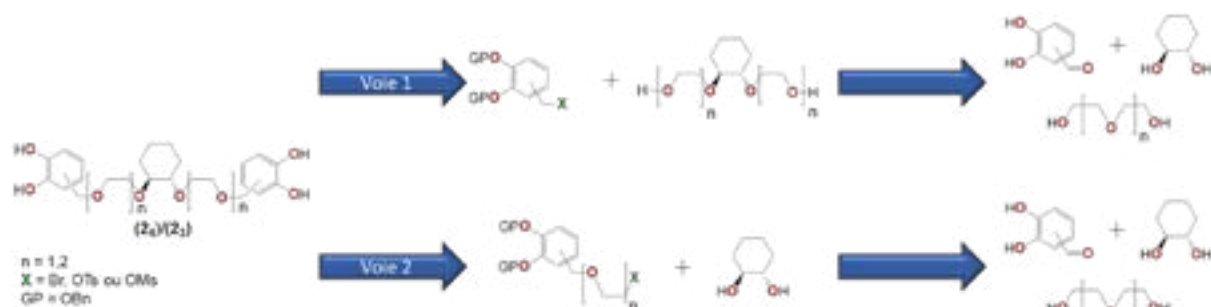


Schéma 10. Schéma rétrosynthétique représentant deux voies de synthèse pour les tectons chiraux cibles **23** et **24**.

2.2. Synthèse des ligands **13** et **14** utilisant un groupement benzyle comme groupe protecteur

Afin de protéger les fonctions hydroxyles des dérivés de catéchol, le groupement benzyle a été en premier lieu considéré. La première étape de synthèse consiste en la protection des groupements hydroxyles du 2,3-dihydroxybenzaldehyde par modification de la procédure décrite par le groupe de Rastetter (Schéma 11).²⁶ Les composés **33** et **34** sont obtenus par une réaction de substitution

nucléophile sur le bromure de benzyne en présence de K_2CO_3 en utilisant l'acétonitrile comme solvant polaire et aprotique à la place de l'éthanol. En effet, l'éthanol étant un solvant polaire et protique, sa présence dans le milieu réactionnel interfère lors de la réaction de substitution, et les produits secondaires formés doivent être éliminés par colonne chromatographique. En employant l'acétonitrile, une recristallisation dans l'éthanol suffit pour purifier le composé. Ainsi, le rendement de réaction pour le composé **3**₃ passe de 75 % lorsque l'éthanol est utilisé comme solvant à 95 % en utilisant l'acétonitrile. Le composé **3**₄ est obtenu avec un rendement de 94 % après recristallisation dans l'éthanol à chaud.

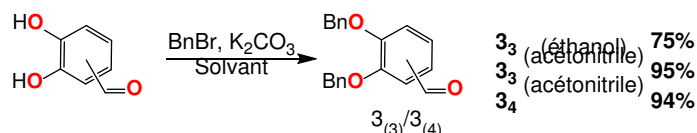


Schéma 11. Synthèse et rendements de réaction des composés **3**₃ et **3**₄ en fonction du solvant.

L'étape suivante est la réduction de la fonction aldéhyde en alcool. Celle-ci est réalisée en présence de borohydrure de sodium ($NaBH_4$) dans l'éthanol en suivant la procédure décrite par le groupe de Feng.²⁷ Les alcools **4**₃ et **4**₄ sont obtenus avec des rendements respectifs de 93 et 97 % (Schéma 12).

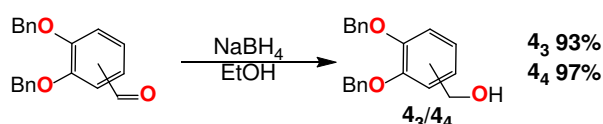


Schéma 12. Synthèse des composés **4**₃ et **4**₄.

Il est à noter que, sur le spectre RMN 1H de l'alcool **4**₄, on observe, comme attendu, la disparition du pic caractéristique de l'aldéhyde et l'apparition d'un signal large correspondant au proton de l'alcool benzylique (voir partie expérimentale). Les protons en α de l'alcool apparaissent sous forme d'un singulet. Pour le composé **4**₃, on observe bien la disparition du signal correspondant à l'aldéhyde. En revanche, la multiplicité des protons Ha en α de l'alcool ainsi que celle du proton Hb (OH) est modifiée. En effet, la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'hydrogène Hb de l'alcool benzylique et l'atome d'oxygène d'un des deux groupements OBn induit un dédoublement des protons Ha qui apparaissent désormais sous la forme d'un doublet ($J = 6,2$ Hz) tandis que le signal du proton (Hb) de l'alcool apparaît sous forme d'un triplet ($J = 6,3$ Hz) (Fig. 148).

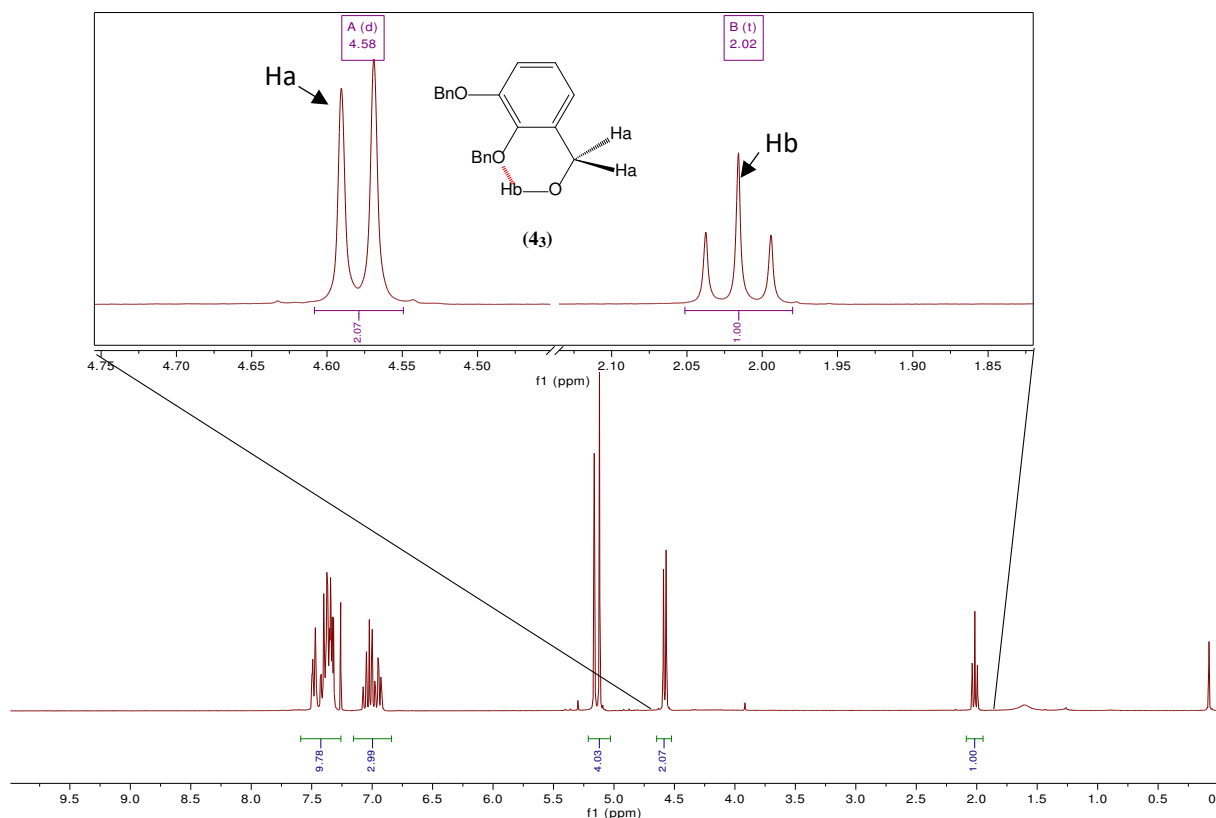


Fig. 148. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du composé **4₃** mettant en évidence la formation d'une liaison H intramoléculaire.

En parallèle, les synthèses des chaînes polyéthylèneglycols activées à l'aide de groupements tosylates **5a**, **5b** et **5c** ont été réalisées par réaction d'addition-élimination de chlorure de 4-toluènesulfonyl (TsCl) sur les chaînes PEG tri-, tetra- et pentaéthylèneglycol en présence de potasse dans un mélange THF/eau avec des rendements respectifs de 95, 95 et 50 % (**Schéma 13**).²⁸

On peut noter que le rendement de réaction du composé **5c** est faible comparé aux deux dérivés plus courts **5a** et **5b**. Cela est dû à la très grande solubilité du composé **5c** en milieu aqueux rendant sa purification plus difficile.

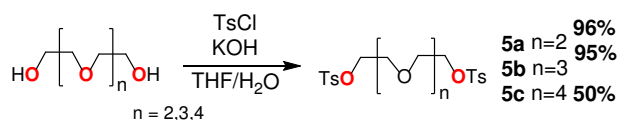


Schéma 13. Synthèse des composés **5a**, **5b** et **5c**.

L'étape suivante, permettant l'obtention des ligands finaux protégés **6_{3a}/6_{4a}**, **6_{3b}/6_{4b}** et **6_{3c}/6_{4c}**, consiste en une double substitution nucléophile d'ordre deux ($\text{S}_{\text{N}}2$) entre deux dérivés catéchols et les différentes chaînes PEG tri-, tetra- et pentaéthylèneglycole. Pour cela, comme explicité dans l'analyse rétrosynthétique, il est possible de suivre deux voies de synthèse différentes.

La voie de synthèse 1 (**Schéma 14**) a été réalisée uniquement pour la formation des tectons protégés **6_{3a}**, **6_{3b}** et **6_{3c}** pour lesquels la substitution du catéchol se fait en position 3. Ainsi, le

composé **4₃** est mis en solution dans du THF anhydre en présence de NaH pour former l'alcoolate correspondant, puis une solution de **5a**, **5b** ou **5c** dans le THF anhydre est ajoutée goutte à goutte.

Les composés **6_{3a}**, **6_{3b}** et **6_{3c}** sont obtenus avec des rendements respectifs de 52, 56 et 41 % après purification par colonne chromatographique.

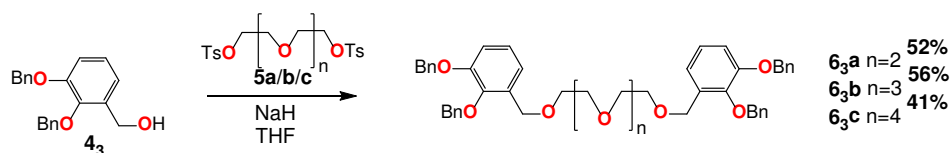


Schéma 14. Synthèse des composés **6_{3a}**, **6_{3b}** et **6_{3c}** suivant la voie convergente (voie 1).

Malheureusement, ces rendements de réaction sont particulièrement faibles pour des réactions de substitution nucléophile. Etant donné les conditions réactionnelles, une compétition substitution nucléophile/élimination est attendue. Ainsi, une réaction d'élimination sur les dérivés **5** (**a**, **b** ou **c**) à l'aide de l'alcoolate du dérivé catéchol **4₃** jouant le rôle de base (Schéma 15) conduit à la formation d'un alcène en position terminale.

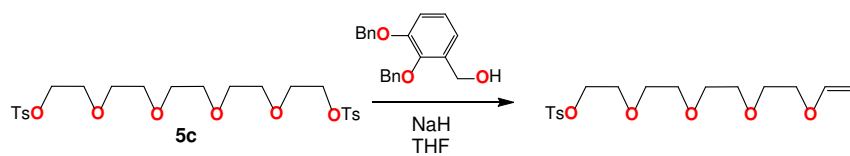


Schéma 15. Réaction d'élimination du groupement tosylate sur le composé **5c** et formation de l'alcène correspondant.

La RMN ^1H du milieu réactionnel après addition des composés **5** (**a**, **b** ou **c**) montre la présence de signaux à 6,5 ppm n'appartenant ni aux réactifs ni au produit de réaction (Fig. 149). Ces signaux sont caractéristiques d'un proton (Hc) en position geminale d'un alcène terminal couplant avec les protons (Hd) et (He). En effet, un proton lié à une liaison double C=C possède un déplacement chimique pouvant varier et atteindre jusqu'à 8 ppm selon les substituants de la double liaison. Ce déplacement est dû au cône d'anisotropie de la double liaison qui occasionne un déblindage de ces protons.

La formation de ce composé éthylénique est donc une des raisons à l'origine du faible rendement de réaction obtenu pour la synthèse utilisant la voie convergente (voie 1). Dans le but d'éliminer cette réaction secondaire et donc d'augmenter le rendement de réaction, la synthèse des dérivés bromés **7₃/7₄** du catéchol a alors été mise en place. Ces derniers ne disposant pas d'atome d'hydrogène en position β du groupe partant empêchent toute réaction d'élimination.

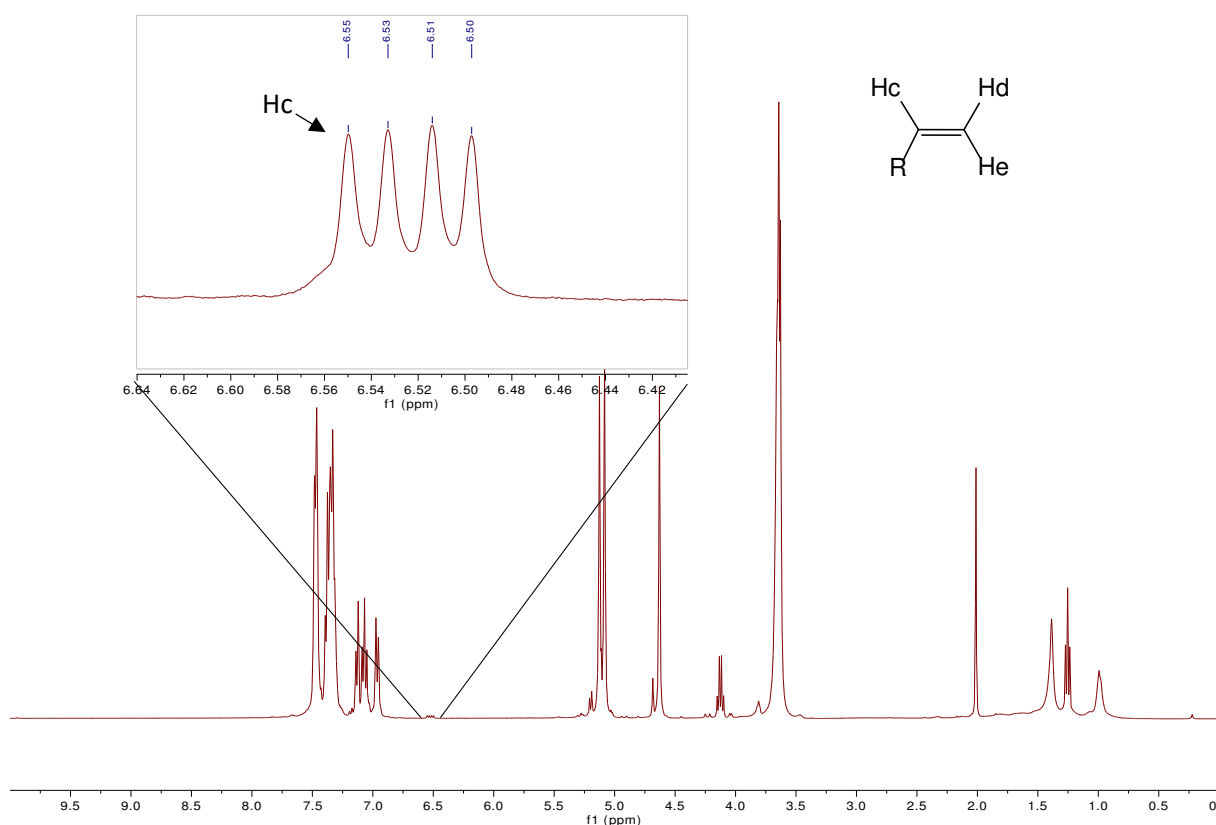


Fig. 149. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du milieu réactionnel après réaction entre **4₃** et **5_c** mettant en évidence la formation d'un alcène issu de la réaction d'élimination du groupement tosylate.

Ces précurseurs bromés **7₃** et **7₄** sont obtenus avec des rendements respectifs de 85 et 80 % à partir des alcools **4₃** et **4₄** en présence de PBr_3 dans le THF en suivant la méthode mise en place au laboratoire pour la synthèse des borocryptands (Schéma 16).²²

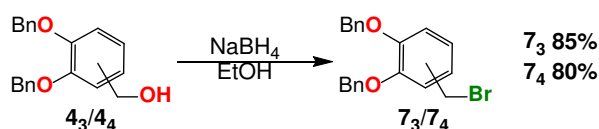


Schéma 16. Synthèse des composés **7₃** et **7₄**.

La deuxième voie de synthèse a été suivie pour la formation des composés protégés **6_{3a}**, **6_{3b}/6_{4b}** et **6_{3c}/6_{4c}** (Schéma 17). Ainsi, après une première étape de déprotonation du PEG dans le THF anhydre pour former le dialcoolate correspondant en présence de NaH , le composé activé (**7₃** ou **7₄**) en solution dans le THF anhydre est additionné goutte à goutte pour former les dérivés **6_{3b}/6_{4b}** et **6_{3c}/6_{4c}** avec des rendements compris entre 75 et 85 %. Seul pour le composé **6_{3a}**, le rendement de réaction est identique à la voie de synthèse 1 (52 %) sans raison apparente.

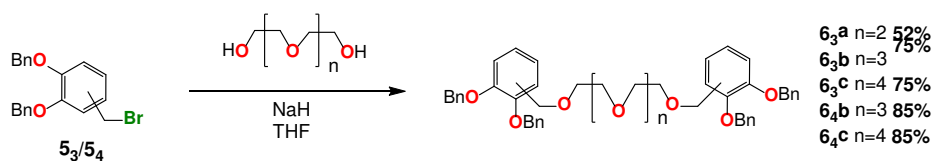


Schéma 17. Synthèse des composés **6_{3a}**, **6_{3b}**, **6_{3c}**, **6_{4b}** et **6_{4c}** suivant la voie divergente (voie 2).

La dernière étape de synthèse permettant d'obtenir les ligands cibles déprotégés consiste en la déprotection des groupements hydroxyles des dérivés catéchols. Pour cela, une hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon (Pd/C) a été réalisée en suivant la méthode mise au point précédemment au laboratoire.²²

L'hydrogénation catalytique consiste à rompre une liaison oxygène-carbone par addition d'H₂ en présence de Pd/C pour reformer la fonction hydroxyle en éliminant comme sous-produit de réaction le Toluène (**Schéma 18**).

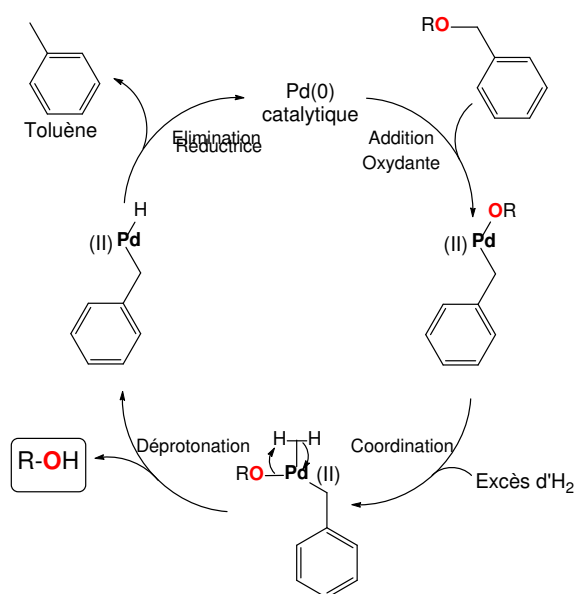


Schéma 18. Cycle catalytique montrant la déprotection de groupement benzyle par hydrogénation catalysée par du palladium sur charbon.

En suivant ce mécanisme, on remarque que les jonctions entre le catéchol protégé et la chaîne PEG peuvent être considérées comme des pseudo-benzyléther. Ces liaisons peuvent donc également être rompues pendant l'hydrogénation catalytique (**Schéma 19**). Cependant, il a été démontré précédemment que l'hydrogénation des groupements benzyles OBn se faisait de manière séquentielle et était donc sélective *vis-à-vis* des jonctions PEG/catéchol.^{21,23} C'est la raison pour laquelle un suivi RMN ¹H a été réalisé pendant l'hydrogénation catalytique. Nous prendrons ici comme premier exemple la déprotection du ligand **63b**.

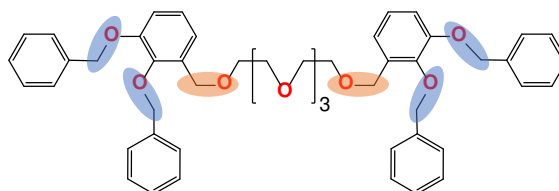


Schéma 19. Schéma représentant les différents types de liaisons C-O pouvant être rompues par hydrogénation catalytique. En bleu, les liaisons C-O des groupements protecteurs ; en orange, les liaisons C-O servant de pont entre le dérivé catéchol et la chaîne PEG.

Le ligand **63b** est mis en solution dans un mélange EtOH/AcOEt en présence de Pd/C et placé sous atmosphère de dihydrogène pendant 10 minutes. L'hydrogène est ensuite retiré du système par un flux d'argon pour stopper la réaction. Un prélèvement du milieu est ensuite analysé par RMN ^1H nous permettant de montrer la présence de ligand protégé **63b** dans le milieu et l'apparition du composé **13b**. Des cycles de réaction de 10 minutes sont réalisés (Fig. 150).

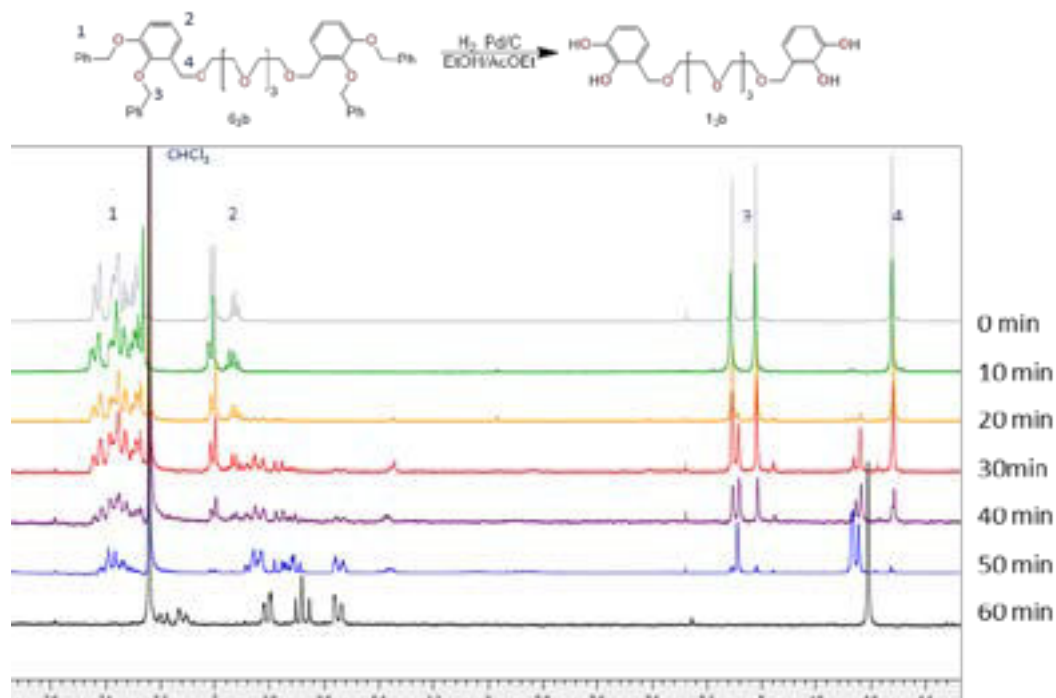


Fig. 150. Suivi RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de la réaction d'hydrogénation catalytique du composé **63b** en fonction du temps de réaction. La numérotation des atomes d'hydrogène est donnée sur le schéma réactionnel ci-dessus

Grâce à ce suivi RMN ^1H , on remarque la disparition totale des signaux (1) et (3) correspondants respectivement aux protons aromatiques et aux CH_2 des groupements protecteurs benzyliques après 60 minutes en présence d' H_2 . Les protons portés par les dérivés catéchol (2) sont eux désormais mieux définis et blindés de 0,5 ppm. En revanche, les protons des groupements CH_2 liés à la chaîne PEG (4) sont eux déblindés de 0,5 ppm. Le décalage de ces protons est dû au changement d'environnement qu'apporte la déprotection des groupements hydroxyles.

Il est important de noter que les conditions et le temps de réaction ont été optimisés pour un lot spécifique de palladium sur charbon. L'utilisation d'un autre lot dans les mêmes conditions peut amener à des temps de réaction différents provoquant une déprotection incomplète ou une déprotection complète accompagnée d'une rupture d'une partie du composé. On peut néanmoins conclure que l'hydrogénation catalytique est sélective et séquentielle pour les dérivés **63**.

Les ligands **63a** et **63c** ont été déprotégés dans les mêmes conditions permettant l'obtention des trois ligands finaux **13a**, **13b** et **13c** avec des rendements de déprotection respectifs de 65, 67 et 40 % (Schéma 20).

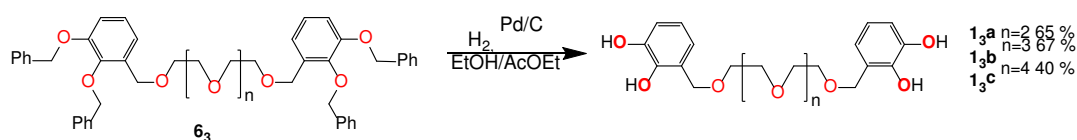


Schéma 20. Synthèse des composés **13a**, **13b**, **13c**.

Malheureusement, l'hydrogénation catalytique des dérivés **64** s'est avérée non séquentielle et non sélective. Les dérivés **64** n'ont pas pu être déprotégés de façon complète sans rompre une partie des liaisons C-O reliant les dérivés catéchol à la chaîne PEG (**Schéma 21**). En effet, le suivi RMN ^1H du composé **64b** nous montre qu'après 60 minutes de réaction une partie des groupements protecteurs benzyles (**1**) est toujours présente dans le milieu réactionnel (**Fig. 151 spectre bleu**). Après 70 minutes, la totalité des fonctions hydroxyles est bien déprotégée, mais un signal à 2,23 ppm apparaît, caractéristique du groupement CH_3 du composé 4-méthylcatéchol originaire de la rupture du pont éthylèneglycol (**Fig. 151 spectre vert**).

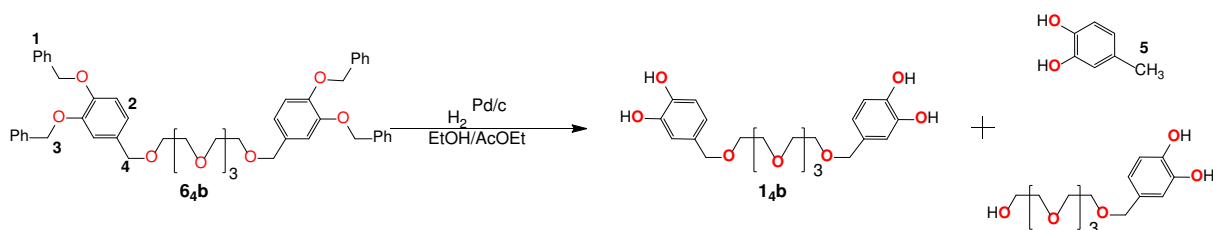


Schéma 21. Synthèse du composé **14b** par hydrogénation donnant un mélange de composés inséparables. La numérotation des atomes d'hydrogène est donnée sur le composé **64b**.

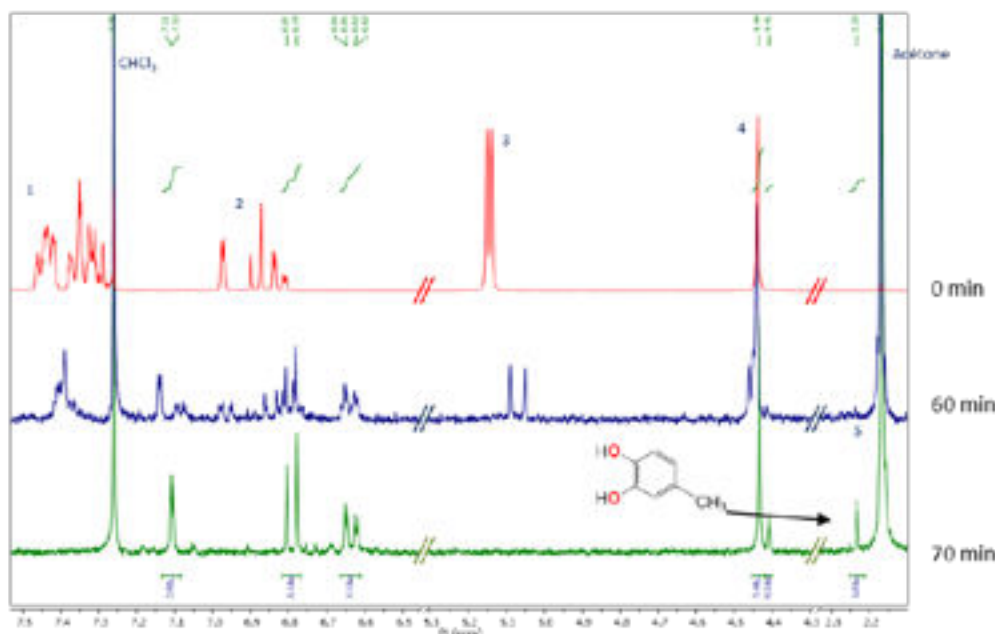


Fig. 151. Suivi RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de l'hydrogénation du composé **64b** (spectre RMN tronqué).

Malgré plusieurs tentatives, il nous a été impossible d'optimiser les conditions de réaction permettant la déprotection complète des fonctions hydroxyles du catéchol sans rupture de la jonction PEG-catéchol. De plus, tous les essais de purification par recristallisation, cristallisation ou par colonne chromatographique ont été infructueux. On peut donc conclure que la déprotection par

hydrogénation catalytique des composés **6₄** basés sur un dérivé 3,4-dihydroxybenzène est toujours sélective, mais moins séquentielle par rapport aux dérivés **6₃** basés sur une unité 2,3-dihydroxybenzène.

Dans le but de réaliser des études préliminaires d'auto-assemblage, nous avons décidé de nous rapprocher au maximum du moment où la déprotection est la plus complète sans rupture de la molécule. Le ligand **6_{4b}** a alors été obtenu après 80 minutes avec un taux de conversion calculé par RMN ¹H de 96 %.

2.3. Synthèse des ligands **1₃** utilisant un groupement protecteur de type acétal de méthylène (μ -CH₂)

Pour s'affranchir de ces problèmes de déprotection, une nouvelle voie de synthèse utilisant un groupement protecteur de type acétal de méthylène a été mise au point (**Schéma 22**). En effet, la déprotection de ce type de groupement protecteur n'étant plus réalisée par hydrogénation catalytique, il devrait être possible d'obtenir les ligands finaux plus aisément.

La stratégie de synthèse est identique à celle présentée précédemment et démarre à partir du dérivé catéchol protégé, le 1,3-Benzodioxole-4-carboxaldéhyde, disponible commercialement.

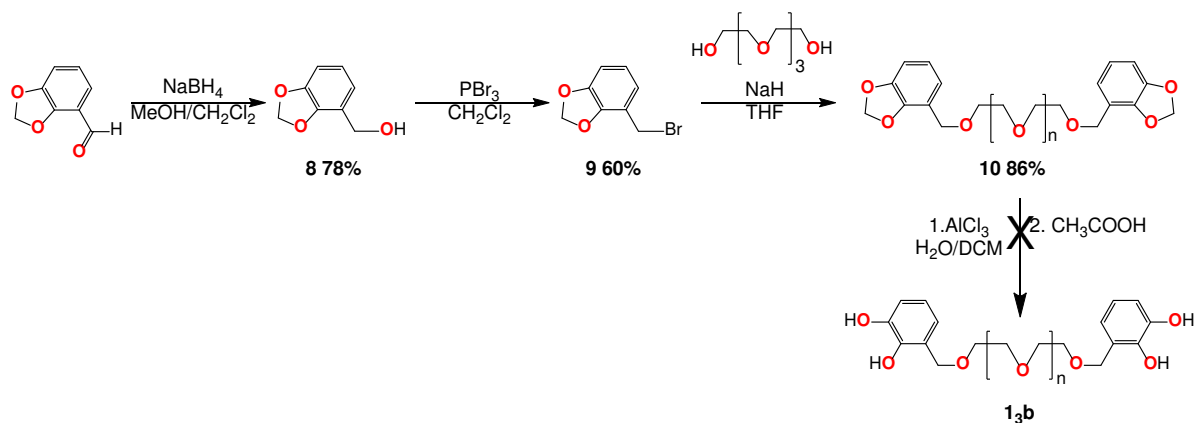


Schéma 22. Synthèse du composé **1_{3b}** utilisant un groupement méthylène comme groupe protecteur.

La première étape de réduction est réalisée en utilisant NaBH₄ en solution dans un mélange de solvants MeOH/CH₂Cl₂, à la place de l'éthanol utilisé lors de la réduction du composé **3₃**. Le composé **8** est alors obtenu avec un rendement de 78 %. Puis, les composés **9** et **10** sont obtenus en utilisant les mêmes conditions de réaction que pour les dérivés **6₃** et **7₃** avec des rendements respectifs de 60 et 86 %. En revanche, la déprotection du groupement méthylénique a été réalisée en suivant la méthode décrite par Paulo R. R. Costa *et al.*³⁰ Cette méthode consiste à ajouter goutte à goutte le composé **10** à une suspension de chlorure d'aluminium AlCl₃ dans le CH₂Cl₂ suivi d'un ajout d'acide acétique glacial. Malheureusement, la RMN ¹H montre de nombreux signaux et ne nous a pas permis de déterminer si la déprotection avait été effective. La séparation des différentes espèces en présence n'a pu être réalisée en utilisant les méthodes standards (recristallisation / chromatographie). L'effet de

pince apporté par ce type de ligand **13**, possédant deux groupements bis-chélates, doit être à l'origine de la formation de complexes polychélatés d'aluminium.

2.4. Synthèse des ligands chiraux **23** et **24**

La stratégie de synthèse mise au point pour l'obtention des ligands chiraux **23** et **24** est basée sur la formation des dérivés activés de catéchol **143**, par insertion d'un bras polyéthylène glycol sur le dérivé protégé **73/74**, suivie du greffage du (*S,S*) ou (*R,R*)-1,2-cyclohexanediol (Schéma 23 et Schéma 24). Dans ce paragraphe, seul le (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol a été utilisé.

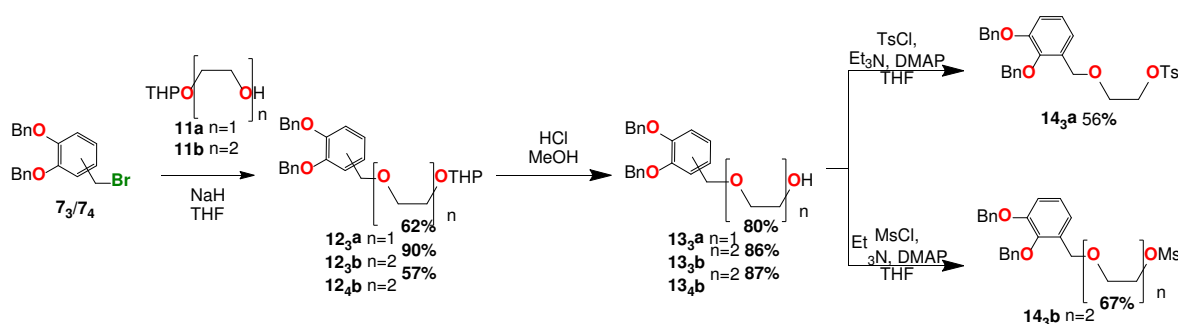


Schéma 23. Synthèse des dérivés catéchols **143** portant un bras polyéthylène glycol activé.

Avant d'envisager la réaction entre le dérivé bromé **73/74** et la chaîne PEG, celle-ci doit être monoprotégée afin d'éviter une réaction de disubstitution. Le groupement THP a été choisi. Le dérivé **11a** ($n = 1$) était déjà disponible au laboratoire tandis que le composé **11b** ($n = 2$) a été obtenu par réaction entre le dihydropyrane (DHP) et la chaîne polyéthylène glycol désirée en présence de *para*-toluènesulfonate de pyridinium (PPTS) en quantité catalytique dans le chloroforme avec un rendement de 52 %.³¹

Les composés **123a**, **123b** et **124b** sont ensuite obtenus par réaction du composé **11a** (ou **11b**) avec le dérivé bromé désiré **73** ou **74** en présence d'hydrure de sodium dans le THF anhydre avec des rendements respectifs de 62, 90 et 57 %. L'étape suivante consiste en la déprotection des groupements THP par catalyse acide (HCl_{aq} , 37 %) dans le méthanol et permet la formation des composés **133a**, **133b** et **134b** avec des rendements respectifs de 80, 86 et 87 %.

L'activation des dérivés de catéchol a été réalisée soit à l'aide d'un groupement tosylate (**143a**) par réaction avec le chlorure de 4-toluènesulfonyl soit à l'aide d'un groupement mésylate (**143b**) par utilisation du chlorure de mésyle. Dans les deux cas, les conditions réactionnelles impliquent, outre l'utilisation du dérivé chloré mentionné précédemment, la triéthylamine, la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) en quantité catalytique ainsi que le THF comme solvant. Les dérivés activés **143a** et **143b** ont été obtenus avec des rendements de 56 % et 67 % respectivement.

La synthèse des tectons chiraux protégés **153a** et **153b** est basée sur une disubstitution nucléophile réalisée entre les dérivés catéchols protégés **143a** et **143b** et le (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol en présence d'hydrure de sodium dans différents solvants (Schéma 24).

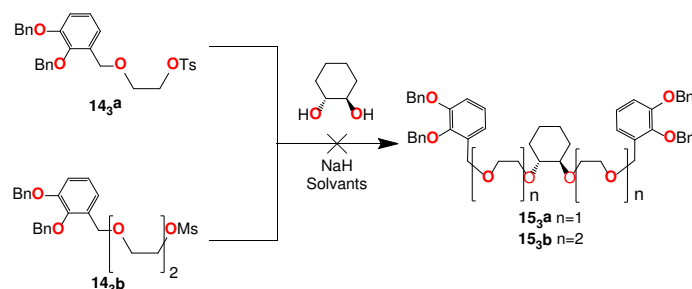


Schéma 24. Schéma de synthèse pour l'obtention de **153a** et **153b**.

Tableau 27. Différentes conditions réactionnelles expérimentées pour la formation du composé **153b**.

Molécule	Réactif	Solvant	Catalyse	Conditions	Résultat
153b	NaH	THF	/	80 °C, 5 jours	Aucune réaction
153b	NaH	DMF	NaI après 24h	100 °C, 5 jours	Aucune réaction
153b	NaH	DMF	NaI	100 °C, 130 W, 20 min	Aucune réaction
153b	NaH	DMF	NaI	150 °C, 130 W, 1 h	Aucune réaction

Cette dernière étape a été conduite en utilisant différentes conditions résumées dans le **Tableau 27**. Dans un premier temps, des conditions semblables à la disubstitution réalisée sur les composés achiraux **63** ont été réalisées, c'est-à-dire en présence de NaH dans le THF sec. Mais après 5 jours de réaction et une séparation par colonne chromatographique, seuls les deux produits de départ sont récupérés. Nous avons alors envisagé l'emploi de DMF sec à la place du THF. Celui-ci étant plus polaire, il devrait permettre une meilleure solubilité des réactifs ainsi qu'une polarisation plus importante de la liaison C-OTs facilitant ainsi la réaction SN_2 ³² (**Entrée 2, Tableau 27**). Après 24 h de réaction et en l'absence de produit formé, de l'iodure de sodium a été ajouté en quantité catalytique au milieu réactionnel. L'iodure doit substituer le groupement tosylate selon la réaction de Finkelstein³³ augmentant la nucléophilie du dérivé catéchol. Malheureusement, une fois encore, aucune réaction n'est observée, seuls les deux réactifs de départ étant isolés après colonne chromatographique.

Afin d'augmenter la réactivité, un chauffage aux micro-ondes sous pression a été réalisé (**Entrée 3, Tableau 27**). En effet, l'utilisation des micro-ondes permet d'augmenter l'agitation thermique d'une part grâce à l'inversion des dipôles des molécules de solvant, et d'autre part, par l'augmentation du point d'ébullition du solvant.³⁴ Après un temps de réaction de 20 minutes à 100 °C et à une puissance de 130 W, aucun produit n'est obtenu. La même réaction a alors été réalisée en augmentant le temps de réaction (1 h) ainsi que la température (150 °C) (**Entrée 4, Tableau 27**) mais à nouveau aucun produit n'est détectable ni par RMN ¹H ni par CCM. En revanche, sur la RMN ¹H, on observe les signaux caractéristiques d'un alcène formé par une réaction d'élimination parasite du groupement activé (**Fig. 152**), alors que les signaux du dérivé catéchol de départ **143b** ont entièrement disparu.

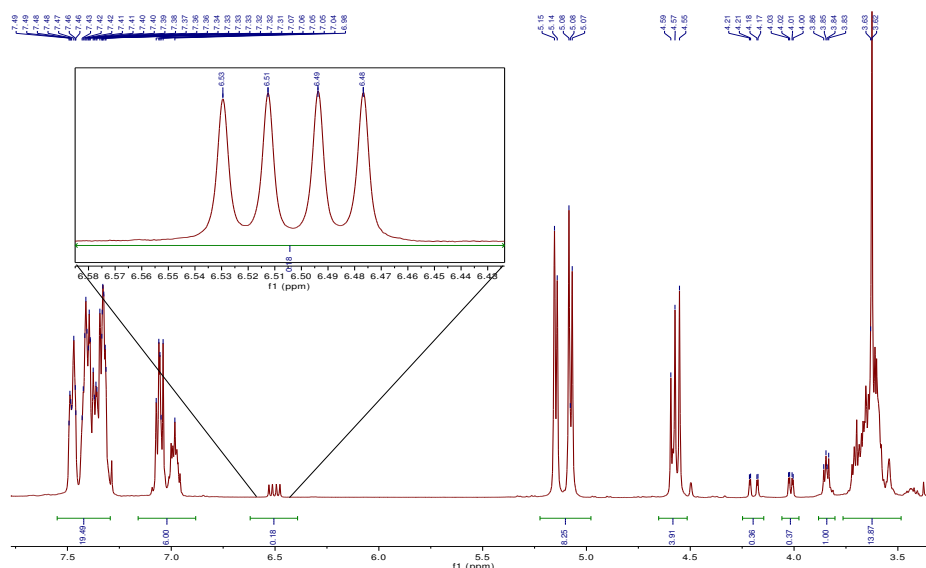


Fig. 152. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du brut réactionnel après réaction entre les composés **14_{3b}** et le (*S,S*)-1,2-cyclohexanediol mettant en évidence la formation d'alcène par réaction d'élimination du groupement mésyle.

Par manque de temps, aucune autre tentative d'obtention des ligands chiraux n'a pu être réalisée.

3. Réaction en présence de Bore et de cations métalliques

Les ligands **1_{3a}**, **1_{3b}** et **1_{3c}** ayant été obtenus purs, leurs réactions d'assemblage en présence d'acide borique et de cations métalliques ont pu être étudiées.

La formation du nœud spiroborate a été réalisée en deux étapes. L'utilisation de l'hydroxyde alcalin (LiOH , NaOH , KOH ou CsOH) en solution dans l'éthanol permet dans un premier temps de déprotoner une fonction hydroxyle d'un des deux dérivés catéchols du ligand en solution dans l'éthanol. Puis, l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ est ajouté au milieu réactionnel afin de former les nœuds spiroborates par élimination de trois molécules d'eau. Toutes les réactions ont été menées en quantités stœchiométriques. De plus, les réactions ont été suivies par RMN ^1H en effectuant des prélèvements du mélange réactionnel et en stoppant la réaction lorsque les spectres obtenus n'évoluaient plus. Nous décrirons en premier lieu les assemblages obtenus avec le ligand **1_{3b}** (Schéma 25) puis ceux formés à l'aide du ligand **1_{3c}** (Schéma 27).

Ainsi, les complexes formés **1_{3b}-B-Li**, **1_{3b}-B-Na**, **1_{3b}-B-K** et **1_{3b}-B-Cs** ont été étudiés en solution par RMN ^1H , RMN ^{13}B et DOSY et ainsi que par spectrométrie de masse ESI (en mode positif).

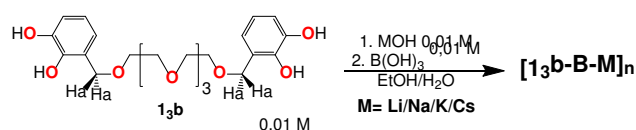


Schéma 25. Schéma de synthèse de la réaction en présence de bore et de cation alcalin M^+ pour la formation de **1_{3b}-B-M**.

Tout d'abord, l'observation d'un signal unique à 14 ppm en RMN ^{11}B permet de confirmer la géométrie tétraédrique adoptée par l'atome de bore. Par ailleurs, les spectres RMN ^1H nous montrent

que les signaux des protons benzyliques Ha n'apparaissent plus sous forme d'un unique singulet mais de deux massifs ($\delta = 4,0\text{-}4,2$ ppm et $\delta = 4,8\text{-}5,0$ ppm, **Fig. 153**). Ceci est causé par la désymétrisation du système lors de la coordination du bore différenciant ainsi les protons Ha. Ces protons peuvent être catégorisés en deux sous-groupes de protons, Ha et Ha', du fait de l'abaissement de la symétrie du système. Les deux protons Ha ainsi que les deux protons Ha' sont diastéréotopes. De plus, il est à noter qu'un massif désordonné entre 4,2 et 4,8 ppm est observé (**Fig. 153 cercle bleu**) pouvant être interprété comme des arrangements structuraux différents. Au niveau des protons aromatiques, les signaux majoritaires observés correspondent aux deux doublets et au triplet attendus mais à nouveau d'autres signaux plus faibles en intensité sont observés. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur les composés **1₃b-B-Cs** puis **1₃b-B-Li**, étant les deux composés limites eu égard du rayon des cations alcalins et apparaissant comme les plus « propres » d'un point de vue RMN (*i.e.* possédant les massifs désordonnés les plus faibles).

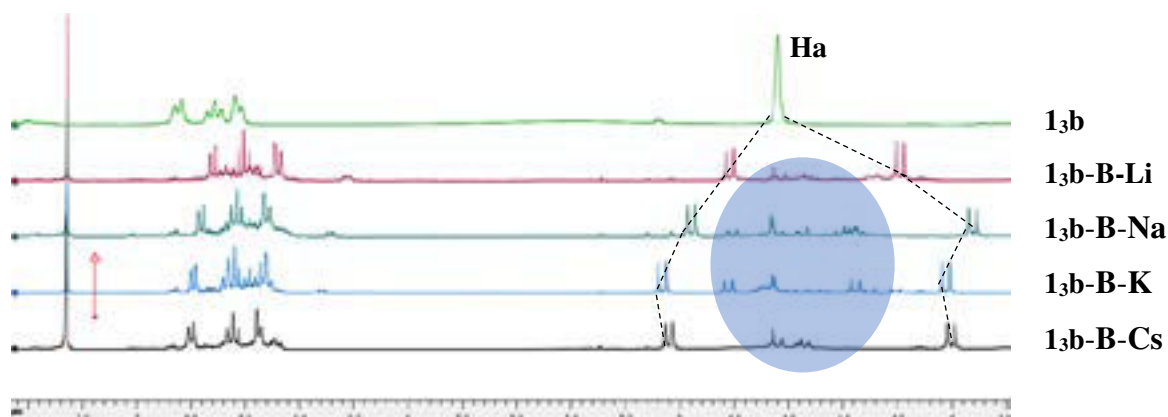


Fig. 153. Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) des composés **1₃b-B-M**.

L'analyse par spectrométrie de masse du composé **1₃b-B-Cs** ne montre pas la formation d'une entité infinie mais celle d'entités discrètes sous la forme d'au moins deux oligomères ($m/z = 601,6$ pour $[[\mathbf{1}_3\mathbf{b}\text{-B-Cs}] + \text{Na}^+]$ et $953,3$ pour $[[\mathbf{1}_3\mathbf{b}\text{-B-Na}] + \text{Na}^+]_2$) (**Schéma 26** et **Fig. 154**). Ces oligomères sont formés par le repliement d'un ou plusieurs ligands autour de cations métalliques formant ainsi des espèces discrètes polynucléaires. Il est à noter qu'au cours de l'analyse par spectrométrie de masse les cations alcalins issus de la réaction de formation des entités spiroborates sont échangés avec les cations présents au sein de l'appareillage compliquant l'interprétation des spectres obtenus.

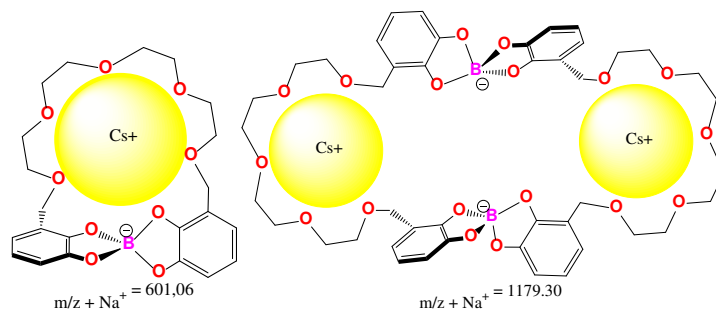


Schéma 26. Représentation schématique du monomère **1₃b-B-Cs** et du dimère (**1₃b-B-Cs**)₂, et valeurs de m/z attendues.

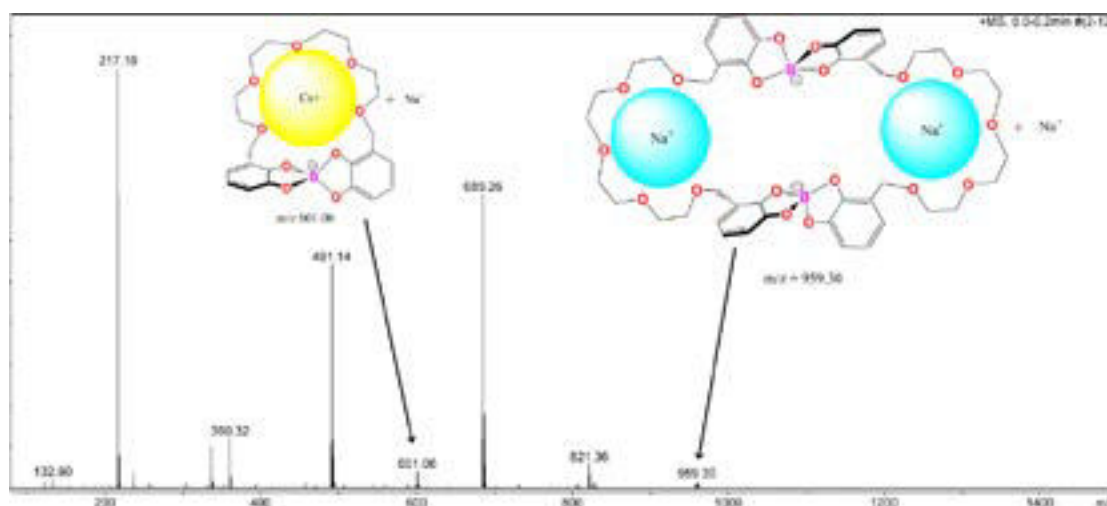


Fig. 154 Spectre de masse du mélange d'oligomères $[(13b-B-Cs^+)[Na^+]_n]$ montrant l'échange de cation Cs^+/Na^+ .

L'étude RMN préliminaire DOSY (Diffusion Order SpectroscopY) en solution montre un seul coefficient de diffusion intégrant les deux massifs des protons Ha, tandis que, le massif central (4,2-4,8 ppm) est absent du spectre (**Fig. 155**). Ceci permet d'appuyer l'hypothèse selon laquelle le composé monomérique **13b-B-Cs** est obtenu de façon majoritaire alors que les autres oligomères ($(13b-B-Cs)_2$, $(13b-B-Cs)_3$, etc...) sont eux présents en quantités beaucoup plus infimes. Il n'a malheureusement pas été possible de séparer ces différents oligomères en utilisant les méthodes standards pour faire des analyses plus complètes.

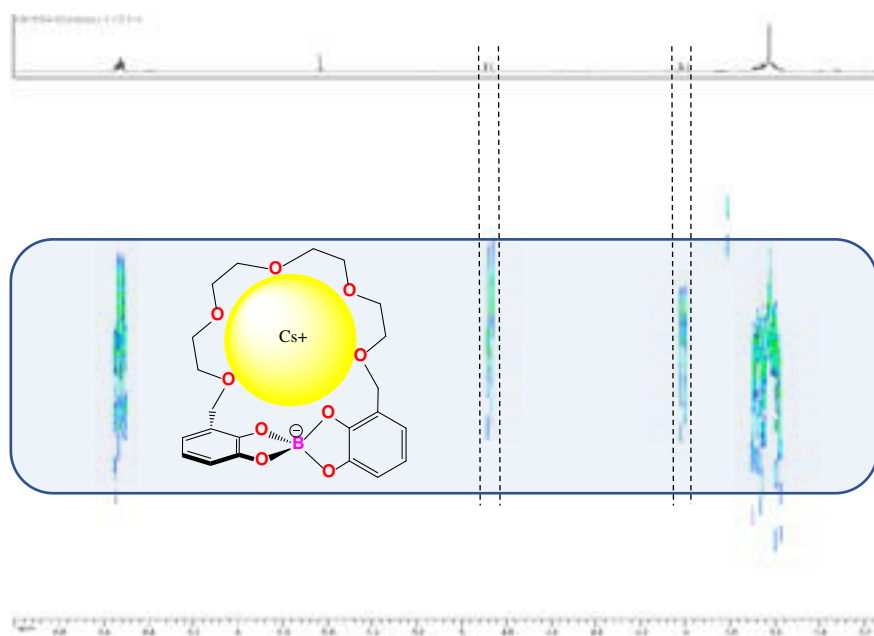


Fig. 155. RMN DOSY ($CDCl_3$, 600 MHz) montrant la présence du monomère **13b-B-Cs**

Des cristaux permettant l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal ont toutefois pu être obtenus par diffusion de vapeur d'éther dans une solution de dichlorométhane contenant le brut de réaction. Comme attendu, l'espèce cristallisée correspond au monomère qui complexe le cation Cs^+

parfaitement (**Fig. 17a**). La géométrie adoptée par l'atome de bore du nœud spiroborate est de type tétraèdre déformé (angle moyen $O_{cat1}-B-O_{cat1}$ 104,9 °, angle moyen $O_{cat1}-B-O_{cat2}$ 111,1 °, distance moyenne B-O 3,377 Å). Le Cs^+ se positionne au barycentre du pseudo éther-couronne formé par la chaîne PEG grâce à des interactions électrostatiques avec sept atomes d'oxygène (distance Cs-O entre 3,13 Å et 3,45 Å), dont deux provenant d'un groupement hydroxyle de chaque unité catécholate. De plus, au sein de la maille cristalline, deux entités monomériques sont connectées par le biais d'interactions faibles entre le cation Cs^+ piégé par un monomère et un atome d'oxygène d'une chaîne PEG appartenant à un second monomère (distance Cs-O 3,240 Å) (**Fig. 17b**).

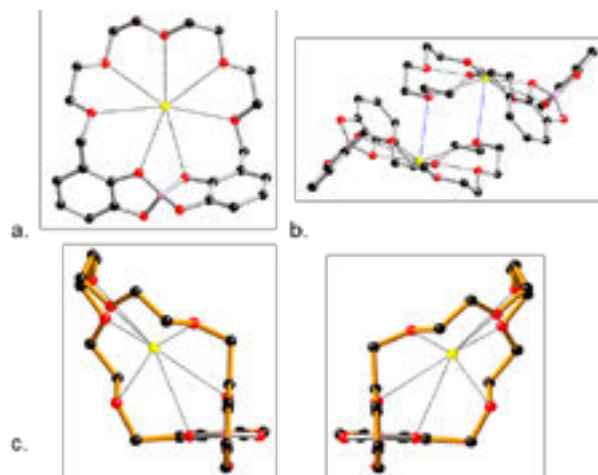


Fig. 156. Structure cristalline de **13b-B-Cs** montrant l'entité discrète monomérique isolée (a) et les interactions entre un cation Cs^+ d'un monomère et un atome d'oxygène de la chaîne PEG du monomère adjacent (b). Les deux monomères représentés en (b) sont énantiomères. (c). Structure cristalline de **13b-B-Cs** représentant les deux énantiomères (S et R) selon l'axe Catéchol-B-Catéchol.

Comme explicité dans l'introduction, l'insertion d'un nœud spiroborate rend le monomère chiral du fait du sens d'enroulement de la chaîne PEG autour du nœud. Les deux monomères en interaction faible présentés sur la **Fig. 17b** correspondent aux deux énantiomères S et R (**Fig. 17c**).

Pour aller vers la formation d'entités infinies ou de plus grande nucléarité, nous avons alors décidé de modifier légèrement les méthodes de synthèse et de caractérisation de nos objets formés. En effet, au préalable, la formation du spiroborate était réalisée en solution et sous agitation puis, après avoir atteint un certain équilibre en solution (selon la RMN 1H), les différentes espèces potentiellement formées étaient isolées et caractérisées. Nous avons cette fois réalisé la réaction d'assemblage directement dans un tube de cristallisation. Pour cela, le ligand **13b** est mis en solution dans le CH_2Cl_2 puis une solution d'éthanol contenant l'hydroxyde alcalin (MOH avec $M = Li, Na, K, Cs$) ainsi que l'acide borique $B(OH)_3$ va diffuser lentement au travers de la solution précédente. Cette méthode devrait permettre d'augmenter la compétitivité des réactions intermoléculaires par rapport aux réactions intramoléculaires.

Malheureusement, uniquement des monocristaux du composé **13b** en présence de Cs^+ ont pu être obtenus. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a démontré la formation du monomère **13b-B-Cs** possédant les mêmes caractéristiques que précédemment. Nous pouvons en

conclure que la taille de la cavité formée par le monomère est idéale pour piéger le cation Cs^+ rendant les réactions intermoléculaires et la formation d'architectures infinies moins favorables.

L'utilisation d'un cation métallique plus petit (Li^+) qui possède une affinité plus faible pour ce type de pseudo éther-couronne (**13b-B-Li**) devait permettre la formation d'entité à nucléarité plus importante voire à des architectures infinies.

L'analyse par spectrométrie de masse du composé **13b-B-Li** ne permet pas de déterminer la présence d'oligomères (**13b-B-Li**)_n ayant une nucléarité n supérieure à deux à cause de la limite de l'appareil utilisé. Ce dernier ne peut détecter un rapport m/z supérieur à 1200. On peut toutefois remarquer la présence de monomère **13b-B-Li** ($m/z = 475,17$ [**13b-B-Li**]- Na^+) (**Fig. 157**). Des massifs ayant des rapports m/z plus élevés compris entre 900 et 950 et pouvant correspondre à la rupture d'oligomères de nucléarité supérieure à deux sont aussi observés.

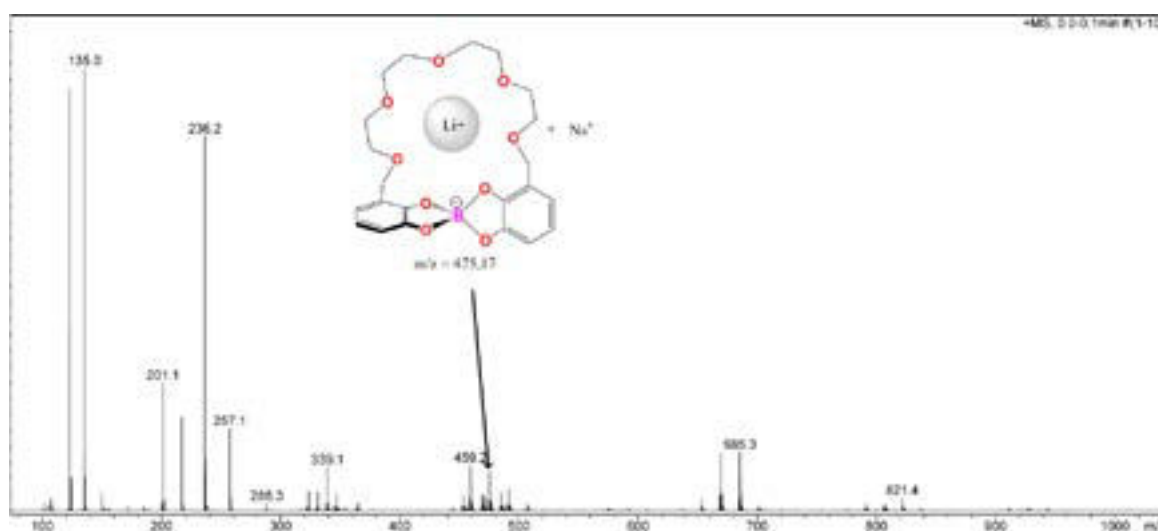


Fig. 157. Spectre de masse du mélange d'oligomères [**13b-B-Li**] Na^+)_n

L'étude RMN DOSY montre cette fois deux bandes de diffusion distinctes (**Fig. 158**), la première correspondant au monomère **13b-B-Li**. Comme pour le complexe **13b-B-Cs**, les signaux caractéristiques des groupements CH_2 benzyliques démontrant la formation du monomère sont présents (encadré bleu). La seconde bande de diffusion (encadré rouge) est composée des massifs « désordonnés » que nous attribuons à un mélange d'oligomères. Il est difficile de conclure quant à la nature de ces espèces pour plusieurs raisons. Du fait de l'étalement de diffusion, il est ardu de compter clairement le nombre d'espèces. De plus, la RMN DOSY utilise l'approximation que le système étudié est une sphère donnant un ordre de grandeur du volume occupé par les espèces. Dans notre cas, déterminer le volume des espèces en solution est plus complexe du fait de la flexibilité de notre ligand accentuée par les interactions électrostatiques oxygène- Li^+ permettant un repliement dans l'espace. De tels repliements réduisent les écarts de volume et donc de coefficient de diffusion. Cette technique ne nous permet donc pas de distinguer di et trimère et donc de conclure de manière univoque sur la formation d'architectures de haute nucléarité.

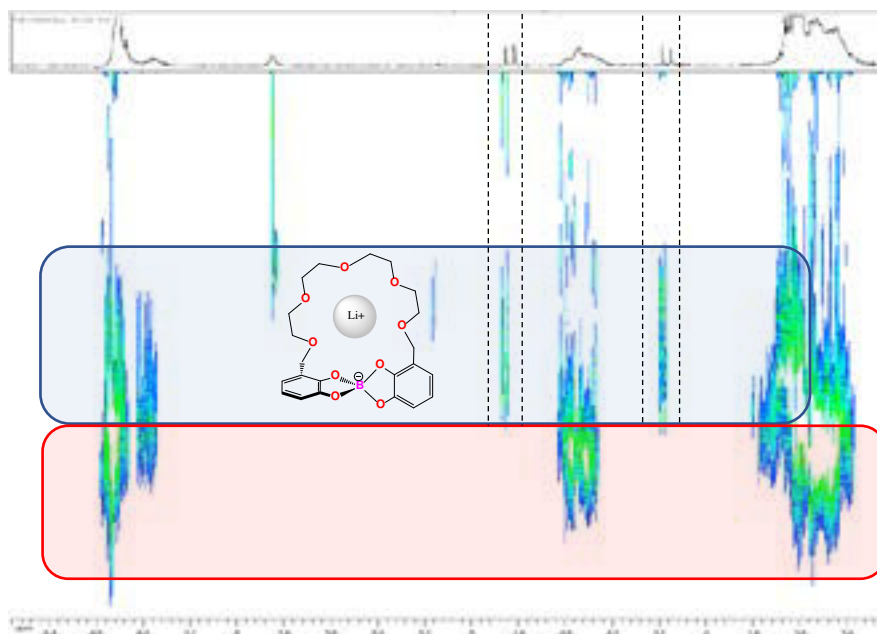


Fig. 158. RMN DOSY (CDCl_3 , 600 MHz) du produit issu de la réaction de **13b** en présence de LiOH et $\text{B}(\text{OH})_3$ montrant au moins deux diffusions différentes dont celle du monomère **13b-B-Li** (encadré bleu).

Il n'a malheureusement pas été possible de purifier le mélange d'oligomères ni d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour des études cristallographiques.

Dans un dernier temps, nous avons entrepris d'étudier un autre cas limite, utilisant le ligand ayant la chaîne PEG la plus longue (**13c**) et le cation métallique ayant le diamètre le plus petit (Li^+) (**Schéma 27**) ceci toujours dans le but d'enrouler la chaîne PEG sous forme hélicoïdale autour du cation et ainsi forcer la formation d'un nœud spiroborate intermoléculaire. La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment : le ligand **13c** est déprotoné par l'hydroxyde de lithium LiOH puis une solution d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ est ajoutée. Quand l'équilibre semble atteint, la réaction est stoppée par évaporation du milieu réactionnel.

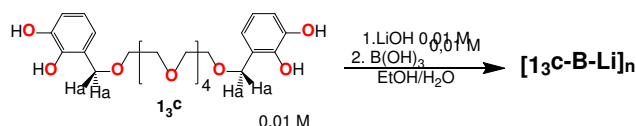


Schéma 27. Schéma de synthèse de la réaction en présence de bore pour la formation de $[\mathbf{13c-B-Li}]_n$.

Le spectre RMN ^1H du brut réactionnel semble plus simple que précédemment. Le massif des protons benzyliques CH_2 est moins étalé (entre 4,56 et 5,65 ppm) et laisse penser à l'obtention d'une seule espèce.

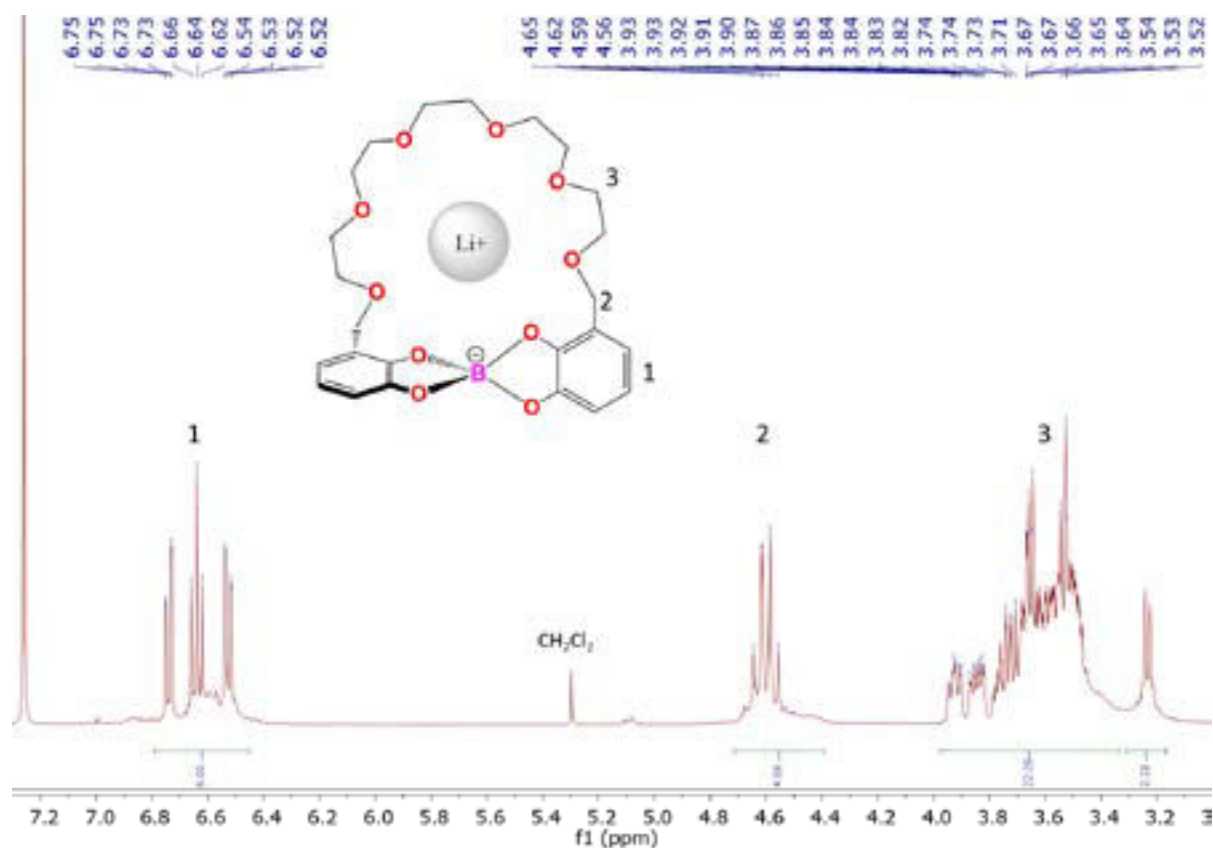


Fig. 159. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) du produit issu de la réaction de **13c** en présence de LiOH et $\text{B}(\text{OH})_3$.

Des cristaux de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal ont pu être obtenus par diffusion d'éther dans une solution de dichlorométhane contenant le brut réactionnel (**Fig. 160**). A nouveau, l'espèce qui cristallise correspond à l'entité monomérique **13c-B-Li**. L'arrangement autour du cation Li^+ correspond à la formation d'un pseudo éther-couronne : cinq atomes d'oxygène sont en interaction électrostatique avec le cation Li^+ , un de ces atomes d'oxygène provenant du groupement hydroxyle du catéchol (distance moyenne $\text{Li-O} = 2,04 \text{ \AA}$). Ainsi, malgré la grande longueur de cette chaîne PEG, et au lieu de permettre aux deux catéchols d'un même ligand de diverger pour former des entités de plus grande nucléarité, cette chaîne se replie sur elle-même pour former à nouveau un nœud spiroborate intramoléculaire. De la même manière que pour le composé **13b-B-Cs**, le pseudo éther-couronne formé se trouve sous forme de deux énantiomères (*R* et *S*) du fait du nœud spiroborate et du sens d'enroulement de la chaîne PEG autour du cation selon l'axe Catéchol-B-Catéchol (**Fig. 160c**).

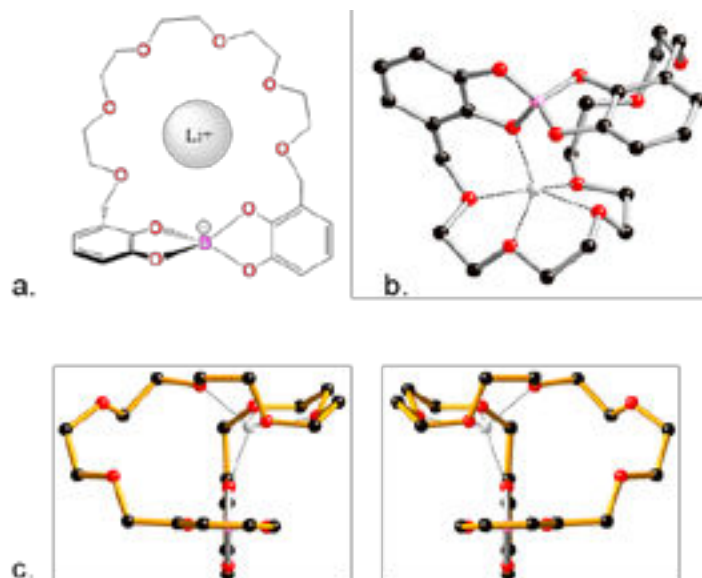


Fig. 160.(a) Représentation schématique du composé **13c-B-Li**, (b) Structure cristalline du complexe **13c-B-Li**, (c) Structure cristalline du complexe **13c-B-Li** représentant les deux énantiomères (*R* et *S*) selon l'axe Catéchol-B-Catéchol.

En parallèle, différents essais de réaction et de cristallisation avec les composés **14** ont également été réalisés. Cependant, du fait de la complexité croissante des spectres obtenus, et en l'absence de monocristaux de qualité suffisante, il n'a pas été possible de conclure sur la structure des architectures formées.

Des tentatives de cristallisation utilisant des conditions différentes en changeant la nature des solvants, de cations métalliques, ou de métalloïdes tels que l'aluminium(IV), et le gallium(IV), n'ont pas donné de résultat concluant.

4. Conclusion

En conclusion, ces travaux ont permis la synthèse de six nouveaux ligands **13** et **14** comportant deux groupements catéchols reliés par une chaîne polyéthylèneglycol en position 3 et 4 respectivement. La longueur de la chaîne PEG a été modulée. Le but était d'étudier les paramètres la formation d'entités discrètes ou infinies à partir de ces ligands par réaction avec l'acide borique en présence d'une base de type hydroxyde alcalin. Le cation alcalin devait jouer le rôle de matrice afin de favoriser ou non la formation d'architectures infinies. Malheureusement, les différentes tentatives pour mener à la formation d'architectures infinies hélicoïdales de type « réseau covalent organique » se sont révélées infructueuses.

Ainsi, la réaction du tecton **13b** basé sur une chaîne tétraéthylèneglycol en présence de Cs^+ permet la formation d'une entité monomérique majoritaire **13b-B-Cs** permettant le piégeage sélectif de césium. En utilisant un cation de plus petite taille, Li^+ , et une longueur de chaîne identique, un mélange d'oligomères $(\mathbf{13b-B-Li})_n$ inséparables et non caractérisables par diffraction des rayons X est obtenu. Enfin, l'utilisation d'une chaîne pentaéthylèneglycole plus longue a permis l'obtention d'un

complexe lithié **13c-B-Li** à nouveau monomérique caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans le but d'obtenir des édifices infinis, il serait intéressant de combiner le tecton avec d'autres sels métalliques ayant différentes géométries de coordination tels que le Ti(IV), le Ga(IV) ou le Fe(III). Dans le cas d'une géométrie octaédrique, trois catéchols entoureraient le nœud et empêcherait la formation d'entités discrète. Il serait également intéressant d'utiliser un diacide boronique tel que l'acide 1,4-phénylènediboronique comme nœud d'interaction. Ce nœud de type ester boronique est neutre avec une géométrie trigonale plan. Ce type d'assemblage perdrait son identité anionique, mais l'insertion d'un groupement benzylique comme connecteur devrait empêcher la formation d'entités monomériques et forcer la formation d'édifices à plus haute nucléarité.

Références

- (1) Kaes, C.; Hosseini, M. W.; Rickard, C. E. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (7), 920–922.
- (2) Jaunky, W.; Hosseini, M. W.; Planeix, J. M.; Cian, A. D.; Kyritsakas, N.; Fischer, J. *Chem. Commun.* **1999**, 0 (22), 2313–2314.
- (3) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Chem. Commun.* **2003**, 0 (4), 472–473.
- (4) Schmaltz, B.; Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Cian, A. D. *Chem. Commun.* **2001**, 0 (14), 1242–1243.
- (5) Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Schröder, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36 (21), 2327–2329.
- (6) Carlucci, L.; Ciani, G.; W. v. Gudenberg, D.; Proserpio, D. M. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (18), 3812–3813.
- (7) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Chem. Commun.* **2002**, 0 (17), 1898–1899.
- (8) Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Bulach, V.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W.; Nicoud, J.-F. *CrystEngComm* **2003**, 5 (73), 414–416.
- (9) Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Bulach, V.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W.; Nicoud, J.-F. *Chem. Commun.* **2003**, No. 12, 1336–1337.
- (10) Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Bulach, V.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W.; Nicoud, J.-F. *C. R. Chimie.* **2004**, 7 (2), 189–196.
- (11) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (26), 7017–7036.
- (12) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (10), 2495–2496.
- (13) Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (3), 600–606.
- (14) Beer, P. D.; Gale, P. A.; Smith, D. K. *Supramolecular Chemistry*; Oxford University Press, 1999.
- (15) Wagner-Czauderna, E.; Koczorowska, A.; Kalinowski, M. K. *J. Coord. Chem.* **1999**, 46 (3), 265–276.
- (16) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10 (34), 2885–2888.
- (17) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10 (34), 2889–2892.
- (18) Namor, A. F. D. de; Ghousseini, L.; Lee, W. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, 81 (10), 2495–2502.
- (19) Marsh, W.; Dunitz, J. D.; White, D. N. J. *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57 (1), 10–17.
- (20) Dunitz, J. D.; Hawley, D. M.; Mikloš, D.; White, D. N. J.; Berlin, Y.; Marušić, R.; Prelog, V. *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54 (6), 1709–1713.
- (21) Graf, E.; Hosseini, M. W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178 (Part 2), 1193–1209.
- (22) Graf, E.; Hosseini, M. W.; De Cian, A.; Fischer, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39 (21), 3501–3504.
- (23) Kobuke, Y.; Sumida, Y.; Hayashi, M.; Ogoshi, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (11), 1496–1498.

- (24) Sambasivan, S.; Kim, S.-G.; Choi, S. M.; Rhee, Y. M.; Ahn, K. H. *Org. Lett.* **2010**, *12* (19), 4228–4231.
- (25) Xuan, W.; Zhang, M.; Liu, Y.; Chen, Z.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (16), 6904–6907.
- (26) Rastetter, W. H.; Erickson, T. J.; Venuti, M. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (18), 3579–3590.
- (27) Feng, L.; Lv, K.; Liu, M.; Wang, S.; Zhao, J.; You, X.; Li, S.; Cao, J.; Guo, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *55* (Supplement C), 125–136.
- (28) Schmidt, F.; Rosnizeck, I. C.; Spoerner, M.; Kalbitzer, H. R.; König, B. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365* (1), 38–48.
- (29) Huber, D.; Löber, S.; Hübner, H.; Gmeiner, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20* (1), 455–466.
- (30) Amorim, M. B. de; Silva, A. J. M. da; Costa, P. R. R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12* (3), 346–353.
- (31) Acerete, C.; Bueno, J. M.; Campayo, L.; Navarro, P.; Rodriguez-Franco, M. I.; Samat, A. *Tetrahedron* **1994**, *50* (16), 4765–4774.
- (32) Huber, V. J.; Dietz, M. L. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (16), 2945–2948.
- (33) Finkelstein, H. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43* (2), 1528–1532.
- (34) Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *0* (9), 674–677.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont concentrés sur la conception d'édifices cristallins chiraux infinis par le biais de liaisons de coordination (MOF) et de liaisons covalentes (COF)

La formation de ces architectures périodiques infinies a nécessité, dans un premier temps, la synthèse de (métalla)tectons optiquement purs puis leurs combinaisons en présence de sels métalliques (chapitre II) ou d'un métalloïde (chapitre III). Afin de générer ces édifices, de nombreuses conditions de synthèse et de cristallisation ont été étudiées, conduisant à l'obtention d'un grand nombre de structures cristallines.

Dans le chapitre II, nous nous sommes intéressés à la synthèse de métallatectons chiraux luminescents basés sur des complexes d'Iridium(III) cyclométallés, dont la chiralité est uniquement portée par le centre métallique, ainsi qu'à leur autoassemblage en présence d'une seconde source métallique. Ces métallatectons sont basés sur la coordination de trois ligands chélatants sur l'atome d'iridium adoptant une géométrie octaédrique. Deux de ces ligands sont des ligands cyclométallants de type phénylpyridine (ppy, Fppy et dFppy). Le troisième chélate est composé d'une unité bipyridine centrale portant deux groupements périphériques coordinants de type 3/4-pyridine ou acide 3/4-benzoïque. Ainsi, une nouvelle bibliothèque de métallatectons a pu être synthétisée en modulant la distance entre ces sites d'interactions périphériques par l'insertion d'un espaceur éthyne d'une part ainsi que la géométrie, coudée ou linéaire, du tecton par la variation de l'angle entre l'axe de coordination et l'axe du ligand d'autre part.

Pour obtenir ces métallatectons, une méthode systématique de synthèse par couplage pallado-catalysé réalisés directement sur des complexes d'Iridium précurseurs dibromés. Au total, dix-huit nouveaux métallatectons sous leur forme racémique ont été obtenus. Leurs propriétés de luminescence ont également été étudiées en solutions aérées et corrélées à une étude TD-DFT. Dans un deuxième temps, la synthèse asymétrique de certains de ces complexes a pu être réalisée. Au cours de celle-ci, nous avons réussi à optimiser les conditions de résolution des dimères précurseurs d'Iridium ne nécessitant à présent plus qu'une seule étape. Douze métallatectons optiquement purs ont été isolés.

La combinaison de ces métallatectons à des sels métalliques de zinc, de cadmium, d'argent et de cobalt a permis de générer et caractériser par diffraction des rayons X vingt nouvelles architectures dont les dimensionnalités sont variables. Les architectures obtenues à l'aide des métallatectons « à bras courts » linéaires et coudés sont schématisées sur la [Figure 1](#). En particulier, il a été possible de synthétiser un réseau 2-D homochiral grâce au métallatecton « à bras courts » linéaire Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆] en présence du sel de cadmium Cd(NO₃)₂.

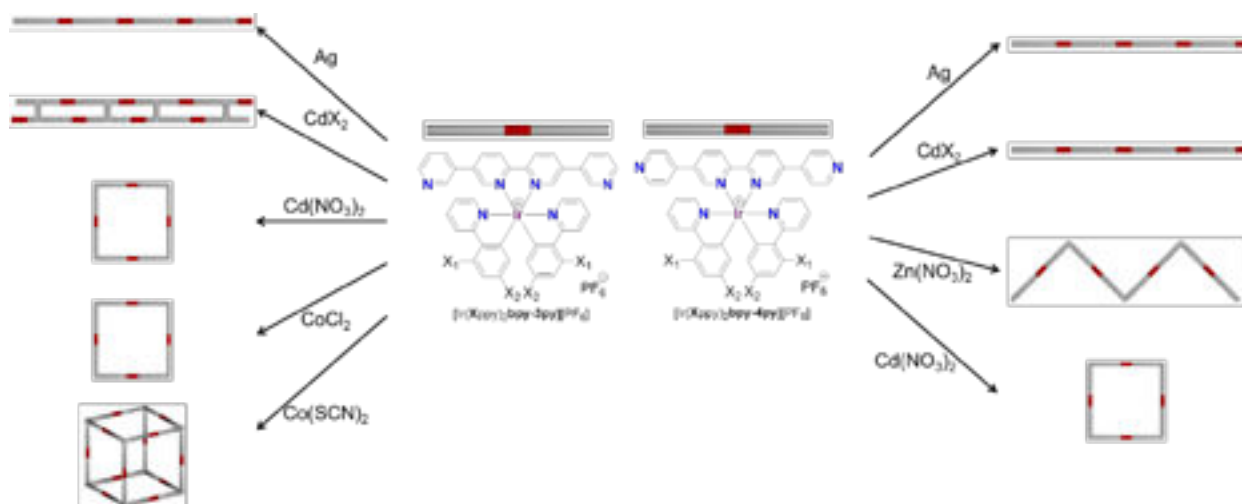


Fig. 161. Schéma général montrant les différents édifices infinis obtenus par auto-assemblage des métallatectons « à bras courts » coudés (3-pyridine) et linéaires (4-pyridine).

Malheureusement, une grande partie de ces édifices s'est montrée instable à l'air. En d'autres termes, hors solution de cristallisation, leur structure cristalline est perdue de façon permanente empêchant notamment les études photophysiques à l'état solide. Dans le but d'augmenter la stabilité de ces architectures, nous testons actuellement d'autres conditions de cristallisation, comme l'utilisation de solvants de cristallisation à poids moléculaire plus élevé ou d'autres sels métalliques. Il reste également à étudier de manière plus approfondie les propriétés en solution de ces différents tectons.

Dans le chapitre III, la synthèse de tectons organiques racémiques et chiraux a été présentée dans le but de former des réseaux organiques covalents cristallins hélicoïdaux. Ces tectons sont formés de deux unités catéchol terminales reliées par des chaînes oligoéthylèneglycols de longueur et point d'ancrage variable. La modulation de ces deux paramètres avait pour but d'étudier les paramètres permettant la formation d'entités chirales discrètes et/ou infinies. Malheureusement, toutes les tentatives pour former des entités infinies hélicoïdales se sont montrées infructueuses.

Ainsi, la réaction du tecton **13b**, possédant une chaîne tétraéthylèneglycol, en présence d'acide borique et d'hydroxyde de césium a conduit à la formation d'une espèce monomérique majoritaire caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal. Celle-ci a par ailleurs montré une grande sélectivité pour le piégeage de cation césium (**Fig. 162a et b**). En utilisant une chaîne plus longue (composé **13c**), un complexe lithié a cette fois pu être obtenu et caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal (**Fig. 162c et d**). En revanche toutes les autres tentatives ont conduit à la formation de mélanges d'oligomères inséparables et difficilement caractérisables par les techniques usuelles notamment la spectrométrie de masse ou la RMN DOSY.

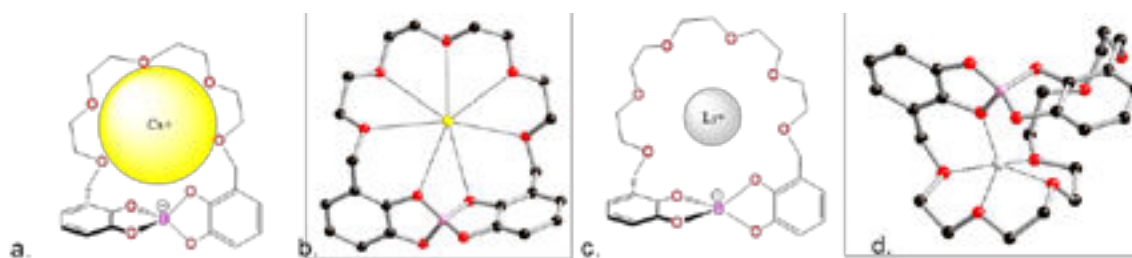


Fig. 162. Représentation schématique (a) et structure cristalline du complexe $13b\text{-B-Cs}$ (b), représentation schématique de $13c\text{-B-Li}$ (c) et structure cristalline du complexe $13c\text{-B-Li}$ (d).

Pour forcer l'hélicité contrôlée du ligand au sein des architectures et ainsi former des cristaux homochiraux, nous avons entamé en parallèle la synthèse de tectons chiraux portant un groupement cyclohexanediol chirale se substituant à un pont éthylèneglycol. Mais, malgré un grand nombre de conditions de réaction étudiées, la synthèse complète de ces ligands chiraux n'a, à ce jour, pas pu être réalisée.

Pour empêcher la formation d'entités discrètes, l'utilisation de centres métalliques à géométrie octaédrique tels que le Fe(III) ainsi que l'utilisation de diacides boroniques tels que l'acide 1,4-phénylènediboronique semble être deux pistes intéressantes dans le but de former des réseaux organiques covalents cristallins homochiraux.

Chapitre IV

Annexes

<u>CHAPITRE IV: ANNEXES</u>	169
<u>1. GENERAL</u>	169
<u>2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS</u>	171
<u>2.1. IRIIDIUM(III) COMPLEXES</u>	171
<u>2.2. CATECHOLS DERIVATIVES</u>	217
<u>3. CRYSTALLIZATION METHOD AND CRYSTALLOGRAPHIC DATA</u>	230

Chapitre IV: Annexes

1. General

Synthesis:

All air sensitive and anhydrous reactions were carried out under argon. Light sensitive reactions were protected using an aluminum foil. The glassware was dried in an oven at 100 °C and cooled under argon flow. Commercially available chemicals were used without further purification.

Anhydrous di-*isopropylamine*, toluene, chloroform, dichloromethane and methanol were used as supplied by commercial sources without further purification. THF was dried and distilled over sodium. Triethylamine was dried and distilled over KOH. Methanol was distilled and dried over magnesium methoxide under argon.

Thin layer chromatography analyses were performed on silica gel Merck 60 F₂₅₄ sheets or aluminium oxide F254 sheets. A UV lamp (254 nm or 365 nm) lamp was used for detection.

Microwave reactions were conducted using the Discover BenchMate microwave apparatus (CEM Corporation) using appropriate glass vials (capacity 10 mL). Reactions were performed in sealed vials with a septum and the liquid was mixed by magnetic stirring.

NMR (Nuclear magnetic resonance):

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on Bruker Avance AV 300 (300 MHz), AV 400 (400 MHz) or AV500 (500 MHz) spectrometers at 20 °C.

Chemicals shifts (δ , ppm) were determined relative to the residual undeuterated solvent as internal reference (CDCl₃: 7.26 ppm for ¹H, 77.2 ppm for ¹³C; CD₃OD: 3.34 ppm for ¹H, 49.9 ppm for ¹³C; CD₃CN: 1.94 ppm for ¹H, 118.3 ppm and 1.3 ppm for ¹³C; DMSO-D₆: 2.50 ppm for ¹H and 39.52 ppm for ¹³C). Spin multiplicities are given with the following abbreviations: s (singlet), brs (broad singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiple). Coupling constants (J) are given in Hz.

¹H-NMR spectra were assigned by standard methods combined when necessary with 2D COSY and ROESY ¹H-¹H correlated experiments. ¹³C-NMR spectra were assigned by standard methods combined when necessary with DEPT-135 experiment and 2D HMQC and HMBC ¹H-¹³C correlation experiments.

MS (Mass spectrometry):

Mass spectrometry was performed at the Service de Spectrométrie de Masse, Université de Strasbourg. Low (LRMS) and high-resolution mass spectra (HRMS) (positive and negative mode ESI: Electro Spray Ionization) were recorded on Thermoquest AQA Navigator® with time of flight detector.

Elemental analyses:

Elemental analyses were performed on a Thermo Scientific Flash 2000 by the “Service d’Analyses”, Université de Strasbourg.

X-Ray diffraction:

X-ray single crystal structure determination was carried out on a Bruker SMART CCD Diffractometer with Mo-K α radiation. The structures were solved using SHELX-97 and refined by full matrix least squares on F² using SHELX-97 with anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model).

Powder X-ray diffraction (PXRD) data were recorded on a Bruker D8 AV diffractometer using Cu-K α radiation (λ = 1.5406 Å) operating at 40 kV and 40 mA with a scanning rate between 3.8 and

70° by a scan step size of 2°/min. For comparison, simulated patterns were calculated using the data obtained for single crystals by the Mercury software.

Photophysical measurements:

UV/Vis spectra in solution and in the solid state were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 650S spectrophotometer (spectra in the solid state recorded in the reflection mode, using a 150 mm integrating sphere and spectralon® as light spectral reference for the reflection corrections). Wavelengths (λ) are given in nm and molar absorption coefficients (ϵ) are given in L.mol⁻¹.cm⁻¹. Steady-state emission spectra in solution were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450 W Xenon arc lamp, double grating excitation and emission monochromators (2.1 nm mm⁻¹ dispersion; 1200 grooves mm⁻¹) and a Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Steady-state emission spectra in the solid state were recorded on a Perkin Elmer LS55 spectrometer equipped with a Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Emission and excitation spectra were corrected for source intensity (lamp and grating) and emission spectral response (detector and grating) by standard correction curves.

Photoluminescence quantum yields in solution in the visible range were measured using the method of Crosby and Demas using Ru(bipy)₃Cl₂ in aerated water as the standard ($\phi = 0,04$ in H₂O).¹

All solvents were spectrometric grade. Measurements in solution were performed on optically dilute solutions ($A_{\lambda_{exc}} < 0.10$). Deaerated samples were prepared by the freeze-pump-thaw technique.

CD (Circular Dichroism)

Circular dichroism was performed on a JASCO J-810 spectropolarimeter. Data were collected over a wavelength range of 200-600 nm, at a scan speed of 100 nm/min, bandwidth of 1 nm and data pitch of 0.1 nm. Samples were measured at 23°C and at given concentrations using a 10 mm path length cuvette (Starna Ltd.).

Optical rotation (α_D)

Polarimetric measurements were performed on a Perkin Elmer (model 341) instrument at a wavelength of 589 nm (Na). The $[\alpha]_D^{20}$ values are measured at 20 °C and given in 10⁻¹ deg.cm².g⁻¹ and concentrations are given in g/100mL.

Crystallization methods:

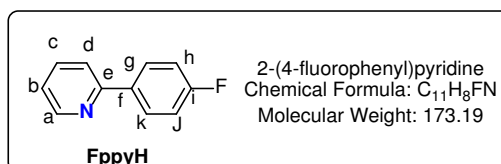
All commercial solvents used for crystallization were of analytical solvents used without purification. Under self-assembly conditions, crystallizations were performed by combinations of the metallatectons with metal salts by liquid-liquid slow diffusion in a crystallization tube (height = 15 cm diameter = 0.4 cm). At room temperature, a solution containing the desired metal salts was slowly diffused (over few days or weeks) into a solution containing the metallatecton through a 1/1 buffer layer composed of the two solvents.

For crystallization of metallatectons by vapour diffusion, a solution of the compound in a small vial (height = 6.5 cm, diameter = 2 cm) was placed into a closed jar (50 mL) containing volatile solvent (ca. 40 mL) at RT.

2-phenylpyridine, 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine and triethyleneglycol di(*p*-toluenesulfonate) **5a** were commercially available. Compounds **11a** and **11b** were prepared according to a reported procedure.²

2. Synthesis and characterization of compounds

2.1. Iridium(III) complexes



Ligand **FppyH**³

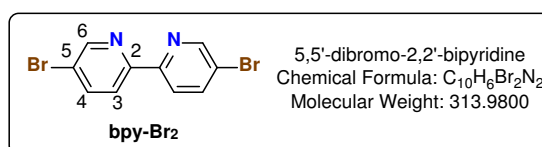
To a solution of 4-fluorophenylboronic acid (2.00 g, 14.28 mmol) in EtOH (40 ml) flushed with argon, K₂CO₃ (2.62 g, 18.0 mmol) and 2-bromopyridine (0.9 ml, 9.52 mmol) were added. The solution was degassed several times. Then Pd(PPh₃)₄ (110 mg, 0.1 eq) was added. The mixture was refluxed under argon overnight. The dark solution was evaporated to dryness, dissolved in CH₂Cl₂ (100 ml) and washed with water (2 x 50 ml). The crude product was purified by Kugelrohr distillation (125 °C, 0.56 mbar). A colorless solid was obtained (1.60 g, 97 %).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, CDCl₃) δ 8.67 (dt, *J* = 4.8, 1.4 Hz, 1H), 8.01 - 7.94 (m, 2H), 7.75 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.68 (dt, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.23 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 1H), 7.15 (m, 2H).

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -114.2 (s).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 163.6 (d, ¹*J*_{C-F} = 248.4 Hz, C_{quat}), 156.6 (C_{quat}), 149.8 (CH), 137.0 (CH), 135.5 (d, ⁴*J*_{C-F} = 3.1 Hz, C_{quat}), 128.7 (d, ³*J*_{C-F} = 8.4 Hz, CH), 122.2 (CH), 120.4 (CH), 115.6 (d, ²*J*_{C-F} = 21.6 Hz, CH).

MS (ESI⁺): calcd for [M+H]⁺ (C₁₁H₉FN) 174.0714, found 174.0718



Compound **bpy-Br₂**:⁴

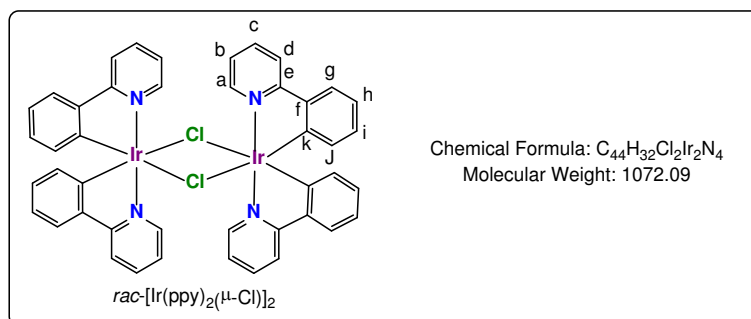
5-Bromo-2-iodopyridine (0.80 g, 2.82 mmol) was dissolved in anhydrous toluene (15 mL). After degassing several times the solution using argon, Pd(PPh₃)₄ (0.02 g, 0.02 mmol) and *n*-Bu₆Sn₂ (0.75 mL, 1.48 mmol) were added. The mixture was refluxed for 3 days. The reaction mixture was cooled to room temperature and diethyl ether (~ 80 mL) was added. The white-brown precipitate thus formed was filtered and washed consecutively with water (3x3 mL) and diethyl ether (3x5 mL). The precipitate was dissolved in CHCl₃ (20 mL). The resulting solution was washed with brine (20 mL), dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure to afford **bpy-Br₂** as a white solid (0.31 g, 69 %).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 8.70 (d, 2H, ⁴*J* = 2.4 Hz, H₆), 8.29 (d, 2H, ³*J* = 8.6 Hz, H₃), 7.93 (dd, 2H, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, H₄).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ (ppm): 153.8 (C_2), 150.4 (C_6), 139.7 (C_4), 122.3 (C_3), 121.5 (C_5)

IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ 1544, 1455 ($\text{C}=\text{N}$), 1357, 1261, 1233, 1124, 1087, 1007, 827, 801, 726, 702, 638 ($\text{C}-\text{Br}$).

Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 38.25, H, 1.93, N, 8.92. **Found:** C, 38.16, H, 2.12, N, 8.57.



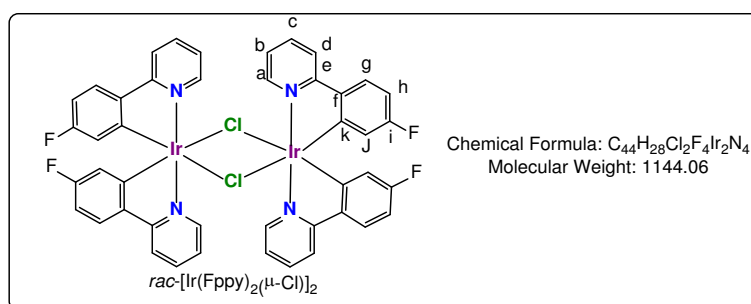
Compound $\text{rac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$:⁵

$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.45 g, 1.51 mmol anhydrous basis, MW = 298.56) and 2-phenylpyridine (0.45 mL, 3.15 mmol) were dissolved into a 2-EtOEtOH/ H_2O mixture (30 mL/10 mL) and the resulting solution was heated at 130 °C for 20 hr. After cooling, the yellow precipitate was filtered and washed with water (50 mL) and an Et_2O /ethanol mixture (20 mL/20 mL). A fine yellow microcrystalline powder was obtained (620 mg, 76 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 9.24 (dd, 4H, $^3\text{J} = 5.7 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.0 \text{ Hz}$, H_a), 7.86 (d, 4H, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, H_d), 7.73 (td, 4H, $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$, H_c), 7.48 (dd, 4H, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.2 \text{ Hz}$, H_g), 6.73-6.78 (m, 8H, H_b , H_i), 6.56 (ddd, 4H, $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.4 \text{ Hz}$, H_h), 5.93 (dd, 4H, $^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.0 \text{ Hz}$, H_j).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm): 168.6 (C_e), 151.7 (C_a), 145.4 (C_f), 143.7 (C_k), 136.1 (C_l), 130.6 (C_c), 124.1 (C_b), 123.7 (C_d), 122.1 (C_i), 121.3 (C_g) 118.3 (C_h).

IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ 1605, 1582, 1477 ($\text{C}=\text{N}$), 1416, 1268, 1225, 1160, 1062, 1030, 793, 753, 735, 727.



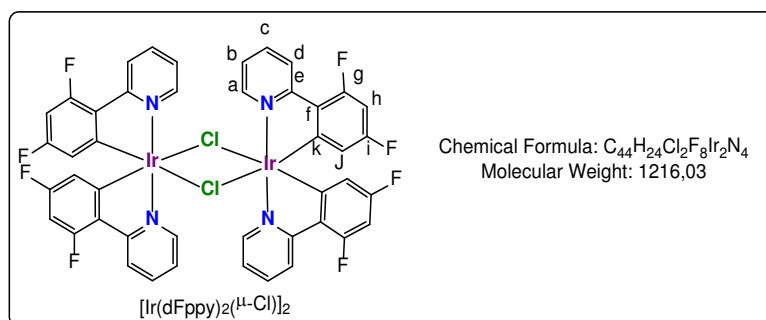
Compound $\text{rac-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$:

$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (125 mg, 0.42 mmol, anhydrous basis, MW = 298.56) and 2-(4-fluorophenyl)pyridine (150 mg, 0.87 mmol, 2.5 eq) were dissolved into a 2-EtOEtOH/ H_2O mixture (10 mL/5 mL) and the resulting solution was heated at 130 °C for 2 days. After cooling, the yellow precipitate was filtered and washed with an acetone/ethanol mixture (10 mL/10 mL). The resulting powder was dissolved in dichloromethane (20 mL) and the suspension was filtered. The yellow solution was concentrated to give a fine yellow microcrystalline powder (205 mg, 86 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 9.24 (dd, 4H, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, H_a), 7.83 (d, 4H, ³J = 7.8 Hz, H_d), 7.77 (td, 4H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H_c), 7.50 (dd, 4H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J_{H-F} = 5.7 Hz, H_g), 6.78-6.79 (m, 4H, H_b), 6.56 (td, 4H, ³J = 8.6 Hz, ³J_{H-F} = 8.6 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, H_h), 5.53 (dd, 4H, ³J_{H-F} = 10.0 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, H_i).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm): 167.4 (C_{quat}), 162.8 (d, ¹J_{C-F} = 243.5 Hz, C_{quat}), 151.32 (CH), 147.3 (C_{quat}), 139.9 (d, J_{C-F} = 1.9 Hz, C_{quat}), 136.7 (CH), 125.4 (d, J_{C-F} = 9.7 Hz, CH), 122.2 (CH), 118.6 (CH), 116.6 (d, J_{C-F} = 18.4 Hz, CH), 108.9 (d, J_{C-F} = 23.2 Hz, CH).

MS (ESI⁺): calcd for [M]⁺ (C₄₄H₂₈Cl₂F₄Ir₂N₄) 1144.09, found 1144.08.



Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(μ-Cl)]₂:⁶

IrCl₃·xH₂O (0.20 g, 0.67 mmol anhydrous basis, MW = 298.56) and 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine (0.38 g, 1.98 mmol) were dissolved in a 2-EtOEtOH/H₂O mixture (4 mL/2 mL) and heated at 130 °C for 20 hr. After cooling, the yellow precipitate was filtered and washed with water (5 mL) and an acetone/ethanol mixture (6 mL/6 mL). The resulting powder was recrystallized in a mixture of cyclohexane/dichloromethane (10 mL/30 mL) to give a fine yellow microcrystalline powder (0.29 g, 71 %).

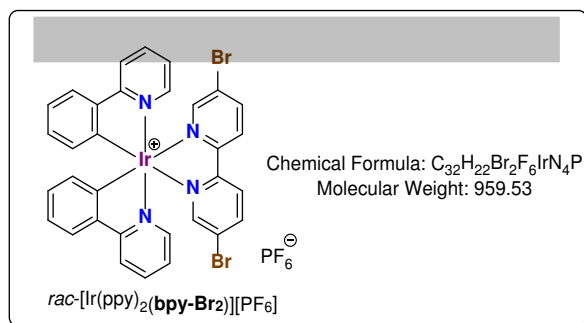
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 9.12 (dd, 4H, J = 5.7 Hz, J = 1.0 Hz, H_a), 8.31 (d, 4H, J = 8.3 Hz, H_d), 7.83 (td, 4H, J = 7.8 Hz, J = 1.3 Hz, H_b), 6.83 (ddd, 4H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, H_c), 6.33 (ddd, 4H, ³J_{H-F} = 12.6 Hz, ³J_{H-F} = 9.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz, H_h), 5.28 (dd, 4H, ³J_{H-F} = 9.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz, H_i).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ (ppm): -107.72 (d, 4F, ⁴J_{F-F} = 10.2 Hz), -110.32 (d, 4F, ⁴J_{F-F} = 10.2 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ (ppm): 165.3 (d, ²J_{C-F} = 6.7 Hz, C_f), 162.4 (dd, ¹J_{C-F} = 253.5 Hz, ³J_{C-F} = 12.9 Hz, C_g), 160.4 (dd, ¹J_{C-F} = 253.5 Hz, ³J_{C-F} = 12.9 Hz, C_j), 151.3 (C_b), 147.6 (d, ³J_{C-F} = 7.1 Hz, C_e), 137.6 (C_a), 127.8 (C_k), 122.7 (d, ⁴J_{C-F} = 19.9 Hz, C_d), 122.6 (C_c), 112.7 (d, ²J_{C-F} = 18.2 Hz, C_j), 98.2 (t, ²J_{C-F} = 26.5 Hz, C_h).

IR: ν cm⁻¹ 1602, 1572, 1558, 1478 (C=N), 1428, 1400, 1292, 1268, 1250, 1231, 1165, 1116, 1102 (C-F), 1043, 989, 848, 832, 819, 811, 792, 786, 762, 756.

Elem. Anal. Calcd for C₄₄H₃₂Cl₂Ir₂N₄·H₂O: C, 42.83, H, 2.12, N, 4.54. **Found:** C, 42.65, H, 2.20, N, 4.23.



Compound ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]**:⁷

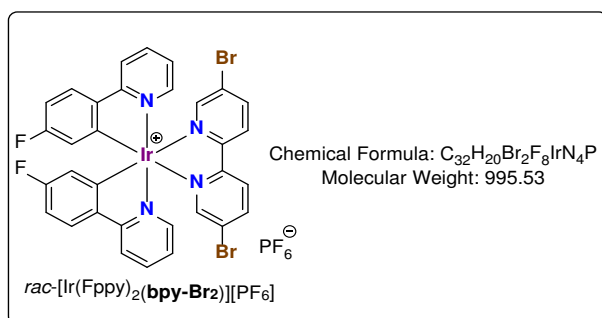
To a solution of ***rac*-[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂** (50 mg, 0.047 mmol, 1 eq) in a 1/1 MeOH/DCM mixture (3 mL/3 mL) **bpy-Br₂** (34 mg, 0.108 mmol, 2.3 eq) was added. The yellow solution was heated at 60 °C overnight. Water (50 mL) was then added and the resulting solution was washed with diethyl ether (2x30 mL). The aqueous layer was heated to 70 °C and a solution of KPF₆ (100 mg in 5 mL water) was added. A yellow precipitate formed immediately. The aqueous solution was cooled using an ice bath for 2 hours, then filtered and washed with water (5 mL) and Et₂O (5 mL). The product was obtained as an orange powder (75 mg, 83%) by recrystallization in a mixture of acetonitrile (2 mL) and diethyl ether (20 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz) δ (ppm): 8.18 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H₃), 8.07 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H₄), 7.85 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, H_d), 7.70 (d, 2H, ⁴J = 2.0 Hz, H₆), 7.65 (ddd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H_c), 7.60 (dd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H_e), 7.44 (d, 2H, ³J = 6.5 Hz, H_a), 6.81-6.88 (m, 4H, H_b, H_h), 6.71 (ddd, 2H, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H_i), 6.02 (dd, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H_j).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 168.3 (C_{quat}), 155.3 (C_{quat}), 152.8 (CH), 151.0 (CH), 150.1 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 132.8 (C_{quat}), 131.8 (C_{quat}), 127.3 (C_{quat}), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 125.0 (C_{quat}), 124.3 (CH), 121.4 (CH).

MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ (C₃₂H₂₂Br₂IrN₄) 812.98, found 812.98

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 268 (48.4), 288 (38.9), 331 (24.0), 380 (7.0), 401 (5.8).



Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]**:

To a solution of ***rac*-[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂** (500 mg, 0.45 mmol, 1 eq) in a mixture of MeOH/CH₂Cl₂ (20 mL/20 mL) was added **bpy-Br₂** (295 mg, 0.94 mmol, 2.1 eq). The yellow solution was heated at 60 °C overnight. After cooling and evaporation to dryness, the mixture was dissolved in MeOH

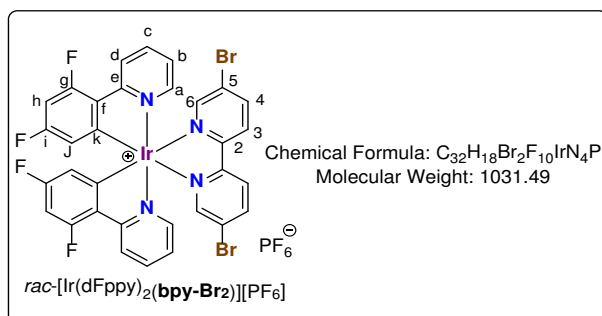
(50 mL) and heated at 70 °C. An aqueous KPF₆ solution (sat) (10 mL) was added. A yellow precipitate formed immediately. The suspension was placed in an ice bath for 2 hours before it was filtered, washed with H₂O (10 mL) and Et₂O (10 mL). The desired compound was obtained as a yellow powder (815 mg, 91 %) without further purification.

¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz) δ (ppm): 8.40 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, H₃), 8.31 (dd, 4H ³J = 8.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, H_{b/c}), 8.05 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, H_a) 7.86-7.93 (m, 6H, H₆, H₄, H_g), 7.62 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, H_d), 7.07 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ³J = 5.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz, H_{b/c}), 6.85 (td, 2H, ³J_{H-F} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.6 Hz, H_h), 5.85 (dd, 2H, ³J_{H-F} = 9.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.6 Hz, H_j).

¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆), -111.6 (s, 2F).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 166.8 (C_{quat}), 164.4 (d, ¹J_{C-F} = 252.8 Hz, C_{quat}) 154.7 (C_{quat}), 152.6 (CH), 152.5 (d, J_{C-F} = 5.9 Hz, C_{quat}), 150.7 (CH), 143.2 (CH), 141.4 (d, J_{C-F} = 2.0 Hz, C_{quat}), 140.0 (CH), 128.2 (d, J_{C-F} = 9.5 Hz, CH), 126.9 (CH), 125.8 (C_{quat}), 124.5 (CH), 121.2 (CH), 117.9 (d, ³J_{C-F} = 18.2 Hz, CH), 110.9 (d, ³J_{C-F} = 23.3 Hz, CH).

HRMS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₃₂H₂₀Br₂F₂IrN₄ 850.96, found 850.96.



Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)]⁺[PF₆]⁻:⁸

To a solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(μ-Cl)]₂ (0.22 g, 0.18 mmol, 1 eq) in a mixture of MeOH/CH₂Cl₂ (5 mL/5 mL), bpy-Br₂ (0.12 g, 0.37 mmol, 2.05 eq) was added. The yellow solution was heated at 60 °C overnight. After cooling, water (30 mL) was added and the aqueous layer was washed with Et₂O (2x30 mL). After heating the aqueous layer at 70 °C, an aqueous KPF₆ solution (100 mg in 5 mL H₂O) was added. A yellow precipitate formed immediately and the suspension was placed in an ice bath for 2 hours. The suspension was filtered, washed with H₂O (5 mL) and ether (5 mL). The desired compound was obtained as a yellow powder (0.23 g, 60 %) after recrystallization from acetonitrile (2 mL) and diethylether (20 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz) δ (ppm): 8.43 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H₃), 8.34-8.31 (m, 4H, H₄, H_{a/d}), 7.96-7.91 (m, 4H, H₆ and H_{b/c}), 7.67 (d, 2H, ³J = 5.7 Hz, H_{a/d}), 7.11 (ddd, 2H, ³J = 7.5 Hz, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H_{b/c}), 6.71 (ddd, 2H, ³J_{H-F} = 12.4 Hz, ³J_{H-F} = 9.0 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, H_h), 5.68 (dd, 2H, ³J_{H-F} = 8.8 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, H_j).

¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 706 Hz, PF₆), -108.8 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.7 Hz), -110.7 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.7 Hz).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 164.3 (dd, ¹J_{C-F} = 253 Hz, ²J_{C-F} = 13.3 Hz, C_{g/i}), 164.3 (d, J_{C-F} = 7.0 Hz, C_{e/f}), 162.1 (dd, ¹J_{C-F} = 260 Hz, ²J_{C-F} = 12.7 Hz, C_{g/i}), 154.6 (C_s), 153.4 (d, J_{C-F} = 6.7 Hz, C_{e/f}),

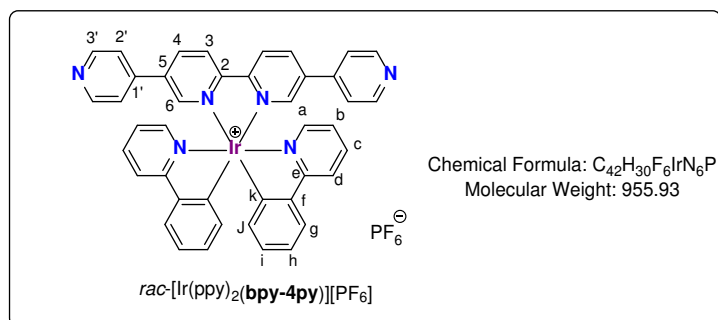
152.7 (C₆), 151.0 (C_{a/d}), 143.6 (C₄), 140.6 (C_{b/c}), 129.0 (C_k), 127.0 (C₃), 126.0 (C₂), 124.9 (C_{a/b/c/d}), 124.8 (C_{a/b/c/d}), 114.8 (dd, ³J_{C-F} = 18.1 Hz, ⁴J_{C-F} = 2.3 Hz, C_j), 100.1 (t, ³J_{C-F} = 26.8 Hz, C_h).

HRMS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₃₂H₁₈Br₂F₄Ir₁N₄ 884.9419, found 884.9308.

UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 244 (44.4), 266 (45.4), 314 (28.1), 328 (24.0), 364 (6.5).

General procedure for the Suzuki-coupled pyridyl derivatives:

To a solution of *rac*-[Ir(Xppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (Xppy = ppy, Fppy or dFppy) (1eq) in a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (1/1/1/1) 4-pyridinylboronic acid or 3-pyridinylboronic acid (2.2 eq) was added. After degassing the resulting yellow solution with argon, Pd(PPh₃)₄ (0.22 eq) and K₂CO₃ (5.22 eq) were added and the solution was heated at 100 °C overnight. After filtration, CH₂Cl₂ (20 to 40 mL) was added and the organic layer was washed with water (2x 10 to 20 mL) and evaporated to dryness. Recrystallization by vapor diffusion of Et₂O into a CH₃CN or CHCl₃ solution containing the desired product afforded the different complexes as red to yellow solids.



Compound *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆] :

Using *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (100 mg, 0.105 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-pyridinylboronic acid (28 mg, 0.228 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.022 mmol) and K₂CO₃ (72 mg, 0.521 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a CH₃CN solution (5 mL) afforded *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆] as a red solid (95 mg, 95 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (20 mL) into an acetonitrile solution containing the Ir complex (20 mg in 2 mL).

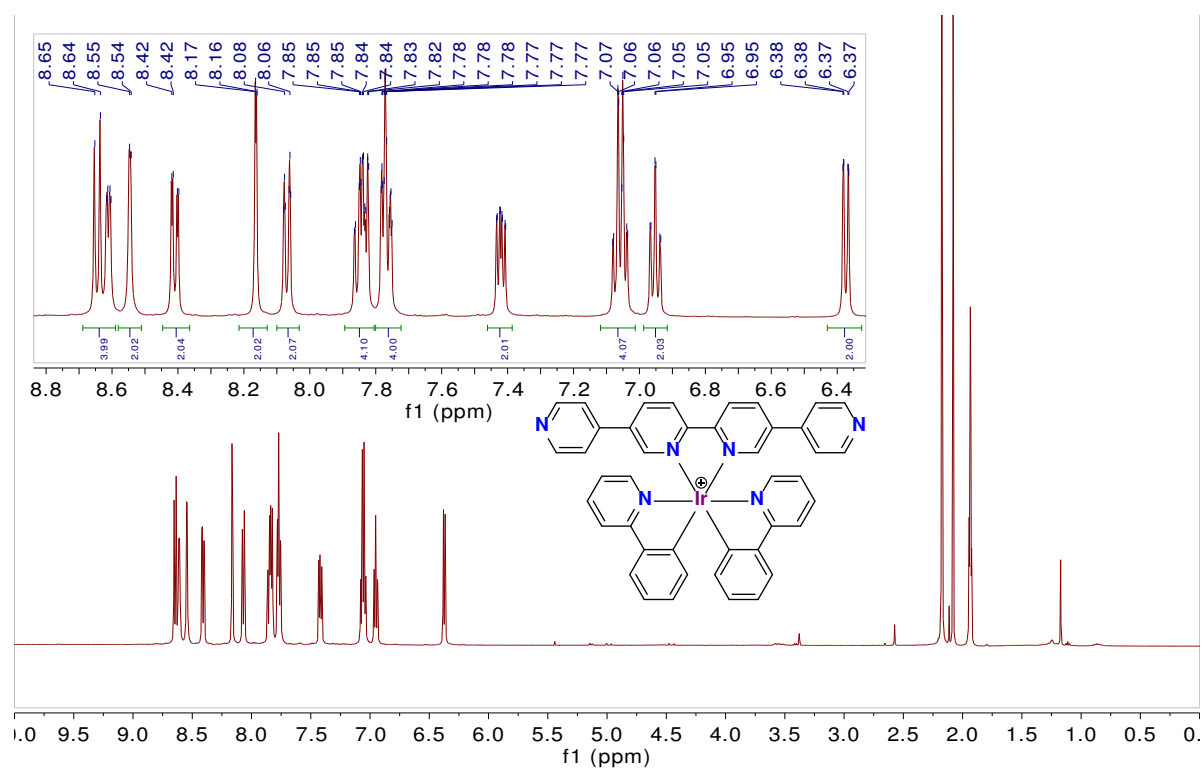
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.65 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.61 (dd, 2H, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 8.55 (d, 2H, ⁴J = 2.4 Hz), 8.41 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.16 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 8.07 (td, 2H, ⁴J = 8.3 Hz, ³J = 1.1 Hz), 7.84 (m, 4H), 7.77 (m, 4H), 7.42 (ddd, 2H, ³J = 8.0 Hz, J = 4.9 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 7.05 (m, 4H), 6.95 (td, 2H, ⁴J = 7.4 Hz, ³J = 1.3 Hz), 6.38 (dd, 2H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz).

¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 167.8 (C_{quat}), 155.14 (C_{quat}), 151.1 (CH), 150.6 (C_{quat}), 150.1 (CH), 149.0 (CH), 148.2 (CH), 144.8 (C_{quat}), 139.1 (CH), 138.3 (CH), 137.7 (CH), 134.9 (CH), 132.2 (CH), 131.4 (C_{quat}), 130.9 (CH), 125.51 (CH), 125.49 (CH), 124.6 (CH), 124.1 (C_{quat}), 123.2 (CH), 120.6 (CH).

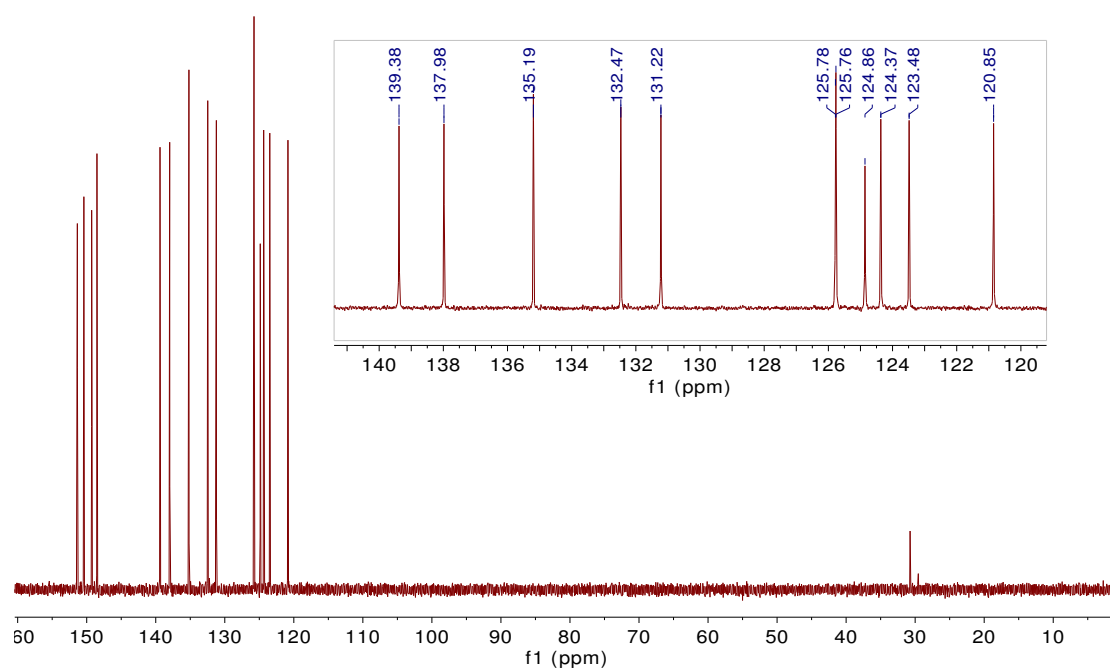
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₃₀IrN₆ 811.21, found 811.22.

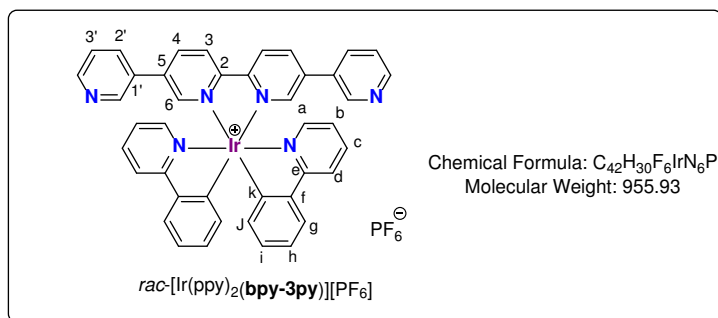
UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 268 (44.4), 292 (40.4), 330 (33.9), 405 (5.3).

^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz)



^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]** (200 mg, 0.210 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 3-pyridinylboronic acid (56 mg, 0.456 mmol), Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0.44 mmol) and K₂CO₃ (140 mg, 1.01 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a CH₃CN solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆]** as a red solid (177 mg, 88 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (20 mL) into an acetonitrile solution containing the Ir complex (20 mg in 2 mL).

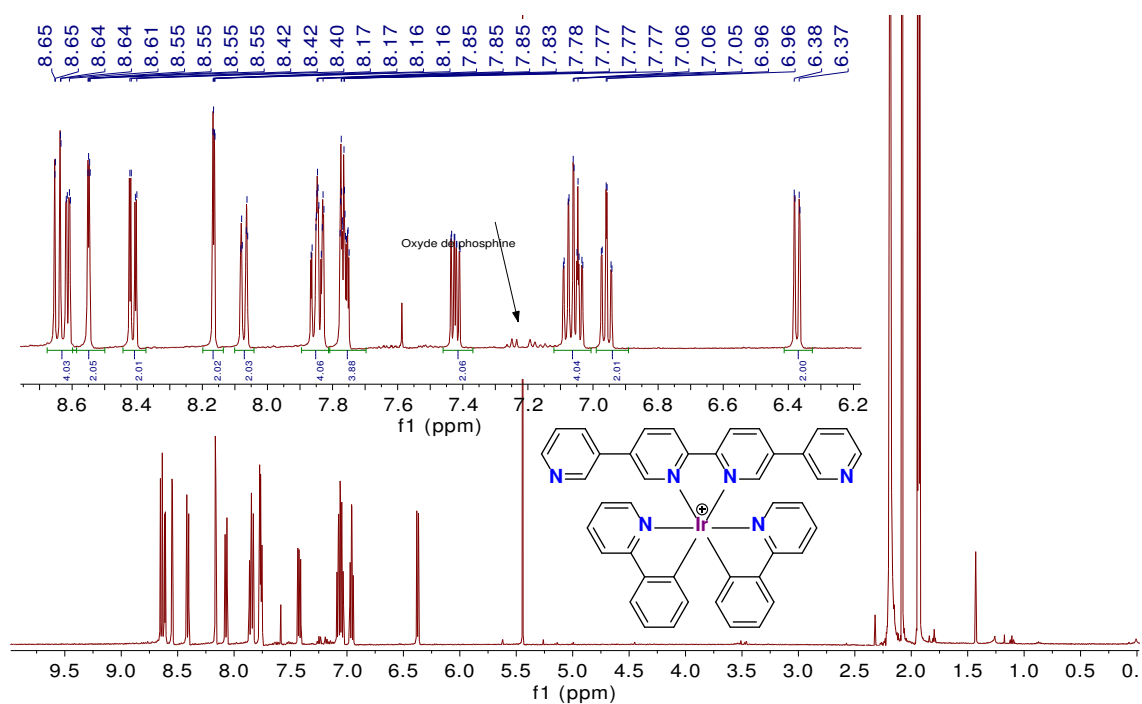
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.67 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.63 (dd, 2H, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 8.57 (dd, 2H, ⁴J = 2.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 8.43 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.19 (dd, 2H, ⁴J = 2.1 Hz, ⁴J = 0.7 Hz), 8.09 (dt, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.87 (m, 4H), 7.79 (m, 4H), 7.45 (ddd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ²J = 4.9 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 7.08 (m, 4H), 6.98 (td, 2H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 6.40 (dd, 2H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz).

¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 168.2 (C_{quat}), 155.6 (C_{quat}), 151.4 (CH), 150.9 (C_{quat}), 150.5 (CH), 149.5 (CH), 148.6 (CH), 145.2 (C_{quat}), 139.5 (CH), 138.7 (C_{quat}), 138.1 (CH), 135.3 (CH), 132.6 (CH), 131.8 (C_{quat}), 131.3 (CH), 125.9 (CH), 125.0 (CH), 124.6 (CH), 124.5 (CH), 123.6 (CH), 120.9 (CH).

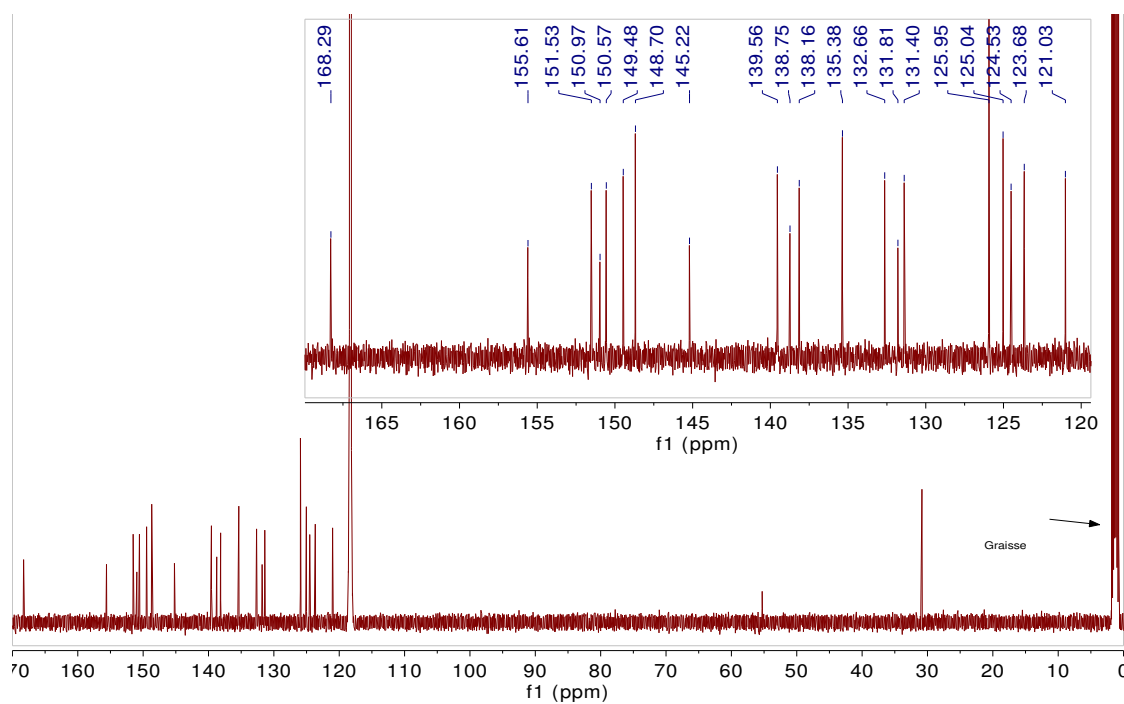
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₃₀IrN₆ 811.23, found 811.22.

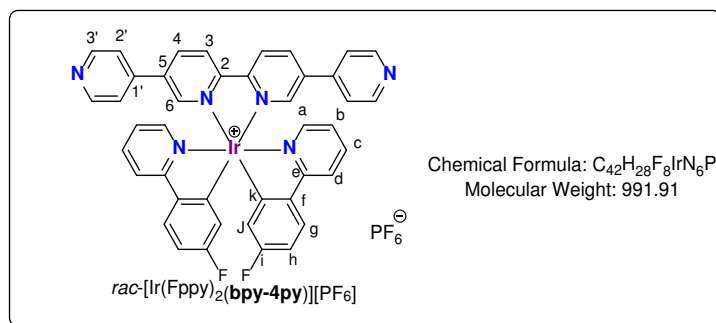
UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 256 (47.3), 296 (42.5), 339 (39.2), 405 (5.2).

^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz)



^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)]**[PF₆] (200 mg, 0.201 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-pyridinylboronic acid (54 mg, 0.44 mmol), Pd(PPh₃)₄ (51 mg, 0.044 mmol) and K₂CO₃ (140 mg, 1.05 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a CH₃CN solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)]**[PF₆] as an orange solid (159 mg, 80 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (20 mL) into an acetonitrile solution containing the Ir complex (20 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.65 (m, 4H), 8.47 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.20 (d, 2H, ⁴J = 2.0 Hz), 8.04 (d, 2H, ⁴J = 8.2 Hz), 7.88 (m, 4H), 7.73 (m, 2H), 7.36 (m, 4H), 7.06 (ddd, 2H ⁴J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.8 Hz, ³J = 1.4 Hz), 6.86 (td, 2H, ⁴J = 8.9 Hz, ³J = 2.6 Hz), 5.96 (dd, 2H, ³J = 9.5 Hz, ⁴J = 2.6 Hz).

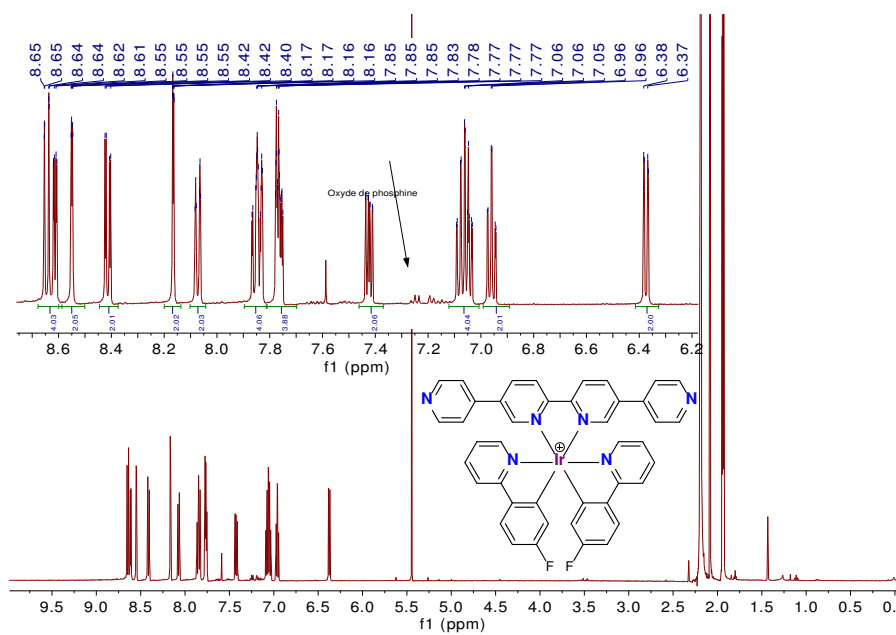
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆), -111.6 (s, 2F).

¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 166.2 (C_{quat}), 164.4 (d, ¹J_{C-F} = 253 Hz, C_{quat}), 155.2 (C_{quat}), 152.6 (d, J_{C-F} = 5.7 Hz, C_{quat}), 150.7 (CH), 149.7 (CH), 148.8 (CH), 142.1 (C_{quat}), 140.6 (d, J_{C-F} = 2.1 Hz, C_{quat}), 138.9 (CH), 138.2 (C_{quat}), 137.7 (CH), 127.2 (d, J_{C-F} = 9.4 Hz, CH), 125.3 (CH), 123.5 (CH), 121.3 (CH), 120.3 (CH), 117.6 (d, J_{C-F} = 18.1 Hz, CH), 109.9 (d, J_{C-F} = 23.3 Hz, CH).

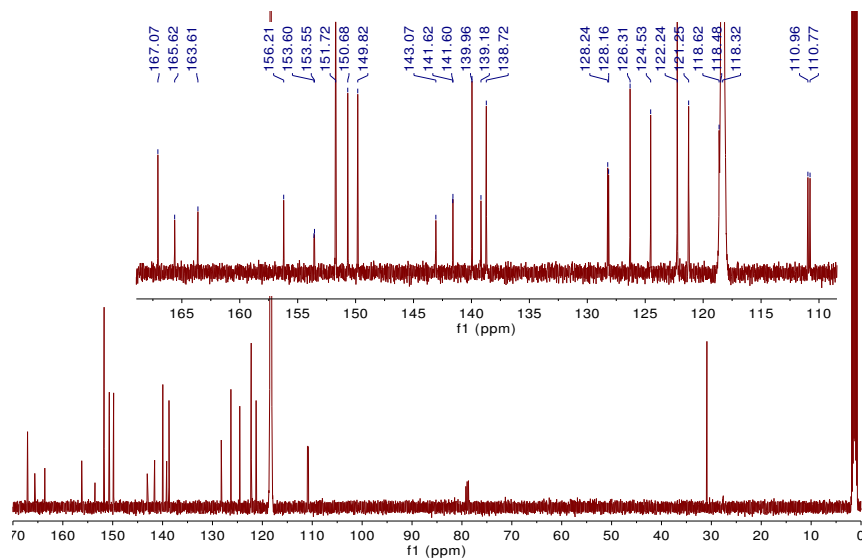
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₂₈F₂IrN₆ 847.20, found 847.19.

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 254 (49.1), 270 (52.2), 331 (39.7), 390 (6.1).

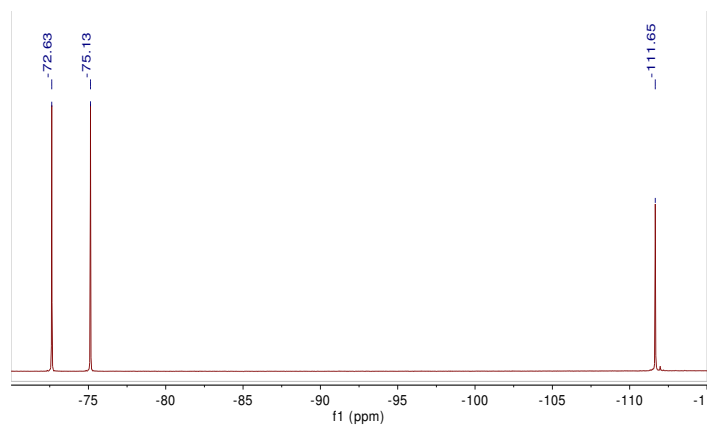
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz)

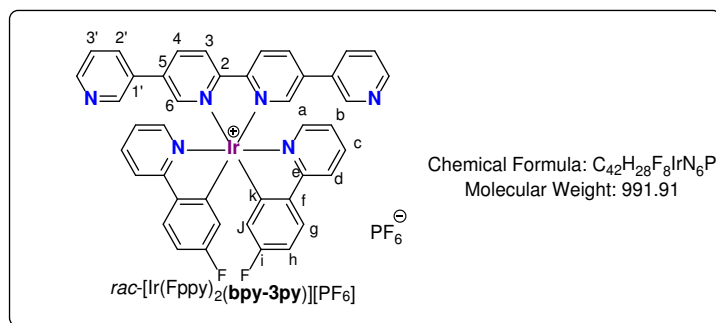


^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz)



^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆** (200 mg, 0.201 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 3-pyridinylboronic acid (54 mg, 0.44 mmol), Pd(PPh₃)₄ (51 mg, 0.044 mmol) and K₂CO₃ (140 mg, 1.05 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a CH₃CN solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)]PF₆** as an orange solid (159 mg, 82 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (20 mL) into an acetonitrile solution containing the Ir complex (20 mg in 3 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.64 (m, 4H), 8.45 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.17 (d, 2H, ⁴J = 2.2 Hz), 8.04 (dt, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 7.88 (m, 6H), 7.74 (m, 2H), 7.52 (ddd, 2H, ³J = 8.0 Hz, J = 4.9 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 7.07 (ddd, 2H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 6.85 (td, 2H, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.6 Hz), 5.96 (dd, 2H, ³J = 9.5 Hz, ⁴J = 2.6 Hz).

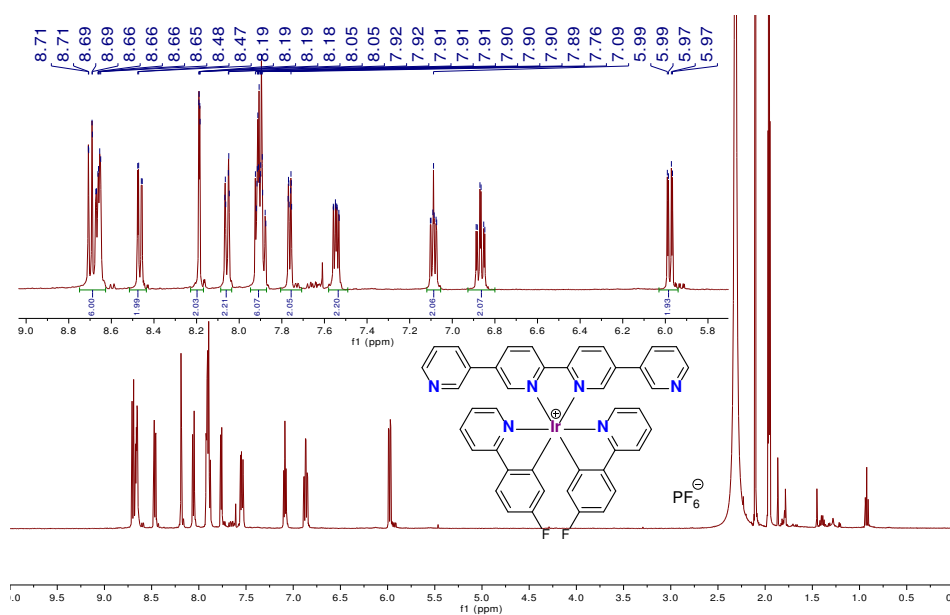
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆), -111.7 (s, 2F).

¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 166.2 (C_{quat}), 163.7 (d, ¹J_{C-F} = 253 Hz, C_{quat}), 154.7 (C_{quat}), 152.7 (d, J_{C-F} = 5.8 Hz, C_{quat}), 149.7 (CH), 149.3 (CH), 148.8 (CH), 146.8 (CH), 140.7, C_{quat}), 138.9 (CH), 137.7 (CH), 137.6 (C_{quat}), 135.9 (CH), 131.4 (C_{quat}), 127.2 (d, J_{C-F} = 9.3 Hz, CH), 125.2 (CH), 124.6 (CH), 123.6 (CH), 120.3 (CH), 117.6 (d, ¹J_{C-F} = 18.1 Hz, CH), 109.9 (d, J_{C-F} = 23.2 Hz, CH).

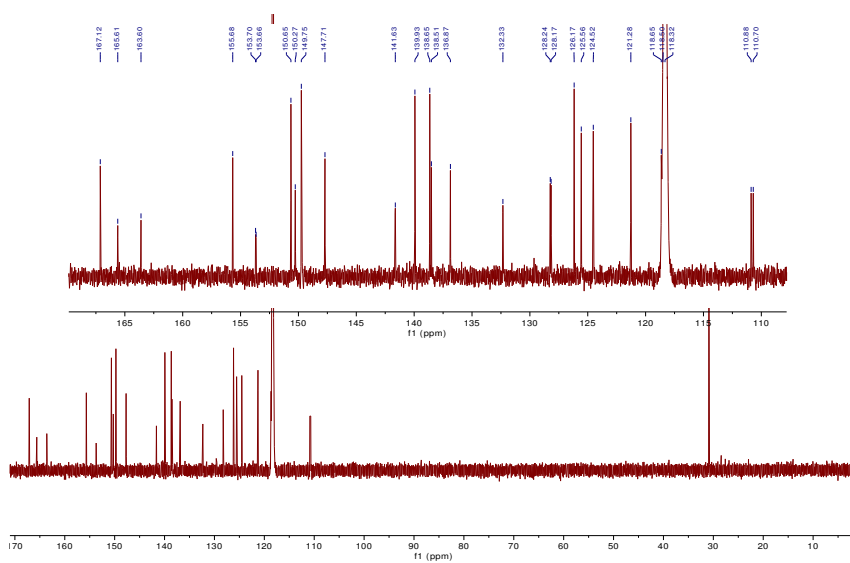
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₂₈F₂IrN₆ 847.20, found 847.19.

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 253 (45.4), 268 (44.7), 340 (36.6), 396 (5.1).

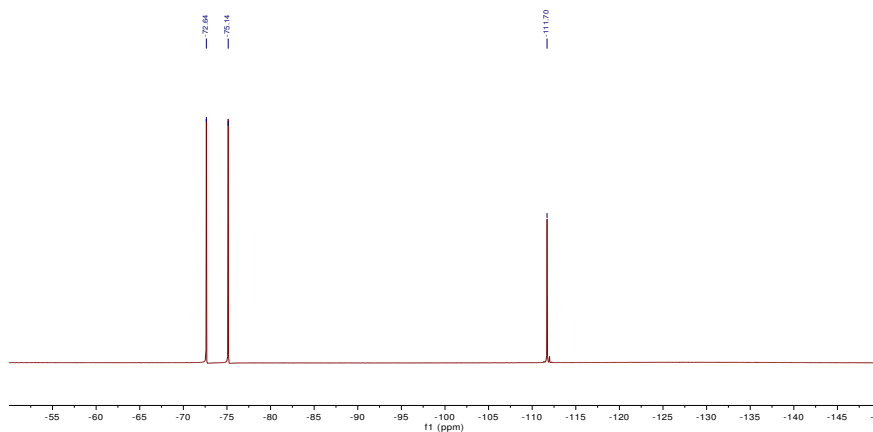
^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz)

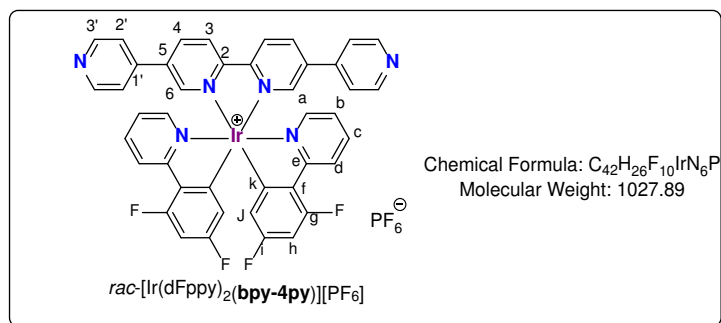


^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz)



^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]** (300 mg, 0.29 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-pyridinylboronic acid (78 mg, 0.63 mmol), Pd(PPh₃)₄ (77 mg, 0.047 mmol) and K₂CO₃ (210 mg, 1.58 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (20 mL) into a CHCl₃ solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆]** as an orange/yellow solid (180 mg, 60 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (20 mL) into a CHCl₃ solution containing the Ir complex (5 mg in 1 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (m, 6H), 8.48 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.31 (m, 2H), 8.21 (dd, 2H, ⁴J = 2.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz), 7.92 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.10 (ddd, 2H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 6.73 (ddd, 2H, ³J_{H-F} = 12.7 Hz, ⁵J_{H-F} = 9.4 Hz, ⁴J = 2.4 Hz), 5.78 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz).

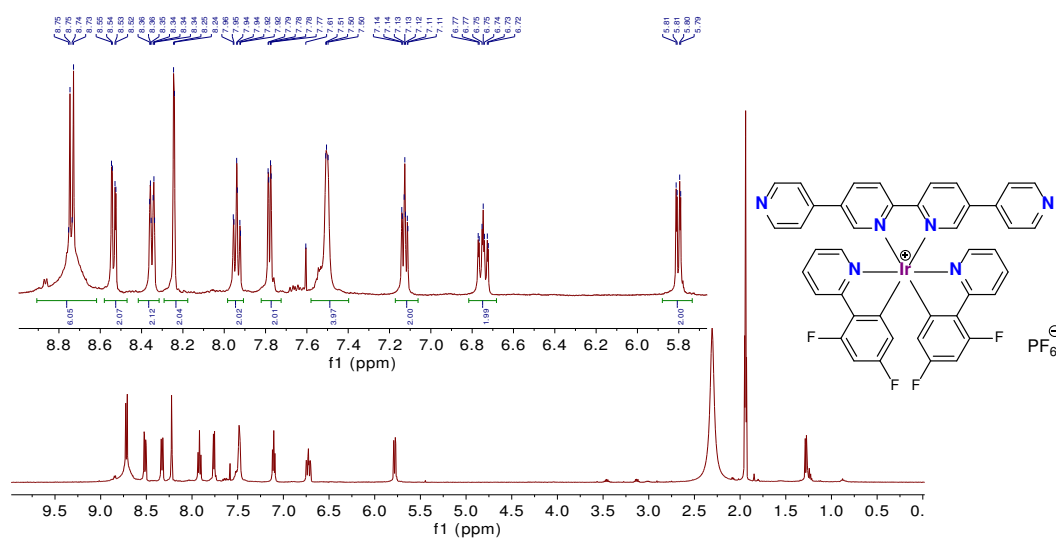
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆), -108.9 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.6 Hz), -110.9 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.6 Hz).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 164.5 (d, J_{C-F} = 6.9 Hz, C_{quat}), 163.3 (dd, ¹J_{C-F} = 255.7 Hz, ³J = 12.6 Hz, C_{quat}), 162.2 (dd, ¹J_{C-F} = 255.4 Hz, ³J_{C-F} = 12.5 Hz, C_{quat}), 156.1 (C_{quat}), 154.30 (C_{quat}), 154.2 (C_{quat}), 150.9 (CH), 150.8 (CH), 150.0 (CH), 143.9 (C_{quat}), 140.5 (CH), 139.1 (CH), 129.0 (dd, J_{C-F} = 4.6 Hz, J_{C-F} = 2.8 Hz, C_{quat}), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 124.9 (t, J_{C-F} = 9.9 Hz, CH), 114.8 (d, J_{C-F} = 2.9 Hz, CH), 99.9 (t, ³J_{C-F} = 27.1 Hz, CH).

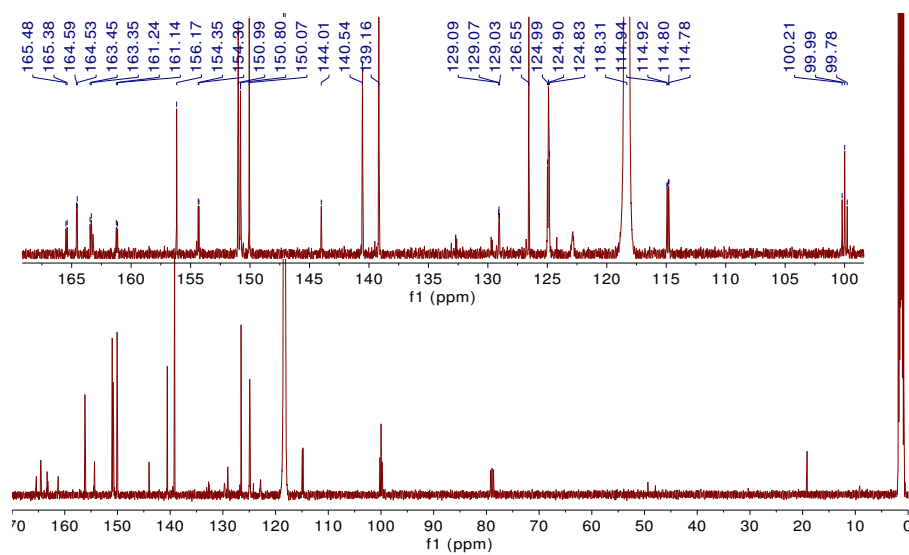
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₂₆F₄IrN₆ 883.18, found 883.17.

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 314 (31.4), 329 (32.4).

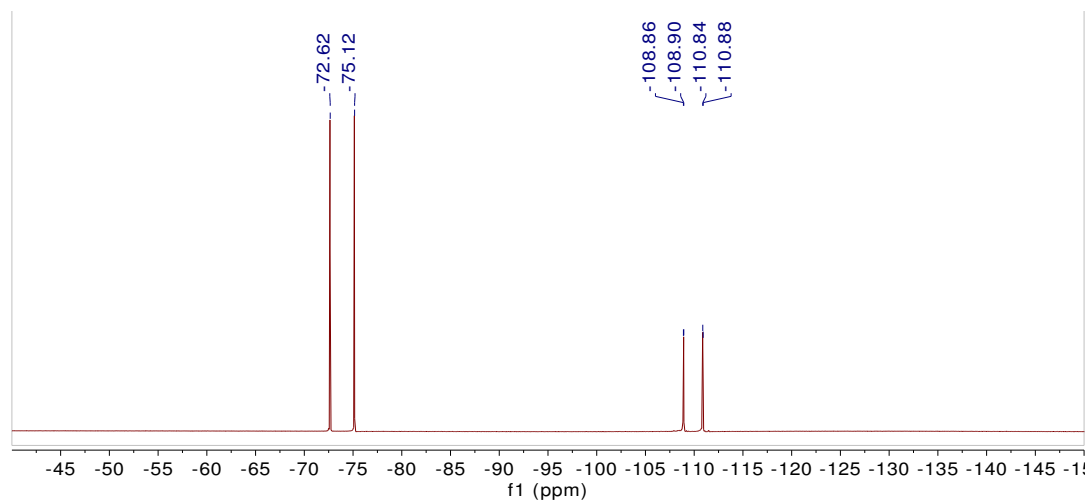
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz)

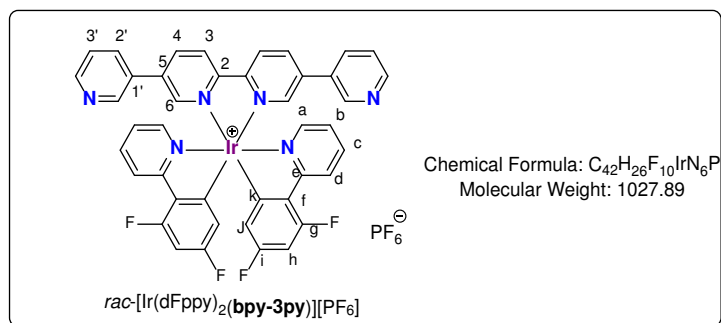


¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz)



¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]** (200 mg, 0.19 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-pyridinylboronic acid (52 mg, 0.42 mmol), Pd(PPh₃)₄ (51 mg, 0.044 mmol) and K₂CO₃ (140 mg, 1.05 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (50 mL) into a CHCl₃ solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)] [PF₆]** as an orange solid (150 mg, 77 %). Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by vapour diffusion of Et₂O (30 mL) into an acetonitrile solution containing the Ir complex (20 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.70 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.64 (m, 4H), 8.47 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.31 (m, 2H), 8.18 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 7.90 (td, 2H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 7.83 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 7.80 (m, 2H), 7.45 (dd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 4.8 Hz), 7.11 (ddd, 2H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 6.71 (ddd, 2H, ³J_{H-F} = 12.3 Hz, ⁵J_{H-F} = 9.4 Hz, ⁴J = 2.4 Hz), 5.79 (dd, 2H, ²J_{H-F} = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz).

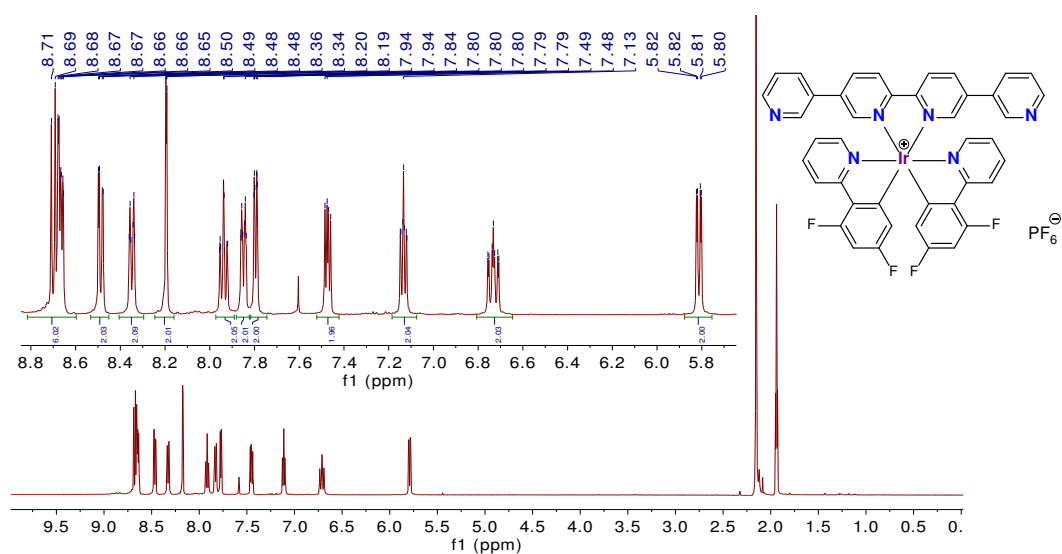
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.9 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 707 Hz, PF₆), -108.8 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.8 Hz), -110.8 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.8 Hz).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 164.6 (d, J_{C-F} = 6.9 Hz, C_{quat}), 163.3 (dd, ¹J_{C-F} = 255 Hz, ³J_{C-F} = 12.5 Hz, C_{quat}), 162.2 (dd, ¹J_{C-F} = 255 Hz, ³J_{C-F} = 12.5 Hz, C_{quat}), 155.3 (C_{quat}), 154.7 (d, J_{C-F} = 6.6 Hz, C_{quat}), 154.6 (C_{quat}), 151.5 (CH), 150.9 (CH), 149.7 (CH), 148.9 (CH), 143.9 (C_{quat}), 140.4 (CH), 139.1 (CH), 138.8 (CH), 135.5 (CH), 131.6 (C_{quat}), 129.0 (dd, J_{C-F} = 4.6 Hz, J_{C-F} = 2.8 Hz, C_{quat}), 126.6 (CH), 124.9 (t, J = 9.9 Hz, CH), 114.8 (dd, J_{C-F} = 17.8 Hz, J_{C-F} = 3.0 Hz CH), 99.9 (t, ³J_{C-F} = 27.1 Hz, CH).

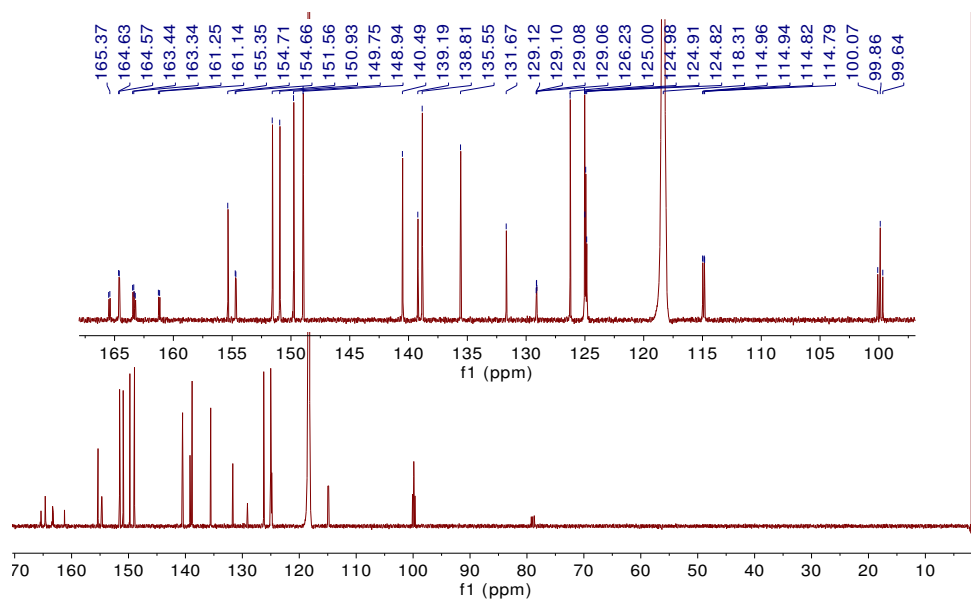
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₂H₂₆F₄IrN₆ 883.18, found 883.17.

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 309 (40.5), 366 (52.2).

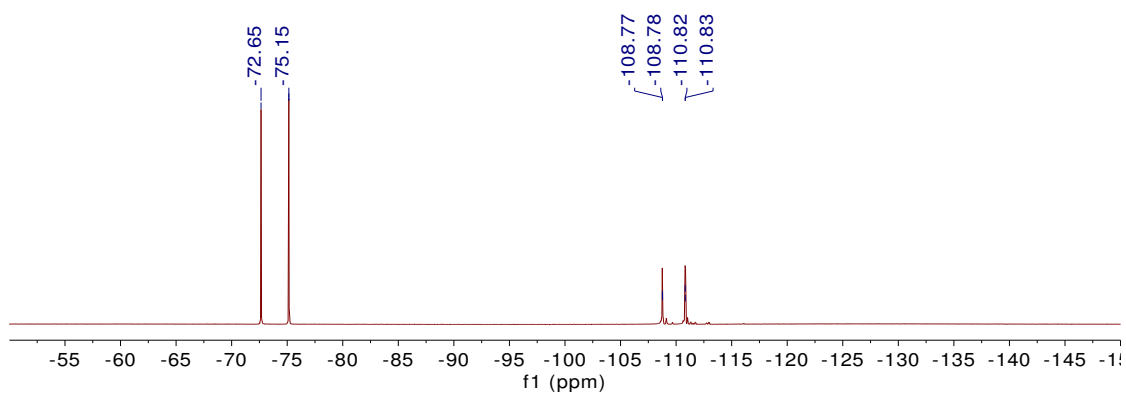
^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz)



^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz)

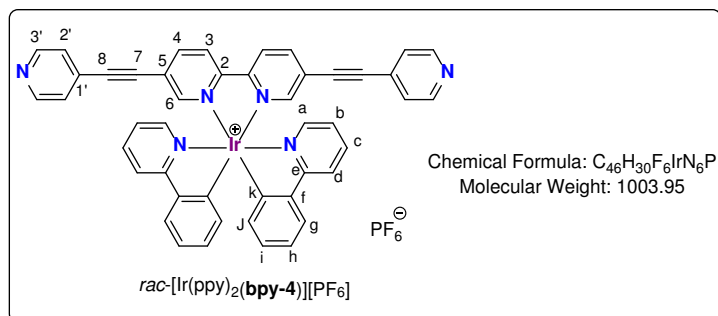


^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)



General procedure for the Sonogashira-coupled pyridyl derivatives:

To a solution of *rac*-[Ir(Xppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆ (Xppy = ppy, Fppy or dFppy) (1 eq) in a mixture of THF/iPr₂NH (5/1) was added 4-ethynylpyridine or 3-ethynylpyridine (2.5 eq). After degassing the resulting brown solution with argon, Pd(OAc)₂ (0.22 eq) and PPh₃ (0.6 eq) were added and the solution was heated at 80 °C overnight. The crude product was purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 2 %). Recrystallization by vapor diffusion of Et₂O into a CH₂Cl₂ solution containing the desired product afforded the different complexes as red to yellow solid.



Compound *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)]PF₆ :

Using *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆ (93 mg, 0.094 mmol), a mixture of THF/iPr₂NH (48 mL), 4-ethynylpyridine (14.5 mg, 0.258 mmol), Pd(OAc)₂ (6 mg, 0.026 mmol) and PPh₃ (18 mg, 0.068 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 2 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (50 mL) into a CH₂Cl₂ solution (10 mL) afforded *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)]PF₆ as a red solid (93 mg, 95 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.62 (br s, 4H, H_{3'}), 8.56 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H₃), 8.27 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, H₄), 8.06-8.09 (m, 4H, H_d, H₆), 7.87 (ddd, 2H, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H_c), 7.81 (d, 2H, ³J = 7.7 Hz, H_g), 7.70 (d, 2H, ³J = 5.8 Hz, H_a), 7.36 (d, 4H, ³J = 5.7 Hz, H_{2'}), 7.04-7.09 (m, 4H, H_b, H_h), 6.94 (ddd, 2H, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H_i), 6.27 (d, 2H, ⁴J = 7.6 Hz, H_j).

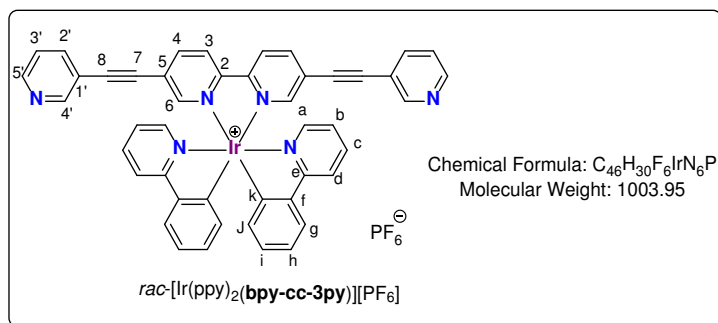
¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 168.1 (C_e), 155.6 (C₂), 153.5 (C₆), 151.1 (C_{3'}), 150.6 (C_a), 150.0 (C_f), 145.0 (C_k), 142.7 (C₄), 139.7 (C_c), 132.4 (C_j), 131.5 (C_i), 129.9 (C₅), 126.3 (C_{2'}), 126.0 (C_{3/g}), 125.9 (C_{3/g}), 124.8 (C_{1'}), 124.6 (C_{b/h}), 123.9 (C_{b/h}), 121.0 (C_d), 94.3 (C₈), 88.4 (C₇).

MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₃₀IrN₆ 859.22, found 859.22.

UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 256 (43.8), 303 (37.4), 359 (45.9).

UV-Visible (THF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 303 (40.4), 359 (48.8).

Elem. Anal. Calcd for C₄₆H₃₀F₆IrN₆P: C, 55.03, H, 3.01, N, 8.37. **Found:** C, 54.71, H, 3.27, N, 8.81.



Compound ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)]**[PF₆] (50 mg, 0.050 mmol), a mixture of THF/*i*Pr₂NH (24 mL), 3-ethynylpyridine (14.5 mg, 0.139 mmol), Pd(OAc)₂ (3 mg, 0.013 mmol) and PPh₃ (9 mg, 0.034 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 2 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (50 mL) into a CH₂Cl₂ solution (5 mL) afforded ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)]**[PF₆] as a red solid (43 mg, 82 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

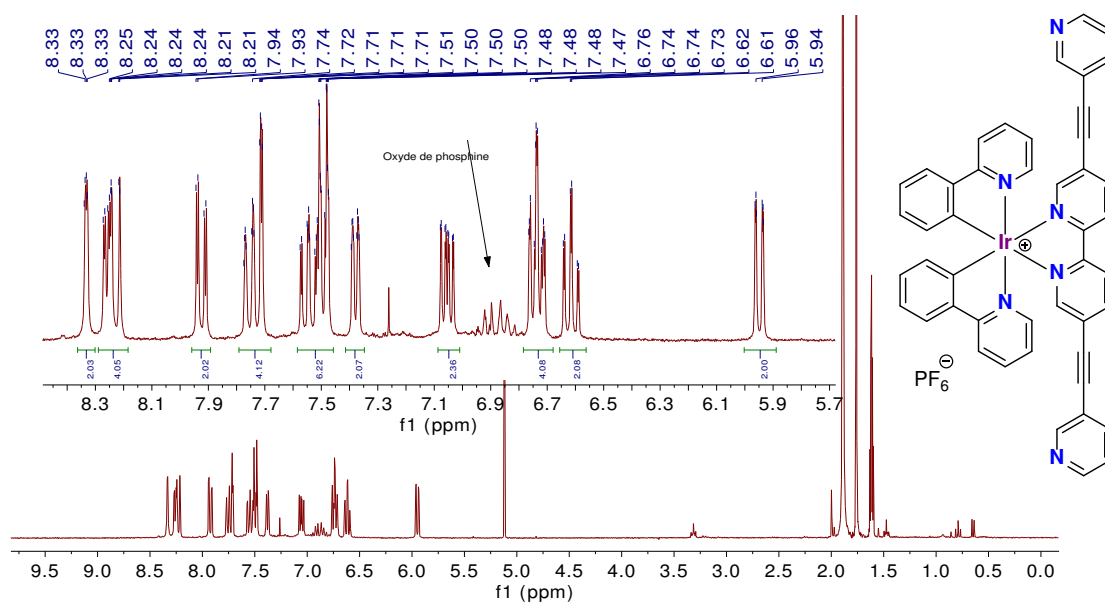
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.66 (d, 4H, ⁴J = 1.3 Hz), 8.59 (dd, 2H, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 8.56 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 8.25 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 8.06-8.10 (m, 2H), 8.04 (dd, 2H, ⁴J = 2.0 Hz, ⁴J = 0.5 Hz), 7.87 (ddd, 2H, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.82 (dt, 4H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 7.71 (ddd, 2H, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, ⁴J = 0.7 Hz), 7.38 (ddd, 2H, ³J = 7.9 Hz, ³J = 5.0 Hz, ³J = 0.9 Hz), 7.04-7.09 (m, 4H, H_b, H_h), 6.94 (td, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H_i), 6.27 (dd, 2H, ⁴J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H_j).

¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 168.1 (C_e), 155.3 (C₂), 153.3 (C₆), 152.9 (C_{4'}), 151.0 (C_{5'}), 150.5 (C_a), 150.1 (C_f), 145.0 (C_k), 142.4 (C₄), 139.7 (C_c), 139.6 (C_{2'}), 132.4 (C_j), 131.5 (C_i), 125.91 (C_{3/g}), 125.86 (C_{3/g}), 125.1 (C_{1'}), 124.5 (C_{b/h}), 124.4 (C_{3'}), 123.8 (C_{b/h}), 121.0 (C_d), 119.1 (C₅), 94.2 (C₈), 87.6 (C₇).

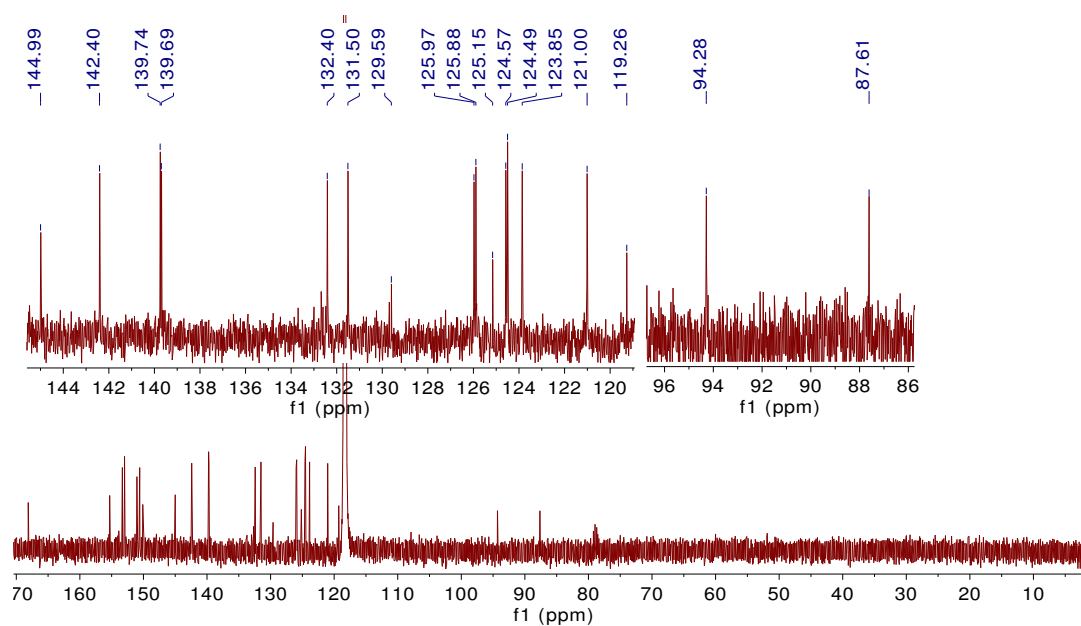
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₃₀IrN₆ 859.2159, found 859.2173.

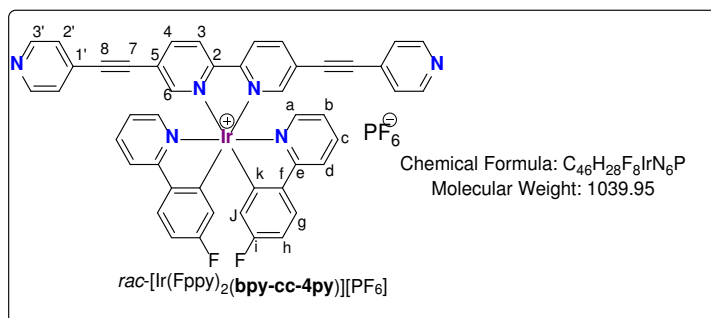
UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 255 (47.6), 304 (37.2), 365 (50.5).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz)



¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]**:

Using ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆** (50 mg, 0.048 mmol), a mixture of THF/*i*Pr₂NH (24 mL), 4-ethynylpyridine (14 mg, 0.134 mmol), Pd(OAc)₂ (3 mg, 0.013 mmol) and PPh₃ (9 mg, 0.034 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 3 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (20 mL) into a CH₂Cl₂ solution (2 mL) afforded ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]** as an orange solid (42 mg, 84 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 500 MHz) δ (ppm): 8.62 (dd, 4H, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H_{3'}), 8.57 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz, H₃), 8.30 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 8.09 (d, 2H, ⁴J = 1.9 Hz, H₆), 8.05 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.85-7.95 (m, 4H), 7.66 (dd, 2H, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 7.40 (dd, 4H, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, H_{2'}), 7.08 (ddd, 2H, ³J = 7.5 Hz, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H), 6.85 (td, 2H, ³J_{H-F} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz, H_h), 5.71 (dd, 2H, ³J_{H-F} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz, H_j).

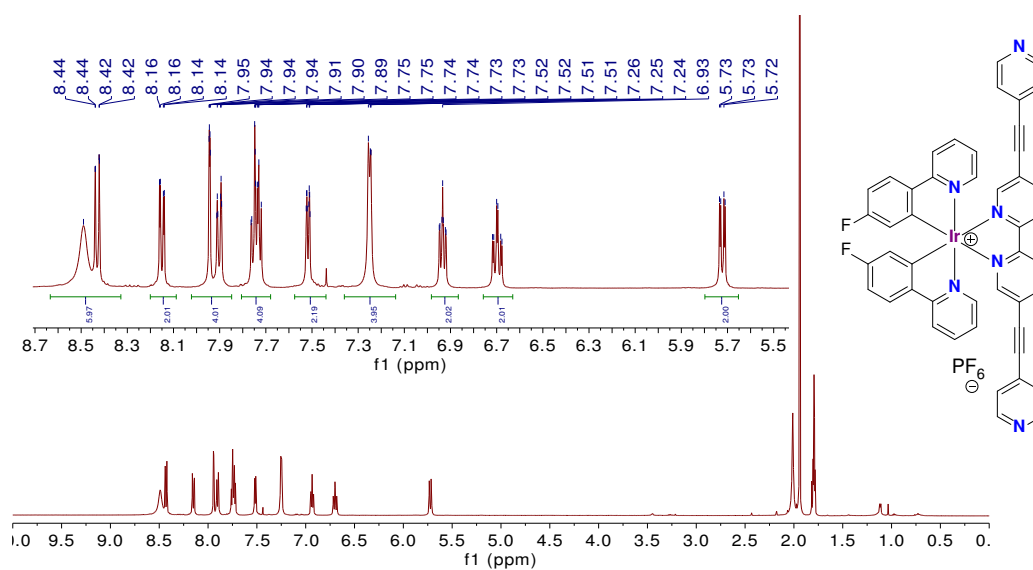
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.89 (d, 6F, ¹J_{F-F} = 706.8 Hz, PF₆), -111.49 (s, 2F).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 166.4 (C_e), 164.0 (dd, ¹J_{C-F} = 252.6 Hz, C_i), 154.9 (C₂), 153.3 (C_H), 152.3 (d, J_{C-F} = 5.9 Hz, C_Q), 150.5 (C_a), 150.0 (C_f), 142.4 (C_H), 140.9 (d, J_{C-F} = 2.1 Hz, C_Q), 139.5 (C_H), 129.5 (C_Q), 127.7 (d, J_{C-F} = 9.4 Hz, C_H), 125.8 (C_H), 125.5 (C_H), 124.4 (C_Q), 124.0 (C_H), 120.7 (C_H), 117.8 (d, ³J_{C-F} = 18.2 Hz, C_H), 110.4 (d, ³J_{C-F} = 23.2 Hz, C_H), 93.9 (C_Q), 87.8 (C_Q).

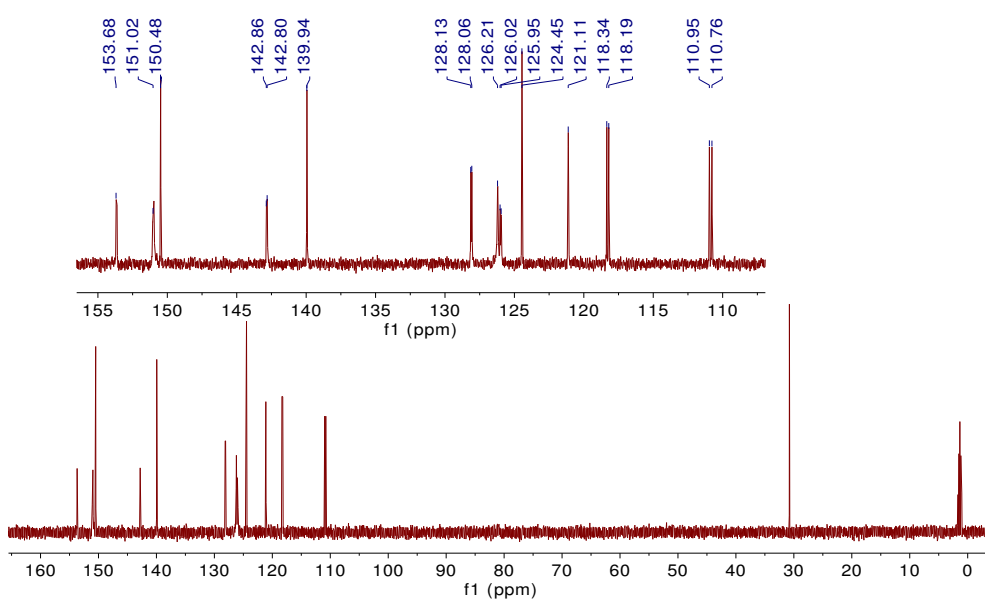
UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 309 (33.4), 366 (44.2).

MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₂₈F₂IrN₆ 895.1970, found 895.1966

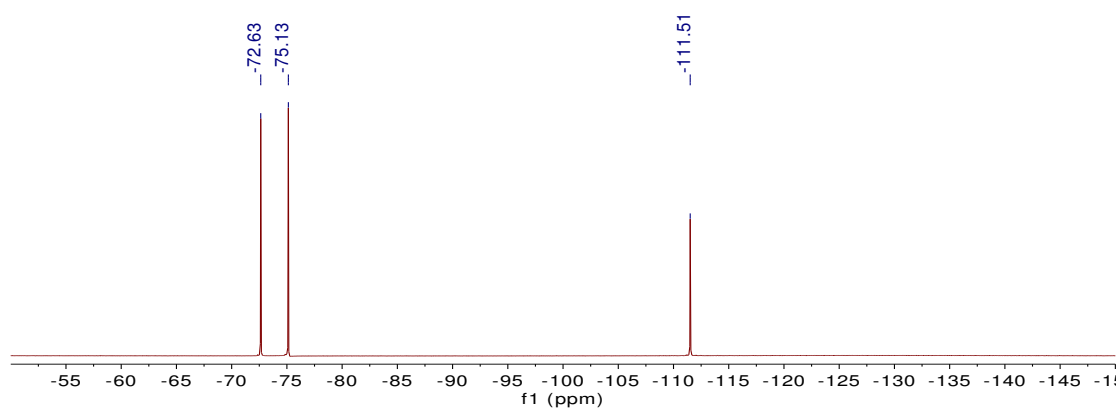
^1H NMR (CD_3CN , 500 MHz)

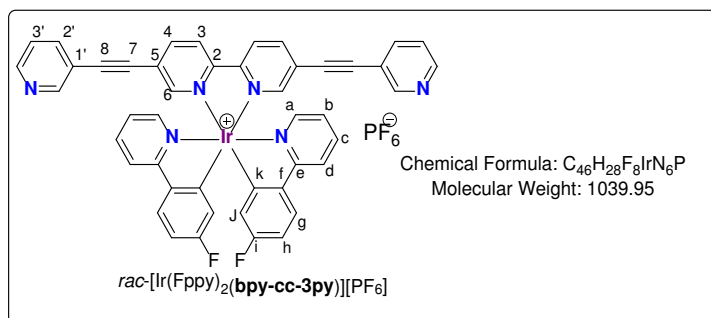


^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz)



^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]**:

Using ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]** (50 mg, 0.048 mmol), a mixture of THF/*i*Pr₂NH (24 mL), 3-ethynylpyridine (14 mg, 0.134 mmol), Pd(OAc)₂ (4 mg, 0.017 mmol) and PPh₃ (12 mg, 0.045 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 3 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (20 mL) into a CH₂Cl₂ solution (2 mL) of ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]** afforded the desired compound as an orange solid (42 mg, 84 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8.69 (m, 2H), 8.60 (dd, 2H, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 8.57 (dd, 2H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 0.5 Hz), 8.28 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 8.06 (m, 4H), 7.89 (m, 4H), 7.85 (dd, 4H, ³J = 2.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 7.84 (dd, 4H, J = 2.2 Hz, J = 1.7 Hz), 7.67 (ddd, 2H, J = 5.9 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.8 Hz), 7.39 (ddd, 2H, J = 7.9 Hz, J = 4.9 Hz, J = 0.9 Hz), 7.39 (ddd, 2H, J = 7.3 Hz, J = 5.9 Hz, J = 1.4 Hz), 7.39 (ddd, 2H, J = 9.2 Hz, J = 8.6 Hz, J = 2.6 Hz), 5.87 (dd, 2H, ³J_{H-F} = 9.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.6 Hz).

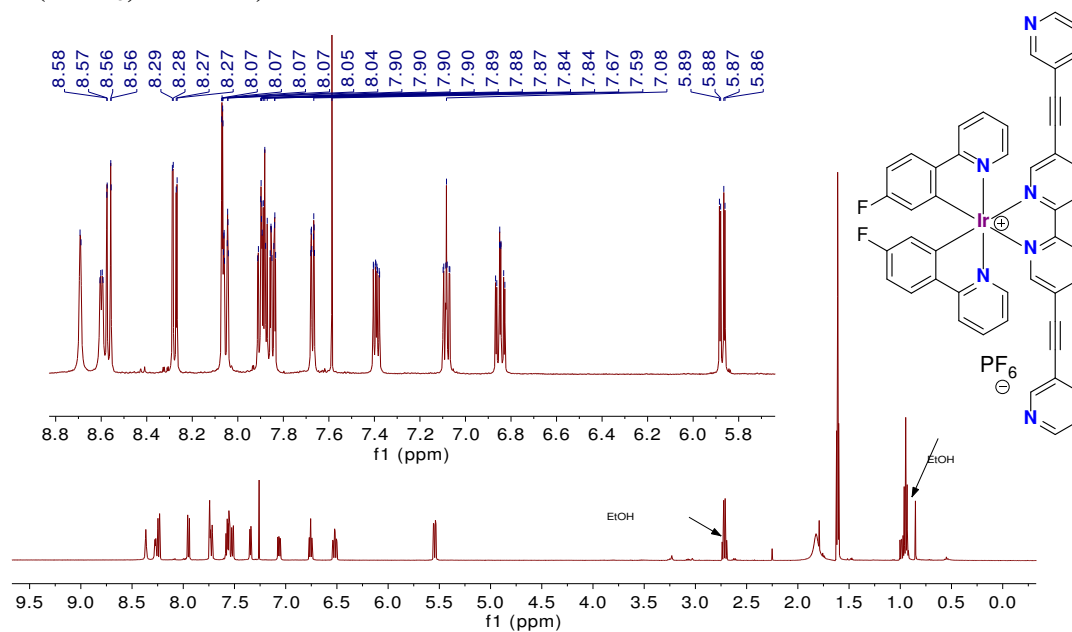
¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.91 (d, 6F, ¹J_{F-F} = 706.6 Hz, PF₆), -107.78 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.8 Hz), -111.53 (s, 2F).

¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 167.0 (C_Q), 164.6 (d, ¹J_{C-F} = 252.7 Hz, C_Q) 155.2 (C_Q), 153.5 (C_H), 153.03 (C_H), 153.0 (C_Q), 152.9 (C_Q) 151.0 (C_H), 150.6 (C_H), 142.7 (C_H) 141.4 (C_Q), 140.0 (C_H), 139.7 (C_H), 128.2 (d, J_{C-F} = 9.4 Hz, C_H), 126.0 (C_H), 125.4 (C_Q), 124.6 (C_H), 124.5 (C_H), 121.2 (C_H), 117.4 (d, J_{C-F} = 18.2 Hz, C_H), 111.0 (d, J_{C-F} = 23.3 Hz, C_H), 94.5 (C_Q), 87.6 (C_Q).

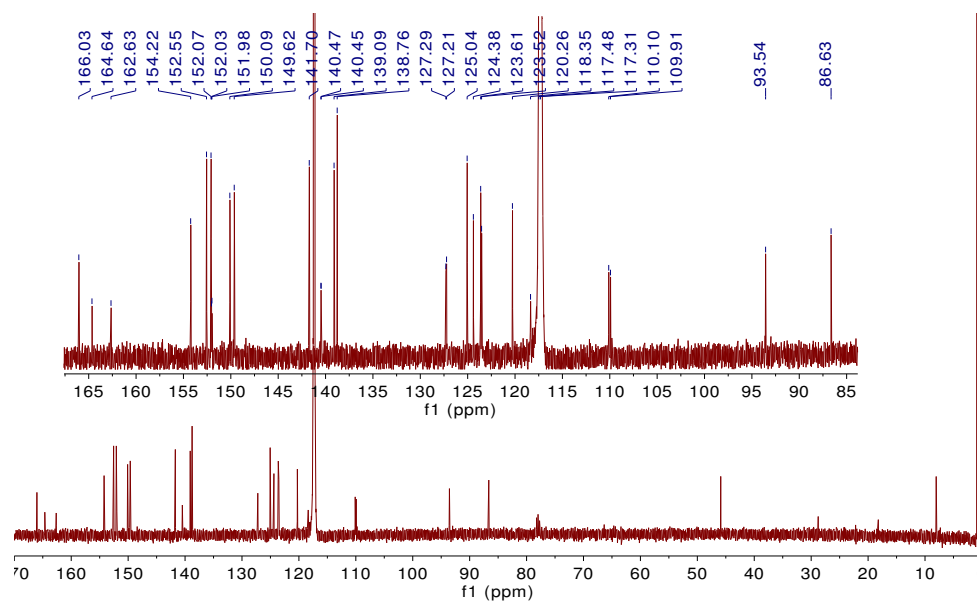
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₂₈F₂IrN₆ 895.1970, found 895.1981

UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 251 (47.4), 364 (42.8).

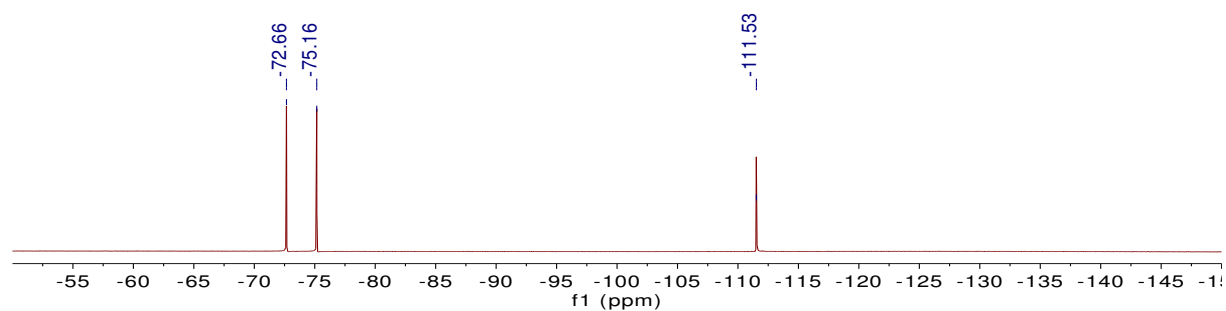
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

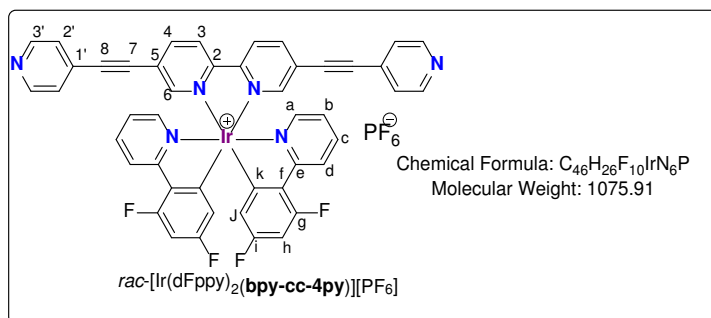


^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz)



^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)





Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]:

Using *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (38 mg, 0.035 mmol), a mixture of THF/*i*Pr₂NH (19 mL), 4-ethynylpyridine (9 mg, 0.134 mmol), Pd(OAc)₂ (3 mg, 0.013 mmol) and PPh₃ (9 mg, 0.034 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 5 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (20 mL) into a CH₂Cl₂ solution (2 mL) of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] afforded the desired compound as a yellow solid (32 mg, 80 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution containing the product (10 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.62 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz, H_{3'}), 8.59 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz, H₃), 8.36-8.30 (m, 4H, H₄, H_{a/d}), 8.11 (d, 2H, ⁴J = 1.7 Hz, H₆), 7.93 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, H_{b/c}), 7.71 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 5.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, H_{a/d}), 7.41 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, H_{2'}), 7.12 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, H_{b/c}), 6.71 (ddd, 2H, ³J_{H-F} = 12.6 Hz, ³J_{H-F} = 9.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz, H_h), 5.71 (dd, 2H, ³J_{H-F} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, H_j).

¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -72.91 (d, 6F, ¹J_{F-F} = 706.2 Hz, PF₆), -107.78 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.8 Hz), -109.75 (d, 2F, ⁴J_{F-F} = 10.28 Hz).

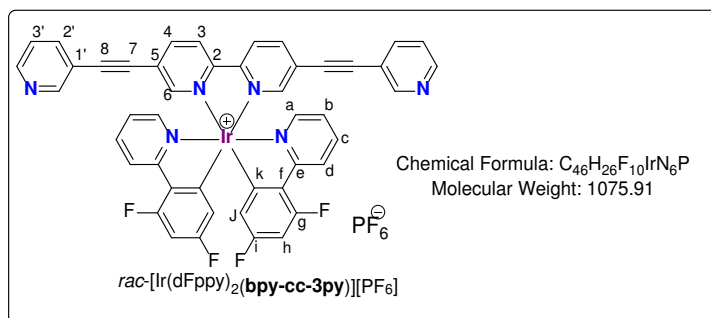
¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ (ppm): 164.4 (dd, ¹J_{C-F} = 255.4 Hz, ³J_{C-F} = 12.5 Hz, C_i), 164.4 (d, J_{C-F} = 6.9 Hz, C_{e/f}), 162.2 (dd, ¹J_{C-F} = 259.9 Hz, ³J_{C-F} = 12.7 Hz, C_g), 155.3 (C₅), 153.9 (C₆), 153.7 (d, J_{C-F} = 6.0 Hz, C₂, C_{e/f}), 151.1 (C_{3'}), 150.9 (C_{a/d}), 143.2 (C₄), 140.6 (C_{b/c}), 130.0 (C_{1'}), 128.9 (C_k), 126.3 (C_{2'}), 126.2 (C₃), 125.1 (C₂), 124.9 (C_{a/b/c/d}), 124.8 (C_{a/b/c/d}), 114.7 (d, ³J_{C-F} = 17.8 Hz, C_j), 100.1 (d, ³J_{C-F} = 27.2 Hz, C_h), 94.6 (C₈), 88.3 (C₇).

UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 243 (49.8), 303 (37.5), 356 (42.4).

UV-Visible (THF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 362 (45.2).

HRMS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₂₆F₄IrN₆ 931.1782, found 931.1702.

Elem. Anal. Calcd for C₄₆H₂₆F₁₀IrN₆P•1.5H₂O: C, 50.09, H, 2.65, N, 7.62. **Found:** C, 50.10, H, 2.70, N, 7.47.



Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]:

Using *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) (50 mg, 0.046 mmol), a mixture of THF/*i*Pr₂NH (24 mL), 3-ethynylpyridine (12 mg, 0.115 mmol), Pd(OAc)₂ (3 mg, 0.013 mmol) and PPh₃ (9 mg, 0.034 mmol). Purified by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 5 %). Recrystallization by diffusion of Et₂O (20 mL) into a CH₂Cl₂ solution (2 mL) of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)](PF₆) afforded the desired compound as a red solid (42 mg, 84 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution containing the compound (10 mg in 2 mL).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) δ (ppm): 8.71 (s, 2H), 8.60 (dd, 2H, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 8.58 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.8 Hz), 8.36-8.33 (m, 2H), 8.30 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 8.09 (dd, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, ³J_{H-H} = 0.7 Hz), 7.94 (m, 2H), 7.86 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 7.71 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.8 Hz), 7.40 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz), 7.12 (ddd, 2H, ³J = 7.4 Hz, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 6.72 (ddd, 2H, ³J = 12.8 Hz, ³J = 9.4 Hz, ⁴J = 2.4 Hz), 5.71 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz).

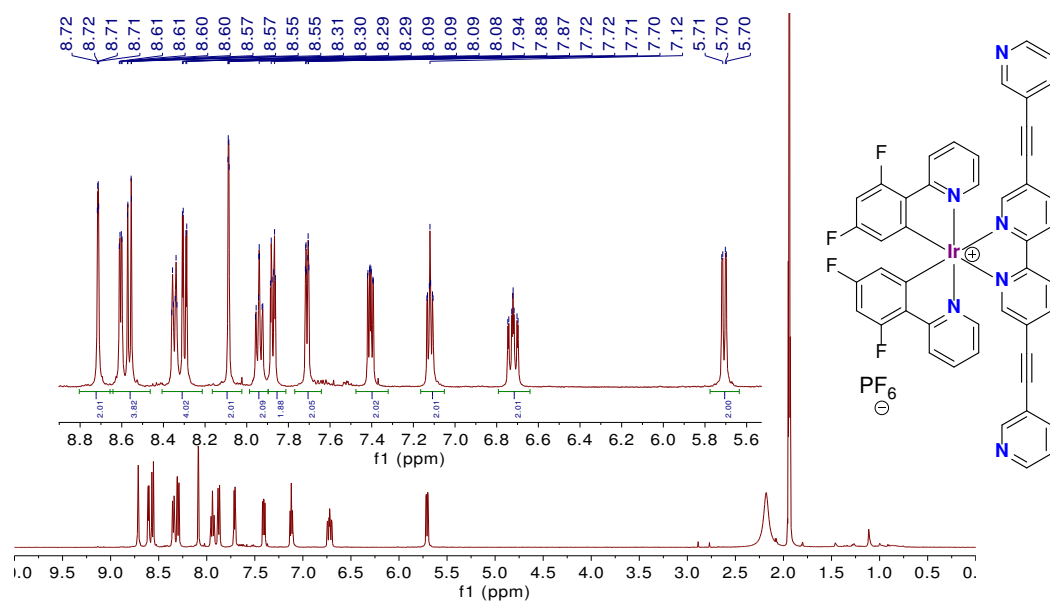
¹³C NMR (CD₃CN, 100 MHz) δ (ppm): 164.4 (d, ²J_{C-F} = 6.9 Hz, C_Q), 164.3 (dd, ¹J_{C-F} = 256.0 Hz, ³J_{C-F} = 12.3 Hz, C_Q), 162.2 (dd, ¹J_{C-F} = 260.0 Hz, ³J_{C-F} = 13.1 Hz, C_Q), 155.0 (C_Q), 153.8 (d, J_{C-F} = 6.7 Hz, C_Q), 153.5 (C_H), 152.9 (C_H), 150.94 (C_H), 150.89 (C_H), 142.9 (C_H), 140.6 (C_H), 139.7 (C_H), 128.9 (dd, J_{C-F} = 4.6 Hz, J_{C-F} = 4.5 Hz, C_Q), 127.3 (C_H), 126.1 (C_H), 125.5 (C_Q), 124.9 (C_H), 124.8 (d, J_{C-F} = 20.1 Hz, C_H), 124.4 (C_H), 119.3 (C_Q), 164.3 (dd, J_{C-F} = 18.0 Hz, J_{C-F} = 2.9 Hz, C_Q), 100.1 (t, J_{C-F} = 27.0 Hz, C_H), 94.6 (C_Q), 87.6 (C_Q).

¹⁹F NMR (CD₃CN, 282 MHz) δ (ppm): -73.79 (d, 6F, ¹J_{F-F} = 706.9 Hz, PF₆), -109.63 (dd, 2F, ¹J_{F-F} = 560.9 Hz, ⁴J_{F-F} = 10.8 Hz).

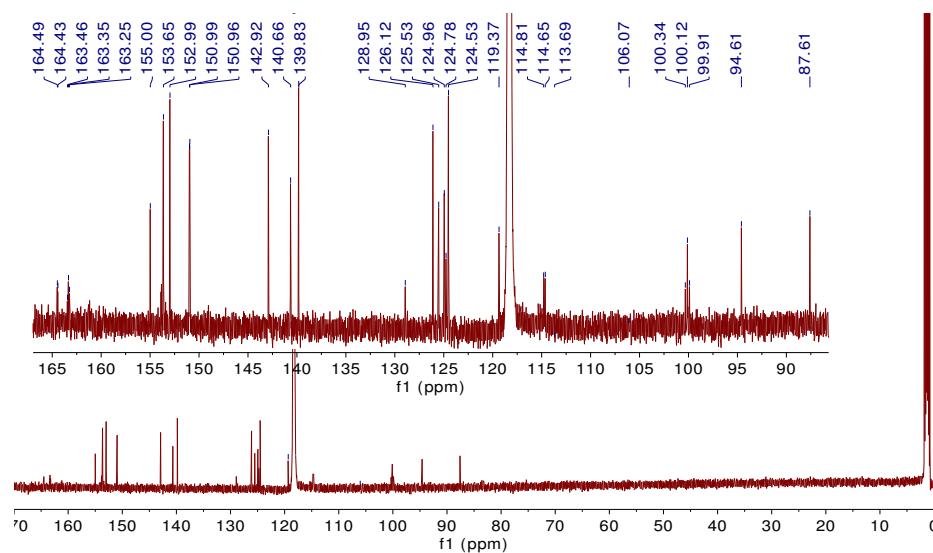
HRMS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₂₆F₄IrN₆ 931.1782, found 931.1790.

UV-Visible (CH₃CN): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 309 (40.5), 366 (52.2).

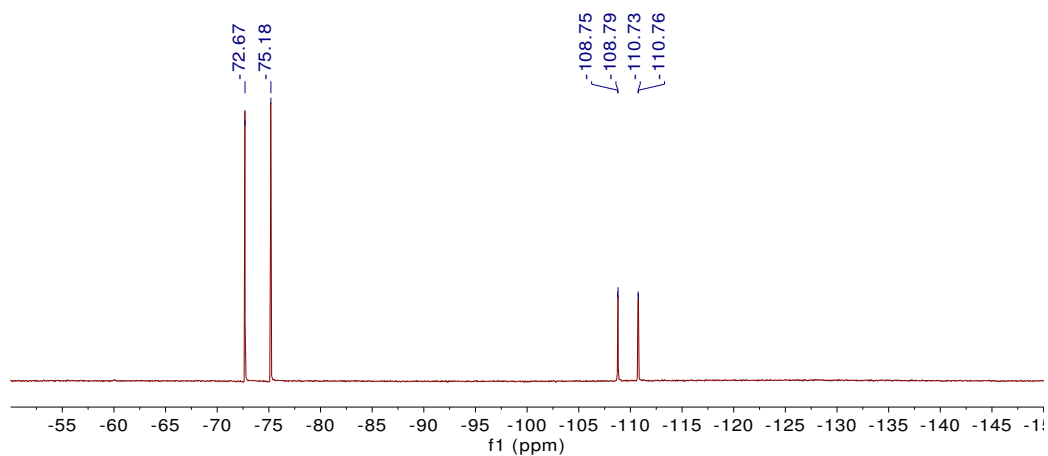
^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz)



^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz)

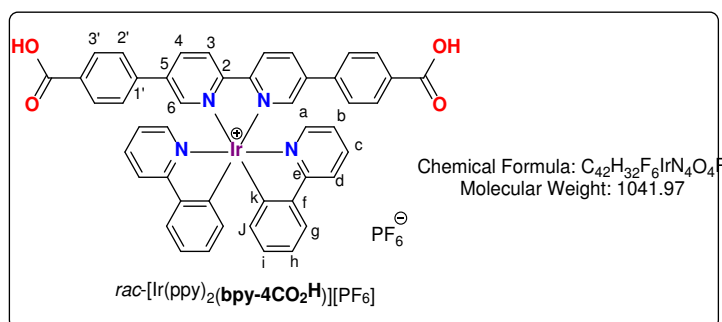


^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz)



General procedure for the Suzuki-coupled benzoic acid derivatives:

To a solution of *rac*-[Ir(Xppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆ (Xppy = ppy, Fppy or dFppy) (1eq) in a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (1/1/1/1) was added 4-methoxycarbonylphenylboronic acid or 3-methoxycarbonylphenylboronic acid (2.5 eq). After degassing the resulting yellow solution with argon, Pd(PPh₃)₄ (0.2 eq) and K₂CO₃ (5.5 eq) were added and the solution was heated at 100 °C overnight. After filtration, CH₂Cl₂ (20 mL) and an aqueous solution of HCl (1M) were added causing precipitation of the desired product. Recrystallization by vapor diffusion of Et₂O into a DMF solution containing the product afforded the different complexes as red to yellow solid.



Compound *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4CO₂H)]PF₆ :

Using *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆ (100 mg, 0.096 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (44 mg, 0.24 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (72 mg, 0.525 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) afforded *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4CO₂H)]PF₆ as a red solid (94 mg, 85 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a DMF solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

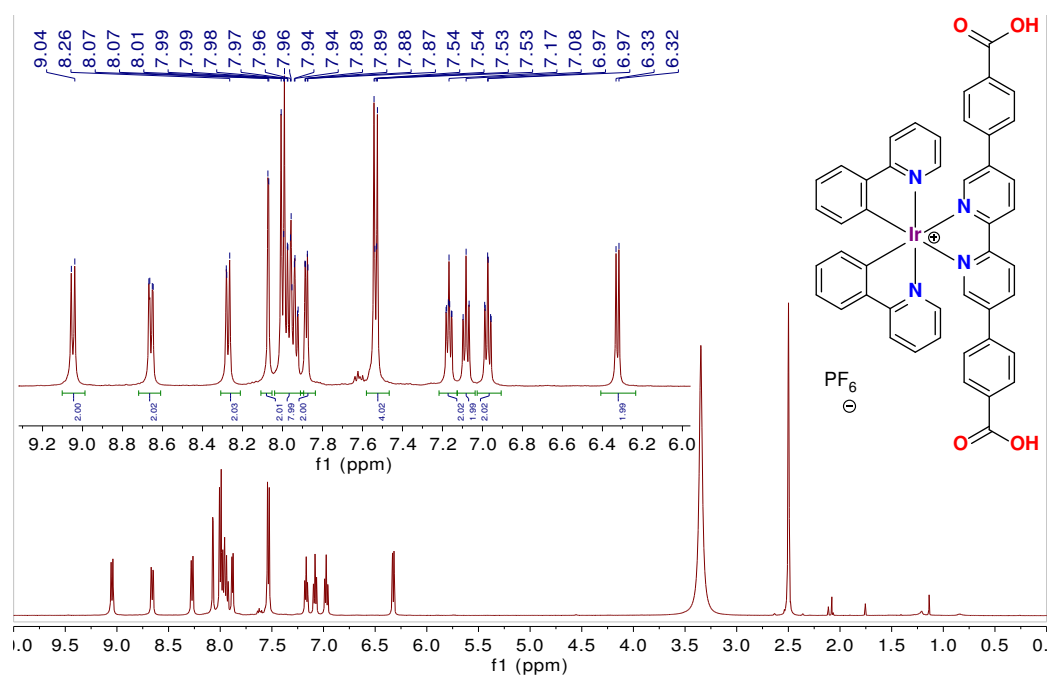
¹H NMR (DMSO, 500 MHz) δ (ppm): 9.05 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.66 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz), 8.28 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 8.07 (d, 2H, ⁴J = 2.2 Hz), 7.97 (m, 8H), 7.88 (d, 2H, ⁴J = 5.9 Hz), 7.53 (d, 4H, ⁴J = 8.5 Hz), 7.17 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.98 (m, 2H), 6.33 (d, 2H, J = 7.4 Hz).

¹³C NMR (DMSO, 100 MHz) δ (ppm): 167.1 (C_Q), 167.0 (C_Q), 154.8 (C_Q), 150.6 (C_Q), 150.0 (C_H), 148.0 (C_H), 144.4 (C_Q), 139.3 (C_H), 138.94 (C_Q), 138.93 (C_Q), 138.0 (C_H), 132.0 (C_Q), 131.8 (C_H), 130.8 (C_H), 130.7 (C_H), 127.5 (C_H), 125.8 (C_H), 125.6 (C_H), 124.6 (C_H), 122.9 (C_H), 120.5 (C_H).

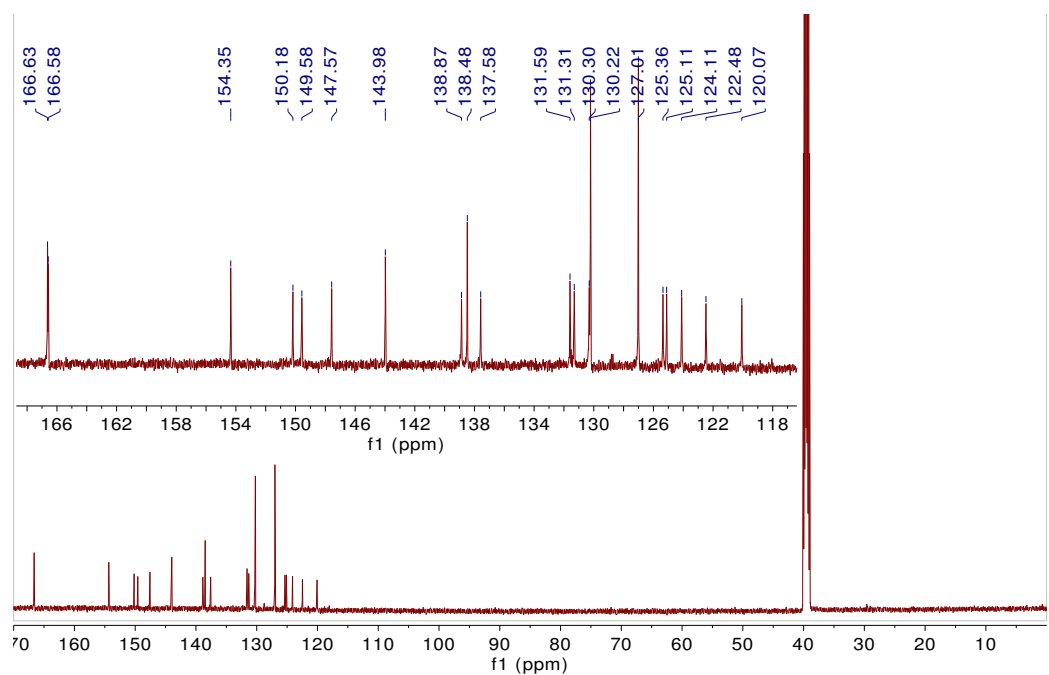
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₃₂IrN₄O₄ 897.2050, found 897.2059

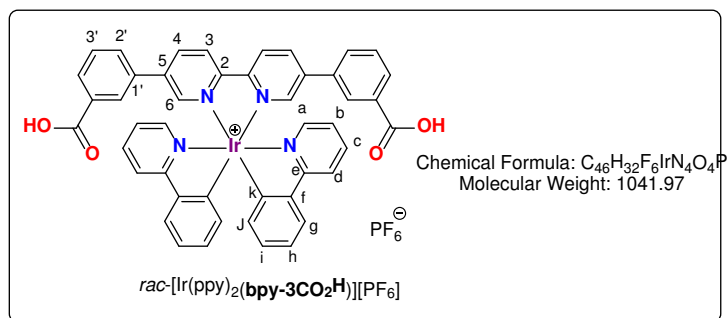
UV-Visible (DMF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 353 (39.6), 298 (39.3), 266 (42.0).

¹H NMR (DMSO, 500 MHz)



¹³C NMR (DMSO, 100 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆]** :

Using *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (100 mg, 0.096 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (1/1/1/1, 40 mL), 3-methoxycarbonylphenylboronic acid (44 mg, 0.24 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (72 mg, 0.525 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) afforded *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆] as a red solid (90 mg, 81 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a DMF solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

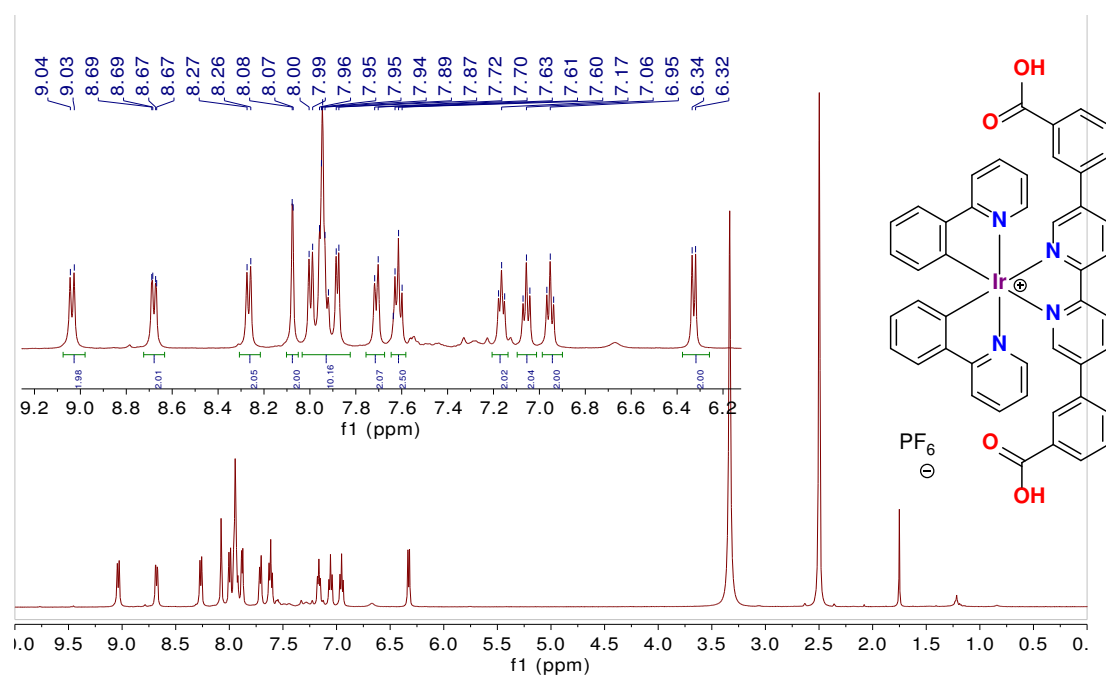
¹H NMR (MeOD, 400 MHz) δ (ppm): 13.2 (br, 2H), 9.04 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.68 (dd, 2H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.3 Hz), 8.27 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.08 (d, 2H, ⁴J = 2.2 Hz), 7.97 (m, 8H), 7.88 (d, 2H, ⁴J = 5.8 Hz), 7.71 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.61 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 7.17 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz), 7.06 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 6.95 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz), 6.33 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz).

¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ (ppm): 166.6 (C_Q), 165.5 (C_Q), 154.1 (C_Q), 150.2 (C_Q), 149.5 (C_H), 147.3 (C_H), 143.9 (C_Q), 138.8 (C_H), 138.5 (C_Q), 137.3 (C_H), 134.7 (C_Q), 132.0 (C_Q), 131.3 (C_H), 130.9 (C_H), 130.2 (C_H), 129.9 (C_H), 127.4 (C_H), 125.3 (C_H), 125.1 (C_H), 124.1 (C_H), 122.5 (C_H), 120.0 (C_H).

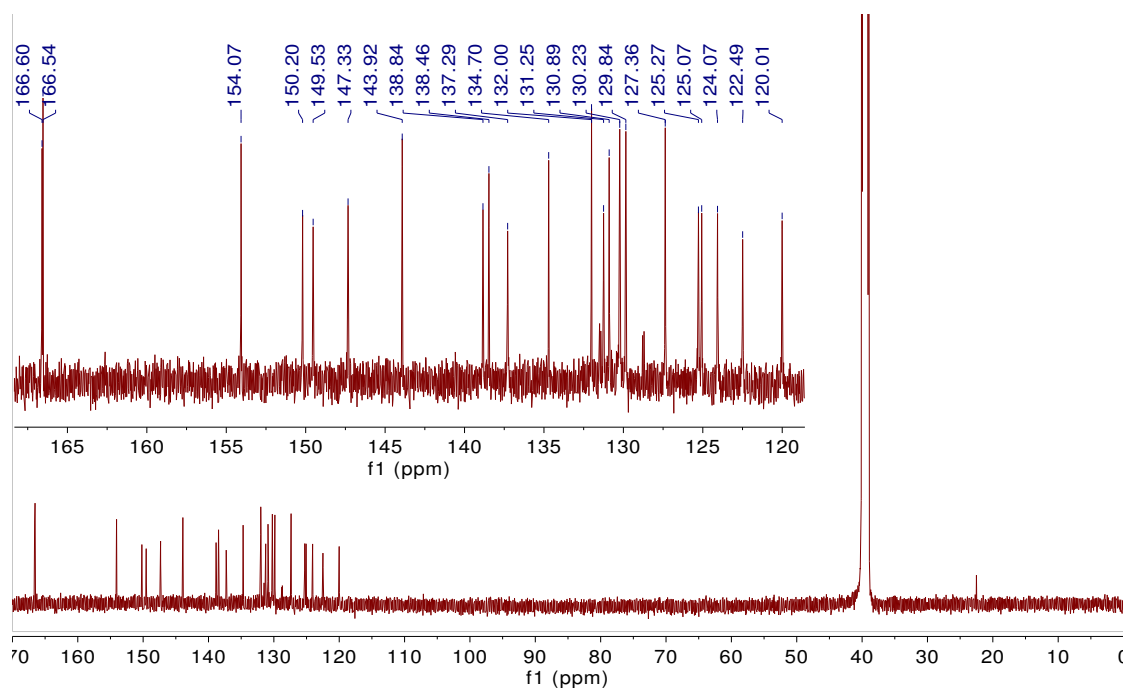
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₆H₃₂IrN₄O₄ 897.2050, found 897.2049

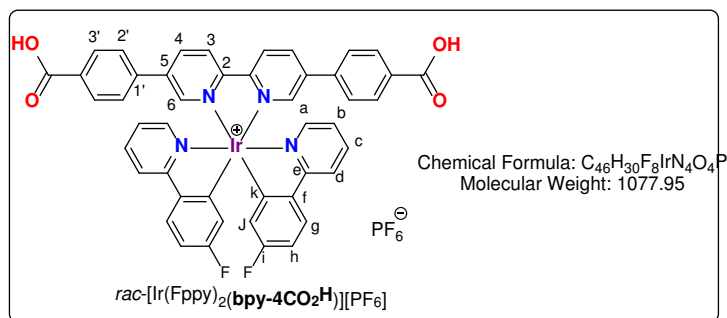
UV-Visible (DMF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 350 (32.5), 295 (33.7), 266 (38.3).

¹H NMR (MeOD, 400 MHz)



¹³C NMR (MeOD, 100 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆]** :

Using *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (100 mg, 0.093 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (1/1/1/1, 40 mL), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (43 mg, 0.22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (69 mg, 0.50 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) afforded *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4CO₂H)] [PF₆] as a red solid (86 mg, 80 %). Single crystals were obtained by vapor diffusion of Et₂O (30 mL) into a DMF solution containing the desired product (20 mg in 2 mL).

¹H NMR (DMSO, 500 MHz) δ (ppm): 9.07 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.68 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz), 8.28 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 8.04 (m, 10H), 7.88 (d, 2H, ⁴J = 5.8 Hz), 7.58 (d, 4H, ⁴J = 8.3 Hz), 7.18 (m, 2H), 6.95 (m, 2H), 5.89 (dd, 2H, J = 9.3 Hz, J = 2.7 Hz).

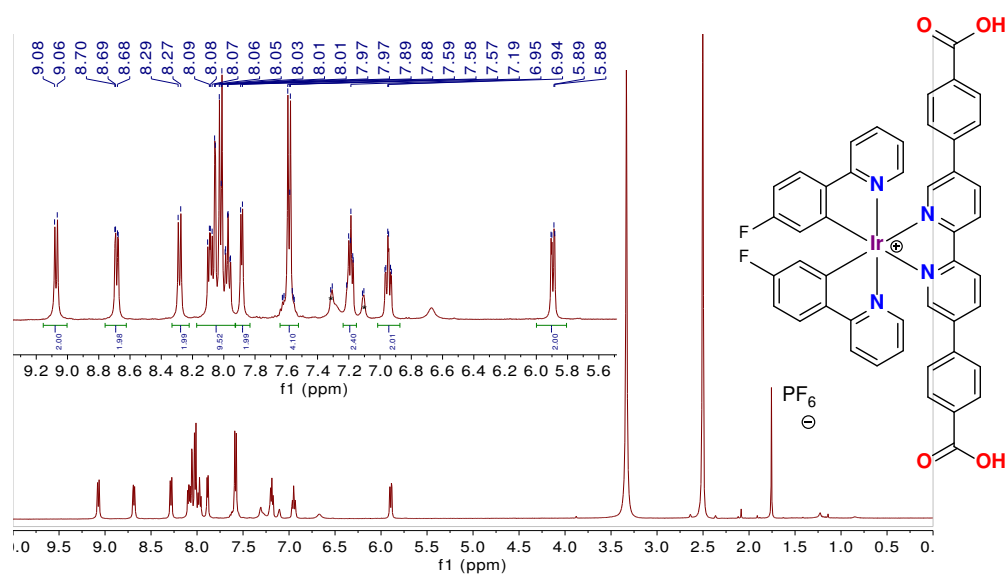
¹³C NMR (DMSO, 100 MHz) δ (ppm): 171.4 (C_Q), 166.0 (C_Q), 163.6 (d, ¹J_{C-F} = 252.3 Hz, C_Q), 163.9 (C_Q), 154.2 (C_Q), 153.0 (d, J_{C-F} = 5.1 Hz, C_Q), 149.7 (C_H), 147.7 (C_H), 140.5 (d, J_{C-F} = 1.7 Hz, C_Q), 138.5 (d, J_{C-F} = 22.0 Hz, C_Q), 137.9 (C_H), 131.6 (C_Q), 130.2 (C_H), 127.1 (C_H), 125.5 (C_H), 124.1 (C_H), 120.3 (C_H), 117.2 (C_H), 117.1 (d, ²J_{C-F} = 17.4 Hz, C_H), 110.5 (d, ²J_{C-F} = 22.7 Hz, C_H).

¹⁹F NMR (DMSO, 282 MHz) δ (ppm): -71.12 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 711.3 Hz, PF₆), -110.4 (s, 2F).

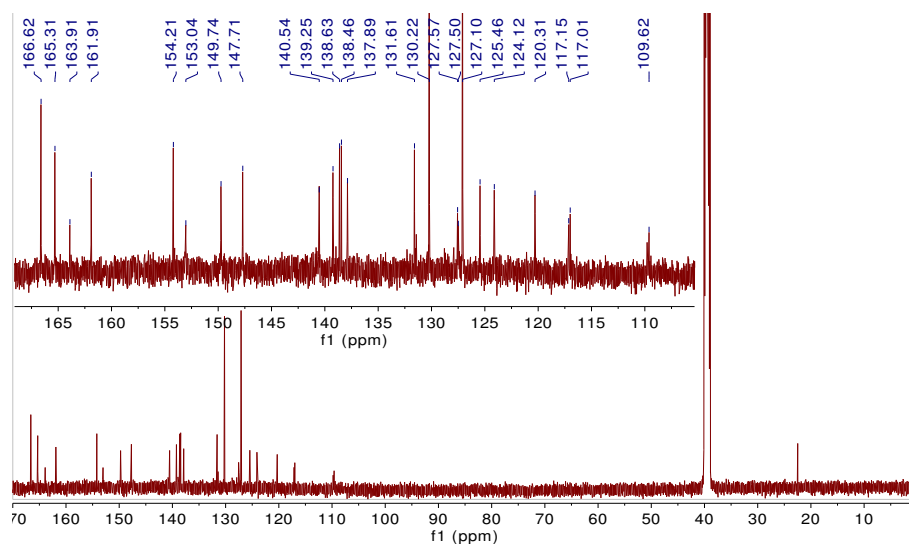
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₄H₃₀F₂IrN₄O₄ 933.19, found 933.20.

UV-Visible (DMF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 352 (40.3), 294 (39.9), 269 (42.1).

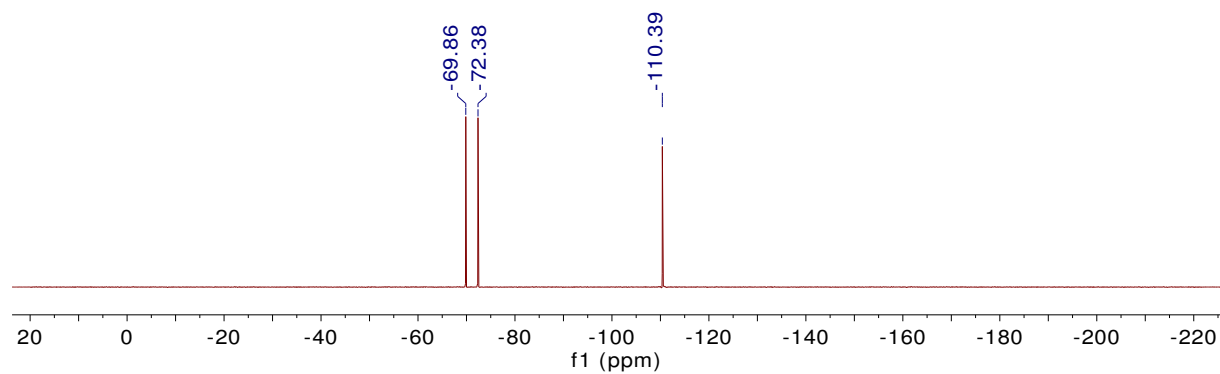
¹H NMR (DMSO, 500 MHz)

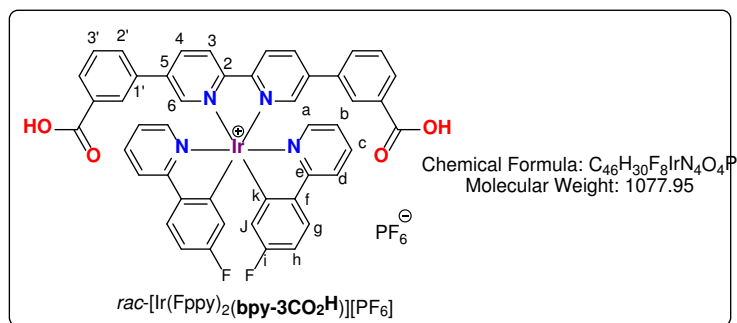


¹³C NMR (DMSO, 100 MHz)



¹⁹F NMR (DMSO, 282 MHz)





Compound ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆]** :

Using ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)]PF₆** (100 mg, 0.093 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 3-methoxycarbonylphenylboronic acid (43 mg, 0.22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (69 mg, 0.50 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) afforded ***rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3CO₂H)]PF₆** as a red solid (87 mg, 80 %).

¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ (ppm): 12.7 (br, 2H), 9.05 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.72 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.28 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 8.08 (m, 2H), 7.99 (m, 6H), 7.89 (d, 2H, ⁴J = 5.9 Hz), 7.79 (dt, 2H, J = 7.8 Hz, J = 1.4 Hz), 7.64 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 7.19 (ddd, 2H, J = 7.3 Hz, J = 5.7 Hz, J = 1.4 Hz), 6.92 (m, 2H), 5.91 (dd, 2H, ³J = 9.3 Hz, J = 2.7 Hz).

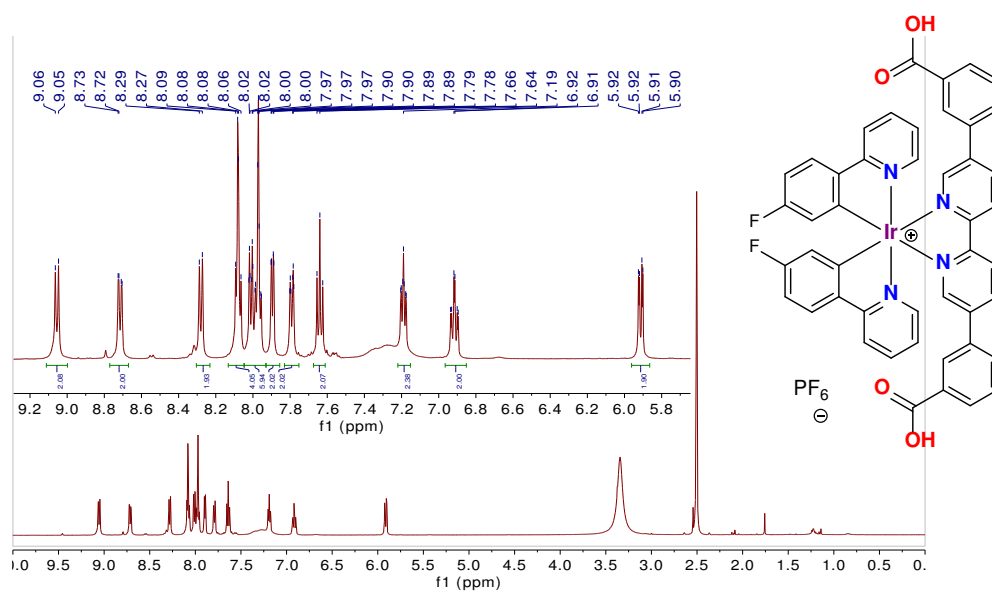
¹³C NMR (DMSO, 100 MHz) δ (ppm): 167.0 (C_Q), 166.1 (C_Q), 165.83 (C_Q), (d, ¹J_{C-F} = 252.6 Hz, C_Q) 154.4 (C_Q), 153.6 (d, J_{C-F} = 5.8 Hz, C_Q), 150.2 (C_H), 147.9 (C_H), 141.0 (C_Q), 139.7 (C_H), 139.0 (C_Q), 138.0 (C_H), 135.1 (C_Q), 132.5 (C_Q), 131.5 (C_H), 130.7 (C_H), 130.4 (C_H), 128.0 (d, J = 9.5 Hz, C_H), 127.8 (C_H), 125.9 (C_H), 124.6 (C_H), 120.7 (C_H), 117.8 (d, ²J_{C-F} = 17.1 Hz, C_H), 110.5 (d, ²J_{C-F} = 22.7 Hz, C_H).

¹⁹F NMR (DMSO, 282 MHz) δ (ppm): -71.1 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 711.3 Hz, PF₆), -110.5 (s, 2F).

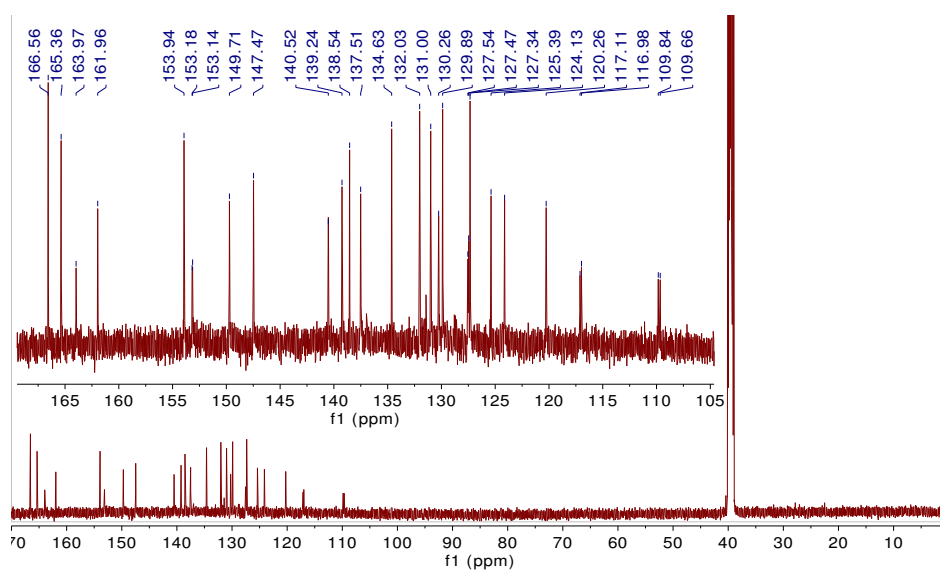
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₄H₃₀F₂IrN₄O₄ 933.19, found 933.18.

UV-Visible (DMF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 349 (44.4), 294 (43.3), 268 (44.8).

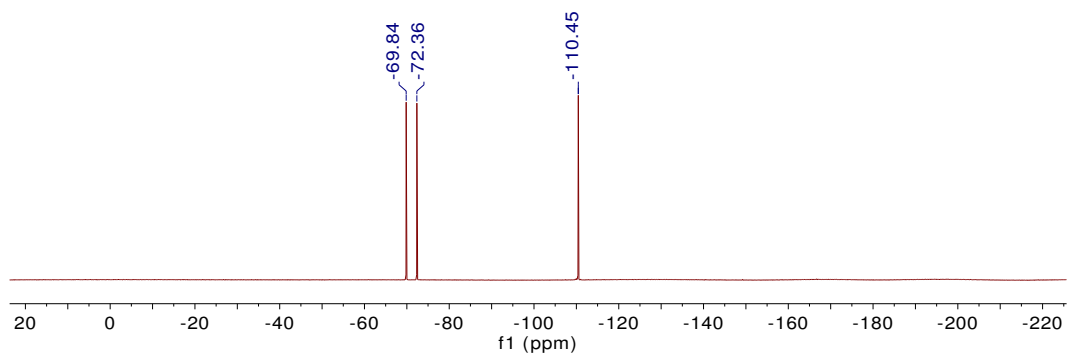
¹H NMR (DMSO, 400 MHz)

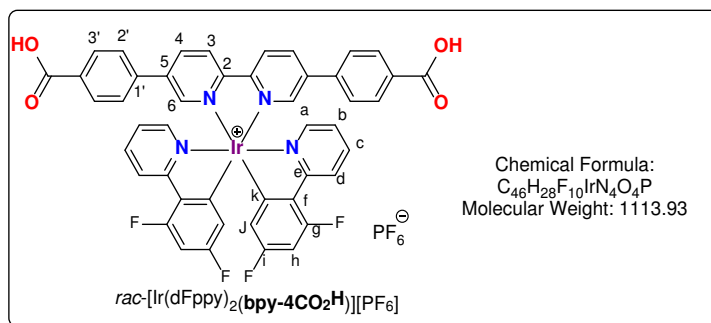


^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz)



^{19}F NMR (DMSO, 282 MHz)





Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆] :

Using *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (100 mg, 0.089 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (40 mg, 0.21 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (62 mg, 0.45 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) afforded *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆] as a red solid (80 mg, 81 %).

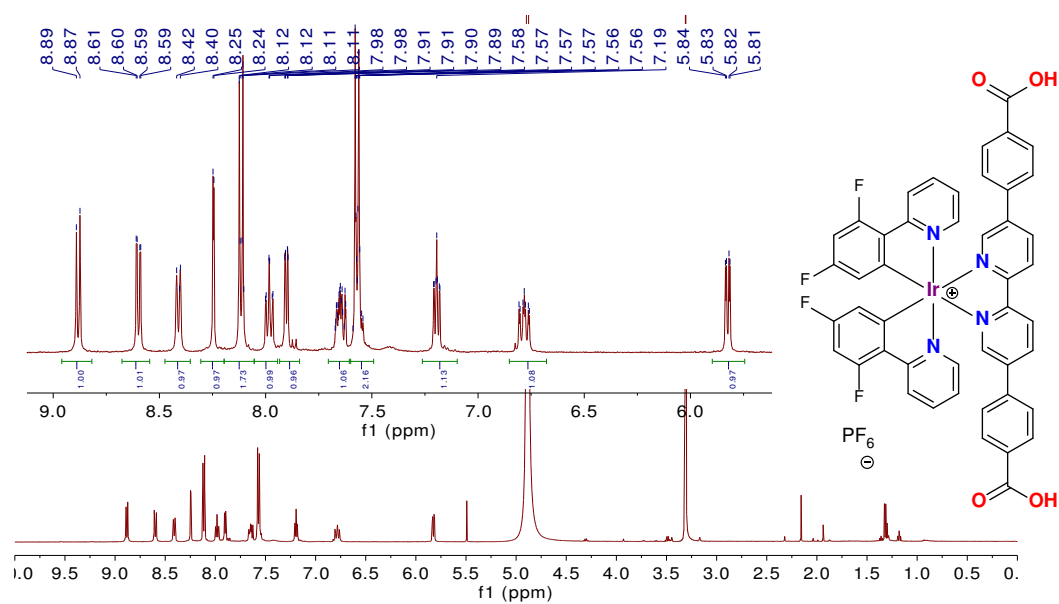
¹H NMR (MeOD, 500 MHz) δ (ppm): 9.07 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 8.68 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz), 8.28 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 8.04 (m, 10H), 7.88 (d, 2H, ⁴J = 5.8 Hz), 7.58 (d, 4H, ⁴J = 8.3 Hz), 7.18 (m, 2H), 6.95 (m, 2H), 5.89 (dd, 2H, J = 9.3 Hz, J = 2.7 Hz).

¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ (ppm): 167.5 (C_Q), 164.9 (dd, ¹J_{C-F} = 257.6 Hz, ³J_{C-F} = 12.3, C_Q), 163.7 (d, ²J_{C-F} = 7.0 Hz, C_Q) 162.6 (dd, ¹J_{C-F} = 260.6 Hz, ³J_{C-F} = 12.7, C_Q), 154.5 (C_Q), 153.7 (d, J_{C-F} = 6.6 Hz, C_Q), 149.5 (C_H), 148.0 (C_H), 140.1 (C_Q), 139.6 (C_H), 138.7 (C_Q), 138.0 (C_Q), 132.4 (d, J_{C-F} = 2.8 Hz, C_H) 131.9 (C_Q), 130.5 (C_H), 126.7 (C_H), 125.2 (C_H), 123.9 (C_H), 123.6 (d, J_{C-F} = 20.1 Hz, C_H), 113.6 (d, J_{C-F} = 18.1 Hz, C_H) 98.7 (t, J_{C-F} = 27.1 Hz, C_H).

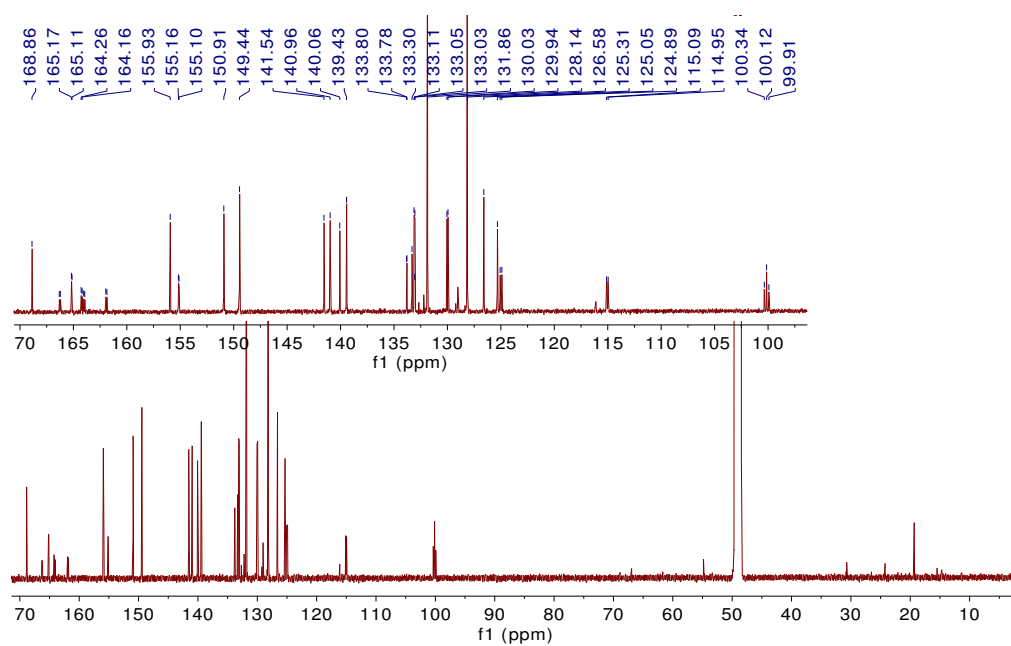
¹⁹F NMR (MeOD, 282 MHz) δ (ppm): -71.12 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 711.3 Hz, PF₆), -110.4 (s, 2F).

MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₄H₂₈F₄Ir₁N₄O₄ 969.1673 found : 969.1675.

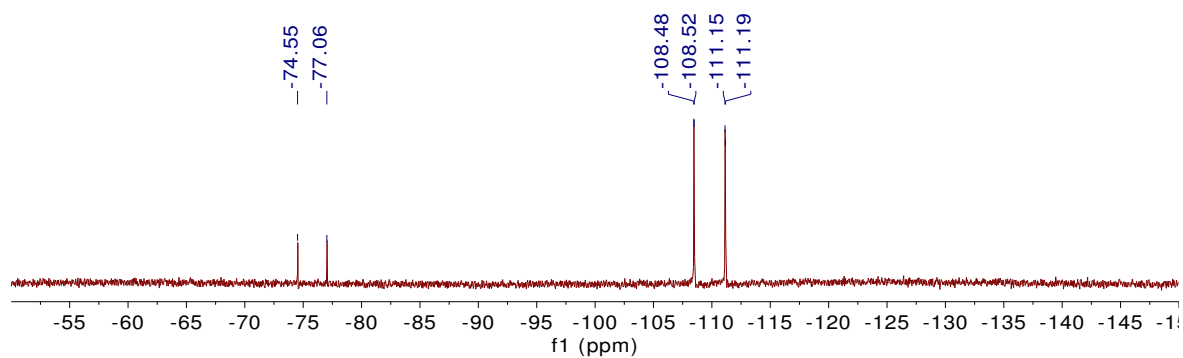
¹H NMR (MeOD, 500 MHz)

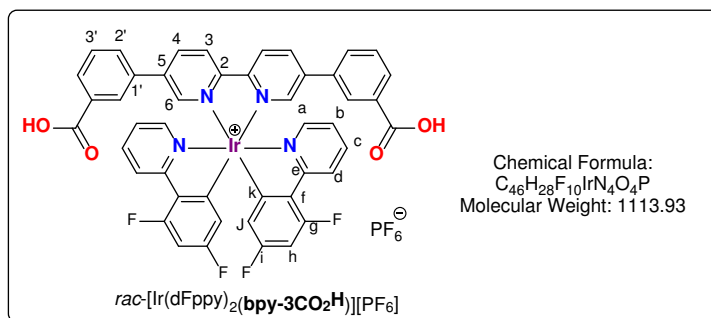


^{13}C NMR (MeOD, 100 MHz)



^{19}F NMR (MeOD, 282 MHz)





Compound *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆] :

Using *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (100 mg, 0.089 mmol), a mixture of toluene/EtOH/H₂O/CH₃CN (40 mL), 3-methoxycarbonylphenylboronic acid (40 mg, 0.21 mmol), Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0.22 mmol) and K₂CO₃ (62 mg, 0.45 mmol). Recrystallization by diffusion of Et₂O (40 mL) into a DMF solution (3 mL) of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆] afforded the desired compound as a red solid (80 mg, 81 %).

¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ (ppm): 8.87 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.61 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz), 8.41 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 8.26 (d, 2H, J = 2.2 Hz), 8.11 (dt, 2H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 8.07 (t, 2H, ⁴J = 1.8 Hz), 7.98 (td, 2H, J = 8.0 Hz, J = 1.6 Hz), 7.92 (dd, 2H, J = 6.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 7.78 (dt, 2H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.62 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 7.19 (ddd, 2H, J = 7.4 Hz, J = 5.8 Hz, J = 1.4 Hz), 6.76 (ddd, 2H, J = 11.9 Hz, J = 9.2 Hz, J = 2.4 Hz), 5.85 (dd, 2H, ³J = 8.9 Hz, J = 2.7 Hz), 5.91 (dd, 2H, ³J = 9.3 Hz, J = 2.7 Hz).

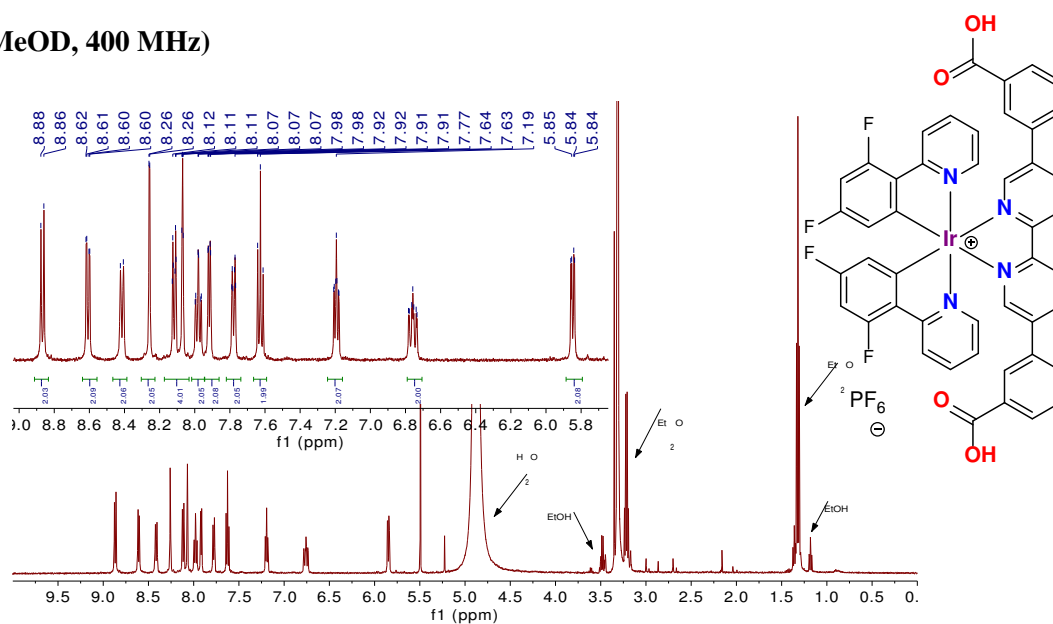
¹³C NMR (DMSO, 100 MHz) δ (ppm): 166.7 (C_Q), 166.1 (C_Q), 163.7 (d, ¹J_{C-F} = 252.6 Hz, C_Q) 154.6 (C_Q), 153.8 (d, J_{C-F} = 5.8 Hz, C_Q), 150.4 (C_H), 148.2 (C_H), 141.2 (C_Q), 139.9 (C_H), 139.2 (C_Q), 138.2 (C_H), 135.3 (C_Q), 134.0 (C_Q), 131.7 (C_H), 131.0 (C_H), 130.6 (C_H), 128.2 (d, J = 9.5 Hz, C_H), 128.0 (C_H), 126.09 (C_H), 124.8 (C_H), 121.0 (C_H), 117.8 (C_H), 110.5 (C_H),.

¹⁹F NMR (MeOD, 282 MHz) δ (ppm): -71.1 (d, 6F, ¹J_{P-F} = 711.3 Hz, PF₆), -110.5 (s, 2F).

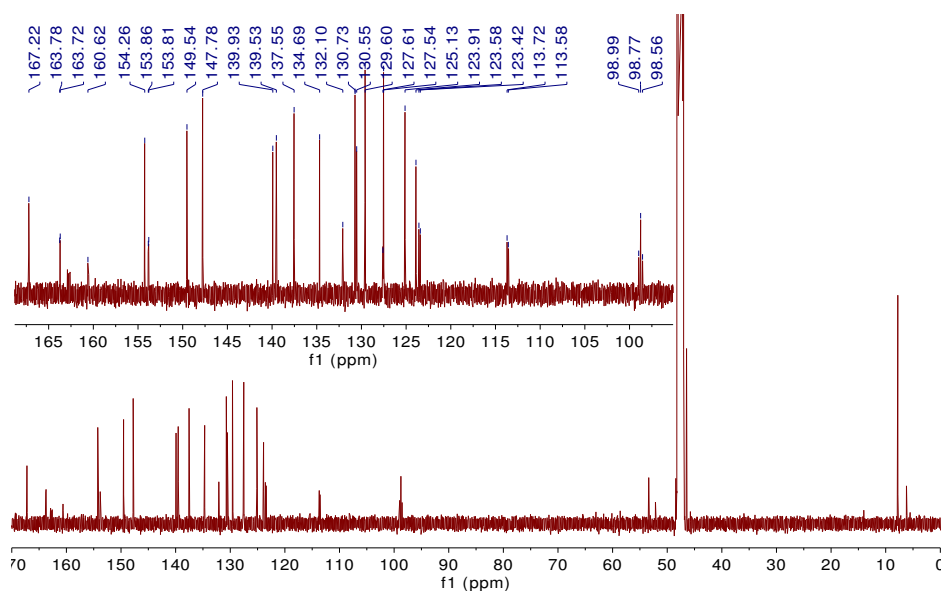
MS (ESI⁺): calcd for [M-PF₆]⁺ C₄₄H₂₈F₄Ir₁N₄O₄ 969.1673 found : 969.1698

UV-Visible (DMF): λ (nm), ε (10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹) 358 (35.8), 293 (35.4), 268 (39.1).

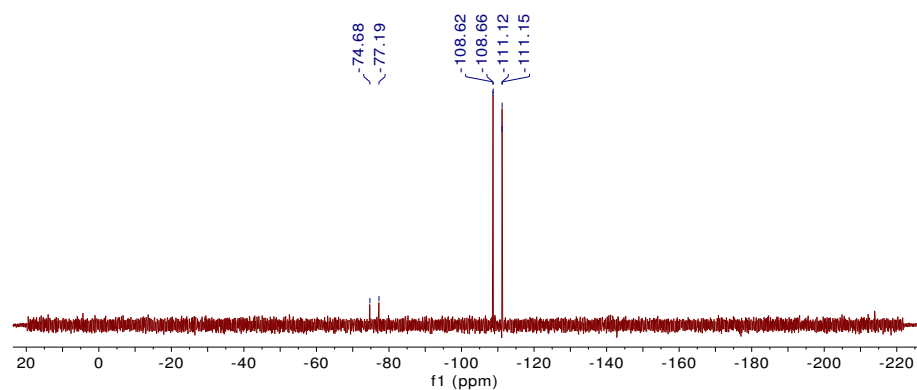
¹H NMR (MeOD, 400 MHz)

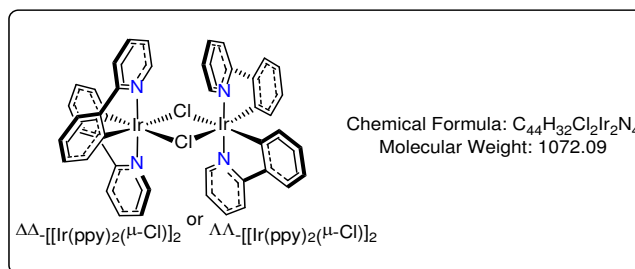


¹³C NMR (MeOD, 100 MHz)



¹⁹F NMR (MeOD, 282 MHz)



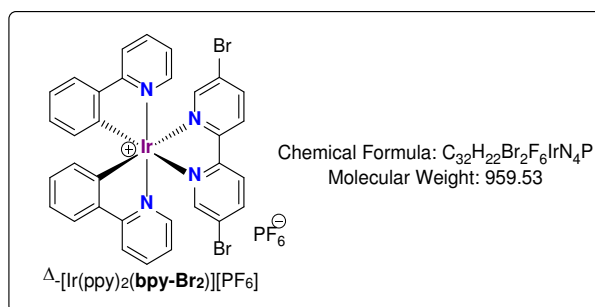


Compound $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂:⁹

The enantiopure iridium dimer $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂ was obtained according to the procedure described by Lusby *et al.*⁸ The crude product obtained after reaction of the racemic dimer with L-serine was purified by column chromatography (SiO₂) using a mixture of CH₂Cl₂/CH₃OH/NEt₃ 96:3:1 as eluent. $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂ was obtained as a yellow solid (37 mg) in 23 % yield (starting from 150 mg of *rac*-[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂).

¹H and ¹³C NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂.

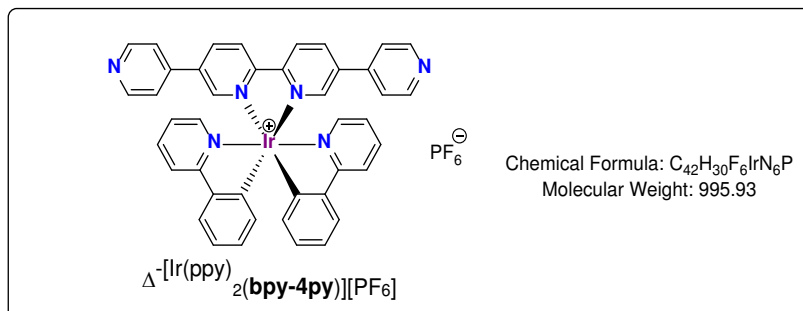
[α]_D²⁰ (*c* 0.052 g/100 mL in CH₂Cl₂): +433°.



Compound Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]:

Synthesis of Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] follows the same procedure as for the parent racemic complex starting from the enantiopure Iridium dimers $\Delta\Delta$ -[Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂. Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] was obtained as a red solid (63 mg, 0.063 mmol) with a yield of 95 %.

¹H and ¹³C NMR were identical to *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆].

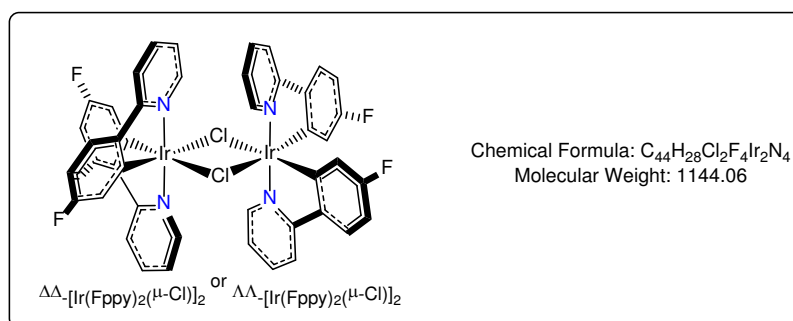


Compound Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)] [PF₆]:

Synthesis of Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)] [PF₆] follows the same procedure as for the parent racemic complex *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4py)] [PF₆] starting from the enantiopure Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆].

Iridium precursor. Δ -[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆] was obtained as a red solid (19 mg, 90 %) by recrystallization from CH₂Cl₂ (3 mL) and Et₂O (20 mL).

¹H and ¹³C NMR were identical to *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4)][PF₆].



Compounds $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ and $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂:

The enantiopure iridium dimers $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ and $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ were obtained by slight modifications of the reported procedure by Lusby *et al.*⁹ The crude products obtained after reaction of the racemic dimer with D-serine was purified by flash column chromatography (SiO₂, diameter = 15 μm) using a mixture of CH₂Cl₂/CH₃OH as eluent with a gradient elution of 100:0 to 95:5 (instead of CH₂Cl₂/CH₃OH/NEt₃ 96:3:1 only). $\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ and $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ were obtained as yellow solids (32 mg and 37 mg respectively) in 64 % and 74 % yields respectively (starting from 100 mg of *rac*-[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂).

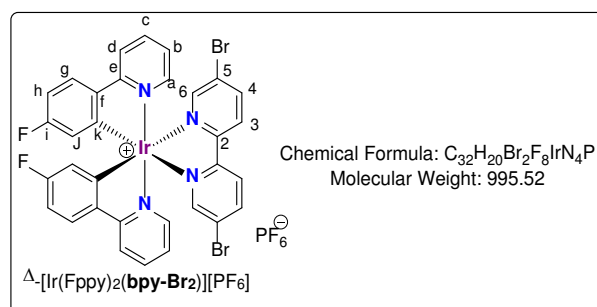
$\Delta\Delta$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂:

¹H and ¹³C NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂.

$\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂:

Single crystals of $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O (30 mL) into a dichloromethane solution of the desired molecule (10 mg in 2 mL).

¹H and ¹³C NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂.



Compounds Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]:

Syntheses of Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] complexes follow the same procedure as for the parent racemic complex starting from the enantiopure Iridium dimers ($\Delta\Delta$ and $\Lambda\Lambda$ -[Ir(Fppy)₂(μ-Cl)]₂ respectively). Yellow solids (54 mg for Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] and 52 mg for Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆]) were obtained with 97 % and 91 % yield respectively.

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆):

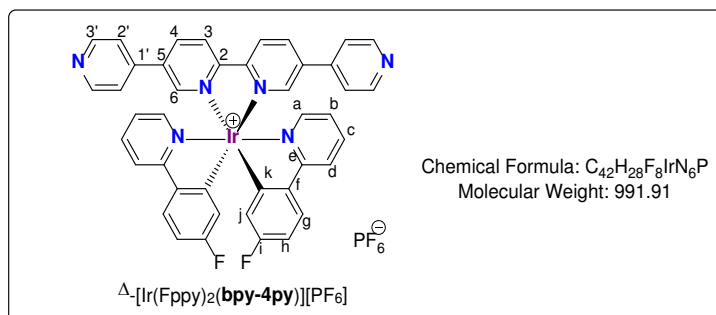
¹H NMR, ¹⁹F NMR and ¹³C NMR were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆).

[α]_D²⁰ (0.00050 g/10 mL, CH₃CN) - 260.

Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆):

¹H NMR, ¹⁹F NMR and ¹³C NMR were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆).

[α]_D²⁰ (0.00050 g/10 mL, CH₃CN) + 260.



Compounds Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆):

The enantiopure Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆) complexes were obtained through a Suzuki coupling reaction following the procedure described above for the racemic compound *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆) with slight modifications. Starting from Δ - or Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) 50.0 mg, 0.050 mmol), Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆) were obtained in 61 % and 63 % yields respectively as yellow powders after column chromatography (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeOH 98 : 2) followed by recrystallization (ACN/Et₂O).

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆):

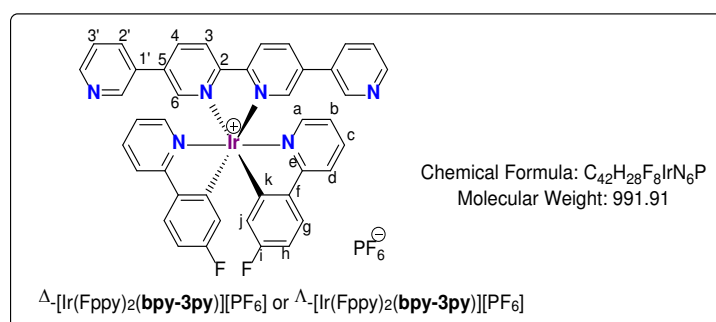
¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆).

[α]_D²⁰ (20°C, 0.0005 g/10 mL, CH₃CN): -260.

Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆):

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)](PF₆).

[α]_D²⁰ (20°C, 0.0005 g/10 mL, CH₃CN): +260.



Compounds Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]:

The enantiopure Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] complexes were obtained *via* a slightly modified Suzuki coupling reaction following the procedure described above for the racemic compound *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]. Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] were obtained as yellow powders starting from Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) (26,4 mg, 0.027 mmol and 33 mg, 0.033 mmol respectively) after column chromatography (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeOH 98:2) followed by recrystallization (ACN/Et₂O) in 46 % and 72 % yields respectively. Single crystals suitable for X-Ray diffraction of Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]₂ were obtained by slow Et₂O vapor diffusion into a CH₃CN/toluene solution containing the enantiopure dimer.

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]:

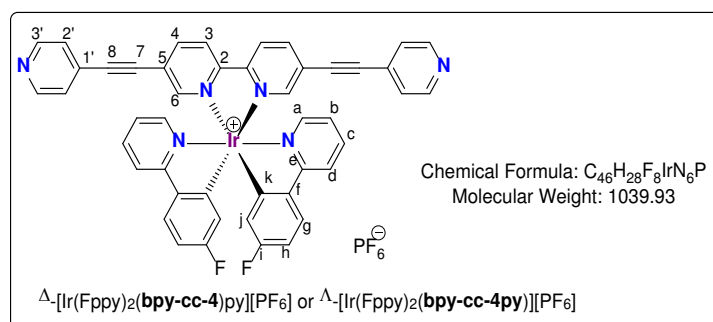
¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.0005 g/10 mL, CH₃CN): -260.

Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]:

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-(bpy-3py))][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.0005 g/10 mL, CH₃CN): +250.



Compounds Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]:

The enantiopure Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] complexes were obtained *via* a Sonogashira coupling reaction following the procedure described above for the racemic compound *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] starting from Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) (50 mg, 0.050 mmol) and affording orange powders after purification by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 3 %) in 50 % and 71 % yields respectively.

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]:

Single crystals of Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O (30 mL) into a CH₃CN/toluene solution of the desired molecule (15 mg in 2 mL).

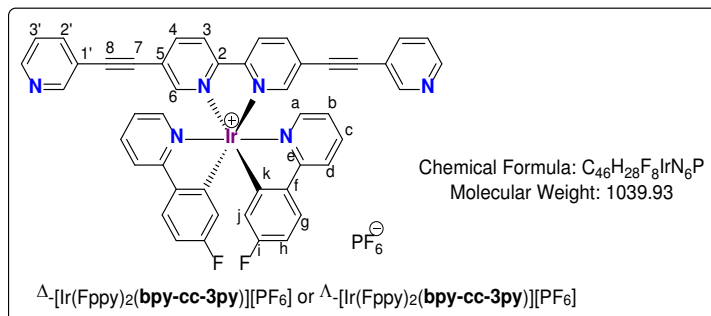
¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.00054 g/10 mL, CH₃CN): -280

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]:

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.00054 g/10 mL, CH₃CN): +220.



Compounds Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]:

The enantiopure Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] complexes were obtained *via* a Sonogashira coupling reaction following the procedure described above for the racemic compound *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]. Starting from Δ - and Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-Br₂)] [PF₆] (50 mg, 0.050 mmol) the two enantiopure complexes were obtained as orange powders after purification by chromatography (Al₂O₃, MeOH/CH₂Cl₂ 0 % to 3 %) in 60 % and 66 % yields respectively.

Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]:

Single crystals of Δ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O (30 mL) into a CH₃CN/toluene solution of the desired molecule (15 mg in 2 mL).

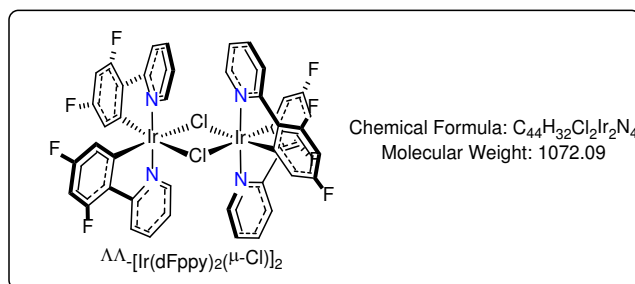
¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.00054 g/10 mL, CH₃CN): -280.

Λ -[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]:

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆].

[α]_D²⁰ (0.00054 g/10 mL, CH₃CN): +220.

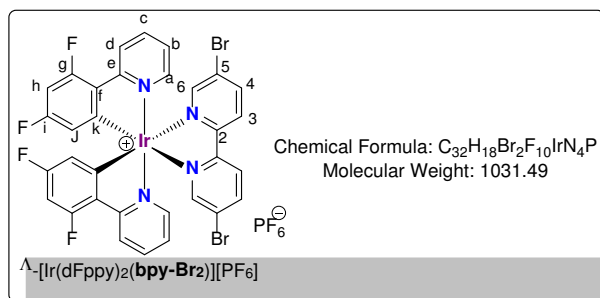


Compound $\Delta\Delta-[Ir(dFppy)_2(\mu-Cl)]_2$:

The enantiopure iridium dimer $\Delta\Delta-[Ir(dFppy)_2(\mu-Cl)]_2$ was obtained adapting the procedure described by Lusby *et al.*⁸ for its non-fluorinated analogue with slight modifications. The crude product obtained after reaction of the racemic dimer with D-serine was purified by chromatography (SiO_2) using a mixture of $CH_2Cl_2/CH_3OH/NEt_3$ (97:3:1) as eluent (instead of $CH_2Cl_2/CH_3OH/NEt_3$ 96:3:1 only). Starting from *rac*- $[Ir(dFppy)_2(\mu-Cl)]_2$ (200mg, 0.164 mmol) and D-serine (50 mg, 0.473 mmol), the enantiopure dimer $\Delta\Delta-[Ir(dFppy)_2(\mu-Cl)]_2$ was obtained as a yellow solid (70 mg, 36 %).

1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were identical to *rac*- $[Ir(dFppy)_2(\mu-Cl)]_2$.

$[\alpha]_D^{20}$ (0.060 g/100 mL, CH_2Cl_2): -183° .

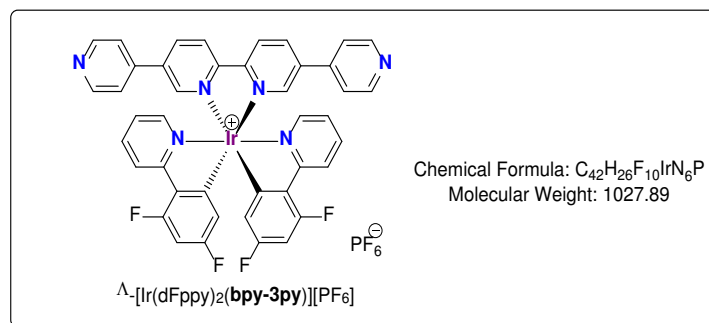


Compound $\Delta-[Ir(dFppy)_2(bpy-Br_2)][PF_6]$:

Synthesis of $\Delta-[Ir(dFppy)_2(bpy-Br_2)][PF_6]$ follows the same procedure as for the parent racemic complex starting from the enantiopure Iridium dimer. $\Delta-[Ir(dFppy)_2(bpy-Br_2)][PF_6]$ was obtained as a red solid (83 mg, 74 %).

1H , ^{19}F and ^{13}C NMR were identical to *rac*- $[Ir(dFppy)_2(bpy-Br_2)][PF_6]$.

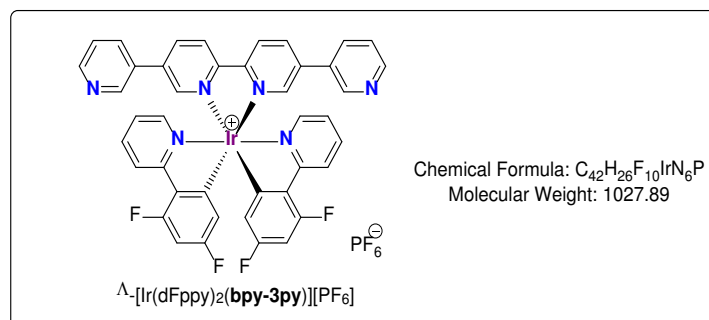
$[\alpha]_D^{20}$ (0.049 g/100 mL, CH_3CN) $+311^\circ$



Compound Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆]:

The enantiopure Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] complex was obtained by a Sonogashira coupling reaction following the procedure described above for *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆]. Starting from Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) (30 mg, 0.029 mmol), the enantiopure complex was obtained as a yellow powder after chromatography (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeOH 98 : 2) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/Et₂O) in 56 % yield. Single crystals of Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O (30 mL) into a CH₃CN/toluene solution of the desired molecule (10 mg in 2 mL).

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆].

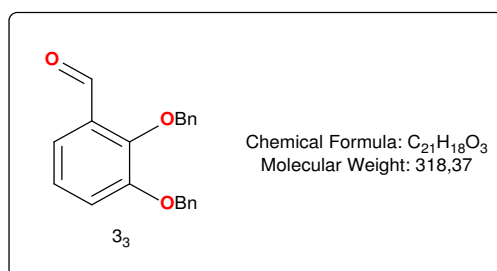


Compound Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆]:

The enantiopure Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] complex was obtained by a Sonogashira coupling reaction following the procedure described above for the racemic compound. The enantiopure compound was obtained starting from Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-Br₂)](PF₆) (30 mg, 0.029 mmol) as a yellow powder after chromatography (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeOH 98 : 2) followed by recrystallization (CH₂Cl₂/Et₂O) in 87 % yield. Single crystals of Λ -[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O (30 mL) into a CH₃CN/toluene solution of the desired molecule (10 mg in 2 mL).

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were identical to *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆].

2.2. Catechols derivatives



2,3-bis(benzyloxy)benzaldehyde : 33¹⁰

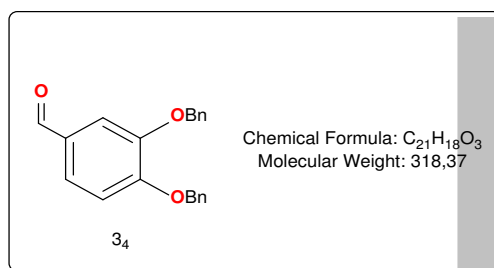
To a solution of 2,3-dihydroxybenzaldehyde (1.00 g, 7.24 mmol, 1 eq) in acetonitrile (20 mL), K_2CO_3 (1.25 g, 9.04 mmol, 1.25 eq) and benzyl bromide (2 mL, 16.6 mmol, 2.3 eq) were added. The mixture was refluxed for 24h. The white/yellow resulting mixture was evaporated to dryness. The residue was dissolved in ethyl acetate (30 mL) and washed with water (2x10 mL). The combined aqueous layers were washed with ethyl acetate (3x10 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated. A white solid was obtained (4.40 g, 95 %).

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 10.37 (s, 1H), 7.65-7.40 (m, 12H), 7.27-7.24 (m, 1H), 7.05 (m, 1H), 5.33 (s, 2H), 5.32 (s, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 190.3 ($CH_{aldehyde}$), 152.2 (C_Q), 151.6 (C_Q), 136.3 (C_Q), 134.2 (C_Q), 130.5 (C_Q), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 124.3 (CH), 124.3 (CH), 119.9 (CH), 119.6 (CH), 76.9 (CH_2), 71.3 (CH_2).

Elem. Anal. Calcd for: C, 79.23, H, 5.70. **Found:** C, 79.12, H, 5.67.

IR (cm^{-1}) 1688 (C=O).



3,4-bis(benzyloxy)benzaldehyde : 34

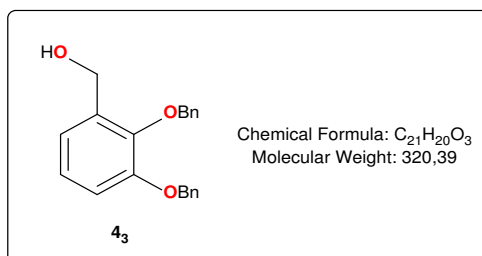
To a solution of 3,4-dihydroxybenzaldehyde (2.00 g, 14.5 mmol, 1 eq) in acetonitrile (80 mL), K_2CO_3 (2.5 g, 18.1 mmol, 1.25 eq) and benzyl bromide (4 mL, 33.3 mmol, 2.3 eq) were added. The mixture was refluxed for 12h. The white/brown mixture was evaporated and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) and washed with water (3x20 mL). The aqueous layers were washed with CH_2Cl_2 (3x10 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$. The compound was obtained as a yellow solid (4.32 g, 94 %) after recrystallization in absolute EtOH (6 mL).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9.81 (s, 1H), 7.50-7.30 (m, 12H), 7.02 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 5.26 (s, 2H), 5.22 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 191.0 (CH_{aldehyde}), 154.3 (C_Q), 149.3 (C_Q), 136.6 (C_Q), 136.2 (C_Q), 130.4 (C_Q), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 113.1 (CH), 112.3 (CH), 71.0 (CH₂), 70.9 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₂₁H₁₈O₃: C, 79.23, H, 5.70. **Found:** C, 78.83, H, 5.57.

IR (cm⁻¹) 1688 (C=O).

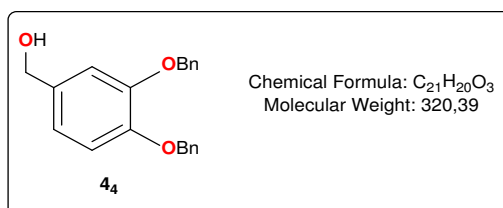


(2,3-bis(benzyloxy)phenyl)methanol : 4₃

To a solution of **3₃** (250 mg, 0.8 mmol, 1 eq) in ethanol (20 mL), NaBH₄ (59 mg, 1.6 mmol, 2 eq) was added. The mixture was refluxed for 40 minutes. The white/yellow mixture was evaporated and the residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL). The organic layer was washed with water (2x10 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated. A white solid was obtained (190 mg, 5.93 mmol, 93 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.31-7.49 (m, 10H), 6.99-7.07 (m, 2H), 6.95 (td, 1H, J = 7.6 Hz, 2 Hz), 5.16 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 4.58 (d, 2H, J = 6.1 Hz), 1.96 (t, 1H, J = 6.2 Hz)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 150.6 (C_Q), 145.1 (C_Q), 136.3 (C_Q), 135.8 (C_Q), 134.2 (C_Q), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 123.3 (CH), 120.2 (CH), 113.0 (CH), 74.1 (CH₂), 69.9 (CH₂), 60.7 (CH₂).



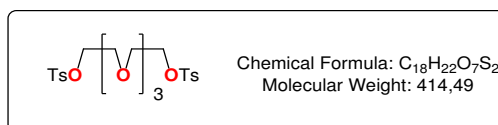
(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)methanol : 4₄

To a solution of **3₄** (3.80 g, 11.94 mmol, 1 eq) in ethanol (500 mL), NaBH₄ (0.90 g, 23.9 mmol, 2 eq) was added. The mixture was refluxed for 1 h. The white/yellow mixture was evaporated and dissolved in CH₂Cl₂, (700 mL). The organic layer was washed with water (3x150 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated. A white solid was obtained (3.70 g, 11.5 mmol, 97 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.41-7.43 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 4H), 7.33-7.29 (m, 2H), 7.01 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 6.91 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 6.86 (dd, 1H, J = 8.1, 1.8 Hz), 5.17 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 4.57 (d, 2H, J = 5.6 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149.2 (C_Q), 148.6 (C_Q), 137.44 (C_Q), 137.35 (C_Q), 134.5 (C_Q), 128.6 (2 x CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 120.3 (CH), 115.2 (CH), 114.1 (CH), 71.5 (CH₂), 71.3 (CH₂), 65.3 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₂₁H₂₀O₃: C, 78.73, H, 6.29. **Found:** C, 78.58, H, 6.12.

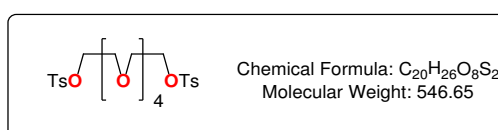


Compound **5b**¹¹

To a solution of tetraethyleneglycol (5,00 g, 25,7 mmol, 1 eq) in THF (20 mL), was added a solution of tosyl chloride (14.90 g, 78.3 mmol, 3 eq) in THF (30 mL). Then a solution of KOH (10.10 g, 180.2 mmol, 7 eq) in THF (25 mL) was added slowly over 45 minutes. The mixture was stirred for 2 hours at RT. After evaporation, the residue was dissolved in Et₂O (150 mL) and washed with water (2x50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated affording a colorless oil (12.34 g, 96 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.79 (d, 4H, J = 8.6Hz), 7.33 (d, 4H, J = 8.6Hz), 4.15 (m, 4H), 3.68 (m, 4H) 3.56 (br s, 8H), 2.44 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 144.9 (C_Q), 132.9 (C_Q), 129.9 (CH), 127.9 (CH), 70.7 (CH₂), 70.6 (CH₂), 69.3 (CH₂), 68.7 (CH₂), 21.7 (CH₃).

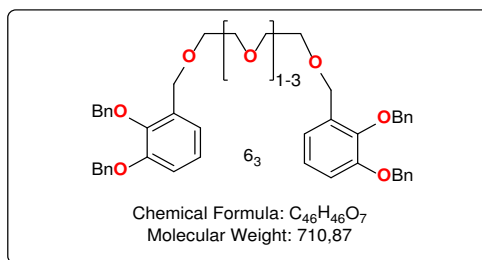


Compound **5c**¹¹

To a solution of pentaethyleneglycol (5,00 g, 20.9 mmol, 1 eq) in THF (20 mL), was added a solution of tosyl chloride (12.0 g, 62.9 mmol, 3 eq) in THF (20 mL). Then a solution of KOH (10.0 g, 180.2 mmol, 7 eq) in THF (25 mL) was added slowly over 45 minutes. The mixture was stirred for 2 hours at RT. After evaporation, the residue was dissolved in Et₂O (150 mL) and washed with water (6x50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ affording a colorless oil (5.89 g, 51 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.79 (d, 4H, J = 8.6Hz), 7.33 (d, 4H, J = 8.6Hz), 4.15 (m, 4H), 3.68 (m, 4H) 3.56 (br s, 8H), 2.44 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 144.9 (C_Q), 132.9 (C_Q), 129.9 (CH), 127.9 (CH), 70.7 (CH₂), 70.6 (CH₂), 69.3 (CH₂), 68.7 (CH₂), 21.7 (CH₃).



General procedure for the synthesis of compounds **6₃** following path 1¹²

To a suspension of NaH (60 % in mineral oil, 2.5 eq) in dry THF (20 mL), was added a solution of **7₃** (2.2 eq) in dry THF (30 mL). The mixture was stirred for 1 h at 0 °C before a solution of the desired polyethyleneglycol (1 eq) in dry THF (30 mL) was added. The colorless mixture was refluxed overnight. The resulting mixture was evaporated and dissolved in EtOAc (100 mL) and washed with water (2x100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The brown oil thus obtained was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 25/75).

6_{3a} was obtained as a white solid in 52 % yield (path 1) using 1.45 g of triethyleneglycol.

6_{3b} was obtained as a colorless oil in 56 % yield (path 1) using 1.49 g of tetraethyleneglycol.

6_{3c} was obtained as a colorless oil in 41 % yield (path 1) using 1.55 g of pentaethyleneglycol.

General procedure for the synthesis of compounds **6₃** following path 2 adapted of ¹²

To a suspension of NaH (60 % in mineral oil, 4 eq) in dry THF (10 mL), was added a solution of the desired polyethyleneglycol (1 eq) in dry THF (10 mL). The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and a solution of **7₃** (2.2 eq) in dry THF (20 mL) was added. The colorless mixture was refluxed overnight. The resulting mixture was evaporated and dissolved in EtOAc (100 mL) and washed with water (2x100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The brown oil thus obtained was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 25/75).

6_{3a} was obtained as a white solid in 52 % yield (path 2) using 186 mg of triethyleneglycol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.26-7.36 (m, 20H), 7.00 (d, 4H, J = 4.9 Hz), 6.92-6.97 (m, 2H), 5.13 (s, 4H), 5.04 (s, 4H), 4.54 (s, 4H), 3.55-3.60 (br s, 12H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151.8 (C_Q), 146.3 (C_Q), 137.8 (C_Q), 137.0 (C_Q), 132.9 (C_Q), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 124.1 (CH), 121.6 (CH), 113.7 (CH), 75.2 (CH₂), 70.9 (CH₂), 70.6 (2x CH₂), 69.7 (CH₂), 68.1 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₄₈H₅₀O₈: C, 76.37, H, 6.68. **Found:** C, 76.07, H, 6.61.

6_{3b} was obtained as a colorless oil in 75 % yield (path 2) using 460 mg of tetraethyleneglycol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.29-7.47 (m, 20H), 7.03 (d, 4H, J = 4.9 Hz), 6.91-6.95 (m, 2H), 5.13 (s, 4H), 5.04 (s, 4H), 4.54 (s, 4H), 3.55-3.63 (m, 16H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151.8 (C_Q), 146.3 (C_Q), 137.8 (C_Q), 137.0 (C_Q), 132.9 (C_Q), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 124.1 (CH), 121.6 (CH), 113.7 (CH), 75.2 (CH₂), 70.9 (CH₂), 70.7 (CH₂), 70.6 (2x CH₂), 69.7 (CH₂), 68.1 (CH₂).

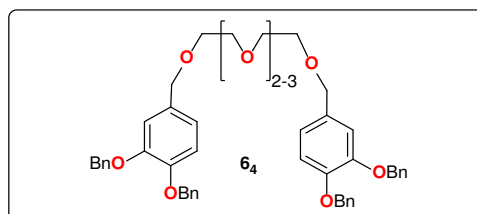
Elem. Anal. Calcd for C₅₀H₅₄O₉: C, 75.17, H, 6.81. **Found:** C, 74.94, H, 6.74.

6₃c was obtained as a colorless oil in 75 % yield (path 2) using 296 mg of pentaethyleneglycol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.30-7.46 (m, 20H), 6.94-7.10 (m, 6H), 5.08 (s, 8H), 4.58 (s, 4H), 3.60-3.61 (m, 20H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153.7 (C_Q), 148.3 (C_Q), 139.8 (C_Q), 138.9 (C_Q), 134.8 (C_Q), 130.43 (CH), 130.39 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 126.0 (CH), 123.6 (CH), 115.7 (CH), 80.0 (CH₂), 79.6 (CH₂), 79.1 (CH₂), 77.0 (CH₂), 72.7 (CH₂), 72.5 (CH₂), 71.6 (CH₂), 70.1 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₅₂H₅₈O₁₀: C, 74.09, H, 6.94. **Found:** C, 73.66, H, 6.96.



General procedure for the synthesis of compounds 6₄ following path 2 adapted from a published procedure.¹²

To a suspension of NaH (60 % in mineral oil, 6 eq) in dry THF (30 mL), was added a solution of the desired polyethyleneglycol (1 eq) in dry THF (20 mL). The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and a solution of **7₄** (2.2 eq) in dry THF (70 mL) was added. The colorless mixture was refluxed overnight. The crude mixture was evaporated to dryness. The residue was dissolved in EtOAc (100 mL) and washed with water (2x70 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated to afford a brown oil that was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 25/75).

6₄b was obtained (path 2, 806 mg, 85 %) as a colorless oil using 231 mg of tetraethyleneglycol.

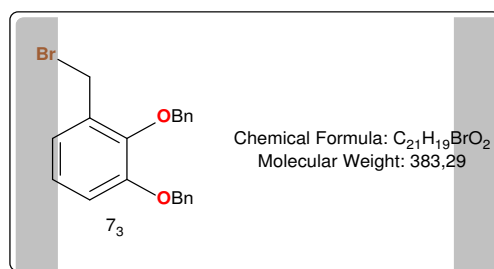
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.29-7.47 (m, 20H), 6.81-6.98. (m, 6H), 5.15 (s, 4H), 5.14 (s, 4H), 4.44 (s, 4H), 3.52-3.65 (m, 16H).

6₄c was obtained (path 2, 476 mg, 96 %) as a colorless oil using 140 mg of pentaethyleneglycol.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.29-7.46 (m, 20H), 6.83-6.98. (m, 6H), 5.15 (s, 4H), 5.14 (s, 4H), 4.44 (s, 4H), 3.54-3.63 (m, 20H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149.1 (C_Q), 148.6 (C_Q), 137.5 (C_Q), 137.4 (C_Q), 131.8 (C_Q), 128.59 (CH), 128.58 (CH), 127.89 (CH), 127.88 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 121.2 (CH), 115.1 (CH), 114.9 (CH), 73.1 (CH₂), 71.5 (CH₂), 71.3 (CH₂), 70.8 (CH₂), 70.7 (CH₂), 69.2 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₅₂H₅₈O₁₀: C, 74.09, H, 6.94. **Found:** C, 73.31, H, 6.86.



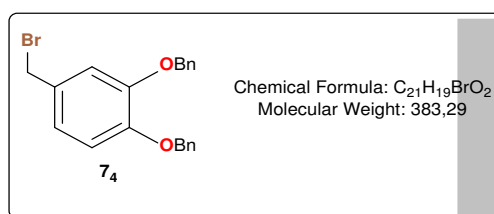
Compound **73**¹³

To a solution of **43** (2.00 g, 6.24 mmol, 1 eq) in dry THF (300 mL), was added dropwise a solution of PBr_3 (0.8 mL, 8.112 mmol, 1.3 eq) in dry THF (20 mL). The mixture was stirred overnight at RT and quenched with a 5 % aqueous $NaHCO_3$ solution (20 mL). Et_2O (50 mL) was added and the resulting organic layer was washed with water (2x50 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated. The light-yellow solid thus obtained was recrystallized in EtOH (15 mL) (2.17 g, 85 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.31-7.48 (m, 10H), 6.96-7.10 (m, 3H) 5.19 (s, 2H), 5.14 (s, 2H), 4.53 (s, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 152.1 (C_O), 146.7 (C_O), 137.5 (C_O), 136.7 (C_O), 132.4 (C_O), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH) 124.3 (CH), 123.1 (CH), 114.8 (CH), 74.8 (CH_2), 71.0 (CH_2), 28.4 (CH_2).

Elem. Anal. Calcd for $C_{21}H_{19}BrO_2$: C, 65.81, H, 5.00. **Found:** C, 65.19, H, 5.01.



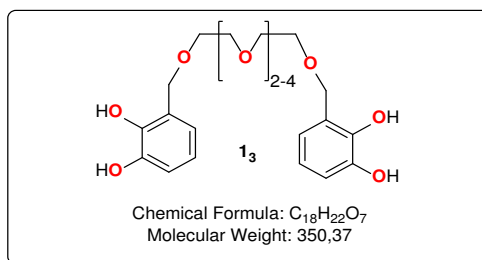
Compound **74** adapted of ¹³

To a solution of **44** (2.00 g, 6.24 mmol, 1 eq) in dry THF (300 mL), was added dropwise a solution of PBr_3 (1.2 mL, 13.1 mmol, 2.1 eq) in dry THF (10 mL). The mixture was stirred overnight at RT and quenched with a 5 % aqueous $NaHCO_3$ solution (100 mL). The aqueous layer was washed with Et_2O (3x150 ml). The combined organic layers were washed with water (2x100 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated. The desired compound was obtained as an orange solid (1.96 g, 80 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.30-7.47 (m, 10H), 6.87-7.01 (m, 3H), 5.17 (s, 1H), 5.16 (s, 1H), 4.58 (s, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 149.2 (C_O), 149.0 (C_O), 137.0 (C_O), 137.0 (C_O), 130.9 (C_O), 128.6 (CH), 128.54 (CH), 128.49 (CH), 127.9 (CH), 127.91 (CH) 127.88 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 122.3 (CH_2), 115.8 (CH_2), 114.6 (CH_2).

General procedure for the removal of benzyl groups



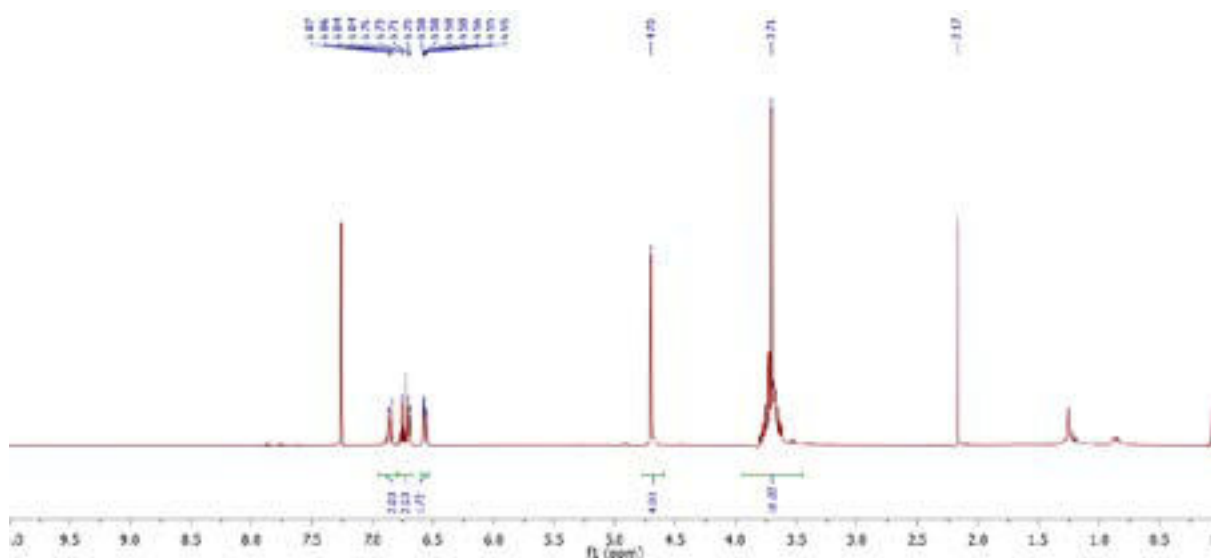
Compounds **13**¹³

To a suspension of **63** (1eq) in a degassed EtOAc/EtOH mixture (6/4), was added Pd/C 10 % (0.3 eq). The mixture was degassed several times. Then, H₂ was bubbled for 2 h at RT. The crude mixture was filtered over a celite pad under argon and washed with degassed EtOAc (2x 30 mL). The filtrate was concentrated to dryness.

13a was obtained as a colorless oil (180 mg, 65 %) using 0.5 g of **63a**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.85 (dd, 2H, J = 8.0, 1.6 Hz), 6.72 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 6.55 (dd, 2H, J = 8.0, 1.6 Hz), 4.66 (s, 4), 3.74 – 3.59 (m, 12H).

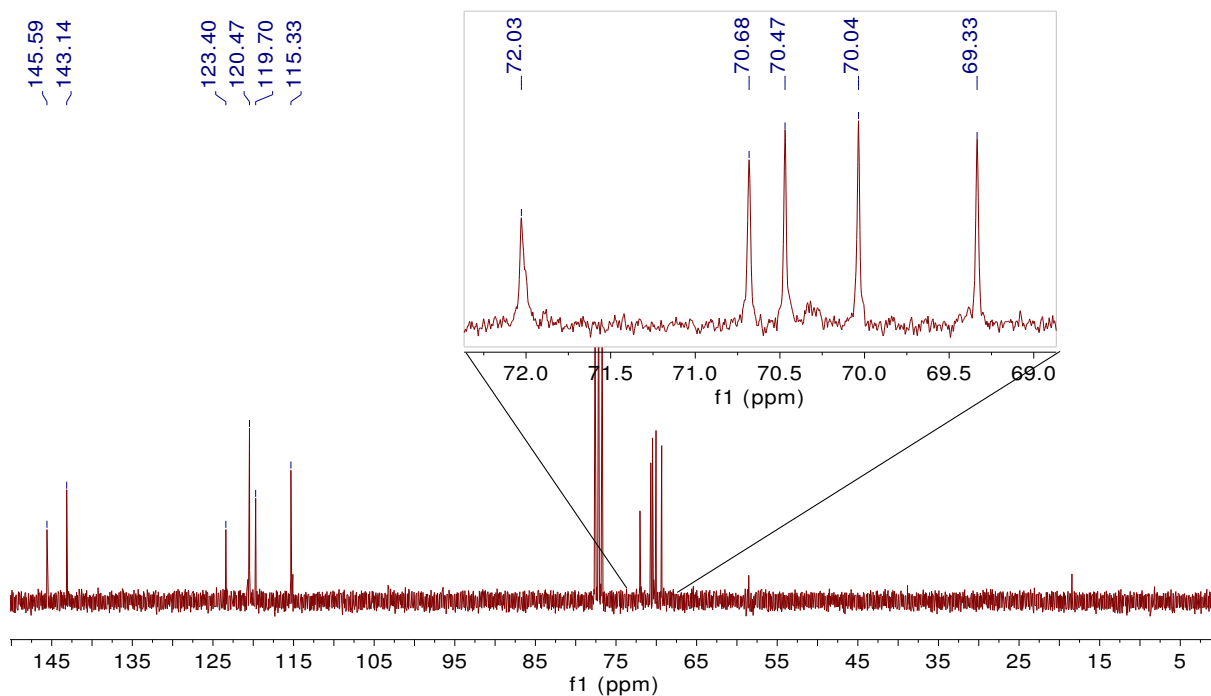
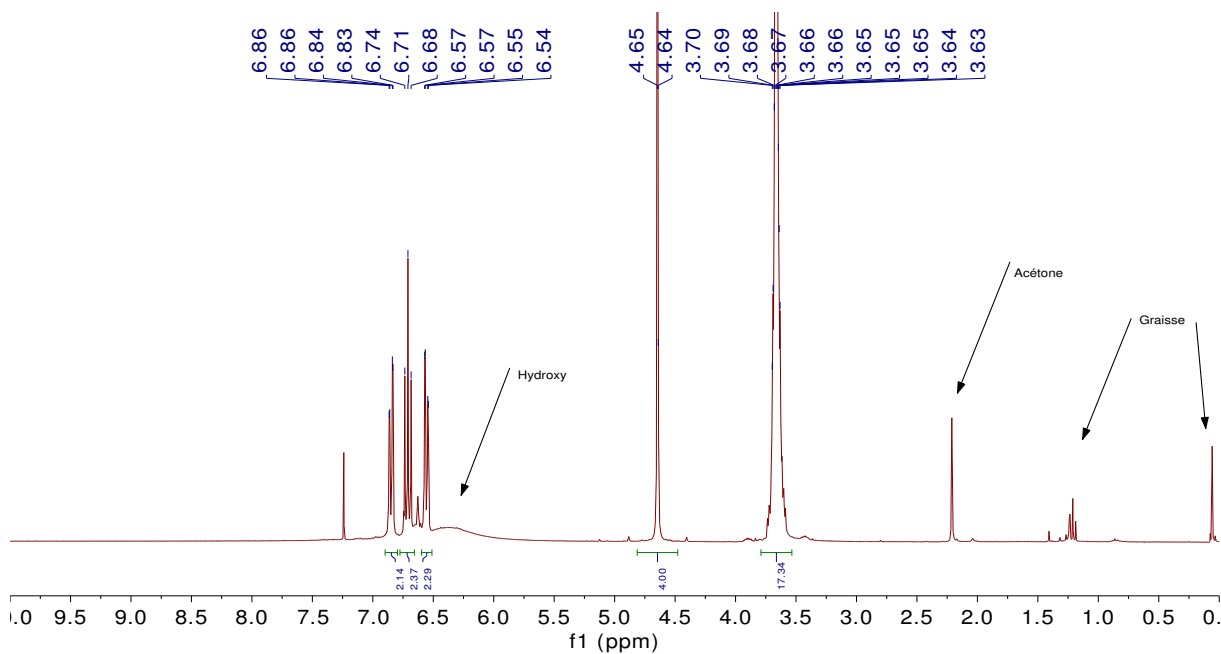
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 145.4 (C_Q), 142.9 (C_Q), 122.9 (C_Q), 120.3 (CH), 119.3 (CH), 115.0 (CH), 72.1 (CH₂), 70.4 (CH₂), 69.8 (CH₂), 69.3 (CH₂).



13b was obtained as a colorless oil (190 mg, 67 %) using 0.5 g of **63b**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.85 (dd, 2H, J = 7.9, 1.6 Hz), 6.72 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 6.55 (dd, 2H, J = 7.8, 1.6 Hz), 4.66 (s, 4H), 3.74 – 3.59 (m, 16H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 145.6 (C_Q), 143.3 (C_Q), 123.4 (C_Q), 120.0 (CH), 119.6 (CH), 115.2 (CH), 71.6 (CH₂), 70.3 (CH₂), 70.1 (CH₂), 69.7 (CH₂), 69.0 (CH₂).

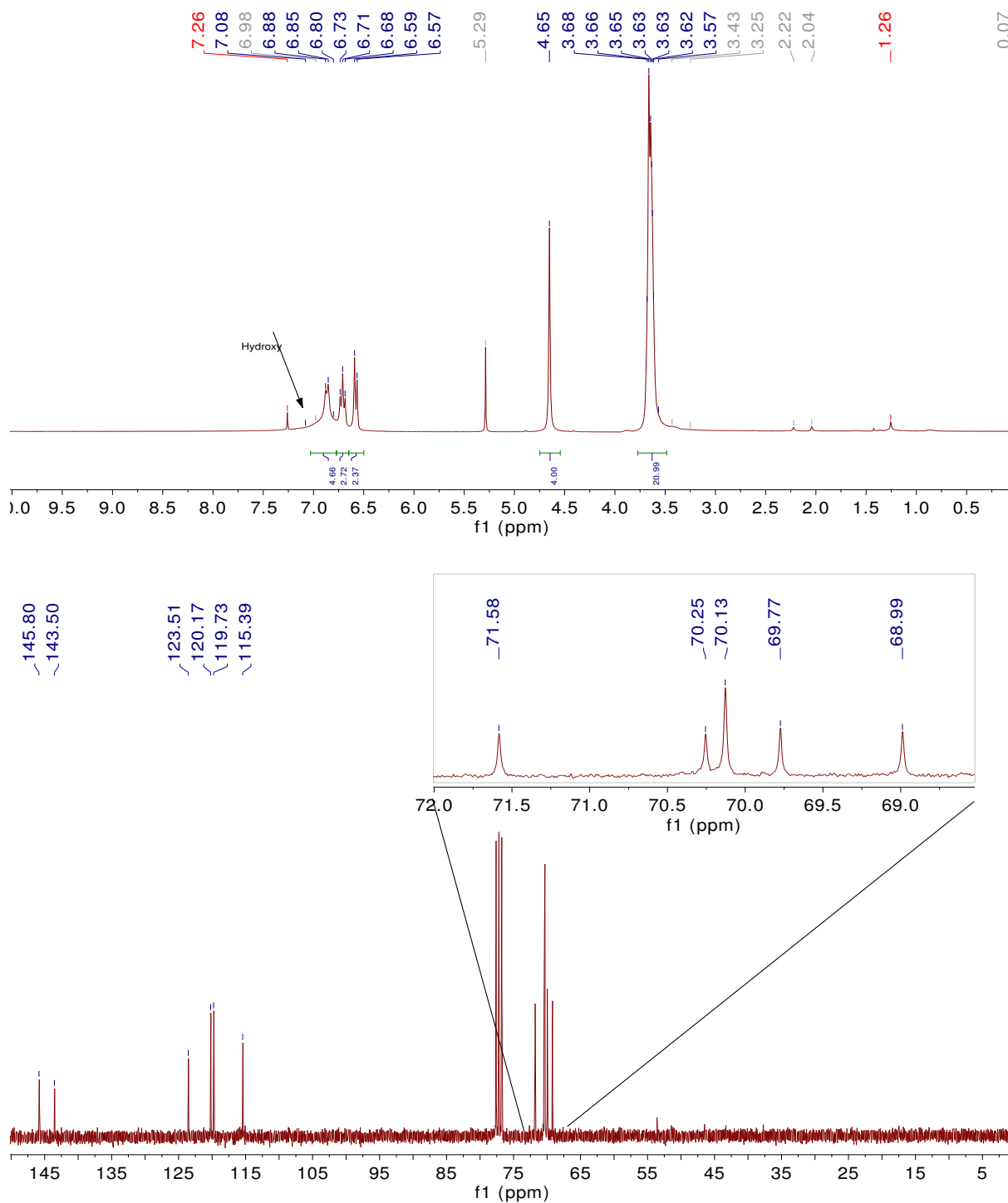


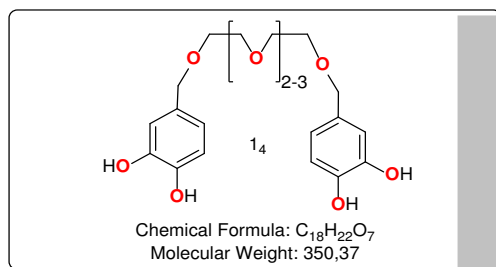
MS (ESI⁺): calcd for [M]⁺ (C₂₂H₃₀O₉Na) 461.1782, found 461.1829.

13c was obtained as a colorless oil (47 mg, 40%) using 0.2 g of **63c**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.86 (dd, 2H, J = 7.8, 1.6 Hz), 6.72 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 6.55 (dd, 2H, J = 7.8, 1.6 Hz), 4.66 (s, 4H), 3.74 – 3.59 (m, 20H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 145.7 (C_Q), 143.2 (C_Q), 123.5 (C_Q), 120.3 (CH), 119.6 (CH), 115.2 (CH), 71.9 (CH₂), 70.64 (CH₂), 70.57 (CH₂), 70.5 (CH₂), 69.4 (CH₂).

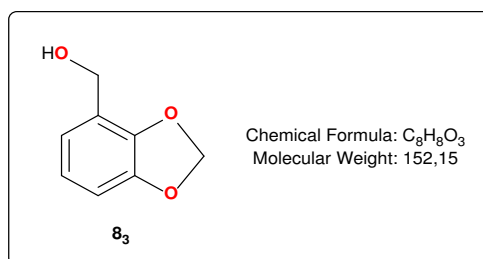




Compounds **14** adapted of ¹³

To a suspension of **64** (1eq) in a degassed EtOAc/EtOH mixture (6/4), Pd/C 10 % (0.3 eq) was added. The mixture was degassed several times. H_2 was then bubbled for approximately 2 h at RT. The crude mixture was filtered over a celite pad under argon and washed with degassed EtOAc (2x 30 mL). The filtrate was concentrated to dryness.

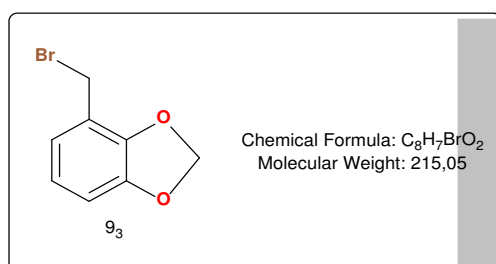
14b was obtained as a colorless oil (79 mg, 96 %, Conversion rate calculated by NMR) using 200 mg of **64b**.



Compound **83**

To a solution of **33** (870 mg, 5.8 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (20 mL), a solution of $NaBH_4$ (439 mg, 11.6 mmol, 2 eq) in MeOH (20 mL) was added. The mixture was refluxed for 5 hours and quenched with water (50 mL). After evaporation, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) washed with water (3x20 mL) dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated. A white solid was obtained (687 mg, 5.93 mmol, 78 %).

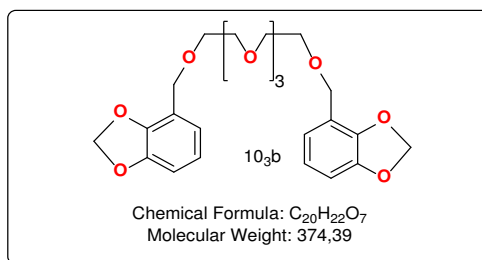
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 6.70-6.90 (m, 3H), 5.92 (s, 2H), 4.63 (s, 2H).



Compound **93**

To a solution of **83** (300 mg, 1.95 mmol, 1 eq) in dry CH_2Cl_2 (20 mL), was added dropwise a solution of PBr_3 (0.5 mL, 5.07 mmol, 2.6 eq) in dry CH_2Cl_2 (5 mL). The mixture was stirred at 0 °C for 2 hours and quenched with water (20 mL). The organic layer was washed with water (2x50 mL), dried over $MgSO_4$ and evaporated. A white solid was obtained (240 mg, 60 %).

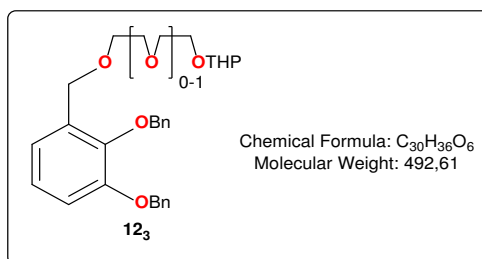
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.70-6.90 (m, 3H), 5.97 (s, 2H), 4.63 (s, 2H).



Compound 10_{3b}

To a suspension of NaH (60 % in mineral oil, 50 mg, 1,27 mmol, 6 eq) in dry THF (10 mL), was added a solution of tetraethyleneglycol (41 mg, 0,21 mmol, 1 eq) in dry THF (20 mL). The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and a solution of **9₃** (100 mg, 0,46 mmol, 2,2 eq) in dry THF (30 mL) was added. The colorless mixture was refluxed overnight. The resulting mixture was evaporated and dissolved in CHCl₃ (50 mL) and washed with water (2x50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. A colorless oil was obtained (59 mg, 60 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.70-6.90 (m, 6H), 5.96 (s, 4H), 4.56 (s, 4H), 3.66 (s, 16H).



General Procedure for the formation of compounds 12₃

To a suspension of NaH (60 % in mineral oil, 3 eq) in dry THF (5 mL), a solution of the desired mono-protected polyethyleneglycol **11** (1.1 eq) in dry THF (10 mL) was added. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and a solution of **7₃** (1 eq) in dry THF (10 mL) was added. The colorless mixture was refluxed overnight and evaporated. The brown residue was dissolved in EtOAc (30 mL) and washed with water (2x20 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and the brown oil was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 25/75).

12_{3a} was obtained as a white solid (362 mg, 62%) using 229mg of **11a**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.24-7.43 (m, 10H), 6.83-7.04 (m, 3H), 5.08 (s, 2H), 5.02 (s, 2H), 4.59 (t, 1H, J = 3.5 Hz), 4.55 (s, 2H), 3.78 - 3.85 (m, 2H), 3.51 - 3.62 (m, 3H), 3.40 - 3.47 (m, 1H), 1.40 - 1.81 (m, 6H).

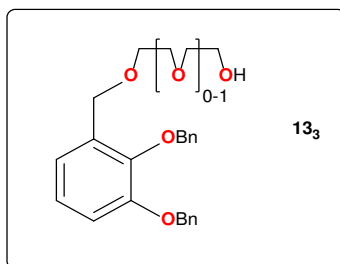
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153.7 (C_Q), 148.3 (C_Q), 139.7 (C_Q), 138.9 (C_Q), 134.9 (C_Q), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 125.9 (CH), 123.5 (CH), 115.7 (CH), 100.7 (CH), 77.1 (CH₂), 72.8 (CH₂), 71.5 (CH₂), 70.0 (CH₂), 68.5 (CH₂), 63.9 (CH₂), 32.4 (CH₂), 27.2 (CH₂), 21.3 (CH₂).

12_{3b} was obtained as a white solid (2.5 g, 90%) using 1.06 g of **11b**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.30-7.48 (m, 10H), 7.03-7.07 (m, 2H), 6.95-6.99 (m, 1H), 5.15 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.63 (t, 1H, J = 3.5 Hz), 4.58 (s, 2H), 3.85 - 3.90 (m, 2H), 3.59 - 3.71 (m, 7H), 3.47-3.52 (m, 1H), 1.40-1.90 (m, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 150.5 (C_Q), 145.0 (C_Q), 136.5 (C_Q), 135.7 (C_Q), 131.6 (C_Q), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 122.8 (CH), 120.3 (CH), 112.4 (CH), 97.6 (CH), 73.9 (CH₂), 69.6 (CH₂), 69.3 (CH₂), 69.3 (CH₂), 68.4 (CH₂), 66.8 (CH₂), 65.4 (CH₂), 60.9 (CH₂), 29.3 (CH₂), 24.2 (CH₂), 18.2 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₃₀H₃₆O₆: C, 73.15, H, 7.37. **Found:** C, 72.82, H, 7.30.



General procedure for the formation of compounds **13₃**

To a solution of **12₃** (2.03 mmol, 1 eq) in MeOH (25 mL), aq. HCl 37 % (40 drops) was added. The mixture was stirred at RT for 5 h. Then solid NaHCO₃ was added until pH 7. The mixture was filtered and evaporated. The residue was dissolved in CHCl₃ (50 mL), washed with water (2x50 mL) and dried over MgSO₄. The brown oil thus obtained was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 50/50).

13_{3a} was obtained as a white solid (80 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.31-7.49 (m, 10H), 6.97-7.10 (m, 3H), 5.15 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.71 (m, 2H), 3.55 (m, 2H), 2.40 (s, 1H).

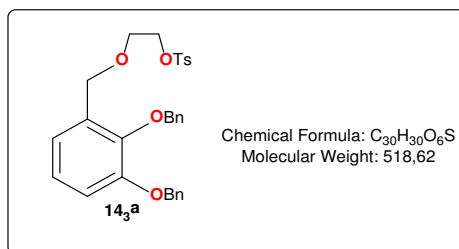
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151.7 (C_Q), 146.3 (C_Q), 136.5 (C_Q), 136.8 (C_Q), 132.4 (C_Q), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 124.0 (CH), 121.6 (CH), 113.9 (CH), 75.1 (CH₂), 71.4 (CH₂), 70.8 (CH₂), 68.0 (CH₂), 61.7 (CH₂).

13_{3b} was obtained as a colorless oil (86 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.51 (m, 10H), 6.99-7.10 (m, 3H), 5.15 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.61 (s, 2H), 3.93 (br s, 1H), 3.58-3.73 (m, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 153.6 (C_Q), 148.2 (C_Q), 139.6 (C_Q), 138.8 (C_Q), 134.3 (C_Q), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 129.3 (CH), 126.0 (CH), 123.5 (CH), 115.7 (CH), 77.0 (CH₂), 74.3 (CH₂), 72.7 (CH₂), 72.2 (CH₂), 71.5 (CH₂), 69.9 (CH₂), 63.5 (CH₂).

Elem. Anal. Calcd for C₂₅H₂₈O₅: C, 73.51, H, 6.91. **Found:** C, 72.67, H, 7.01.

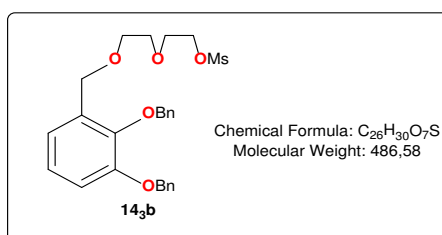


Compound **14_{3a}**.

To a solution of **13₃** (100 mg, 0.27 mmol, 1 eq) in THF (80 mL), were added tosyl chloride (260 mg, 1.36 mmol, 5 eq) and Et₃N (0.10 mL) and DMAP (cat). The mixture was refluxed for 4 days. The brown mixture was evaporated. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (30 mL), washed with water (2x10 mL) and the organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated. The brown oil thus obtained was purified by chromatography (SiO₂, EtOAc/Cyclohexane 25/75). A colorless oil was obtained (100 mg, 56 %)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.75 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 7.27-7.47 (m, 12H), 6.90-7.05 (m, 3H), 5.13 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 4.45 (s, 2H), 4.14 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 2.40 (s, 3H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151.7 (C_Q), 146.2 (C_Q), 144.6 (C_Q), 137.6 (C_Q), 136.9 (C_Q), 132.9 (C_Q), 132.0 (C_Q), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 124.0 (CH), 121.5 (CH), 113.9 (CH), 75.2 (CH₂), 70.9 (CH₂), 69.2 (CH₂), 68.0 (CH₂), 67.6 (CH₂), 21.6 (CH₃).



Compound **14_{3b}**

To a solution of **13_{3b}** (163.5 mg, 0.4 mmol, 1 eq) in THF (80 mL), were added mesyl chloride (140 mg, 1.2 mmol, 3 eq), Et₃N (0.19 mL) and DMAP (cat). The mixture was refluxed for 3 h and the brown suspension was evaporated. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL), washed with water (2x50 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated. The brown oil thus obtained was purified by chromatography (Al₂O₃, CH₂Cl₂/Cyclohexane 50/50 to 70/30) affording a colorless oil (130 mg, 67%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.27-7.47 (m, 10H), 6.96-7.05 (m, 3H), 5.15 (s, 2H), 5.05 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.33-4.44 (m, 2H), 3.71-3.73 (m, 2H), 3.63-3.65 (m, 2H), 3.57-3.59 (m, 2H), 2.98 (s, 3H).

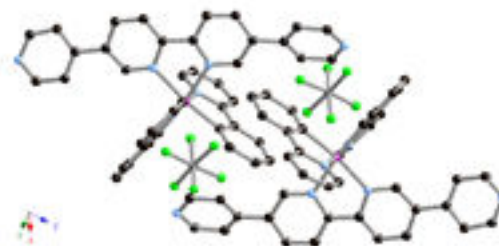
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 151.9 (C_Q), 146.4 (C_Q), 137.8 (C_Q), 137.0 (C_Q), 132.6 (C_Q), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 124.3 (CH), 121.7 (CH), 113.9 (CH), 75.3 (CH₂), 71.0 (CH₂), 70.8 (CH₂), 69.6 (CH₂), 69.4 (CH₂), 69.1 (CH₂), 68.2 (CH₂), 37.8 (CH₃).

Elem. Anal. Calcd for C₂₆H₃₀O₇S: C, 64.18, H, 6.21. Found: C, 63.42, H, 6.31.

3. Crystallization method and crystallographic data

$$rac\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$$

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(**bpy-4py**)]PF₆ (*ca.* 20 mg in 2 mL ACN). Red single crystals were obtained in a few days.



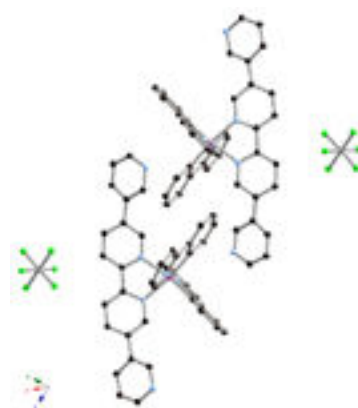
Crystallographic data (Lab code: s3855):

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ F ₆ IrN ₆ P	
Formula weight	1021.95	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.060 x 0.060 x 0.070 mm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.9833(9) Å	α = 76.325(4)°
	b = 14.0892(11) Å	β = 67.823(4)°
	c = 14.8255(11) Å	γ = 67.669(4)°
Volume	2131.4(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.489 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.232 mm ⁻¹	
F(000)	940	
Crystal size	0.060 x 0.060 x 0.070 mm	
Theta range for data collection	2.80 to 29.83°	
Index ranges	-16<=h<=16, -19<=k<=19, -18<=l<=20	
Reflections collected	11127	
Independent reflections	11127 [R(int) = 0.0609]	
Completeness to theta = 29.10°	88.6 %	
Absorption correction	3.232 mm ⁻¹	
Max. and min. transmission	0.8500 and 0.7520	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11127 / 0 / 505	
Goodness-of-fit on F ²	1.001	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1497	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0943, wR2 = 0.1613	
Largest diff. peak and hole	1.946 and -1.382 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL ACN). Red single crystals were obtained in a few days.

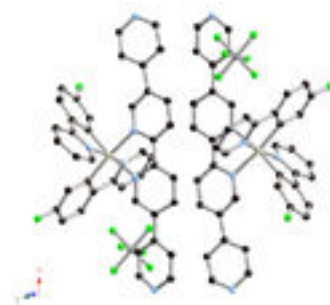
Crystallographic data (Lab code: s3854):



Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ F ₆ IrN ₆ P	
Formula weight	1021.95	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.060 x 0.080 x 0.080 mm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.1444(4) Å	α = 79.0230(10)°
	b = 13.6404(5) Å	β = 67.3420(10)°
	c = 15.0418(5) Å	γ = 68.3150(10)°
Volume	2133.34(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.488 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.229 mm ⁻¹	
F(000)	940	
Crystal size	0.060 x 0.080 x 0.080 mm	
Theta range for data collection	2.79 to 30.15°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	11439	
Independent reflections	11439 [R(int) = 0.0338]	
Completeness to theta = 29.10°	90.6%,	
Max. and min. transmission	0.8250 and 0.7500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11439 / 0 / 505	
Goodness-of-fit on F²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0725	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0756	
Largest diff. peak and hole	0.915 and -0.513 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL ACN). Red single crystals were obtained in a few days.

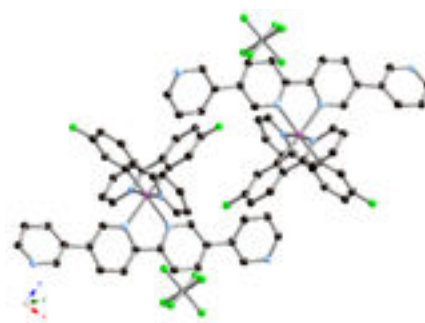


Crystallographic data (Lab code: s3950):

Chemical formula	C ₄₄ H ₃₁ F ₈ IrN ₇ P	
Formula weight	1032.93 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.1621(7) Å	α = 97.422(2)°
	b = 14.4426(8) Å	β = 109.663(2)°
	c = 14.7938(8) Å	γ = 94.342(3)°
Volume	2208.8(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.553 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.132 mm ⁻¹	
F(000)	1016	
Theta range for data collection	2.00 to 30.00°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	26264	
Independent reflections	11558 [R(int) = 0.0442]	
Completeness to theta = 29.10°	88.5 %	
Max. and min. transmission	0.7810 and 0.7350	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11558 / 4 / 579	
Goodness-of-fit on F²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1125	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1205	
Largest diff. peak and hole	2.139 and -1.879 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL ACN). Red single crystals were obtained in a few days.

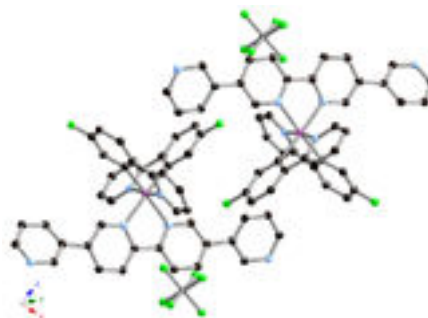


Crystallographic data (Lab code: s3951):

Chemical formula	C ₄₂ H ₂₈ F ₈ IrN ₆ P	
Formula weight	991.87 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.9258(2) Å	α = 66.5620(10)°
	b = 12.5975(3) Å	β = 75.1360(10)°
	c = 15.0044(3) Å	γ = 82.9900(10)°
Volume	1830.91(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.799 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.773 mm ⁻¹	
F(000)	972	
Theta range for data collection	2.73 to 30.17°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	30087	
Independent reflections	9814 [R(int) = 0.0285]	
Completeness to theta = 29.10°	90.3 %	
Max. and min. transmission	0.7610 and 0.7150	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9814 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on F²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0702	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0732	
Largest diff. peak and hole	1.476 and -0.741 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL ACN). Red single crystals were obtained in a few days.

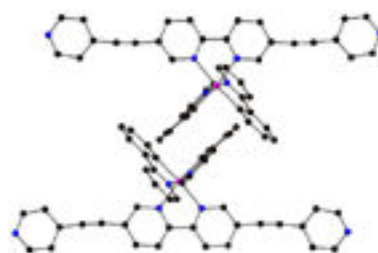


Crystallographic data (Lab code: s4076):

Chemical formula	C ₈₈ H ₆₂ F ₂₀ Ir ₂ N ₁₂ OP ₂	
Formula weight	2129.83 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.110 x 0.110 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 22.6153(5) Å	α = 90°
	b = 11.2357(3) Å	β = 93.9120(10)°
	c = 31.8105(8) Å	γ = 90°
Volume	8064.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.754 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.441 mm ⁻¹	
F(000)	4184	
Theta range for data collection	2.11 to 30.21°	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -15 ≤ k ≤ 15, -44 ≤ l ≤ 45	
Reflections collected	144583	
Independent reflections	23611 [R(int) = 0.0658]	
Completeness to theta = 30.21°	98.6 %	
Max. and min. transmission	0.7310 and 0.7010	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	23611 / 0 / 1098	
Goodness-of-fit on F²	1.003	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1077	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1201	
Largest diff. peak and hole	2.063 and -1.636 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL DCM). Red single crystals were obtained in a few days.

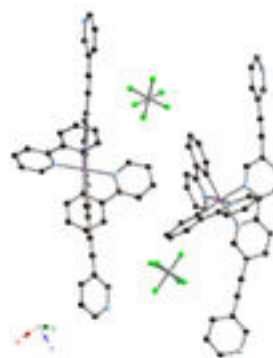


Crystallographic data (Lab code: s4007):

Chemical formula	C ₄₈ H ₃₃ F ₆ IrN ₇ P	
Formula weight	1044.98 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 13.8027(6) Å	α = 90°
	b = 19.7946(7) Å	β = 108.4080(10)°
	c = 16.1411(6) Å	γ = 90°
Volume	4184.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.659 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.301 mm ⁻¹	
F(000)	2064	
Theta range for data collection	2.06 to 30.06°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 27, -22 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	21036	
Independent reflections	12027 [R(int) = 0.0394]	
Completeness to theta = 29.10°	98.6 %	
Max. and min. transmission	0.7810 and 0.7510	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12027 / 0 / 569	
Goodness-of-fit on F²	1.000	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0832	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0620, wR2 = 0.0916	
Largest diff. peak and hole	1.799 and -0.822 eÅ	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (ca. 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] (ca. 20 mg in 2 mL DCM). Red single crystals were obtained in a few days.

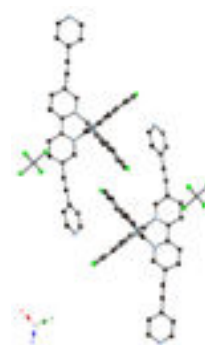


Crystallographic data (Lab code: s3861):

Chemical formula	C ₄₆ H ₃₀ F ₆ IrN ₆ P	
Formula weight	1003.93 g/mol	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 30.948(3) Å	α = 90°
	b = 12.8062(10) Å	β = 94.455(3)°
	c = 23.0626(18) Å	γ = 90°
Volume	9112.7(14) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.464 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.027 mm ⁻¹	
F(000)	3952	
Theta range for data collection	1.32 to 30.15°	
Index ranges	-43 ≤ h ≤ 42, -13 ≤ k ≤ 17, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	13297	
Independent reflections	13297 [R(int) = 0.0753]	
Completeness to theta = 29.10°	98.6 %	
Max. and min. transmission	0.7980 and 0.7650	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13297 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1620	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1424, wR2 = 0.1777	
Largest diff. peak and hole	3.084 and -0.824 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL DCM). Red single crystals were obtained in a few days.

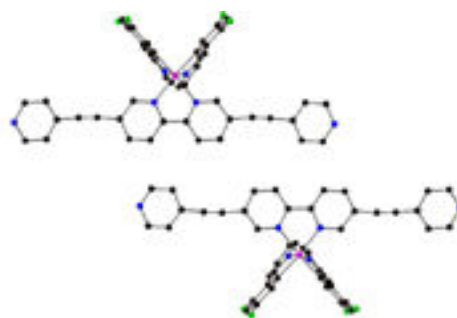


Crystallographic data (Lab code: s4048):

Chemical formula	C ₉₃ H ₅₈ Cl ₂ F ₁₆ Ir ₂ N ₁₂ P ₂	
Formula weight	2164.75 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.120 x 0.120 x 0.140 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.3159(6) Å	α = 114.613(2)°
	b = 14.9049(10) Å	β = 98.369(2)°
	c = 16.6168(11) Å	γ = 97.579(2)°
Volume	2244.8(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.601 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.142 mm ⁻¹	
F(000)	1062	
Theta range for data collection	2.20 to 30.16°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	21853	
Independent reflections	11983 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 30.16°	90.3 %	
Max. and min. transmission	0.7140 and 0.6610	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11983 / 2 / 502	
Goodness-of-fit on F²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0780, wR2 = 0.2038	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1254, wR2 = 0.2341	
Largest diff. peak and hole	2.298 and -1.289 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 10 mg in 2 mL DCM). Red single crystals were obtained in a few days.



Crystallographic data (Lab code: s3982):

Chemical formula	C ₄₆ H ₂₉ ClF ₁₀ IrN ₆ OP	
Formula weight	1130.37 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.7106(9) Å	α = 77.283(5)°
	b = 13.0162(11) Å	β = 78.513(5)°
	c = 20.6068(18) Å	γ = 76.613(5)°
Volume	2189.9(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.714 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.233 mm ⁻¹	
F(000)	1108	
Theta range for data collection	2.08 to 30.25°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	70941	
Independent reflections	11686 [R(int) = 0.0816]	
Completeness to theta = 30.25°	89.3 %	
Max. and min. transmission	0.7820 and 0.7650	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11686 / 0 / 583	
Goodness-of-fit on F²	1.158	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0927, wR2 = 0.2380	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1012, wR2 = 0.2429	
Largest diff. peak and hole	2.218 and -2.278 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-3py)][PF₆] (*ca.* 10 mg in 2 mL DCM). Red single crystals were obtained in a few days.

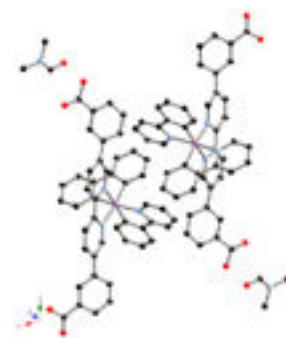


Crystallographic data (Lab code: s4043):

Chemical formula	C ₄₆ H ₂₆ F ₁₀ IrN ₆ P	
Formula weight	1075.90 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.060 x 0.060 x 0.070 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.6994(8) Å	α = 77.285(5)°
	b = 13.0593(12) Å	β = 78.714(5)°
	c = 20.663(2) Å	γ = 77.039(5)°
Volume	2205.0(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.620 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.146 mm ⁻¹	
F(000)	1052	
Theta range for data collection	2.04 to 30.27°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	73668	
Independent reflections	11775 [R(int) = 0.0588]	
Completeness to theta = 29.10°	89.6 %	
Max. and min. transmission	0.8340 and 0.8100	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11775 / 0 / 565	
Goodness-of-fit on F²	1.248	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1008, wR2 = 0.2429	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1090, wR2 = 0.2467	
Largest diff. peak and hole	2.340 and -2.773 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3CO₂H)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL DMF). Red single crystals were obtained in a few days.

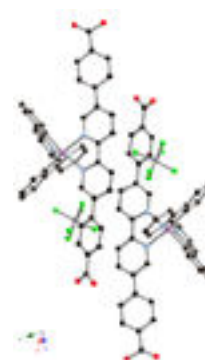


Crystallographic data (Lab code: 3999):

Chemical formula	C ₄₉ H ₄₁ F ₆ IrN ₅ O ₆ P	
Formula weight	1133.04 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.8244(4) Å	α = 95.749(2)°
	b = 14.0599(4) Å	β = 104.954(2)°
	c = 17.0637(5) Å	γ = 93.401(2)°
Volume	2945.97(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.277 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.356 mm ⁻¹	
F(000)	1128	
Theta range for data collection	2.03 to 29.27°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	125253	
Independent reflections	14775 [R(int) = 0.0484]	
Completeness to theta = 29.10°	91.8 %	
Max. and min. transmission	0.8340 and 0.8160	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14775 / 10 / 610	
Goodness-of-fit on F²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1290	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1399	
Largest diff. peak and hole	1.693 and -1.399 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL DMF). Red single crystals were obtained in a few days.

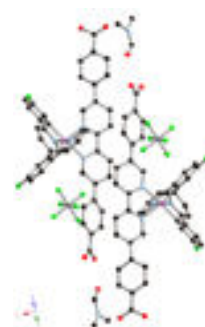


Crystallographic data (Lab code: 3984):

Chemical formula	C ₁₀₇ H ₉₉ F ₁₂ Ir ₂ N ₁₃ O ₁₃ P ₂ '2(C ₄₆ H ₃₂ Ir N ₄ O ₄), 2(F ₆ P), 5(C ₃ H ₇ N O) [+ solvent]'	
Formula weight	2449.33 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.110 x 0.120 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.2320(6) Å	α = 77.483(2)°
	b = 14.3995(7) Å	β = 74.731(2)°
	c = 17.7392(8) Å	γ = 68.752(2)°
Volume	2945.97(15) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.351 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.312 mm ⁻¹	
F(000)	1228	
Theta range for data collection	1.81 to 30.36°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	110824	
Independent reflections	16347 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 29.10°	90.1 %	
Max. and min. transmission	0.8020 and 0.7690	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16347 / 34 / 448	
Goodness-of-fit on F²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0763, wR2 = 0.2188	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0950, wR2 = 0.2422	
Largest diff. peak and hole	2.016 and -1.887 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆]

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into an acetonitrile solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4CO₂H)][PF₆] (*ca.* 20 mg in 2 mL DMF). Red single crystals were obtained in a few days.

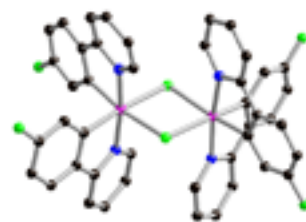


Crystallographic data (Lab code: 3992):

Chemical formula	C ₅₅ H ₅₁ F ₈ IrN ₇ O ₇ P	
Formula weight	1297.19 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.8895(18) Å	α = 107.429(4)°
	b = 14.4961(15) Å	β = 101.253(4)°
	c = 15.884(2) Å	γ = 100.255(4)°
Volume	2687.0(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.603 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.602 mm ⁻¹	
F(000)	1300	
Theta range for data collection	1.67 to 29.29°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	25078	
Independent reflections	13472 [R(int) = 0.0752]	
Completeness to theta = 29.10°	91.7 %	
Max. and min. transmission	0.8200 and 0.7810	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13472 / 0 / 719	
Goodness-of-fit on F²	0.981	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0582, wR2 = 0.0885	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0989, wR2 = 0.1025	
Largest diff. peak and hole	1.239 and -1.620 eÅ ⁻³	

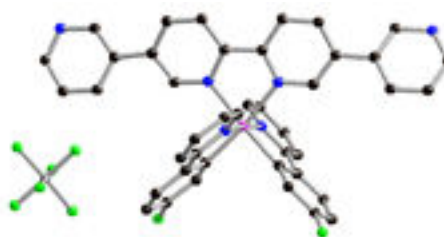
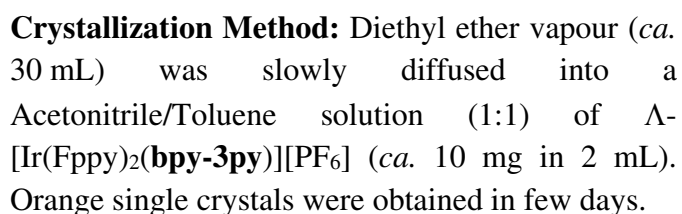


Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a CH₂Cl₂ solution of $\Lambda\Lambda\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\mu\text{-Cl})_2][\text{PF}_6]$ (*ca.* 10 mg in 2 mL). Yellow single crystals were obtained in few days.

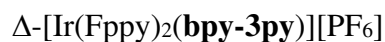


Crystallographic data (Lab code: s3952):

Chemical formula	C ₄₄ H ₂₈ Cl ₂ F ₄ Ir ₂ N ₄	
Formula weight	1144.00 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 10.2611(3) Å	α = 90°
	b = 12.9215(4) Å	β = 90°
	c = 28.7233(8) Å	γ = 90°
Volume	3808.39(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.995 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.180 mm ⁻¹	
F(000)	2176	
Theta range for data collection	3.15 to 30.57°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -40 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected	52821	
Independent reflections	11652 [R(int) = 0.0361]	
Completeness to theta = 30.57°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.6010 and 0.5100	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11652 / 0 / 505	
Goodness-of-fit on F²	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0545	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0555	
Largest diff. peak and hole	1.403 and -1.117 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	0.009(3)	



Chemical formula	C ₄₂ H ₂₈ F ₈ IrN ₆ P	
Formula weight	991.87 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.110 x 0.110 mm	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 13.9706(6) Å	α = 90°
	b = 16.4891(7) Å	β = 90°
	c = 18.1503(9) Å	γ = 90°
Volume	4181.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.576 g/cm ³	
F(000)	1944	
Theta range for data collection	2.22 to 30.08°	
Index ranges	-16<=h<=19, -23<=k<=23, -25<=l<=23	
Reflections collected	57825	
Independent reflections	12143 [R(int) = 0.0491]	
Completeness to theta = 30.08°	99.3 %	
Max. and min. transmission	0.7410 and 0.7100	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12143 / 0 / 481	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1149	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1249	
Largest diff. peak and hole	1.721 and -0.719 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	0.006(4)	



Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a Acetonitrile/Toluene solution (1:1) of $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-3py})][\text{PF}_6]$ (*ca.* 10 mg in 2 mL). Orange single crystals were obtained in few days.

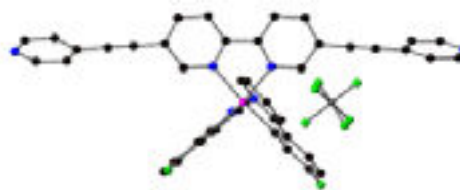


Crystallographic data (Lab code: s4178):

Chemical formula	C ₄₆ H ₃₈ F ₈ IrN ₆ OP	
Formula weight	1065.99 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.100 x 0.120 mm	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 14.0060(7) Å	α = 90°
	b = 16.3946(7) Å	β = 90°
	c = 18.1619(10) Å	γ = 90°
Volume	4170.4(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.698 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.321 mm ⁻¹	
F(000)	2112	
Theta range for data collection	2.22 to 30.12°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	37952	
Independent reflections	11469 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 30.12°	94.1 %	
Max. and min. transmission	0.7320 and 0.6890	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11469 / 3 / 534	
Goodness-of-fit on F²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0796	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0827	
Largest diff. peak and hole	1.454 and -0.555 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	-0.004(4)	



Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a Acetonitrile/Toluene solution (1:1) of $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-4py})][\text{PF}_6]$ (*ca.* 15 mg in 2 mL). Dark orange single crystals were obtained in few days.

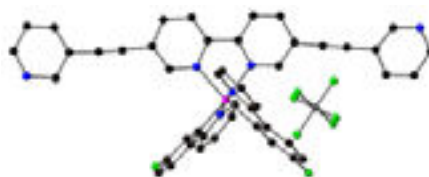


Crystallographic data (Lab code: s4174):

Chemical formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{F}_8\text{IrN}_8\text{OP}$	
Formula weight	1196.14 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.100 mm	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	$a = 10.1938(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.4440(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.6156(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4921.5(4)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.614 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.825 mm ⁻¹	
F(000)	2384	
Theta range for data collection	2.17 to 30.27°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	184470	
Independent reflections	14607 [R(int) = 0.0523]	
Completeness to theta = 30.27°	99.3 %	
Max. and min. transmission	0.8120 and 0.7610	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14607 / 6 / 662	
Goodness-of-fit on F²	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0656	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0685	
Largest diff. peak and hole	0.941 and -0.430 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	-0.005(2)	

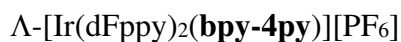


Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a Acetonitrile/Toluene solution (1:1) of $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{bpy-cc-3py})][\text{PF}_6]$ (*ca.* 15 mg in 2 mL). Dark orange single crystals were obtained in few days.

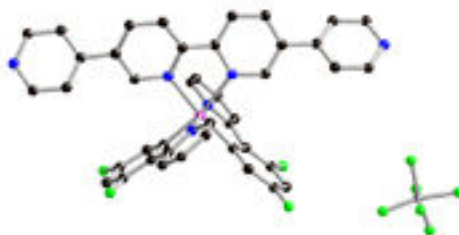


Crystallographic data (Lab code: s4173):

Chemical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{F}_8\text{IrN}_6\text{P}$	
Formula weight	1039.91 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.110 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P 1	
Unit cell dimensions	a = 11.0717(5) Å	$\alpha = 117.7440(10)^\circ$
	b = 14.6604(7) Å	$\beta = 105.5980(10)^\circ$
	c = 14.7475(6) Å	$\gamma = 91.532(2)^\circ$
Volume	2007.87(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.720 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.445 mm ⁻¹	
F(000)	1020	
Theta range for data collection	2.11 to 30.09°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	30277	
Independent reflections	16957 [R(int) = 0.0263]	
Completeness to theta = 30.09°	85.6 %	
Max. and min. transmission	0.7510 and 0.7010	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16957 / 3 / 1117	
Goodness-of-fit on F²	1.003	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0592	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0604	
Largest diff. peak and hole	1.193 and -0.905 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	0.001(4)	

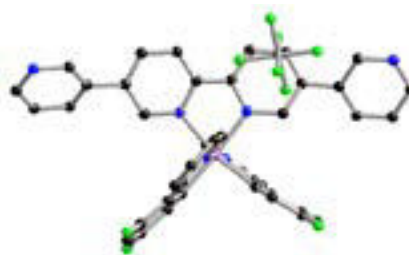
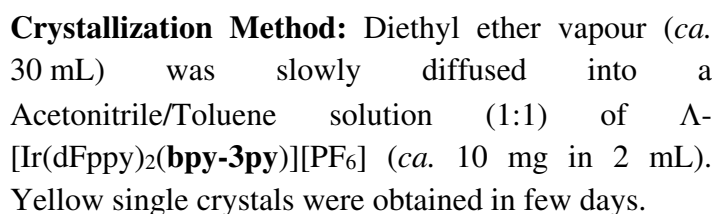


Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a Acetonitrile/Toluene solution (1:1) of $\Lambda\text{-}[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ (*ca.* 10 mg in 2 mL). Yellow single crystals were obtained in few days.



Crystallographic data (Lab code: s4054):

Chemical formula	$\text{C}_{126}\text{H}_{78}\text{F}_{30}\text{Ir}_3\text{N}_{18}\text{P}_3$	
Formula weight	3083.57 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.090 x 0.090 mm	
Crystal system	trigonal	
Space group	P 32 2 1	
Unit cell dimensions	$a = 13.4182(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.4182(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.4359(7)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	$2874.64(17)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.781 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.615 mm ⁻¹	
F(000)	1506	
Theta range for data collection	2.07 to 30.07°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	259862	
Independent reflections	5629 [R(int) = 0.0600]	
Completeness to theta = 30.07°	99.9 %	
Max. and min. transmission	0.7610 and 0.7370	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5629 / 13 / 292	
Goodness-of-fit on F²	1.102	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1172	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1216	
Largest diff. peak and hole	3.783 and -1.174 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	0.002(18)	



Chemical formula	C ₁₂₆ H ₇₈ F ₃₀ Ir ₃ N ₁₈ P ₃	
Formula weight	3083.57 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.100 x 0.110 mm	
Crystal system	trigonal	
Space group	P 32 2 1	
Unit cell dimensions	a = 13.4287(10) Å	α = 90°
	b = 13.4287(10) Å	β = 90°
	c = 18.435(2) Å	γ = 120°
Volume	2879.0(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.779 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.610 mm ⁻¹	
F(000)	1506	
Theta range for data collection	2.07 to 28.32°	
Index ranges	-17<=h<=17, -17<=k<=17, -24<=l<=24	
Reflections collected	226919	
Independent reflections	4767 [R(int) = 0.0584]	
Completeness to theta = 28.32°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.7710 and 0.7310	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4767 / 1 / 221	
Goodness-of-fit on F ²	1.089	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1085	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1122	
Largest diff. peak and hole	1.984 and -0.939 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	-0.003(19)	



Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdBr₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Red single crystals were obtained in three days.

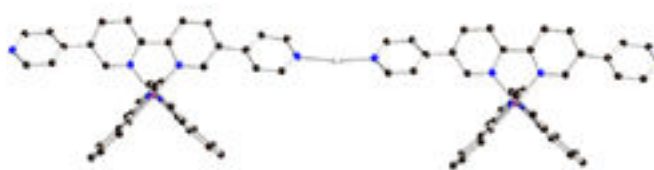


Crystallographic data (Lab code: e4121):

Chemical formula	C _{85.27} H _{61.27} Br ₈ Cd ₃ Cl _{3.81} Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	2749.91 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.6808(5) Å	α = 92.283(2)°
	b = 14.3456(7) Å	β = 105.186(2)°
	c = 17.4662(8) Å	γ = 106.412(2)°
Volume	2228.52(19) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.049 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.430 mm ⁻¹	
F(000)	1475	
Theta range for data collection	2.27 to 30.04°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	32847	
Independent reflections	10746 [R(int) = 0.0496]	
Completeness to theta = 30.04°	81.6 %	
Max. and min. transmission	0.5680 and 0.5210	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10746 / 40 / 464	
Goodness-of-fit on F²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1328	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1432	
Largest diff. peak and hole	1.946 and -2.427 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][AgBF₄]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of AgBF₄ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Red single crystals were obtained in two weeks.



Crystallographic data (Lab code: s3962):

Chemical formula	C ₈₅ H ₆₁ Ag ₂ B ₂ Cl ₃ F ₂₀ Ir ₂ N ₁₂ P ₂ '2(C ₄₂ H ₃₀ AgIrN ₆),2(F ₆ P),2(BF ₄),2(C _{0.50} H _{0.50} Cl _{1.50})'	
Formula weight	2420.50 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.070 x 0.080 x 0.080 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 29.151(2) Å	α = 90°
	b = 26.439(2) Å	β = 118.0091(15)°
	c = 18.0863(13) Å	γ = 90°
Volume	12306.8(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.306 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.628 mm ⁻¹	
F(000)	4696	
Theta range for data collection	1.10 to 30.16°	
Index ranges	-40 ≤ h ≤ 41, -37 ≤ k ≤ 37, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	59533	
Independent reflections	17435 [R(int) = 0.0661]	
Completeness to theta = 29.10°	95.8 %	
Max. and min. transmission	0.8390 and 0.8140	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17435 / 17 / 477	
Goodness-of-fit on F²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0732, wR2 = 0.2261	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1180, wR2 = 0.2638	
Largest diff. peak and hole	2.186 and -1.139 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][Cd₃I₆Cl₂]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdI₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Orange single crystals were obtained in three days.

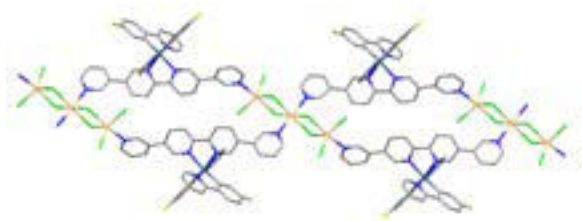


Crystallographic data (Lab code: s3981):

Chemical formula	C _{85.26} H _{57.26} Cd ₃ Cl _{5.78} F ₄ I ₆ Ir ₂ N ₁₂ C ₈₄ H ₅₆ Cd ₃ Cl ₂ F ₄ I ₆ Ir ₂ N ₁₂ , 1.26 (C H Cl ₃)	
Formula weight	3014.02 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.060 x 0.060 x 0.080 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7057(2) Å	α = 91.3200(10)°
	b = 14.5895(4) Å	β = 105.8290(10)°
	c = 17.6961(4) Å	γ = 106.9280(10)°
Volume	2291.98(10) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.184 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.831 mm ⁻¹	
F(000)	1536	
Theta range for data collection	2.29 to 28.02°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	19001	
Independent reflections	9721 [R(int) = 0.0309]	
Completeness to theta = 29.10°	83.5 %	
Max. and min. transmission	0.7310 and 0.6510	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9721 / 54 / 476	
Goodness-of-fit on F²	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0591, wR ₂ = 0.1730	
Final R indices (all data)	R ₁ = 0.0752, wR ₂ = 0.1872	
Largest diff. peak and hole	2.563 and -2.601 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][Cd₃Cl₈]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdCl₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Orange single crystals were obtained in three days.



Crystallographic data (Lab code: s4072):

Chemical formula	C _{85.12} H _{57.12} Cd ₃ Cl _{11.36} F ₄ Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	2433.97 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.5750(3) Å	α = 91.8870(10)°
	b = 14.2134(4) Å	β = 105.5820(10)°
	c = 17.6636(5) Å	γ = 106.2460(10)°
Volume	2207.85(11) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.831 g/cm ³	
Absorption coefficient	4106 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Theta range for data collection	2.28 to 30.15°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	98776	
Independent reflections	11897 [R(int) = 0.0306]	
Completeness to theta = 29.10°	91.2 %	
Max. and min. transmission	0.7190 and 0.6810	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11897 / 44 / 452	
Goodness-of-fit on F²	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1155	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1224	
Largest diff. peak and hole	2.227 and -2.099 eÅ ⁻³	

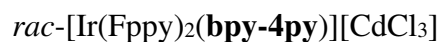
rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][Cd₃Br₈]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdBr₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Orange single crystals were obtained in three days.



Crystallographic data (Lab code: s3985):

Chemical formula	C _{85.28} H _{57.28} Br ₈ Cd ₃ Cl _{3.84} F ₄ Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	2822.59 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6452(6) Å	α = 91.978(2)°
	b = 14.3456(8) Å	β = 105.268(2)°
	c = 17.6310(11) Å	γ = 106.498(2)°
Volume	2240.7(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2092 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.399 mm ⁻¹	
F(000)	1685	
Theta range for data collection	2.27 to 28.28°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	19494	
Independent reflections	9652 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to theta = 29.10°	86.8%,	
Max. and min. transmission	0.5160 and 0.4810	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9652 / 54 / 476	
Goodness-of-fit on F²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1548	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0709, wR2 = 0.1666	
Largest diff. peak and hole	1.087 and -1.595 eÅ ⁻³	



Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdCl₂ into a CHCl₃ solution of



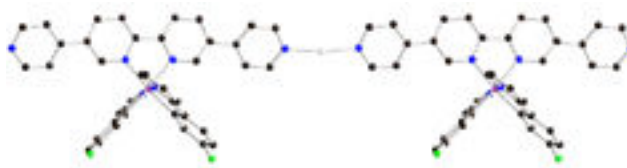
rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Orange single crystals were obtained in two weeks.

Crystallographic data (Lab code: s3971):

Chemical formula	C ₈₉ H ₆₉ Cd ₂ Cl ₉ F ₄ Ir ₂ N ₁₂ O ₂	
Formula weight	2342.81 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.070 x 0.070 x 0.080 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.5891(6) Å	α = 78.178(2)°
	b = 15.7151(7) Å	β = 76.266(2)°
	c = 15.8533(10) Å	γ = 81.756(2)°
Volume	2260.2(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.721 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.727 mm ⁻¹	
F(000)	1142	
Theta range for data collection	2.05 to 30.04°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	30094	
Independent reflections	11374 [R(int) = 0.0626]	
Completeness to theta = 29.10°	85.0 %	
Max. and min. transmission	0.7190 and 0.6810	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11374 / 35 / 411	
Goodness-of-fit on F²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0819, wR2 = 0.2196	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1321, wR2 = 0.2486	
Largest diff. peak and hole	2.546 and -2.095 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][AgBF₄]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of AgBF₄ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Orange single crystals were obtained in two weeks.

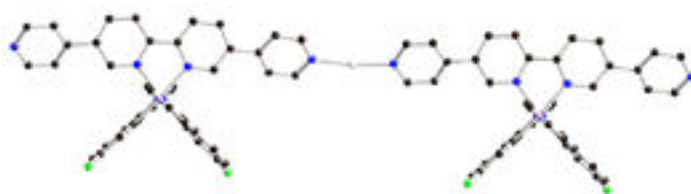


Crystallographic data (Lab code: s3968):

Chemical formula	C _{44.80} H _{36.80} AgBCl _{8.40} F ₁₂ IrN ₆ O ₃ P	
Formula weight	1568.80 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 15.7563(7) Å	α = 90°
	b = 19.7076(10) Å	β = 97.531(2)°
	c = 19.6882(9) Å	γ = 90°
Volume	6060.8(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.719 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.997 mm ⁻¹	
F(000)	3071	
Theta range for data collection	1.87 to 30.16°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 17, -27 ≤ k ≤ 27, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	180757	
Independent reflections	16456 [R(int) = 0.0532]	
Completeness to theta = 29.10°	85.0 %	
Max. and min. transmission	0.8010 and 0.7510	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16456 / 26 / 738	
Goodness-of-fit on F²	1.219	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0885, wR2 = 0.2278	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1194, wR2 = 0.2443	
Largest diff. peak and hole	2.629 and -2.055 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][AgPF₆]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of AgPF₆ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Orange single crystals were obtained in two weeks.

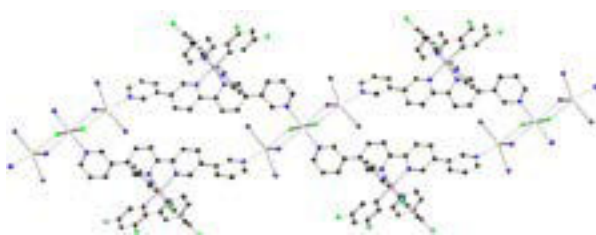


Crystallographic data (Lab code: s3983):

Chemical formula	C _{42.25} H _{28.25} AgCl _{0.75} F ₁₄ IrN ₆ O ₈ P ₂	
Formula weight	1427.54 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.070 x 0.070 x 0.080 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 16.7440(11) Å	α = 90°
	b = 19.7110(9) Å	β = 102.715(2)°
	c = 19.7572(11) Å	γ = 90°
Volume	6360.8(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.491 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.576 mm ⁻¹	
F(000)	2803	
Theta range for data collection	1.45 to 28.35°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 24, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	48873	
Independent reflections	14597 [R(int) = 0.0675]	
Completeness to theta = 29.10°	91.8 %	
Max. and min. transmission	0.8510 and 0.8210	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14597 / 9 / 617	
Goodness-of-fit on F²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0727, wR2 = 0.2055	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2360	
Largest diff. peak and hole	2.893 and -1.382 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][Cd₃I₆Cl₂]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdI₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Yellow single crystals were obtained in three days.

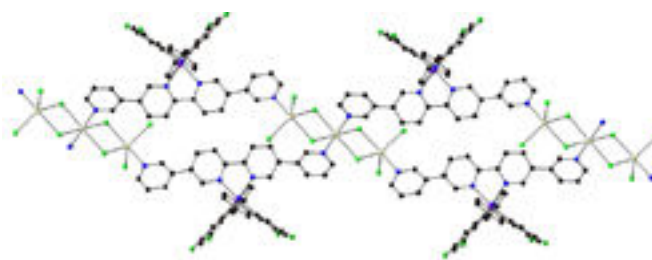


Crystallographic data (Lab code: s3974):

Chemical formula	C _{85.22} H _{53.22} Cd ₃ Cl _{5.67} F ₈ I ₆ Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	3081.22 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7207(3) Å	α = 91.285(2)°
	b = 14.6181(5) Å	β = 105.818(2)°
	c = 17.6742(6) Å	γ = 106.908(2)°
Volume	2297.76(14) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.227 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.815 mm ⁻¹	
F(000)	1574	
Theta range for data collection	2.25 to 29.54°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	29673	
Independent reflections	11765 [R(int) = 0.0446]	
Completeness to theta = 29.10°	91.5 %	
Max. and min. transmission	0.6510 and 0.6070	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11765 / 71 / 464	
Goodness-of-fit on F²	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1818	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1997	
Largest diff. peak and hole	3.265 and -3.305 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][Cd₃Cl₈]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdCl₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Yellow single crystals were obtained in two weeks.



Crystallographic data (Lab code: s4118):

Chemical formula	C _{85.15} H _{53.15} Cd ₃ Cl _{11.45} F ₈ Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	2523.92 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.070 x 0.080 x 0.080 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.6716(3) Å	α = 92.935(2)°
	b = 13.8319(4) Å	β = 102.647(2)°
	c = 17.6708(5) Å	γ = 106.392(2)°
Volume	2196.65(12) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.908 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.150 mm ⁻¹	
F(000)	1574	
Theta range for data collection	2.06 to 30.04°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	88902	
Independent reflections	11744 [R(int) = 0.0369]	
Completeness to theta = 30.04°	90.5 %	
Max. and min. transmission	0.7710 and 0.7310	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11744 / 71 / 554	
Goodness-of-fit on F²	1.090	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1286	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1429	
Largest diff. peak and hole	1.842 and -1.340 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][Cd₃Br₈]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdBr₂ into a CHCl₃ solution of



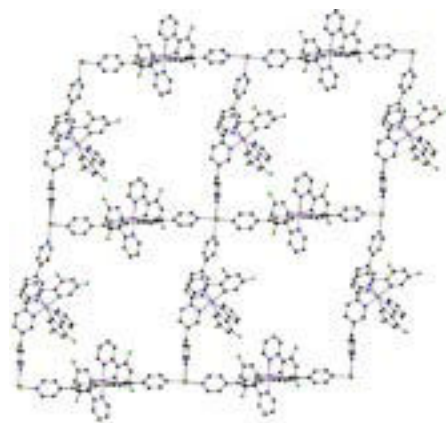
rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-3py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Orange single crystals were obtained in three days.

Crystallographic data (Lab code: s3973):

Chemical formula	C _{85.19} H _{53.19} Br ₈ Cd ₃ Cl _{3.57} F ₈ Ir ₂ N ₁₂	
Formula weight	2884.29 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.090 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7282(3) Å	α = 92.379(2)°
	b = 14.2740(5) Å	β = 103.849(2)°
	c = 17.6802(6) Å	γ = 106.806(2)°
Volume	2265.65(13) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.114 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.319 mm ⁻¹	
F(000)	1359	
Theta range for data collection	2.03 to 30.45°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	100525	
Independent reflections	12468 [R(int) = 0.0429]	
Completeness to theta = 29.10°	90.6 %,	
Max. and min. transmission	0.6300 and 0.5920	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12468 / 12 / 722	
Goodness-of-fit on F²	1.009	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0983	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1086	
Largest diff. peak and hole	2.620 and -1.675 eÅ ⁻³	

rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][CoBr₂]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CoBr₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Green single crystals were obtained in two weeks.

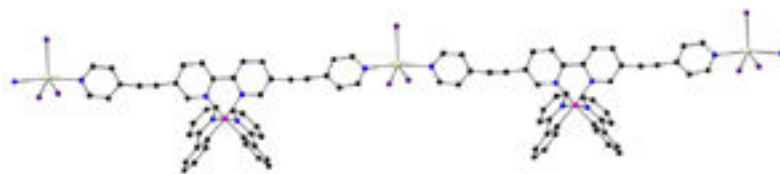


Crystallographic data (Lab code: s4006):

Chemical formula	C ₈₅ H ₅₃ BrCl ₃ CoF ₂₀ Ir ₂ N ₁₂ OP ₂	
Formula weight	2276.75 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 18.917(6) Å	α = 102.585(9)°
	b = 19.729(6) Å	β = 99.268(8)°
	c = 19.735(6) Å	γ = 101.330(7)°
Volume	6887.(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.098 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.450 mm ⁻¹	
F(000)	2213	
Theta range for data collection	1.72 to 27.73°	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -25 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	74857	
Independent reflections	24593 [R(int) = 0.1298]	
Completeness to theta = 27.73°	75.9 %	
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.7920	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24593 / 53 / 618	
Goodness-of-fit on F²	2.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1795, wR2 = 0.4238	
Final R indices (all data)	R1 = 0.3219, wR2 = 0.4617	
Largest diff. peak and hole	7.750 and -2.347 eÅ ⁻³	



Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶



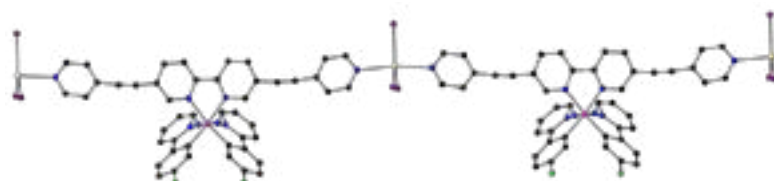
mol) of CdI₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(ppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Red single crystals were obtained in two weeks.

Crystallographic data (Lab code: s4007:

Chemical formula	C ₄₆ H ₃₀ CdI ₃ IrN ₆	
Formula weight	1352.06 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.100 x 0.120 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 2/n 1	
Unit cell dimensions	a = 11.3121(11) Å	α = 90°
	b = 13.3806(14) Å	β = 97.723(4)°
	c = 14.8894(12) Å	γ = 90°
Volume	2233.3(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.011 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.565 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Theta range for data collection	2.06 to 30.07°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	107800	
Independent reflections	5923 [R(int) = 0.0316]	
Completeness to theta = 30.07°	89.6 %	
Max. and min. transmission	0.6100 and 0.5500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5923 / 14 / 272	
Goodness-of-fit on F²	1.084	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1370	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1526	
Largest diff. peak and hole	1.822 and -1.158 eÅ ⁻³	



Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶



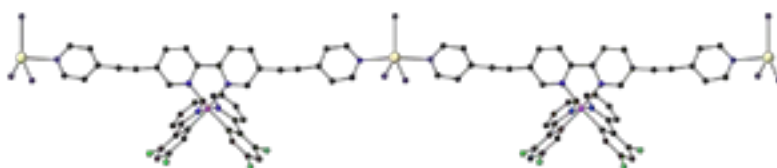
mol) of CdCl₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(Fppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH. Orange single crystals were obtained in two weeks.

Crystallographic data (Lab code: s4137):

Chemical formula	C ₄₆ H ₂₈ CdF ₂ I ₃ IrN ₆	
Formula weight	1388.04 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.080 x 0.100 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 14.8734(5) Å	α = 90°
	b = 33.2465(13) Å	β = 97.479(2)°
	c = 11.2290(4) Å	γ = 90°
Volume	5505.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.675 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.522 mm ⁻¹	
F(000)	2592	
Theta range for data collection	2.20 to 30.83°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 21, -47 ≤ k ≤ 47, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	87235	
Independent reflections	8587 [R(int) = 0.0333]	
Completeness to theta = 30.83°	99.1 %	
Max. and min. transmission	0.7200 and 0.6600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8587 / 6 / 272	
Goodness-of-fit on F²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0887	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.0998	
Largest diff. peak and hole	3.119 and -2.604 eÅ ⁻³	

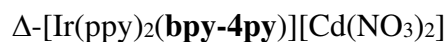
rac-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][CdI₃]

Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, 2.10⁻⁶ mol) of CdI₂ into a CHCl₃ solution of *rac*-[Ir(dFppy)₂(bpy-cc-4py)][PF₆] (*ca.* 2.10⁻⁶ mol in 0.5 mL CHCl₃) with a 1/1 buffer layer of CHCl₃/EtOH . Yellow single crystals were obtained in two weeks.

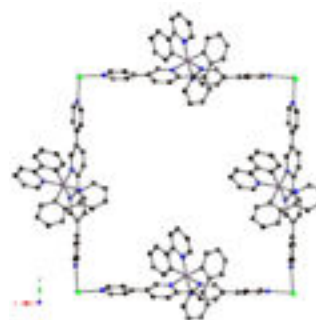


Crystallographic data (Lab code: s4124):

Chemical formula	C ₄₈ H ₃₂ CdF ₄ I ₃ IrN ₆ O	
Formula weight	1470.09 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.100 x 0.120 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 14.9071(5) Å	α = 90°
	b = 33.3754(12) Å	β = 97.437(2)°
	c = 11.1998(4) Å	γ = 90°
Volume	5525.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.767 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.517 mm ⁻¹	
F(000)	2760	
Theta range for data collection	2.20 to 30.14°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 20, -47 ≤ k ≤ 47, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	120064	
Independent reflections	8116 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to theta = 30.14°	99.5 %	
Max. and min. transmission	0.6630 and 0.6130	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8116 / 2 / 306	
Goodness-of-fit on F²	1.073	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0993	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1107	
Largest diff. peak and hole	1.875 and -0.885 eÅ ⁻³	



Crystallization Method: In a crystallization tube (height = 12 cm, diameter = 0.4 cm), slow diffusion of an ethanol solution (*ca.* 0.5 mL, $2 \cdot 10^{-6}$ mol) of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ into a CHCl_3 solution of $\Delta\text{-}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-4py})][\text{PF}_6]$ (*ca.* $2 \cdot 10^{-6}$ mol in 0.5 mL CHCl_3) with a 1/1 buffer layer of $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ containing two drops of 1,1,1-trifluoroethanol (*ca.* 0.1 mL). Yellow single crystals were obtained in two weeks.

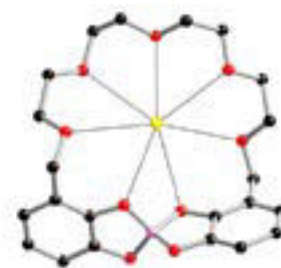


Crystallographic data (Lab code: s4002):

Chemical formula	$\text{C}_{89}\text{H}_{57}\text{CdCl}_{15}\text{F}_{20}\text{Ir}_2\text{N}_{14}\text{O}_6\text{P}_2$	
Formula weight	2888.97 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.080 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	$a = 23.2748(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 32.5325(9)$ Å	$\beta = 120.8900(10)^\circ$
	$c = 20.2024(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$13127.2(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.462 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.588 mm ⁻¹	
F(000)	5616	
Theta range for data collection	2.01 to 29.21°	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -44 ≤ k ≤ 40, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	89178	
Independent reflections	17742 [R(int) = 0.0659]	
Completeness to theta = 29.21°	99.6 %	
Max. and min. transmission	0.8310 and 0.7790	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17742 / 43 / 584	
Goodness-of-fit on F²	1.292	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1080, wR2 = 0.3203	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1490, wR2 = 0.3554	
Largest diff. peak and hole	2.462 and -2.938 eÅ ⁻³	
Absolute structure parameter	0.23(3)	

I₃b-B-Cs

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a CH₂Cl₂ solution of *I₃b-B-Cs* (*ca.* 10 mg in 2 mL DCM). Colorless single crystals were obtained in a few days.



Crystallographic data (Lab code: s3440):

Chemical formula	C ₄₄ H ₅₂ B ₂ CS ₂ O ₁₈	
Formula weight	1156.29 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.050 x 0.050 x 0.060 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 10.0942(4) Å	α = 90°
	b = 13.1138(3) Å	β = 96.1680(10)°
	c = 17.6015(6) Å	γ = 90°
Volume	2316.48(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.658 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.649 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Theta range for data collection	1.94 to 30.05°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -11 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	37203	
Independent reflections	6225 [R(int) = 0.0388]	
Completeness to theta = 30.05°	91.7 %	
Max. and min. transmission	0.9230 and 0.9090	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6225 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F ²	1.607	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0443	
Final R indices (all data)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0454	
Largest diff. peak and hole	0.978 and -0.782 eÅ ⁻³	

I₃b-B-Li

Crystallization Method: Diethyl ether vapour (*ca.* 30 mL) was slowly diffused into a CH₂Cl₂ solution of *I₃b-B-Li* (*ca.* 10 mg in 2 mL DCM). Colorless single crystals were obtained in a few days.



Crystallographic data (Lab code: s3216):

Chemical formula	C ₂₄ H ₃₀ BLiO ₁₀	
Formula weight	496.23	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.050 x 0.060 x 0.060 mm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 9.2295(8) Å	α = 90°
	b = 12.7655(15) Å	β = 97.828(4)°
	c = 20.846(3) Å	γ = 90°
Volume	2433.2(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.355 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.103 mm ⁻¹	
F(000)	1048	
Theta range for data collection	1.97 to 30.19°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	13920	
Independent reflections	6901 [R(int) = 0.0576]	
Completeness to theta = 30.19°	95.5 %	
Max. and min. transmission	0.9950 and 0.9940	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6901 / 0 / 319	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1680	
Final R indices (all data)	R1 = 0.1778, wR2 = 0.2061	
Largest diff. peak and hole	0.604 and -0.560 eÅ ⁻³	

References

- (1) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (42), 9850–9860.
- (2) Acerete, C.; Bueno, J. M.; Campayo, L.; Navarro, P.; Rodriguez-Franco, M. I.; Samat, A. *Tetrahedron* **1994**, *50* (16), 4765–4774.
- (3) Paterson, A. J.; St John-Campbell, S.; Mahon, M. F.; Press, N. J.; Frost, C. G. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (64), 12807–12810.
- (4) Ayme, J. F.; Beves, J. E.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T.; Rissanen, K.; Schultz, D. *Nat Chem* **2012**, *4* (1), 15–20.
- (5) Watts, R. J.; Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (22), 6647–6653.
- (6) You, Y.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (36), 12438–12439.
- (7) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Cline, E. D.; Bernhard, S. *Inorg Synth* **2010**, *35*, 168–173.
- (8) Cavazzini, M.; Quici, S.; Scalera, C.; Puntoriero, F.; La Ganga, G.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (17), 8578–8592.
- (9) Chepelin, O.; Ujma, J.; Wu, X.; Slawin, A. M.; Pitak, M. B.; Coles, S. J.; Michel, J.; Jones, A. C.; Barran, P. E.; Lusby, P. J. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (47), 19334–19337.
- (10) Rastetter, W. H.; Erickson, T. J.; Venuti, M. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (18), 3579–3590.
- (11) Schmidt, F.; Rosnizeck, I. C.; Spoerner, M.; Kalbitzer, H. R.; König, B. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *365* (1), 38–48.
- (12) Huber, D.; Löber, S.; Hübner, H.; Gmeiner, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20* (1), 455–466.
- (13) Graf, E.; Hosseini, M. W.; De Cian, A.; Fischer, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (21), 3501–3504.

Tectonique Moléculaire :

Vers la formation de réseaux chiraux par coordination ou liaisons covalentes

Résumé

L'objectif de ce travail fut la conception d'édifices périodiques cristallins chiraux formés par auto-assemblage de briques de construction préprogrammées appelées (métalla)tectons *via* des liaisons de coordination (MOF) ou des liaisons covalentes (COF).

Dans le premier chapitre, la synthèse de complexes cationiques d'iridium(III) cyclométallés racémiques et énantiopures substitués par des groupements pyridines ou acides benzoïques a été mise au point. Ces metallatectons ont permis l'obtention de nouveaux réseaux hétérométalliques par auto-assemblage avec divers cations métalliques. Un réseau homochiral bi-dimensionnel de type grille a pu être obtenu.

Le second chapitre s'intéresse à la formation de COFs cristallins. De nouveaux tectons portant deux unités catécholates reliées par une chaîne polyéthylèneglycol ont été synthétisés afin de générer des réseaux homochiraux hélicoïdaux. Ces tectons, en présence d'acide borique et d'une base alcaline, devant permettre l'enroulement de la chaîne polyéthylèneglycol, ont cependant uniquement mené à la formation d'entités oligomériques.

Mots clés : Réseau de coordination, réseau covalent cristallin, auto-assemblage, Iridium, MOF, COF, tectonique moléculaire, réseau homochiral, réseau hétérométallique.

Résumé en anglais

The aim of this PhD work was to design new homochiral molecular networks using either coordination (MOF) or covalent bonds (COF) applying the concepts of molecular tectonics that deal with the formation of crystalline periodic architectures formed upon self-assembly of preprogrammed building blocks known as (metalla)tectons.

In the first part, the synthesis of cationic cyclometalated iridium(III) complexes substituted with pyridine or benzoic acid derivatives, as racemic mixture or enantiomerically pure, has been carried out. Upon self-assembly of those metallatectons with distinct metallic cations, heterometallic coordination networks were obtained. Notably, a 2-D grid-type homochiral coordination network was successfully synthesized.

The second part focused on the generation of homochiral helical crystalline covalent networks. Novel organic tectons using two catecholate units connected by a polyethyleneglycol chain have been synthesized. Reaction of these tectons with boric acid and an alkaline base, enabling the chain winding around the alkaline cation, has only led to the formation of oligomeric architectures.

Keywords : Coordination network, Covalent network, self-assembly, Iridium, MOF, COF, molecular tectonics, homochiral network, heterometallic network.