



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Développement de méthodes de synthèse de
pyridylidènes de métaux de transition : vers une nouvelle
classe de luminophores organométalliques

Pour obtenir le grade de

Docteur de Sorbonne Université

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2018 par :

Ammar Hassoun

Devant le jury composé de :

M. Abderrahmane Amgoume , Professeur (Université Lyon 1)	Rapporteur
Mme. Véronique Guerchais , Directeur de recherches (Université Rennes 1)	Rapporteur
Mme. Christine Cordier , Maître de conférences (Université Paris 7)	Examinatrice
M. Rodrique Lescouezec , Professeur (Sorbonne Université)	Examineur
M. Hani Amouri , Directeur de recherches (Sorbonne Université)	Directeur de thèse
M. Jamal Moussa , Maître de conférences (Sorbonne Université)	Encadrant



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Développement de méthodes de synthèse de
pyridylidènes de métaux de transition : vers une nouvelle
classe de luminophores organométalliques

Pour obtenir le grade de

Docteur de Sorbonne Université

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2018 par :

Ammar Hassoun

Devant le jury composé de :

M. Abderrahmane Amgoume , Professeur (Université Lyon 1)	Rapporteur
Mme. Véronique Guerchais , Directeur de recherches (Université Rennes 1)	Rapporteur
Mme. Christine Cordier , Maître de conférences (Université Paris 7)	Examinatrice
M. Rodrique Lescouezec , Professeur (Sorbonne Université)	Examineur
M. Hani Amouri , Directeur de recherches (Sorbonne Université)	Directeur de thèse
M. Jamal Moussa , Maître de conférences (Sorbonne Université)	Encadrant

Remerciements :

Je souhaite remercier dans un premier temps tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse Monsieur Hani Amouri pour m'avoir reçu dans son équipe et m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse dans de bonnes conditions.

Je souhaite remercier très sincèrement tous les membres de l'équipe A.R.C. Michel Gruselle, Jean-Philippe Tranchier, Christophe Desmarests et Emmanuel Puig. Je remercie tous les autres membres de l'équipe qui m'ont apporté une aide à un moment ou un autre.

Je souhaite plus particulièrement remercier mon encadrant au quotidien Jamal Moussa. Ce travail de recherche a été une formidable expérience tant sur le plan pédagogique qu'humain. Merci pour tout ce que tu m'as enseigné et pour ta patience.

Je remercie également tous les membres de l'IPCM qui m'ont aidé à un moment ou un autre. Notamment pour la RMN Claire Troufflard et Aurélie Bernard et pour la masse Omar Khaled et Dalila Seghouane.

Merci à l'équipe de la plateforme DRX Lise-Marie Chamoreau, Jérémy Forté et Geoffrey Gontard.

Résumé :

Ce travail de thèse décrit le développement de plusieurs méthodes de synthèse de composés organométalliques contenant des ligands bidentes pyridylidènes. Dans un premier temps, les précurseurs des ligands pyridylidènes appelés ici *proligands* sont synthétisés. Ces *proligands* possèdent une partie azacyclique (pyridine, pyrimidine ou benzimidazole) et une partie pyridinium. La métallation de la partie pyridinium en position α de l'azote après activation/déprotonation de cette liaison C-H permet de générer une fonction pyridylidène coordonnée au métal comme le ruthénium(II), rhodium(III), iridium(III) et platine(II). En particulier une méthode sans précédent de transfert de ces pyridylidènes par des composés du mercure(II) a été développée. Dans un premier temps les *proligands* réagissent avec l'acétate de mercure pour générer le pyridylidène lié au mercure(II) puis la réaction avec des complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) permet de mettre en évidence le transfert du pyridylidène. Les composés obtenus ont été identifiés par spectroscopie RMN, infrarouge, masse et dans plusieurs cas par diffraction de rayons X sur monocristaux.

Certains des *proligands* précurseurs des ligands pyridylidènes dans les complexes cibles ainsi que la plupart des complexes obtenus présentent des phénomènes de luminescence inhabituels par rapports aux composés référence dans la littérature. Ceci est peut-être dû à la structure particulière de type zwitterionique des ligands pyridylidènes utilisés. En particulier, lorsqu'ils sont émissifs, les spectres de photoluminescence montrent des bandes d'émissions très larges qui parfois s'étalent sur toute la gamme du visible. Ceci ouvre la voie à la découverte de nouveaux matériaux émetteurs panchromatiques monocomposantes qui sont très rares dans la littérature.

Abstract:

These research investigations describe the development of several methods for the synthesis of organometallic compounds containing bidentate pyridylidene ligands. In a first step, the precursors of the pyridylidene ligands referred to herein as *proligands* are synthesized. These *proligands* possess an azacyclic moiety (pyridine, pyrimidine or benzimidazole) and a pyridinium moiety. The metallation of the pyridinium part in the α position of the nitrogen after activation / deprotonation of this C-H bond makes it possible to generate a pyridylidene function coordinated to the metal such as ruthenium(II), rhodium(III), iridium(III) and platinum(II). In particular, an unprecedented method of transferring these pyridylidenes by mercury(II) compounds has been developed. Firstly, the *proligands* react with mercury acetate to generate the pyridylidene bound to mercury(II), then the reaction with ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) complexes makes it possible to highlight the transfer of pyridylidene. The compounds obtained were identified by NMR spectroscopy, infrared, mass and in several cases by X-ray diffraction on single crystals.

Some of the precursor *proligands* of the pyridylidene ligands in the target complexes as well as most of the complexes obtained exhibit unusual luminescence phenomena with respect to the reference compounds in the literature. This may be due to the peculiar zwitterionic structure of the pyridylidene ligands used. In particular, when they are emissive, the photoluminescence spectra show very broad emission bands, which sometimes spread out over the whole range of the visible region. This paves the way for the discovery of new single-component panchromatic emitting materials that are very rare in the literature.

Sommaire :

Chapitre I : Introduction générale

- I-1 : Présentation de l'équipe A.R.C.	15
- I-2 : Généralités sur les carbènes N-hétérocycliques (NHCs).	15
- I-3 : Les carbènes NHCs de type pyridylidène.	19
- I-4 : Les ligands phénylpyridines dans le domaine des OLEDs.	22
- I-5 : Objectifs et organisation du manuscrit	25

Chapitre II : Proligands précurseurs de pyridylidènes

II-1-1 : Synthèse et caractérisation du proligand 2	31
II-1-2 : Synthèse et caractérisation du proligand 4	33
II-1-3 : Synthèse et caractérisation du proligand 5	34
II-1-4 : Synthèse et caractérisation du prololigand 6	35
II-5 : Synthèse et caractérisation du proligand 7	36
II-1-6 : Propriétés d'absorption et émission des proligands	36
II-1-7 : Limitations de substituants	38
II-2-1 : Synthèse et caractérisation du proligand 9	39
II-2-2 : Synthèse et caractérisation du proligand 10	40
II-2-3 : Synthèse et caractérisation du proligand 11	41
II-2-4 : Synthèse et caractérisation du proligand 12	42
II-2-5 : Synthèse et caractérisation du proligand 13	43
II-2-6 : Propriétés d'absorption et d'émission	44
II-2-7 : Limitations de substituants	45
II-3-1 : Synthèse de proligands à coeur pyridine	45

Chapitre III. Complexes pyridylidènes de platine(II)

- III-1 : Complexes de platine(II) de pyridylidènes dans la littérature	50
- III-2 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (15)	54
- III-3 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Cl})_2]$ (16)	56
- III-4 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (18)	57
- III-5 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (19)	60

- III-6 : Synthèse du complexe [Pt(L ₁₄)(quinolinate)](CF ₃ SO ₃) (20)	63
- III-7 : Propriétés d'absorption et d'émission des composés 14, 18 et 20	65
- III-8 : Synthèse de complexes de platine(II) avec le ligand L ₉	67
- III-9 : Synthèse du complexe [Pt(L ₉)(Cl) ₂] (22)	70
- III-10 : Synthèse du complexe [Pt(L ₉)(acac)](OTf) (24)	71
- III-11 : Synthèse du complexe [Pt(L ₉)(pic)](OTf) (25)	73
- III-12 : Propriétés d'absorption et d'émission	74
- III-13 Synthèse du complexe [Pt(L ₉)(quinolinate)](OTf) (26)	75
- III-14 : Synthèse de [Pt(L ₉)(Cl) ₂] (22) par activation électrophile à haute température	76

Chapitre IV. Premiers agents de transfert de pyridylidènes

- IV-1 : Généralités et transmétallation de pyridylidènes	82
- IV-2 : Synthèse et caractérisation du composé [Hg(L ₂) ₂] (27)	83
- IV-3 : Synthèse et caractérisation du complexe [Hg(L ₄) ₂] (29)	88
- IV-4 : Synthèse et caractérisation du complexe [Hg(L ₅) ₂] (30)	90
- IV-5 : Synthèse et caractérisation du complexe [Hg(L ₆) ₂] (31)	91
- IV-6 : Propriétés d'absorption et d'émission des solides obtenus	92
- IV-7 : Premier transfert pyridylidène du mercure(II) au ruthénium(II)	95
- IV-8 : Synthèse et caractérisation du complexe [Cp [*] Rh(L ₂)Cl] (33)	97
- IV-9 : Transfert de pyridylidène à l'iridium(III) [Cp [*] Ir(L ₂)Cl] (35)	101
- IV-10 : Synthèse et caractérisation du complexe [Cp [*] Rh(L ₃)Cl] (36)	104
- IV-11 : Synthèse et caractérisation du complexe [Cp [*] Rh(L ₅)Cl] (37)	107
- IV-12 : Synthèse et caractérisation du complexe [Cp [*] Ir(L ₅)Cl] (39)	110
- IV-13 : Propriétés d'absorption	110

Chapitre V. Complexes homoleptiques de platine(II) et iridium(III)

- V-1 : Complexes homoleptiques cyclométallés : généralités	114
- V-2 : Synthèse et caractérisation du complexe cis-[Pt(L ₂) ₂] (40)	115
- V-3 : Propriétés optiques du complexe cis-[Pt(L ₂) ₂] (40).	117
- V-4 : Synthèse et caractérisation du complexe mer-[Ir(L ₂) ₃] (41)	119
- V-5 : Propriétés optiques du complexe mer-[Ir(L _{bim}) ₃] (41)	123

Chapitre VI. Conclusions et perspectives 128

Chapitre VII. Partie expérimentale 132

Chapitre I : Introduction générale

- I-1 : Présentation de l'équipe A.R.C.
 - I-2 : Généralités sur les carbènes N-hétérocycliques (NHCs).
 - I-3 : Les carbènes NHCs de type pyridylidène.
 - I-4 : Les ligands phénylpyridines dans le domaine des OLEDs.
 - I-5 : Objectifs et organisation du manuscrit
-

I-1 : Présentation de l'équipe A.R.C.

Le groupe Architectures Moléculaires « ARC » focalise ses travaux sur plusieurs aspects de la chimie inorganique et organométallique à la recherche de nouveaux composés aux propriétés de luminescence,¹ chiralité,² d'encapsulation³ ou encore de catalyse. L'une des thématiques de recherche de l'équipe, est ainsi axée autour de la préparation de luminophores organométalliques à partir de ligands originaux tels que les phosphinines ou encore les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) de type pyridylidènes. Les travaux récents se sont soldés par la synthèse et la caractérisation de complexes d'or(I)⁴ et de platine(II)⁵ avec des ligands phosphinines ainsi que des complexes de platine(II) et palladium(II) avec un ligand tridentate pyridyl-carbène-pyridyl N[^]C[^]N.⁶

Ce projet de recherches doctorales s'est inscrit dans la continuité de ces travaux en focalisant les efforts essentiellement sur la chimie de coordination des ligands carbéniques NHC de type pyridylidène que nous définirons par la suite.

I-2 : Généralités sur les carbènes N-hétérocycliques (NHCs).

Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont une sous-catégorie de la famille des diaminocarbènes et sont constitués de deux azotes en position α et α' du carbone carbénique, pontés par une chaîne généralement carbonée (figure I-1).

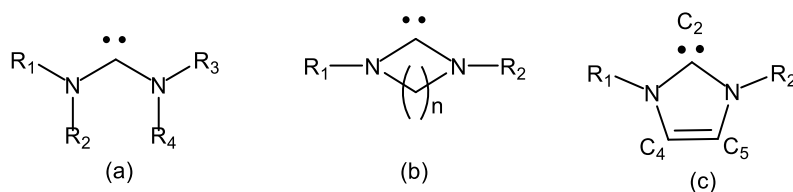


Figure I-1 : Représentations générales (a) des diaminocarbènes, (b) des carbènes N-hétérocycliques, (c) des carbènes imidazole2-ylidène ou carbène d'Arduengo.

¹ (a) J. Moussa, A. Loch, L.-M. Chamoreau, A. Degli Esposti, E. Bandini, A. Barbieri, and H. Amouri *Inorg. Chem.* **2017** *56*, 2050-2059 ; (b) P.-H. Lanoë, B. Najjari, F. Hallez, G. Gontard, H. Amouri *Inorganics* **2017**, *5*, 58

² Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials; Hani Amouri, Michel Gruselle, (2008) Wiley Eds.

³ H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa *Chem. Rev.* **2012** *112*, 2015-2041

⁴ J. Moussa, L. M. Chamoreau, H. Amouri, *RSC Adv*, **2014**, *4*, 11539-11542.

⁵ (a) J. Moussa, T. Cheminel, G. Freeman, L. M Chamoreau, J. A. Williams, H. Amouri, *Dalton Trans.*, **2014**, 43. 8162-8165 ; (b) J. Moussa, J. Montagu, G. Freeman, J. A. G. Williams, L. M Chamoreau, P. Herson, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 761-767.

⁶ J. Moussa, K. Haddouche, L. M. Chamoreau, H. Amouri, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12644-12648

Dans les années 1960 Wanzlick,⁷ un des pionniers de la chimie de coordination de cette famille de composés synthétisa le premier complexe de mercure(II) portant un carbène N-hétérocyclique. Ses efforts pour isoler un carbène NHC à l'état libre (non métalé) et stable restèrent cependant infructueux. En l'absence d'espèce pouvant piéger le carbène, il observait la formation de dimères du carbène généré donnant l'oléfine correspondante.

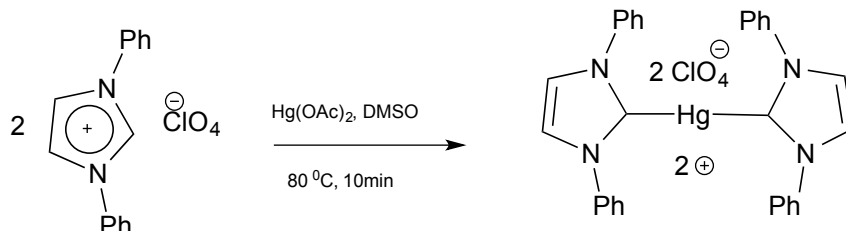


Schéma I-1 : Synthèse du premier complexe de mercure portant un carbène N-hétérocyclique par Wanzlick et al.

Parallèlement aux travaux de Wanzlick, Ofèle *et al.*⁸ travaillaient sur des réactions de décomposition de complexes ioniques du chrome en utilisant des hydrides de chrome pour réduire des ions pyridiniums par transfert d'hydrogène. Cependant, en tentant d'étendre cette méthode aux imidazoliums, ils ont observé une déprotonation du carbone 1 du cycle au lieu du transfert d'hydride attendu (schéma I-2).

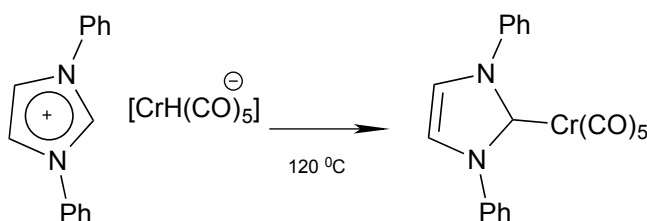


Schéma I-2 : Synthèse du premier complexe de chrome portant un carbène N-hétérocyclique par Ofèle et al.

Les deux groupes ont décrit les produits de coordination issus de ces réactions comme étant particulièrement robustes contrairement aux complexes portant des carbènes de Fisher (électrophiles) ou de Schrock (nucléophiles). Ces nouveaux complexes de NHC étaient stables à l'air, à la température, et aux attaques nucléophiles. Suite à ces travaux, le groupe de Wanzlick a poursuivi les études des propriétés des carbènes N-hétérocycliques. Ils ont essayé d'isoler le carbène libre stable sans succès. Au début des années 70, Stone *et al.*⁹

⁷ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.

⁸ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.

⁹ P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 102.

et Lappert *et al.*¹⁰ se sont intéressés à la chimie de coordination de ces carbènes dérivés du platine(II), palladium(II) et ruthénium(II). Ainsi, ils ont décrit la formation d'un complexe de platine(II) par insertion du platine dans la double liaison d'une oléfine (*Schéma I-3*). Ce type de réactivité n'avait jamais été observé auparavant. Cette méthode a été étendue à d'autres métaux et avec différentes oléfines par la suite.¹¹

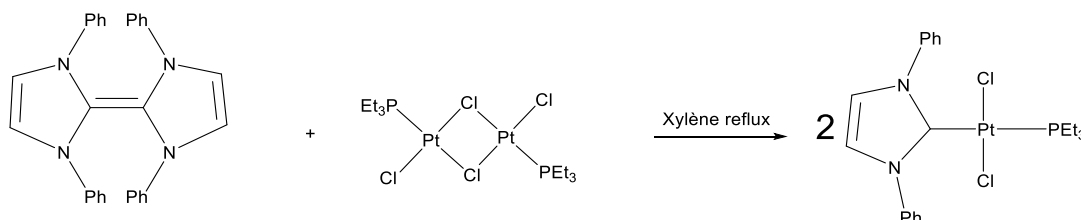


Schéma I-3 : Préparation d'un complexe de platine par la méthode de Lappert et al.

Le mécanisme de cette réaction implique la dissociation de l'oléfine en deux espèces carbéniques puis la complexation au métal mais à cette période, la théorie soutenue par Wanzlick d'un équilibre entre la forme oléfinique et la forme carbénique était très controversée.¹²

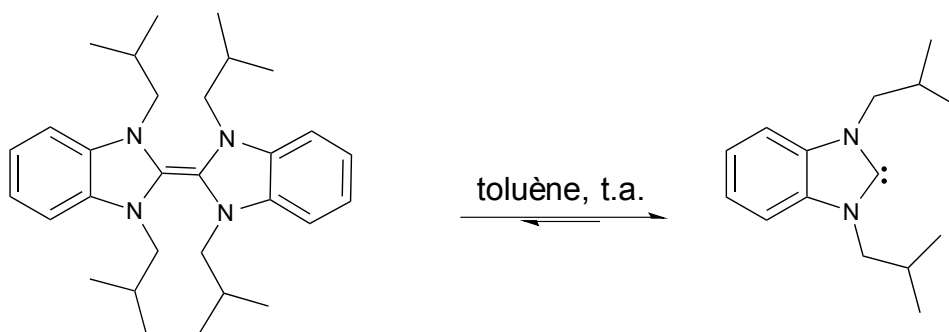


Schéma I-4 : Représentation de l'équilibre de Wanzlick dans le cas de l'oléfine décrite par Hahn et al.

L'existence du carbène libre n'était pas clairement prouvée. Très récemment Denk et Hahn ont démontré l'existence de cet équilibre en utilisant des oléfines portant des

¹⁰ (a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545. (b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. M. Muir, K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 400. (c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 514. (d) B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 906. (e) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 514. (f) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 644. (g) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348. (h) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1929.

¹¹ (a) M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272. (b) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283. (c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160. (d) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172.

¹² (a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518. (b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2055.

substituants encombrants sur les azotes.¹³ (Schéma I-4).

Il faudra attendre 1988 pour que Bertrand *et al.* caractérisent le premier carbène libre.¹⁴ Il s'agit d'un phosphinocarbène obtenu par thermolyse d'un précurseur diazo (Schéma I-5a). Ce n'est qu'en 1991, que Arduengo *et al.*¹⁵ ont isolé le premier carbène N-hétérocyclique stable et cristallin (Schéma I-5b). Ce composé a été obtenu par déprotonation du sel d'imidazolium correspondant. Sa stabilité est renforcée par les deux groupements adamantyles très encombrants, positionnés sur les azotes, empêchant la réaction de dimérisation qui avait été observée jusque là.

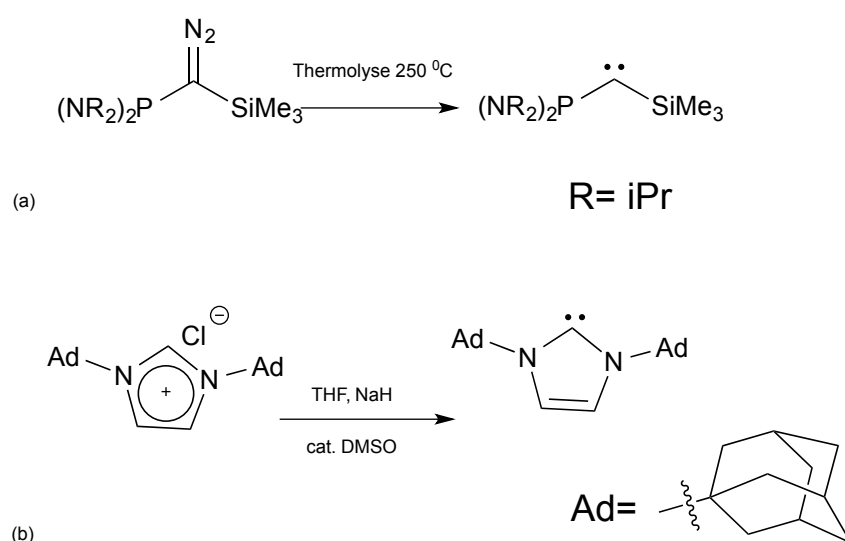


Schéma I-5 : préparation des deux premiers carbènes libres isolés par Bertrand *et al.* (a) et Arduengo *et al.* (b).

L'obtention de cristaux a permis d'établir la structure du carbène d'Arduengo et mieux comprendre les paramètres stéréoélectroniques. Une augmentation de la longueur des liaisons N-C du carbène par rapport au sel d'imidazolium a été observée. Ce phénomène est attribué à la diminution de la délocalisation des électrons libres des azotes dans l'orbitales π du carbone carbénique.

Les propriétés stéréo-électroniques des carbènes 2-imidazolylidènes ont depuis été largement étudiées et de nombreuses applications de leurs complexes de métaux de

¹³ (a) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2057. (b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541.

¹⁴ A. Igau, H. Grutzmacher, A. Bacereido, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4781

¹⁵ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.

transition ont été exploitées.¹⁶ Les carbènes sont des composés neutres avec un carbone divalent entouré par six électrons de valence, quatre d'entre eux sont engagés dans des liaisons σ tandis que les deux derniers restent sur le carbone. Dans le cas des carbènes 2-imidazolylidènes, ces deux électrons sont, à l'état fondamental, appariés dans l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), laissant l'orbitale π vacante. Cette configuration électronique, dite singulet, confère à ces composés un faible caractère π -accepteur en raison de la délocalisation des doublets des azotes vers l'orbitale π et un caractère fortement σ -donneur, qui permet la formation de complexes métalliques particulièrement stables.

Ces études ont engendré une recrudescence d'intérêt pour cette famille de ligands et ont ouvert la voie à une large gamme de composés trouvant des applications en catalyse¹⁷ et plus récemment dans les matériaux moléculaires luminescents¹⁸.

I-3 : Les carbènes NHCs de type pyridylidène

La chimie des carbènes NHCs s'est extrêmement développée ces dernières années, cependant en dépit de nombreux *N*-hétérocycles azotés qui peuvent-être classifiés comme carbènes, les recherches se sont essentiellement focalisées sur les carbènes de type imidazolylidènes (dits d'Arduengo). Ce n'est que récemment, que des carbènes imidazolylidènes au mode de liaison inhabituel, via le carbone C4 ou C5 ont été mis en évidence¹⁹. Leur pouvoir σ -donneur s'est révélé être plus fort que celui des carbènes coordonnés via le carbone C2. Cette découverte a par la suite soulevé un intérêt pour les carbènes NHCs « non classiques », des carbènes qui ne sont pas stabilisés par deux hétéroatomes adjacents, tels que les pyridylidènes.

En effet, ces derniers sont des carbènes fondés sur un motif pyridinium et ne comportant qu'un azote en position α (Figure I-2). Des études théoriques ont montré que les isomères 2 et 4-pyridylidènes libres sont dans un état singulet stable et présentent un caractère nucléophile, basique, σ -donneur et π -accepteurs nettement plus marqués que celui des imidazoles-2-ylidènes.²⁰

¹⁶ Á. Vivancos,; C. Segarra,; M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 9493–9586

¹⁷ Herrmann, W.A., *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1290-1309.

¹⁸ Unger, Y. ; Zeller, A. ; Ahrens, S. ; Strassner, T. *Chem. Commun.*, **2008**, 3263.

¹⁹ D. Bourrissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

²⁰ O. Holloczki and L. Nyulaszi, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4794.

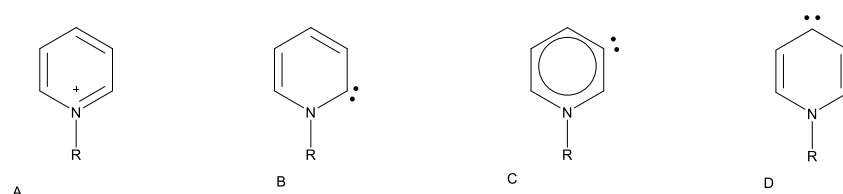


Figure I-2 : Pyridinium (A) et les 2-, 3- et 4- pyridylidènes (B, C et D respectivement).

Contrairement aux carbènes d'Arduengo, les pyridylidènes sont difficilement isolables, voire non-isolables, ils ont été peu décrits dans la littérature et ont toujours été observés coordonnés à un métal.²¹ Seul un travail récent décrit la possibilité d'observation d'un pyridylidène très spécifique libre en solution par RMN à basse température.²² L'utilisation d'une base forte pour générer ces composés à partir des pyridiniums correspondants, est délicate en raison de la sensibilité du pyridinium aux attaques nucléophiles. Les pyridylidènes sont des espèces très réactives pour lesquelles les voies de stabilisation ne sont pas encore établies. L'obtention de complexes organométalliques à partir de pyridylidènes libres constitue donc une voie de préparation difficile.

Les pyridylidènes (métallés) peuvent être générés par le biais de différentes stratégies synthétiques résumées dans le schéma I-6 comprenant : (i) l'addition oxydante de liaison C-X (X = Cl, Br) d'halogénures de pyridinium sur des complexes métalliques,²³ (ii) l'activation électrophile C-H de sels de pyridiniums. Cette stratégie peut parfois être assistée par une base présente initialement sur le précurseur métallique comme montré par Bercaw *et al.*²⁴ ils ont observé la cycloplatination d'un sel de pyridinium sur un précurseur de Pt possédant des ligands méthyles, $[(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)]_2$. Cette méthode se traduit par un dégagement de méthane et présente l'avantage de procéder à température ambiante et nous l'avons suivie pour développer une méthode de préparation de complexes de platine(II) comme nous le verrons dans le chapitre 3. (iii) Conejero *et al.*²⁵ ont récemment mis au point une approche originale, visant à systématiser la complexation des carbènes pyridylidènes sur différents métaux, basée sur la décarboxylation des carboxylates de pyridinium. La complexation des dérivés 2-carboxylate pyridiniums a été appliquée à différents précurseurs iridium(I), rhodium(I), platine(II) et or(I) comme cela est illustré sur le schéma I-6 ; (iv) La transmétallation est une méthode qui s'est relativement peu développée pour ces ligands comparativement aux imidazole-2-ylidènes. Il n'existe à notre connaissance

²¹ O. Schuster, L. Yang, H.G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.

²² Hata, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6642-6644

²³ E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heudenyrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H.G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, *29*, 5821-5833.

²⁴ J.S. Owen, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8247.

²⁵ M. Rosello-Merino, J. Diez, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9247-9249.

qu'un seul exemple dans la littérature décrit par Raubenheimer *et al.*²⁶ de transfert de pyridylidène à partir de complexes de pentacarbonylchrome ou tungstène à un l'or(I) et le rhodium(I) comme nous le montrerons dans chapitre IV (schéma I-7).

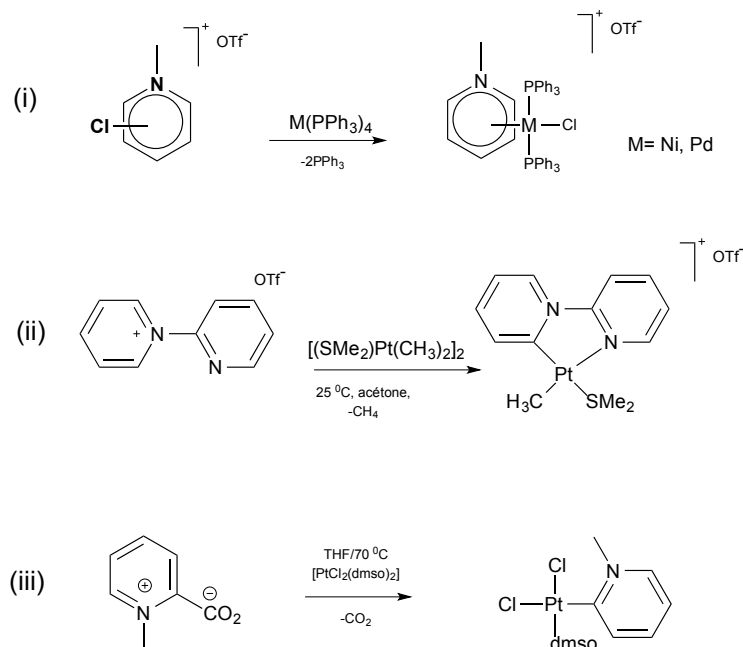


Schéma I-6 : Exemples de voies de synthèses de complexes métaux-pyridylidènes: (i) addition oxydante (ii) activation électrophile assistée par une base et (iii) par décarboxylation.

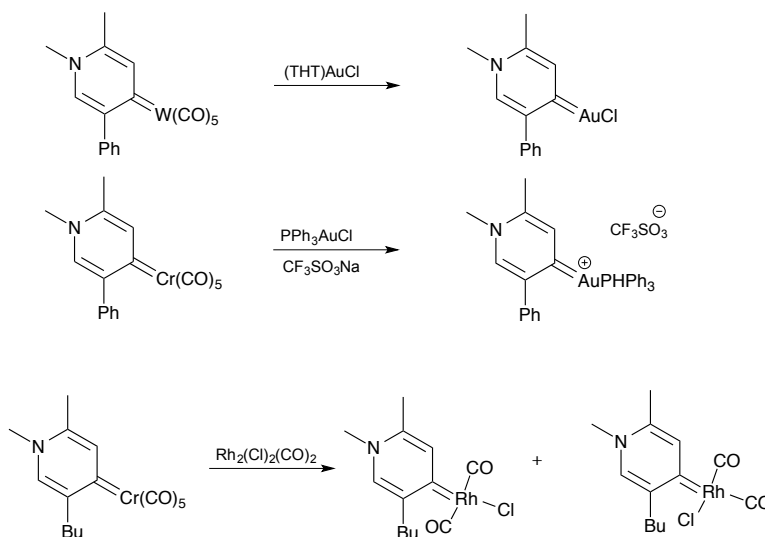


Schéma I-7 : Seul exemple de transmétallation de pyridylidène connu dans la littérature (voie iv).

²⁶ C.E. Strasser, E Stander-Glober, O. Schuster, S. Cronje and H.G. Raubenheimer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1905.

En dépit des efforts faits dans ce domaine, la chimie en général et la chimie de coordination en particulier des pyridylidènes reste aujourd'hui étonnement peu explorée comparativement à ce qui existe autour des carbènes d'Arduengo. De ce point de vue l'équipe a entrepris depuis quelques années des études visant à développer des méthodes de synthèse efficaces et si possible générales pour la préparation de complexes organométalliques de platine(II), ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) portant des ligands bidentes cyclométallants avec une liaison métal-pyridylidène. Les recherches réalisées au cours de cette thèse ont été motivées par l'effervescence autour des complexes organométalliques cyclométallés de platine(II) et iridium(III) qui montrent de véritables applications dans le domaine des matériaux luminescents,²⁷ photocatalyse,²⁸ OLEDs,²⁹ capteurs³⁰... comme nous allons l'expliquer dans les paragraphes suivants.

I-4 : Les ligands phénylpyridines dans le domaine des OLEDs.

Depuis l'émergence des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) à la fin des années 1980, un effort majeur a été porté sur le développement des matériaux électroluminescents. Les études se sont très vite axées autour des complexes de platine(II)³¹ et d'iridium(III) cyclométallés qui se sont révélés être des dopants phosphorescents efficaces dans les OLEDs. En effet, bien que la synthèse et mise en évidence des propriétés luminescentes date des années 1980,³² ce n'est qu'en 2001 que Thompson *et al.*³³ ont mis au point un panel de complexes d'iridium(III) bis-cyclométallés qui, introduits dans ces matériaux, permettent une amélioration du rendement quantique de luminescence (EQE) dans les dispositifs. Les complexes d'iridium(III) avec des ligands cyclométallants de type C[^]N aryles-pyridines, sont depuis, souvent considérés comme faisant partie des émetteurs les plus performants. Le complexe homoleptique triscyclométallé d'iridium(III), *fac*-[Ir(ppy)₃]

²⁷ Molecular Organometallic Materials for Optics. H. Le Bozec, V. Guerchais, (Eds. Springer), **2010**

²⁸ Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion. Editors: W.-Y. Wong, (Ed. Springer) **2015**

²⁹ Photophysics of Organometallics. Ed. J. L. Alistair, Springer, **2010**

³⁰ C. A. Daws, C. L. Exstrom, J. R. Sowa and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 363–368

³¹ (a) L. Chassot, E. Muller et A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, 1984, *23*, 4249-4253. (b) L. Chassot and A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, 1987, *26*, 2814.

³² S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647.

³³ S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson *Inorg. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *121*, 1704.

(ppy= 2-phénylpyridinato)³⁴ est par ailleurs devenu l'archétype de l'émetteur organométallique et constitue une référence. Quelques exemples (il est impossible d'être exhaustif) sont présentés dans la figure I-3

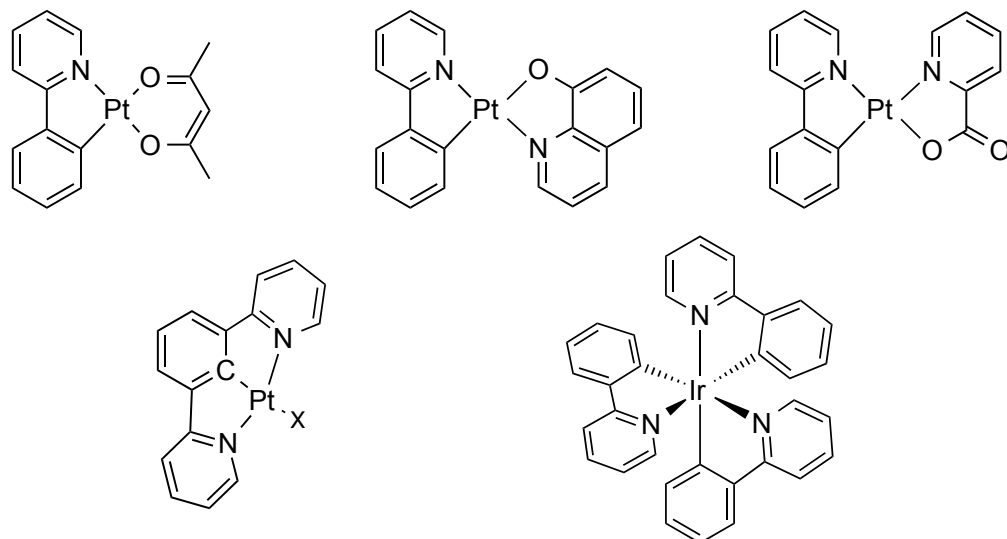


Figure I-3 : Structures de complexes actifs dans des dispositifs type OLEDs.

Depuis, les ligands polydentes cyclométallants se sont imposés comme la clef de voûte dans la recherche de complexes organométalliques aux propriétés tout aussi remarquables. Les nombreux exemples recensés dans la littérature sont essentiellement basés sur l'utilisation du fameux ligand 2-phénylpyridinate (ppy). Celui-ci présente un avantageux jeu de fonctionnalisation qui permet de décliner une série de dérivés modulant différemment l'écart HOMO-LUMO et diversifiant ainsi les émissions de luminescence. Ainsi, Dedeian *et al.*³⁵ remarquent avec $[\text{Ir}(\text{dfppy})_3]$ (dfppy = 2,6-diphénylpyridine) un déplacement hypsochrome d'environ 39 nm par rapport à la version non fluorée (Figure I-3). Gonzalès-Herrero *et al.*³⁶ ont quant à eux mis au point plusieurs émetteurs bleus correspondant à des complexes homoleptiques tris-cyclométallés de platine(IV) $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$ dans lesquels $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ est un ligand cyclométallant monoanionique.

Les développements récents se sont focalisés autour des ligands cyclométallants portant un centre NHC de type imidazolylidène.³⁷ Quelques exemples sont présentés dans la

³⁴ A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P.I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau et M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377-7387.

³⁵ K. Dedeian, J. Shi, N. Sheperd, Ee. Forsythe, D. C. Morton, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4445.

³⁶ F. Juliá, D. Bautista, J. M. Fernández-Hernández, P. González-Herrero, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 1875-1880.

³⁷ (a) Y. Unger, D. Meyer, O. Molt, C. Schildknecht, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10214 –10216; (b) C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C.

figure suivante. Ces complexes ont montré des performances et des stabilités accrues par rapport aux ligands usuels de type phenylpyridine.

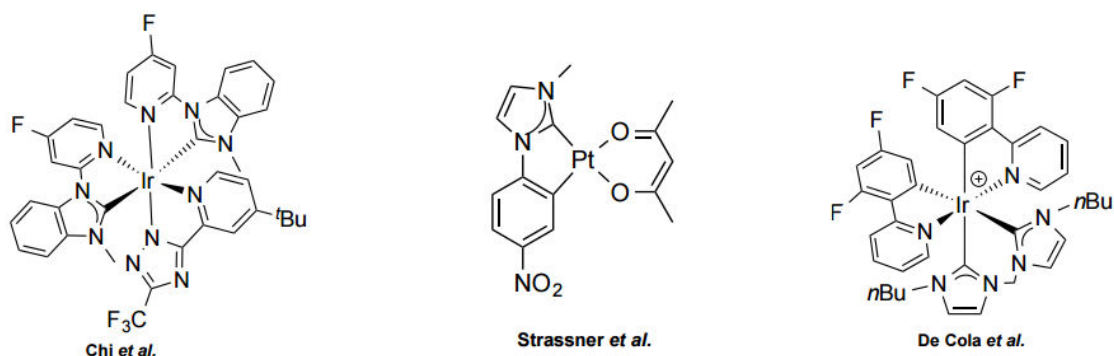


Figure I-4 : Complexes d'iridium(III) et platine(II) avec des ligands cyclométallant de type imidazolyliènes

Le développement de la technologie LED nécessite encore aujourd'hui la recherche de matériaux stables à fort rendement de luminescence. Par ailleurs, les investigations menées sur les propriétés des complexes cyclométallés métaux-pyridylidènes restent très limitées comme mentionné plus haut. Ce sont principalement les propriétés catalytiques de ces composés qui ont été explorées. Quelques exemples spartiates de complexes de ruthénium(II)³⁸ ou encore iridium(III)³⁹ figurent dans la littérature. En revanche, les propriétés émissives des complexes cyclométallés avec des ligands NHCs de type pyridylidène sont inexplorées à ce jour, depuis le début de nos travaux seulement un exemple publié par le groupe⁴⁰ et un autre exemple de prof. Chi ont été rapportés.⁴¹ Ce fait reste surprenant étant donné que la fonctionnalisation de la pyridine est désormais bien établie permettant de l'enchaîner à une variété de groupements fonctionnels très variés et d'offrir éventuellement différents environnements chélatants.

Dans ce contexte, nous avons décidé d'explorer le potentiel en luminescence de complexes cyclométallés contenant des carbènes NHCs de nature pyridylidène, en mettant

Chen, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4542-4545; (c) N. Darmawan, C.-H. Yang, M. Mauro, M. Raynal, S. Heun, J. Pan, H. Buchholz, P. Braunstein, L. De Cola, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 10756-10765

³⁸ T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1258-1264.

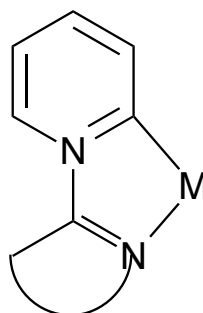
³⁹ G. Song, Y. Zhang, Y. Su, W. Deng, K. Han, X. Li, *Organometallics*, **2008**, *27*, 6193-6201.

⁴⁰ T. L. Lam, J. Lai, R. R. Annapureddy, M. Xue, C. Yang, Y. Guan, P. Zhou, S. L.-F. Chan, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10835-10839

⁴¹ Tseng, C.-H.; Fox, M. A.; Liao, J.-L.; Ku, C.-H.; Sie, Z.-T.; Chang, C.-H.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Lee, G.-H.; Chi, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1420-1435.

au point tout d'abord les synthèses de ce que nous appellerons **proligands** (forme protonée par rapport au ligand présent dans les complexes finaux). Ces nouveaux **proligands** seront ensuite engagés dans des réactions de cycloméatation de platine(II), ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III), et intermédiairement de mercure(II), pour aboutir à des complexes renfermant des ligand bidendate de type C^N, où le C désigne une fonction pyridylidène (Figure I-4). L'archétype des proligands/ligands et leurs complexes visés dans ces travaux de thèse est schématisé dans ce qui suit.

Moitié Pyridylidène



Moitié azacyclique

Figure I-5 : Archétype des motifs pyridylidènes-azacycle dans les complexes recherchés (M = Ru(II), Rh(III), Ir(III) et Pt(II)).

Enfin nous voulons spécifier un aspect de formalisme pour la représentation des fonctions pyridylidènes que nous avons mis au point dans les chapitres III-V. La nature électronique de la liaison métal-carbène dans nos composés peut être schématisée soit par la représentation 1 soit 2 de la figure I-5. Nous avons adopté la première forme par soucis d'homogénéité.

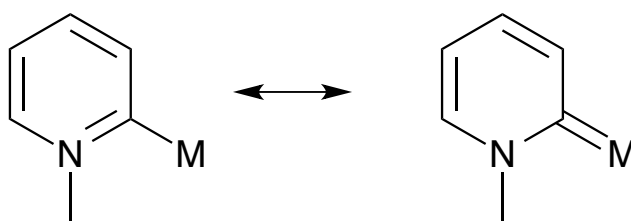


Figure I-6 : Représentations possibles de la liaison pyridylidène-métal

I-5 : Objectifs et organisation du manuscrit

Comme justifié précédemment, le principal défi de ce travail était d'établir des méthodes générales et efficaces de synthèse de complexes organométalliques cycloméatés avec des ligands bidentes pyridylidènes. Un second enjeu sera par la suite de ces travaux de

repérer les composés aux propriétés optiques intéressantes s'inscrivant dans le contexte de recherche de matériaux luminescents pour des applications dans le domaine des OLEDs, et le cas échéant développer des dispositifs grâce aux collaborations établies depuis plusieurs années avec des partenaires à Durham UK et Bologne en Italie.

Après cette introduction, dans le chapitre II nous présenterons les synthèses et caractérisations d'une dizaine de **proligands**. Une première famille est basée sur un cœur benzimidazole et une partie pyridinium substitué ou non en position 4, il s'agit de composés zwitterioniques pouvant présenter des propriétés optiques très riches.⁴² Une seconde famille de ligands repose sur un cœur pyrimidine et une partie pyridinium substitué ou non en position 4 (mêmes substituants que dans la première famille), et pour des raisons de comparaison une troisième famille avec un cœur pyridine a été préparée également. *In fine* les comparaisons des propriétés des complexes préparés permettra de comprendre l'influence des parties azacyclique d'une part et pyridylidène d'autre part. Les premières études préliminaires menées au laboratoire montrent que plusieurs de ces **proligands** sont luminescents à l'état solide et en solution

Dans le chapitre III, nous décrivons la préparation et caractérisation de huit nouveaux complexes de pyridylidènes de platine(II) à partir des **proligands** décrits dans le chapitre II. Plusieurs structures aux rayons X obtenues seront présentées prouvant sans ambiguïté l'identité des complexes formés. De même le comportement en absorption UV-Vis. sera discuté. Des études préliminaires de photoluminescences montrent que plusieurs nouveaux complexes de platine(II) émettent aussi bien à l'état solide qu'en solution à température et atmosphère ambiantes.

Le quatrième chapitre présentera le développement d'une méthode unique de transcyclométallation que nous avons découverte lors de ces travaux. Il s'agit d'un résultat très important qui aura une portée d'envergure dans la chimie de coordination des pyridylidènes car elle semble assez générale et se fait dans des conditions très simples, de

⁴² (a) A. Perrier, S. Aloïse, Z. Pawlowska, M. Sliwa, F. Maurel, J. Abe,; *Chem Phys Lett* **2011**, *515*, 42; (b) Z. Pawlowska, A. Lietard, S. Aloïse, M. Sliwa, A. Idrissi, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, J. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13185; (c) S. Aloïse, Z. Pawlowska, C. Ruckebusch, M. Sliwa, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, J. P. Malval, L. Poisson, G. Piani, J. Abe, *Phys Chem Chem Phys* **2012**, *14*, 1945; (d) S. Aloïse, Z. Pawlowska, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, K. Ohkawa, A. Kimoto, J. Abe, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 1460.

plus les composés servant d'agent de transfert du pyridylidène sont très robustes à l'air et à l'humidité. En effet nous montrerons qu'il est possible de générer des pyridylidènes de mercure(II) à température ambiante parfaitement stables à l'air. Nous montrerons également que ces pyridylidènes de mercure(II) sont d'excellents agents de transfert du ligand à d'autres métaux comme l'iridium(III), rhodium(III) et ruthénium(II). Plusieurs structures de complexes prouvent la faisabilité de cette approche.

Le cinquième et dernier chapitre décrit la préparation de complexes homoleptiques à partir d'un ***proligand***. Un complexe homoleptique bis-cyclométallé de platine(II) obtenu par addition oxydante suivie d'une activation électrophile et un complexes homoleptique tris-cyclométallé d'iridium(III) avec le même ligand sous les conditions de l'activation électrophile. Ces complexes présentent des propriétés très intéressantes de luminescence à température ambiante en solutions et à l'état solide.

Enfin, nous présenterons le bilan et les nombreuses perspectives de ces travaux.

Chapitre II : Proligands précurseurs de pyridylidènes

- II-1-1 : Synthèse et caractérisation du proligand 2
 - II-1-2 : Synthèse et caractérisation du proligand 4
 - II-1-3 : Synthèse et caractérisation du proligand 5
 - II-1-4 : Synthèse et caractérisation du prololigand 6
 - II-5 : Synthèse et caractérisation du proligand 7
 - II-1-6 : Propriétés d'absorption et émission des proligands
 - II-1-7 : Limitations de substituants
 - II-2-1 : Synthèse et caractérisation du proligand 9
 - II-2-2 : Synthèse et caractérisation du proligand 10
 - II-2-3 : Synthèse et caractérisation du proligand 11
 - II-2-4: Synthèse et caractérisation du proligand 12
 - II-2-5 : Synthèse et caractérisation du proligand 13
 - II-2-6 : Propriétés d'absorption et d'émission
 - II-2-7 : Limitations de substituants
 - II-3-1 : Synthèse de proligands à coeur pyridine
-

composé de type zwitterion affichant un groupement benzimidazole chargé négativement et un groupement pyridinium chargé positivement.

Le spectre RMN ^1H du proligand **2** affiche un profil similaire à celui de son précurseur **1**. Le signal du tert-butyle apparaît à $\delta = 1.42$ ppm, les deux doublets de doublets du benzimidazolate sont retrouvés à $\delta = 6.97$ ppm et $\delta = 8.27$ ppm et les doublets des protons du groupement pyridinium à $\delta = 7.49$ ppm et $\delta = 9.87$ ppm. L'attribution des signaux est confirmée par des expériences RMN de corrélation proton-proton et proton-carbone.

jam-AH-17-150.10.fid
DMSO, 3-11-2017

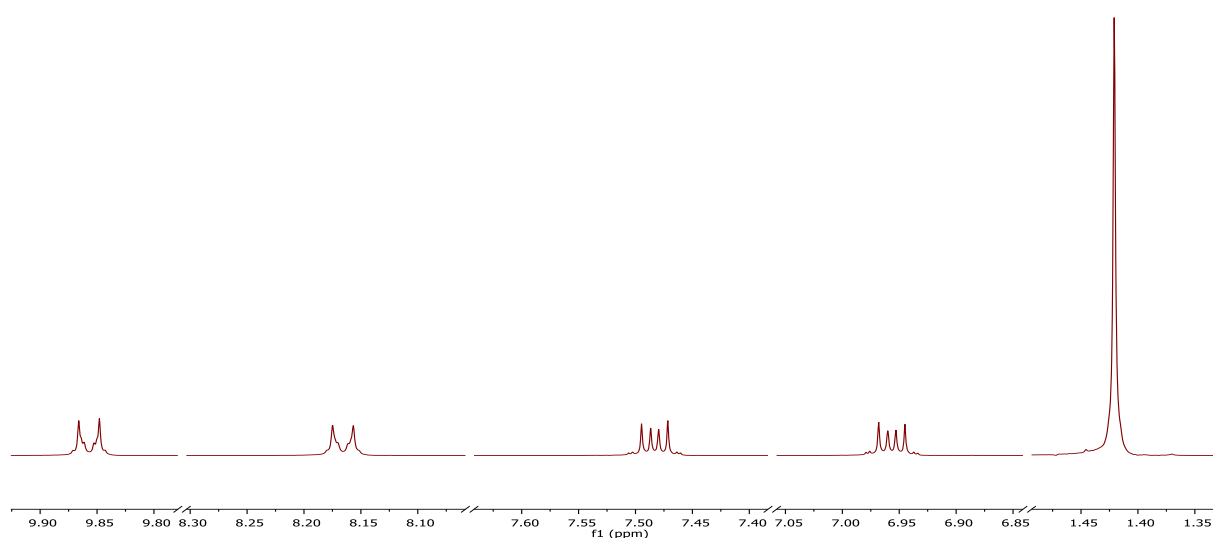


Figure II-1 : Spectre RMN ^1H du composé **2**

La déprotonation du composé **1** est par ailleurs confirmée par la disparition de la bande large à 3420 cm^{-1} sur le spectre IR, due à la vibration N-H dans **1**.

La caractérisation par spectroscopie UV-visible du composé **2** a été réalisée dans l'acétonitrile à une concentration environ 10^{-5} M, à 20°C . Le spectre d'absorption du proligand **2** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 81200\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande moins intense apparaît à 392 nm ($\epsilon \approx 12640\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et est certainement due au transfert de charge intramoléculaire (TCI).

II-1-3 : Synthèse et caractérisation du proligand 5

Pour la préparation de ce composé, parmi toutes les conditions opératoires que nous avons testées, nous avons trouvé que l'addition de carbonate de sodium permet d'activer l'attaque de l'hydroxypyridine (en déprotonant le groupement OH) sur le 2-chlorobenzimidazole dans le DMSO à 140°C pour former le produit voulu **5** avec un rendement de 42%. Ce produit est bien caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C , UV-visible, IR et HRMS.

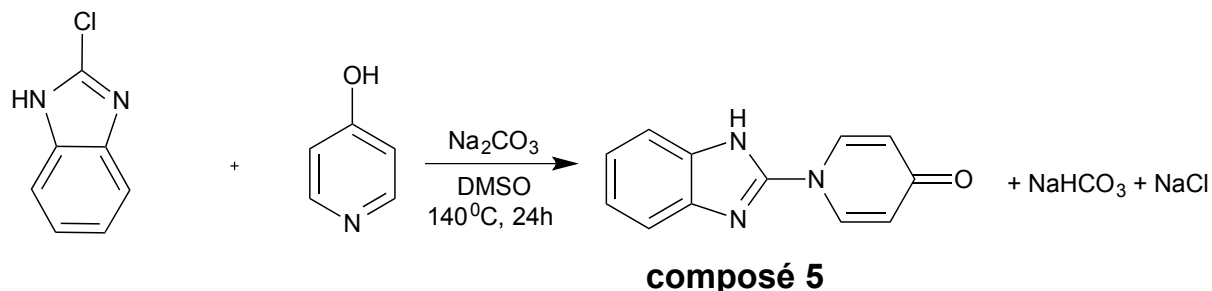


Schéma II-4 : Schéma de synthèse du proligand 5

Le spectre RMN- ^1H affiche les deux doublets de doublets du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7.29$ ppm et $\delta = 7.61$ ppm et les doublets des protons du groupement pyridinium à $\delta = 6.40$ ppm et $\delta = 8.50$ ppm. De plus, le spectre IR-ATR du composé **5** à l'état solide montre la présence d'une bande à 1638 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison C=O.

jam-AH-17-18.10.fid
DMSO, 3-11-2017

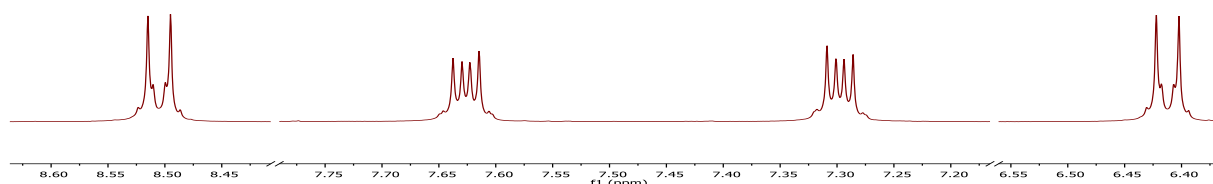


Figure II-3 : Spectre RMN ^1H du composé **5** dans le DMSO-deutéié

Le spectre d'absorption du proligand **5** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 72100\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

II-1-4 : Synthèse et caractérisation du prololigand 6

De manière similaire aux précédents travaux, la réaction de la 4-trifluoroboratepyridine de potassium avec le 2-chlorobenzimidazole dans le DMSO à 140°C pendant 24 heures fournit le produit **6** avec un rendement 95 %.

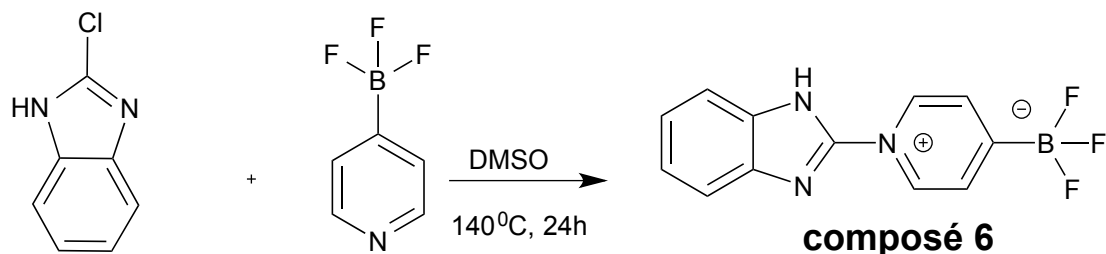


Schéma II-5 : Schéma de synthèse du proligand **6**

Le spectre RMN ^1H affiche les deux doublets de doublets du benzimidazole à $\delta = 7.38$ ppm et $\delta = 7.74$ ppm et les doublets des protons du groupement pyridinium à $\delta = 8.17$ ppm et $\delta = 9.43$ ppm. Le spectre RMN- ^{19}F montre un seul pic, qui correspond au groupement BF_3 . La présence du groupement BF_3 est aussi montrée par le spectre infrarouge par une bande large autour de 1100 cm^{-1} .

Jam-AH-16-25.10.fid
DMSO, 4-7-2016

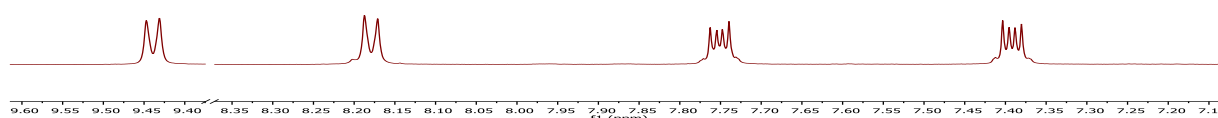


Figure II-4 : Spectre RMN ^1H du composé **6** dans le DMSO-deutéié

Le spectre d'absorption du proligand **6** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 72900\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande moins intense apparaît à 355 nm ($\epsilon \approx 23300\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et est certainement due au transfert de charge intramoléculaire (TCI). (Figure II-6)

II-1-5 : Synthèse et caractérisation du proligand **7**

La réaction du 2-chlorobenzimidazole dans le DMSO en présence d'un excès de pyridine à 140 °C, conduit au bout d'un jour au composé **7**, avec un rendement de 76%. Ce produit est bien caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C , UV-visible, IR et HRMS.

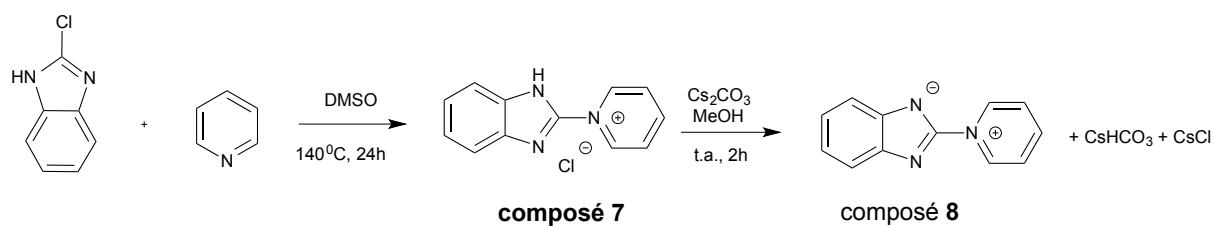


Schéma II-6 : Schéma de préparation du proigand 8

Le spectre RMN ^1H affiche les deux doublets de doublets de benzimidazole à $\delta = 7.44$ ppm et $\delta = 7.77$ ppm et les deux triplets et le doublet des protons du groupement pyridinium à $\delta = 8.32$ ppm, $\delta = 8.81$ ppm, et $\delta = 9.59$ ppm.

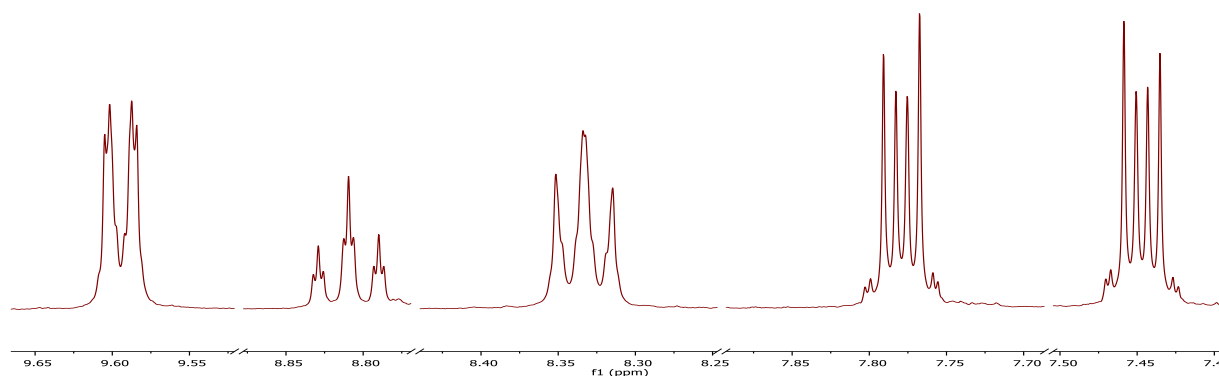


Figure II-5 : Spectre RMN ^1H du composé 7 dans l'acétonitrile-d $_2$

Le spectre d'absorption du proligand **7** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 77800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande moins intense apparaît à 395 nm ($\epsilon \approx 2000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est certainement due au transfert de charge intramoléculaire (TCI).

II-1-6 : Propriétés d'absorption et émission des proligands

La caractérisation par spectroscopie UV-visible des proligands **1-8** a été réalisée dans l'acétonitrile à une concentration 10^{-5} M , à 20°C .

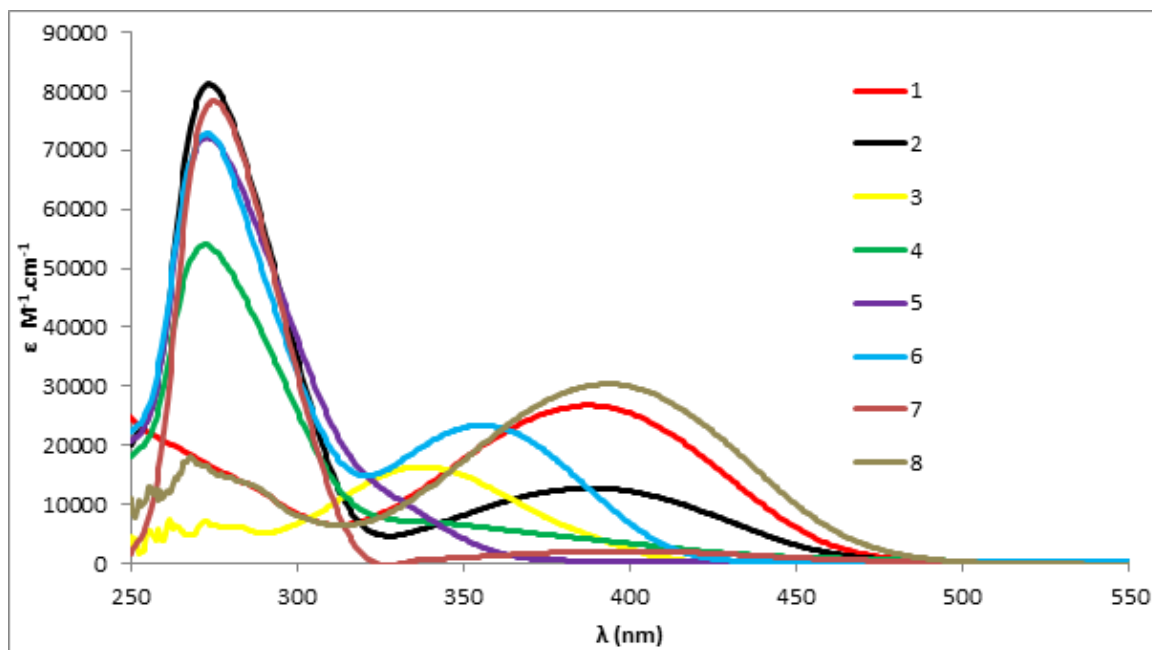


Figure II-6 : Spectres d'absorption UV-visible des proligands dans l'acétonitrile à environ 1.10^{-5} M.

Les nouveaux composés obtenus sont fortement luminescents à l'état solide sous irradiation UV (365 nm). Nous avons réalisé les spectres de photoluminescence de ces nouvelles molécules en solutions diluées dans le dichloromethane ($\approx 10^{-5}$ M). Après excitation autour de 370-390 nm, les composés **1-8** présentent des spectres d'émission assez larges caractéristiques de transitions de type transfert de charge. Les spectres sont présentés dans la figure II-7. L'observation de transfert de charge n'est pas surprenante en raison des structures de ces molécules. Une caractéristique intrigante est la largeur des bandes d'émission qui pour certains composés comme le proligand **4** (et d'autres obtenus dans l'équipe récemment) s'étale sur presque toute la gamme du visible. Ceci qui peut conduire à la découverte d'émetteurs monocomposantes de lumière blanche très convoités car très rares.⁴³ En général l'obtention de matériaux émetteurs de lumière blanche nécessite la combinaison de trois différentes composantes (bleu, vert et rouge).⁴⁴ Des études complémentaires seront conduites prochainement pour déterminer les données

⁴³ (a) Q.-Y. Yang and J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4572; (b) P. Nandhikonda and M. D. Heagy, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8002; (c) Y. Yang, M. Lowry, C. M. Schowalter, S. O. Fakayode, J. O. Escobedo, X. Xu, H. Zhang, T. J. Jensen, F. R. Fronczek, I. M. Warner and R. M. Strongin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14081; (d) J. Y. Li, D. Liu, C. Ma, O. Lengyel, C.-S. Lee, C.-H. Tung and S. Lee, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1538.

⁴⁴ S. Shao, J. Ding, L. Wang, X. Jing, F. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20290–20293

quantitatives (rendement quantique, durées de vie des états excités émissifs et la nature des orbitales impliquées dans les transitions).

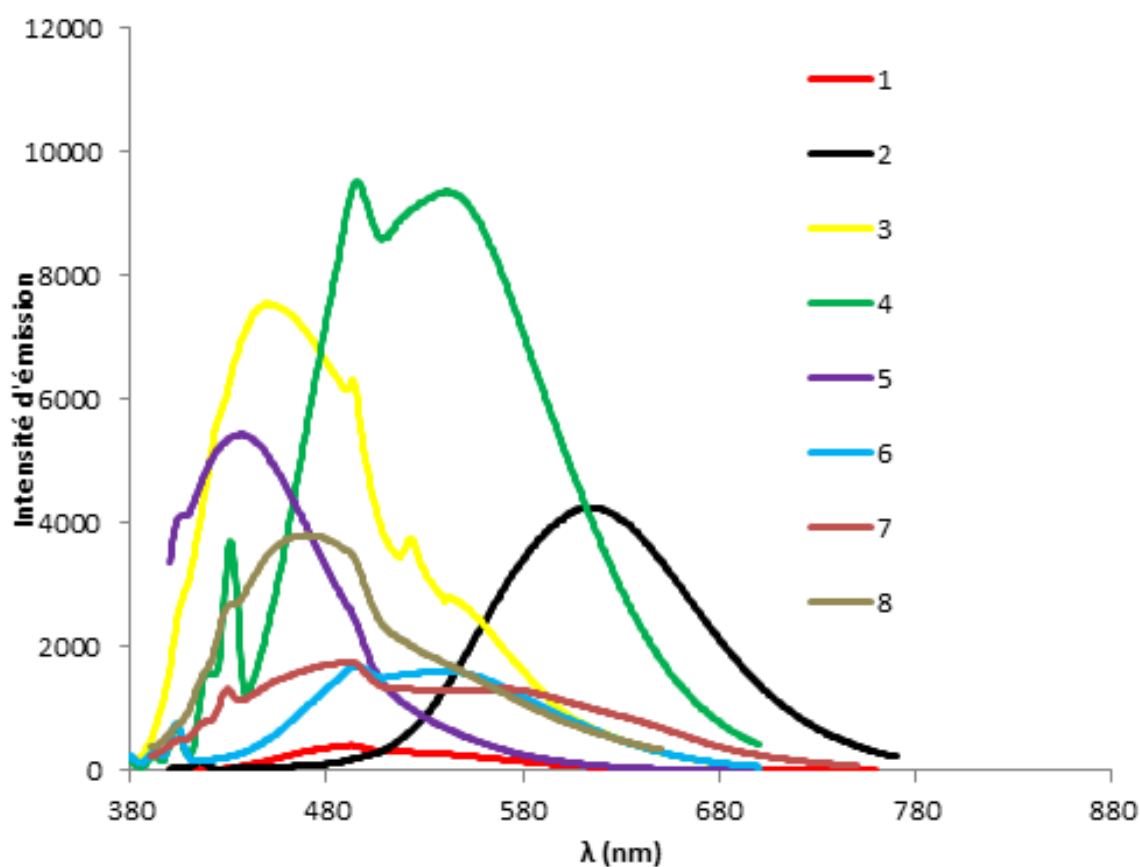


Figure II-7 : Spectres d'émission dans le dichlorométhane ($\lambda_{exc} = 370-390$ nm)

Le spectre d'excitation a été enregistré à chaque fois pour vérifier que ces émissions ne proviennent pas d'impuretés qui seraient luminescentes. Nous espérons que ces propriétés soient maintenues dans les complexes finaux que nous décrirons plus loin.

II-1-7 : Limitations de substituants

Nous avons essayé de synthétiser des proligands avec des pyridines substituées par des groupements électroattracteurs (iodo, trifluorométhyl ou cyano par exemple) en position 4. Nous avons essayé plusieurs conditions réactionnelles en modifiant la température, solvant et le temps de la réaction, la réaction ne marche pas ou bien lorsqu'il y

a conversion des produits de décomposition sont observés. Il faudra songer à des voies de synthèses détournées en introduisant d'abord les substituants électroattracteurs puis former les cycles azotés.

Dans un second temps, nous nous sommes donc orientés vers la synthèse d'une série de proligands à base de la pyrimidine comme hétéroarène suivant le schéma général suivant :

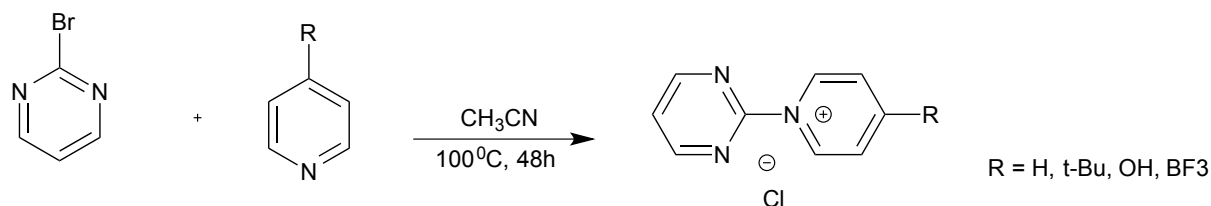


Schéma II-7 : Schéma réactionnel général des proligands à cœur pyrimidine

II-2-1 : Synthèse et caractérisation du proligand **9**

La réaction de 2-bromopyrimidine dans l'acétonitrile en présence d'un excès de 4-terbutylpyridine à reflux, conduit au bout de 2 jours au proligand **9** avec un rendement de 68 % après précipitation et lavages successifs dans le diethyl éther.

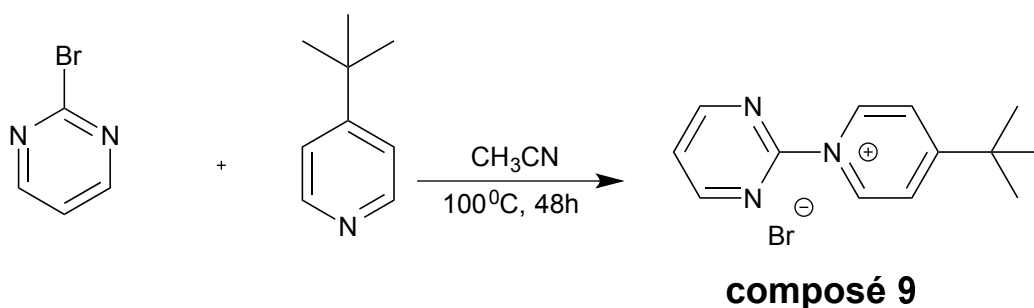


Schéma II-8: Schéma de préparation du proligand **9**

L'identification du composé **9** a été menée par RMN-¹H dans le DMSO-deutéié, le singulet à $\delta = 1.45$ ppm provient des protons du tert-butyle. Dans la région aromatique, deux signaux triplet et doublet à $\delta = 7.96$ ppm et $\delta = 9.23$ ppm et correspondent aux protons de la pyrimidine, tandis que les deux doublets à $\delta = 8.39$ ppm et $\delta = 9.88$ ppm appartiennent au groupement pyridinium.

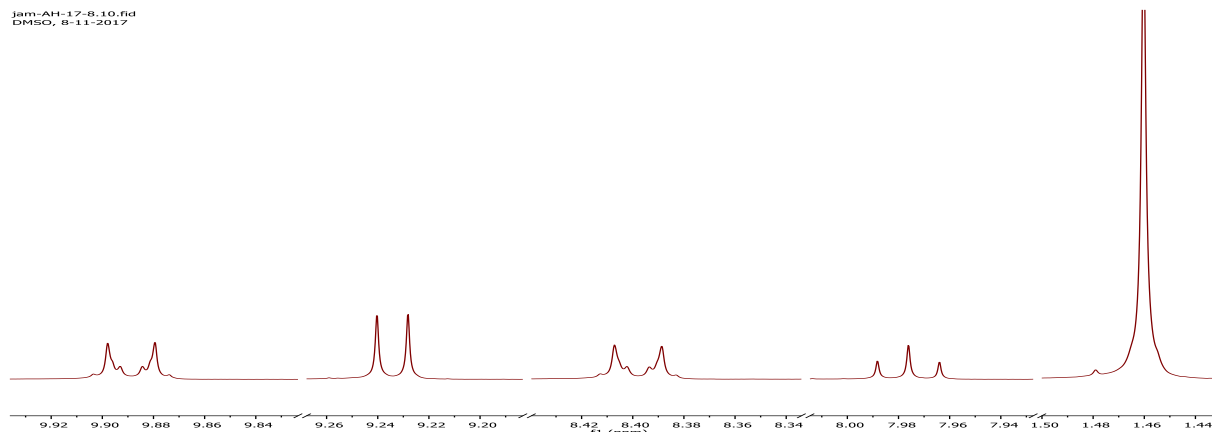


Figure II-8 : Spectre RMN ^1H du composé **9** dans le DMSO-deutééré

Le spectre d'absorption du proligand **9** dans l'acétonitrile affiche une bande à 267 nm ($\epsilon \approx 19500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

II-2-2 : Synthèse et caractérisation du proligand **10**

La réaction de 2-bromopyrimidine dans l'acétonitrile en présence d'un excès de 4-diméthyl-aminopyridine à reflux, conduit au bout de deux jours au composé **10** avec un rendement de 49%.

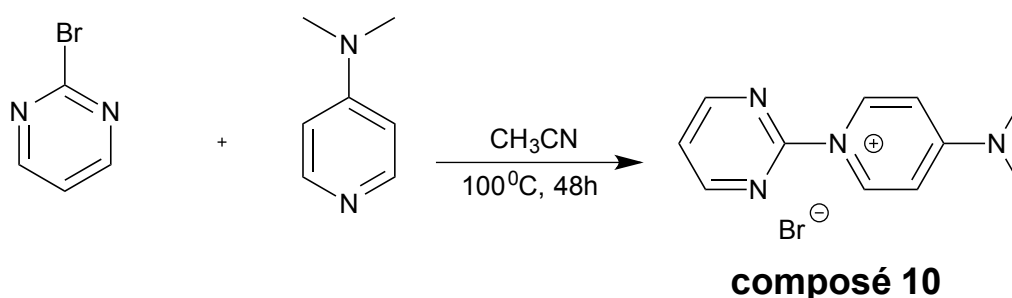


Schéma II-9 : Schéma de synthèse du proligand **10**

L'identification du composé a été menée par RMN ^1H dans DMSO- d_6 , le singulet à $\delta = 3.37$ ppm provient des protons des substituants méthyles. Dans la région aromatique, deux signaux un triplet et un doublet à $\delta = 7.74$ ppm et $\delta = 9.07$ ppm respectivement correspondent aux protons 3 et 4 de la pyrimidine, tandis que les deux doublets à $\delta = 7.26$ ppm et $\delta = 9.19$ ppm appartiennent au groupement pyridinium.

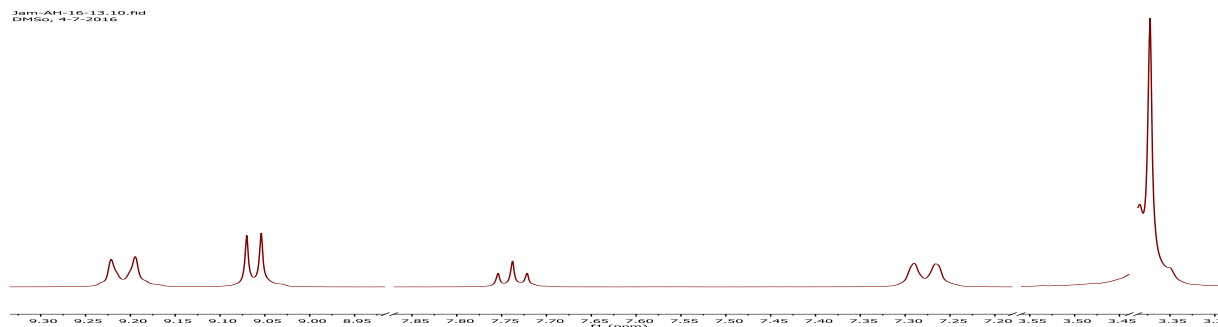


Figure II-9 : Spectre RMN ^1H du proligand **10** dans le DMSO-deutéié

La caractérisation par spectroscopie UV-visible du composé **10** a été réalisée dans l'acétonitrile à une concentration 10^{-5} M, à 20°C . Le spectre d'absorption du proligand **10** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 317 nm ($\epsilon \approx 41300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande moins intense apparaît à 254 nm ($\epsilon \approx 16400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et est certainement due au transfert de charge intramoléculaire (TCI).

II-2-3 : Synthèse et caractérisation du proligand **11**

La réaction du 2-bromopyrimidine dans l'acétonitrile en présence d'un excès de 4-hydroxypyridine en présence du carbonate du sodium à reflux, conduit au bout de deux jours au composé **11** avec un rendement de 83%.

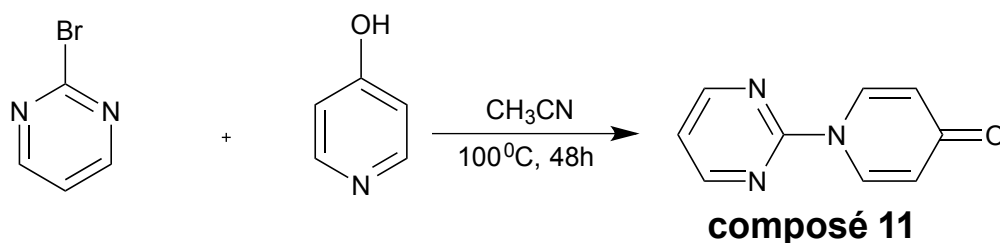


Schéma II-10 : Schéma de synthèse du proligand **11**

La caractérisation du composé **11** a été menée par RMN ^1H dans DMSO-deutéié. Dans la région aromatique, deux signaux triplet et doublet à $\delta = 7.59$ ppm et $\delta = 9.02$ ppm et correspondant aux protons de la pyrimidine, tandis que les deux doublets à $\delta = 6.60$ ppm et $\delta = 8.96$ ppm appartiennent au groupement pyridinium.

Jam-AH-16-14-110.fid

DMSO, 11-7-2016,H

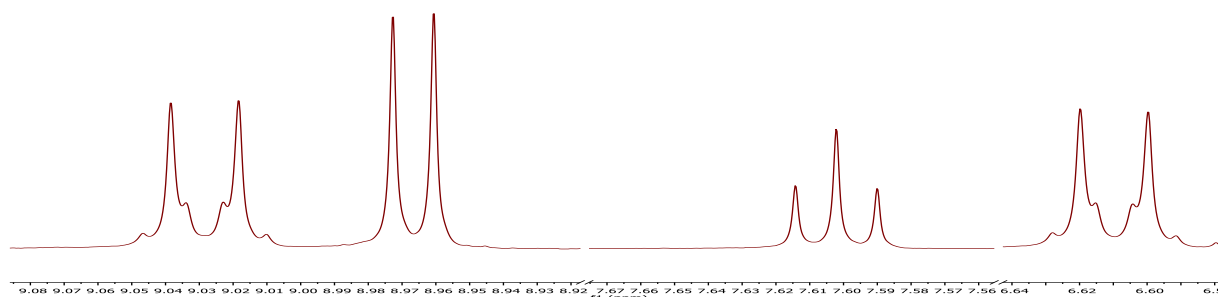


Figure II-10 : spectres RMN ^1H de composé **10** dans DMSO-deutéié

Le spectre d'absorption du proligand **11** dans l'aétonitrile affiche une bande très intense à 277nm ($\epsilon \sim 69140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribué à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

II-2-4: Synthèse et caractérisation du proligand **12**

La réaction du 2-bromopyrimidine dans le DMSO en présence d'un excès de 4-trifluoroboratepyridine de potassium à 140°C, conduit au bout d'un jour au composé **12** avec un rendement de 96 %.

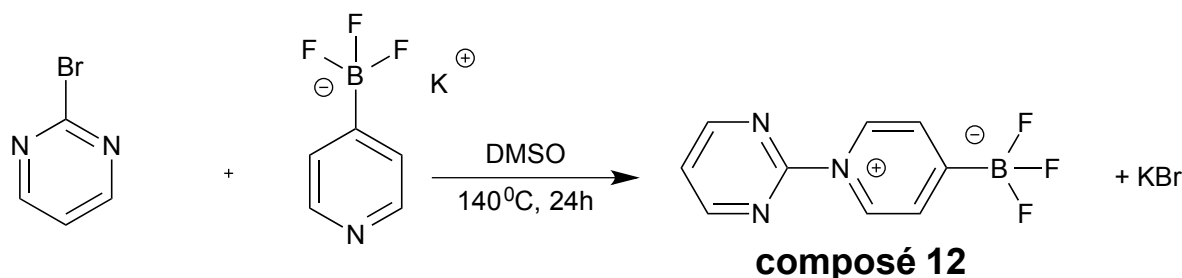


Schéma II-11 : Schéma de synthèse du proligand **12**

Le spectre RMN ^1H affiche dans la région aromatique, deux signaux triplet et doublet à $\delta = 7.92 \text{ ppm}$ et $\delta = 9.20 \text{ ppm}$ et correspondent aux protons de la pyrimidine, tandis que les deux doublets à $\delta = 8.17 \text{ ppm}$ et $\delta = 9.71 \text{ ppm}$ caractérisent le groupement pyridinium.

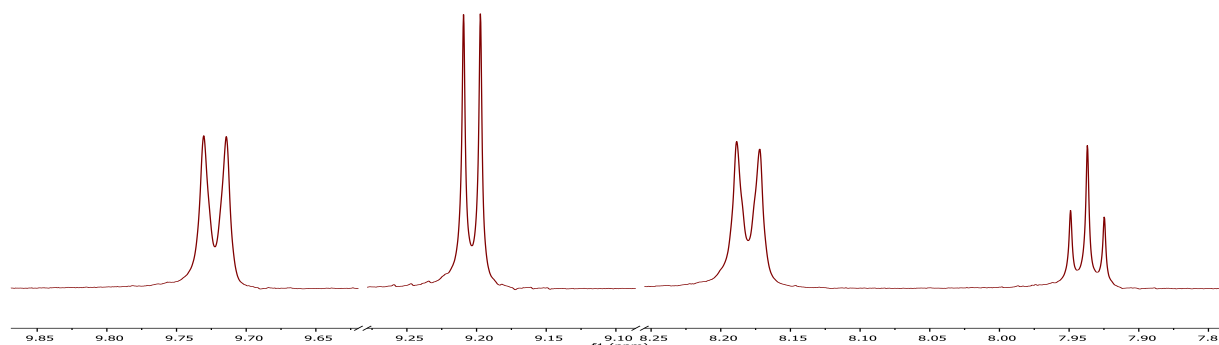
jam-AH-17-04-1.fid
DMSO, 31-10-2017

Figure II-11 : Spectre RMN ^1H de composé **12** dans le DMSO-deuté

Le spectre d'absorption du proligand **12** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 66000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

II-2-5 : Synthèse et caractérisation du proligand **13**

La réaction de 2-bromopyrimidine dans le DMSO en présence d'un excès de pyridine à 140°C , conduit au bout d'un jour au composé **13** avec un rendement de 94 %.

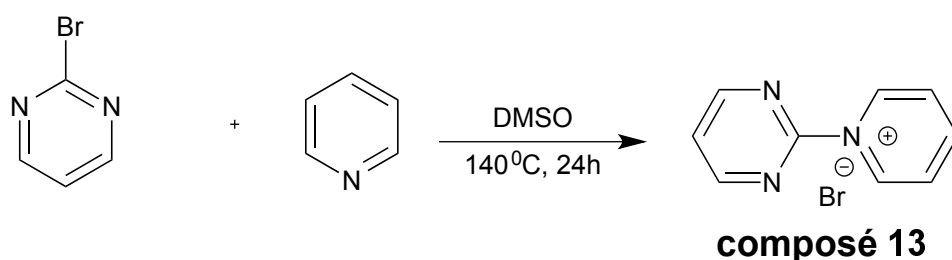


Schéma II-12 : Schéma de synthèse du proligand **13**

Le spectre RMN ^1H affiche dans la région aromatique, deux signaux triplet et doublet à $\delta = 7.86 \text{ ppm}$ et $\delta = 9.12 \text{ ppm}$ et correspondant aux protons de la pyrimidine, tandis que les triplets de triplets, triplets et un doublet à $\delta = 8.31 \text{ ppm}$, $\delta = 8.84 \text{ ppm}$ et $\delta = 9.12 \text{ ppm}$ appartiennent au groupement pyridinium.

Jam-AH-16-030.10.fid

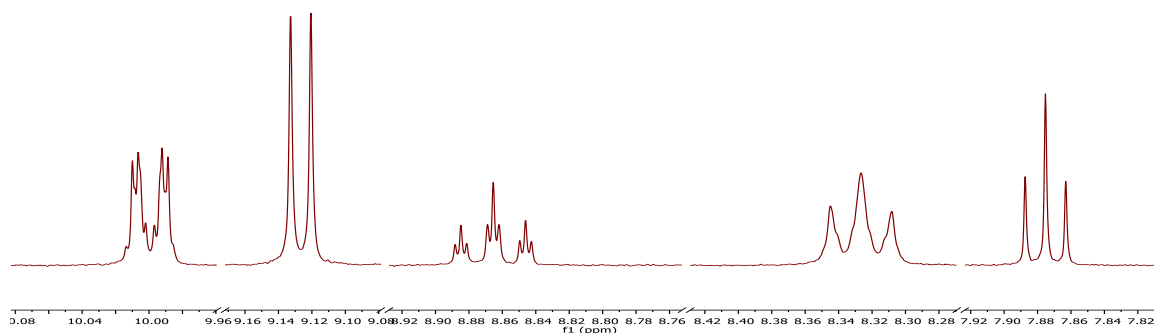


Figure II-12 : spectres RMN ^1H de composé **13** dans CD_3CN

Le spectre d'absorption du proligand **13** dans l'acétonitrile affiche une bande très intense à 273 nm ($\epsilon \approx 70500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribué à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

II-2-6 : Propriétés d'absorption et d'émission

La caractérisation par spectroscopie UV-visible des proligands **9-13** a été réalisée dans l'acétonitrile à une concentration 10^{-5} M , à 20°C .

Nous avons testé les propriétés de luminescence de ces nouvelles molécules en solutions diluées dans l'acétonitrile comme pour la série précédente, aucune émission n'a été détecté dans les conditions de la mesure (température ambiante à l'air libre). Ceci est sans doute dû à l'absorption à haute énergie par rapport à la première série.

Aucune transition de type transfert de charge n'est observée dans cette série de proligands. Ces composés ne présentent pas d'émission à l'état solide ni en solution dans l'acétonitrile à température ambiante. Cela ne signifie pas nécessairement que les composés métallés de ces ligands ne seront pas luminescents.

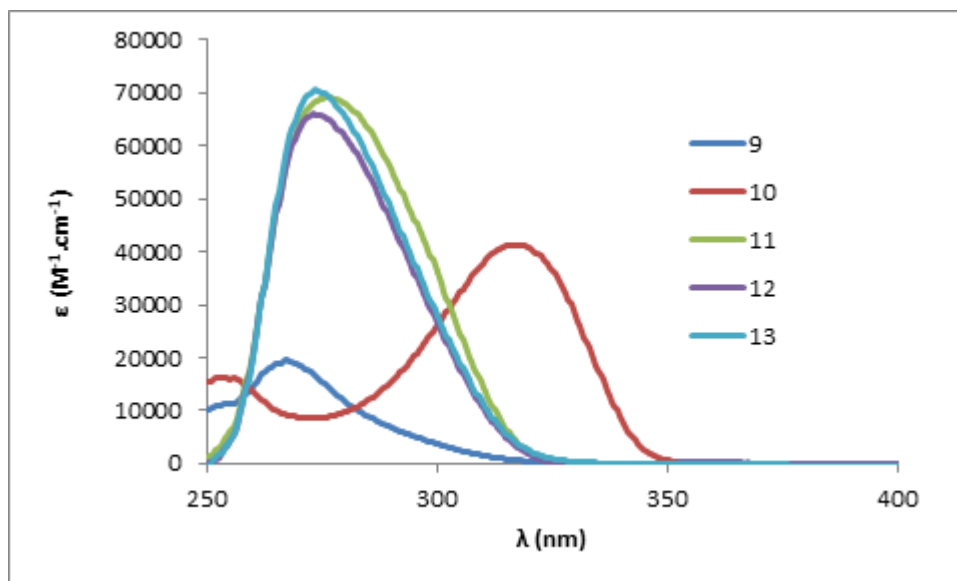


Figure II-13 : Spectres d'absorption UV-visible des proligands **9-13** dans l'acétonitrile à 1.10^{-5} M à température ambiante

II-2-7 : Limitations de substituants

Nous avons comme pour la première famille de composés essayé de synthétiser des proligands à base de la pyrimidine avec des substituants comme l'iode ou le cyano sur la partie pyridinium. Pour les mêmes raisons la réaction ne donne pas les produits recherchés, les réactifs du départ se décomposent.

II-3-1 : Synthèse de proligands à cœur pyridine

Une troisième variante de proligands a été préparée à base de la pyridine à la place de la pyrimidine ou le benzimidazole avec pour partie pyridylidène le groupement 4-tert-Butylpyridine. Ce proligand a été préparé afin d'améliorer la solubilité de composés obtenus préalablement à ces travaux dans lesquels le substituant tert-butyl était un simple proton comme nous l'expliquerons un peu plus loin dans le prochain chapitre suivant. Par manque de temps et pour explorer la préparation de complexes de pyridylidènes, nous n'avons pas préparé les proligands avec un cœur pyridine et les pyridiniums portant les substituants hydroxy, trifluoroborate et diméthylamino comme pour les deux premières familles de proligands (avec les cœurs pyrimidine et benzimidazole).

La synthèse de ce proligand se déroule en deux étapes. Dans un premier temps il faut préparer le composé sous forme de bromure, selon un protocole qui a été mis au point précédemment dans l'équipe. Ce produit est traité en présence de KPF_6 dans un mélange

H₂O/MeOH (30/5) pendant 30 minutes et donne le composé **14** avec 56% de rendement selon le schéma suivant :

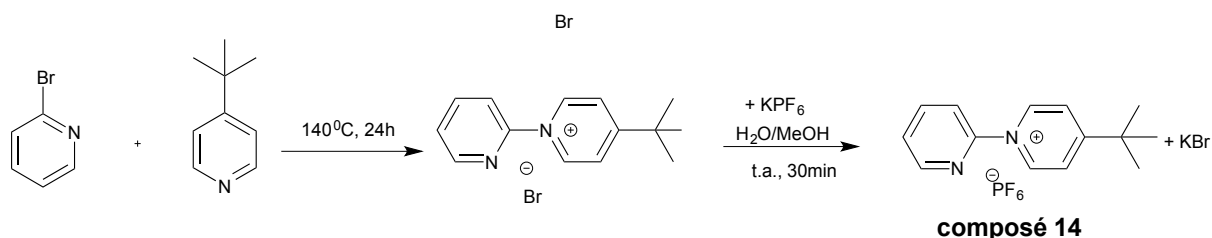


Schéma II-13: Préparation du proligand à cœur pyridine

Le spectre RMN ¹H affiche un singulet à $\delta = 1.58$ ppm qui correspond aux protons du tert-butyl. Dans la région aromatique, deux signaux doublet à $\delta = 8.51$ ppm et $\delta = 9.64$ ppm et correspondent au groupement pyridinium, tandis que les quatre signaux des quatre protons du groupement pyridine apparaissent à $\delta = 7.87$ ppm, $\delta = 8.29$ ppm, $\delta = 8.36$ ppm et $\delta = 8.84$ ppm. En plus ce composé **14** a été identifiée par l'analyse RMN-³¹P et RMN-¹⁹F.

Jam-AH-16-70.10.fid

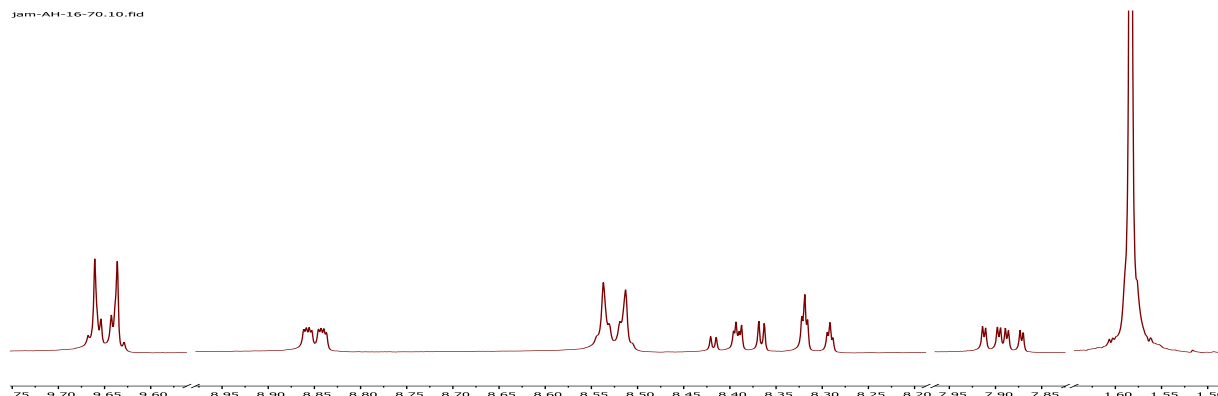


Figure II.14 : Spectre RMN ¹H du composé **14** dans l'acétone-*d*₆

Le spectre d'absorption du proligand **14** dans l'acétonitrile affiche une bande à 273 nm ($\epsilon \approx 15200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi-\pi^*$. (le spectre sera présenté dans le chapitre III en superposition avec les spectres des complexes de platine(II) formés.

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de deux séries de proligands à base d'un cœur benzimidazole ou pyrimidine et une partie pyridinium substitué ou non en position 4 par différents groupements. Nous avons également préparé un troisième type de proligand avec un cœur pyridine et une partie pyridinium portant un tert-butyl en position 4. Ainsi une dizaine de nouveaux proligands ont été efficacement préparés et totalement caractérisés. Dans le chapitre suivant nous allons décrire la mise au point de méthodes de

synthèse de complexes organométalliques de platine(II) dans lesquels nous avons réussi à générer des pyridylidènes en utilisant certains des proligands qui viennent d'être exposés. Nous présenterons également certaines structures obtenues par diffraction de rayons X des complexes obtenus ainsi que les propriétés UV-Vis. et les études préliminaires de photoluminescence qui montrent que certains composés sont émissifs.

Enfin un commentaire sur le choix des proligands et substituants. La partie azacyclique est modulée par le nombre d'azotes permettant d'avoir des moitiés fortement π -acides et par la présence ou non de protons acides (liaisons N-H) qui, une fois déprotonés permettent d'avoir une charge négative qui aura une incidence sur les propriétés électroniques et sur la charge totale des complexes recherchés. D'autre part, la présence des substituants tert-butyl par exemple sur la partie pyridinium permet d'améliorer la solubilité des complexes visés ; le groupement diméthylamino permettra d'induire un effet push-pull dans les composés ; les groupements (hydr-)oxo et trifluoroborate permettent de placer une charge négative sur cette partie pyridylidène venant renforcer un peu plus encore le caractère hautement σ -donneur de ce centre coordinant tout en jouant sur la charge globale des molécules.

Notation : Dans les chapitres suivants le ligand N^C pyridylidène issu du proligand X sera noté L_x dans les complexes métalliques car le proligand perd un proton après coordination.

Chapitre III. Complexes pyridylidènes de platine(II)

- III-1 : Complexes de platine(II) de pyridylidènes dans la littérature
 - III-2 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**)
 - III-3 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Cl})_2]$ (**16**)
 - III-4 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**)
 - III-5 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**)
 - III-6 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{quinolinate})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**20**)
 - III-7 : Propriétés d'absorption et d'émission des composés **14**, **18** et **20**
 - III-8 : Synthèse de complexes de platine(II) avec le ligand \mathbf{L}_9
 - III-9 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**)
 - III-10 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**)
 - III-11 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_9)(\text{pic})](\text{OTf})$ (**25**)
 - III-12 : Propriétés d'absorption et d'émission
 - III-13 Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_9)(\text{quinolinate})](\text{OTf})$ (**26**)
 - III-14 : Synthèse de $[\text{Pt}(\mathbf{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**) par activation électrophile à haute température
-

III-1 : Complexes de platine(II) de pyridylidènes dans la littérature

Comme nous l'avons signalé en introduction il n'existe qu'une poignée de complexes de métaux de transition avec des pyridylidènes, en particulier avec le platine(II) il est possible d'en faire une liste exhaustive. Les premiers complexes pyridylidènes de platine(II) ont été décrit par Wimmer et *al.* Ces composés ont été obtenus par activation électrophile à haute température des sels de pyridinium correspondants (Figure III-1).⁴⁵

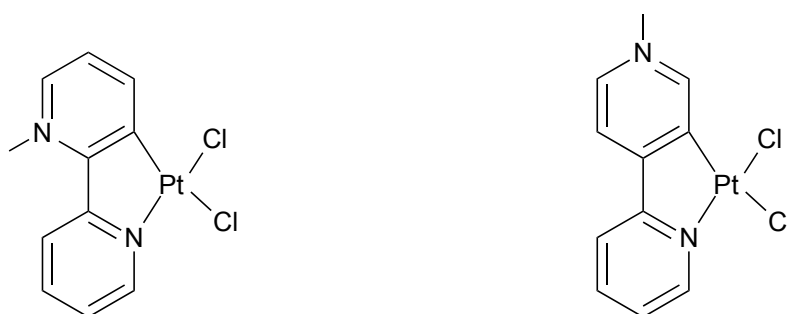


Figure III-1 : Premiers exemples de pyridylidènes de platine(II)

Un exemple qui nous a semblé très pertinent pour la suite de nos recherches a été décrit par Bercaw et *al.* en 2004.⁴⁶ Il s'agit d'une méthode pour synthétiser une série de complexes, à partir de précurseurs du type $[M(\text{acac})_2]$ (avec $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), parmi lesquels se trouve le complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) que nous avons préparé par une autre voie comme nous le montrerons plus loin (schéma III-1a). Cette voie de synthèse se faisant dans des conditions très rudes (chauffage durant dix-huit heures à 160°C), peu de complexes peuvent être préparés via cette méthode pour cause de dégradation possible. Ce groupe a également décrit une seconde méthode de cycloplatination qui nous a semblée pleine de potentiel pour préparer les composés visés. Cette méthode repose sur l'utilisation du précurseur $[(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]_2$ portant un ligand très basique CH_3^- capable de déprotoner le pyridinium en générant le pyridylidène qui sera immédiatement piégé par le platine(II) (schéma I-1b).

⁴⁵ P. Castan, B. Labiad, D. Villemin, F.L. Wimmer, S. Wimmer *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 153-157

⁴⁶ (a) Bercaw, J. E. ; Owen, J. S.; Labinger, J. A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8247-8255 ; (b) Bercaw, J. E. ; Piro, N. A. ; Owen, J. S. *Polyhedron* **2004**, 23, 2797-2804

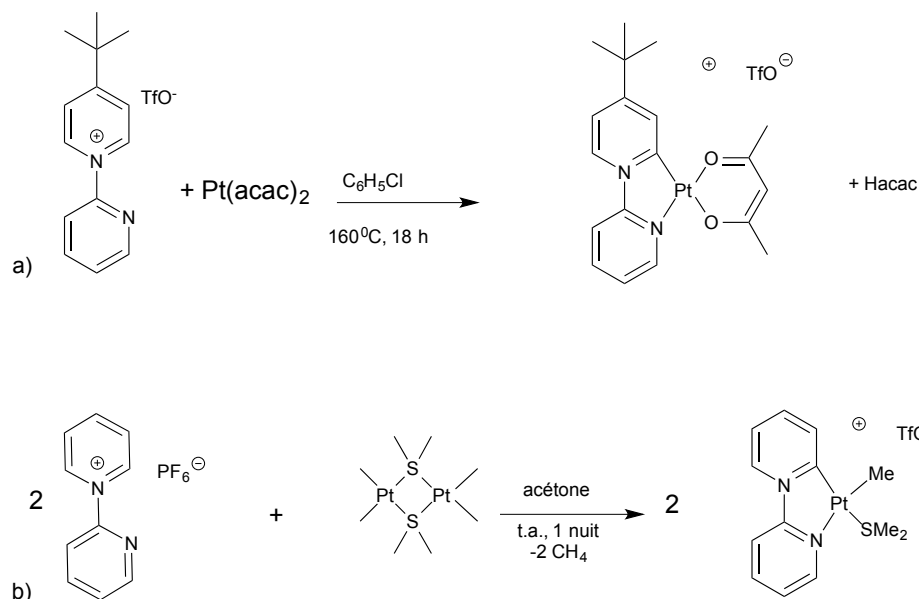


Schéma III-1 : Méthodes de préparation de pyridylidènes de platine(II) selon Bercaw et *al.*

Chi et *al.* ont très récemment décrit la préparation de complexes de platine(II) portant un pyridylidène qui ont montré des propriétés d'émission fantastiques et ont été incorporés dans des dispositifs de type OLEDs.⁴⁷ Ce qui nous conforte dans notre approche et nous permet raisonnablement de penser que les composés que nous souhaitons préparer pourraient être de très bons émetteurs qui se distinguent des prototypes majoritaires actuellement.

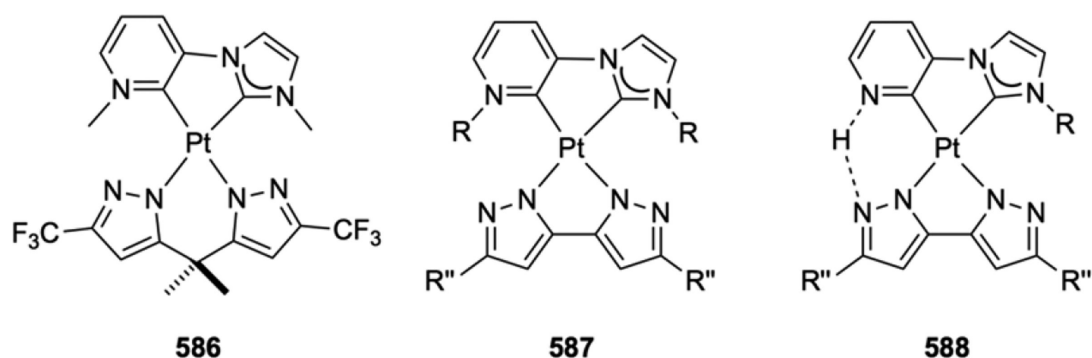


Figure III-2 : Pyridylidènes de platine(II) luminescents utilisés dans des dispositifs par Chi et *al.*

Travaux du laboratoire :

⁴⁷ Tseng, C.-H.; Fox, M. A.; Liao, J.-L.; Ku, C.-H.; Sie, Z.-T.; Chang, C.-H.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Lee, G.-H.; Chi, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1420–1435.

En partant des travaux de Bercaw, l'équipe a mis au point une stratégie permettant de synthétiser une série de complexes du platine(II).⁴⁸ Cette approche repose sur une réaction de cycloméallation entre le complexe précurseur du platine $[(CH_3)_2Pt(S(CH_3)_2)]_2$ (préparé au laboratoire suivant la procédure décrite par Puddephatt et *al.*⁴⁹) avec le ligand souhaité suivant le schéma III-1b.

Dans ce type de complexes le ligand $S(CH_3)_2$, très labile, peut être facilement substitué par des pyridines, de l'acétonitrile ou encore bien d'autres composés et la liaison $Pt-CH_3$ est relativement inerte mais comme le ligand CH_3^- est une base forte, l'équipe a songé à une nouvelle stratégie suivante : synthétiser un nouveau complexe dichloroplatine(II) en traitant le complexe du schéma III-2-1-a par un acide fort comme HCl, la réaction s'accompagne du dégagement gazeux de méthane. Cette étape constitue un véritable tournant dans ce chapitre car cela a permis de préparer de nombreux complexes.

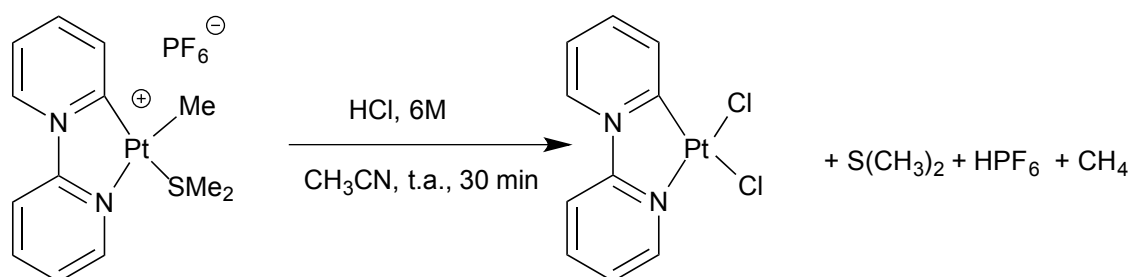


Schéma III-2 : Préparation de pyridylidènes de dichloroplatine(II) mise au point au laboratoire

Ayant mis au point cette méthode de substitution efficace du ligand méthyle (CH_3^-), l'équipe a utilisé le nouveau complexe dichloro du schéma II-2 pour réaliser la synthèse de nouveaux complexes de platine(II) avec le ligand pyridylidène coordonné et un coligand bidentate ancillaire de type $O^{\wedge}O$ et $N^{\wedge}O$. De manière intéressante notons que toutes ces réactions se déroulent à température ambiante, ce qui permet d'obtenir des produits avec de bon voire très bons rendements en évitant la formation de produits secondaires comparativement aux méthodes d'activation électrophile à haute température.

⁴⁸ (a) J. Moussa, G. R. Freeman, J. A. G. Williams, L. M. Chamoreau, P. Herson, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 761–767 ; (b) J. Moussa, J. Montagu, J. A. G. Williams, G. Gontard, H. Amouri, manuscrit en preparation

⁴⁹ G. S. Hill, M. J. Irwin C. J. Levy, L. M. Rendina, R. J. Puddephatt *Inorganic Syntheses* **1998**, 32, 149-152

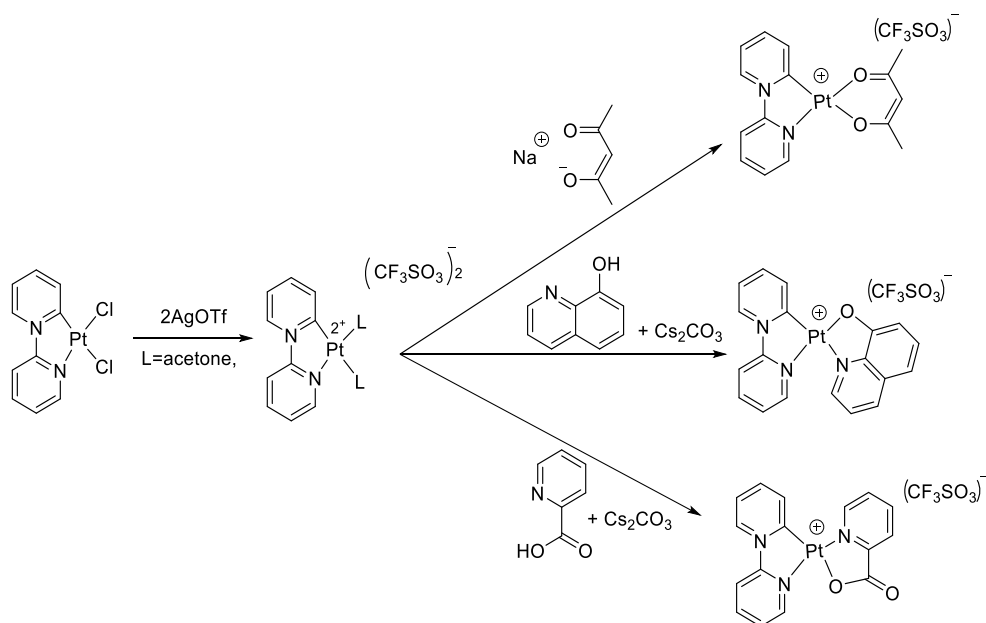


Schéma III-3 : Préparation de pyridylidènes de dichloroplatine(II) mise au point au laboratoire

Le composé avec le coligand acac a été cristallisé et sa structure confirmée par diffraction de rayons X. La structure montre que le ligand acétylacétonate s'est lié via les deux oxygènes O(1) et O(2) à un même centre platine(II) qui reste coordonné au ligand C^N. L'arrangement intramoléculaire, montre une distance Pt(1)-Pt(1) entre deux complexes voisins (3.221 Å) plus courte que la somme des rayons de Van der Waals du platine.⁵⁰ Il y a donc une interaction forte entre platines voisins, formant ainsi des dimères comme il a été observé par Thompson et coll.⁵¹ sur un complexe de type [(C^N)Pt(O[^]O)] formant un dimère (avec C^N= phénylpyridine, O[^]O= acétylacétonate, Pt(1)-Pt(1) 3.45 Å. Ces interactions sont connues pour avoir un impact sur les propriétés optiques des composés.⁵²

La caractérisation de ce complexe a montré la faisabilité de cette approche synthétique, de ce fait, cette méthode a été étendue à d'autres ligands en particulier des ligands bidentes de type N[^]O tels que les bases conjuguées de la 8-hydroxyquinoline ou de l'acide picolinique pour obtenir de nouveaux complexes de platine(II). Ces nouveaux

⁵⁰ A. Bondi *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441–451

⁵¹ Thompson, M.E. ; Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamasky, D.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R. *Inorg. Chem* **2002**, *41*, 12, 3055-3066

⁵² (a) J. Moussa, K. M.-C. Wong, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3530; (b) C. Po; Z. Ke; A. Y. Tam; H. F. Chow; V. W. Yam, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15735-15744; (c) C. Po; A. Y. Tam; K. M. Wong; V. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12136-12143

composés présentent une faible solubilité dans les solvants usuels comme le méthanol, l'acétone ou l'acétonitrile et une solubilité nulle dans les solvants chlorés ou aromatiques. Malgré cette faible solubilité, des études d'absorption et émission UV-Vis. Conduite en collaboration par le labo de prof. Williams à l'université de Durham ont montré des propriétés très intéressantes et intrigantes de ces composés en solutions gelées à 77K. En effet ces molécules présentent une double émission ce qui permet une émission sur toute la gamme du visible donnant donc un phénomène panchromatique, ce qui rappelle l'observation des bandes d'émissions larges pour certains proligands comme vue dans le chapitre II.

Nous avons souhaité appliquer la même méthodologie avec le proligand **14** dans l'espoir d'obtenir des espèces plus solubles grâce à la présence du groupement tert-butyl, ce qui permettra une étude spectroscopique plus approfondie.

III-2 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**)

La synthèse et la caractérisation du proligand **14** ayant été bien établie, un de nos objectifs consistait à mettre au point une voie de préparation d'un complexe métallique de platine(II) avec le ligand pyridylidène L_{14} coordiné. Afin de pouvoir entamer la série de synthèse des complexes de platine(II) avec le ligand L_{14} , nous avons tout d'abord préparé le complexe précurseur de platine(II) de diméthylsulfure $[(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]_2$ en suivant la procédure décrite par Puddephat et *al.* À partir de ce complexe, nous avons synthétisé le complexe de platine(II) avec le ligand L_{14} $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**) selon le schéma suivant :

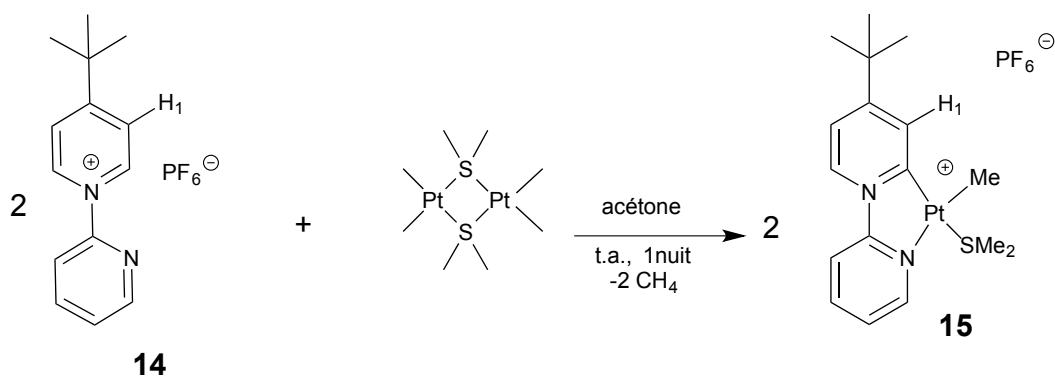


Schéma III-4 : Synthèse du nouveau complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**)

La cycloméallation du précurseur $[(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]_2$ avec le composé **14** dans l'acétone anhydre durant une nuit à température ambiante conduit au nouveau complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**), accompagné d'un dégagement de méthane, avec un rendement de 90 %. Ce nouveau produit $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**) a été bien caractérisé en RMN ^1H , ^{13}C , UV-visible, IR et HRMS. Comparativement au proligand libre les déplacements chimiques ont été modifiés ce qui confirme la complexation du ligand au métal. Le spectre affiche un signal $\delta = 2.62$ ppm présentant des satellites de couplage au platine 195 correspondant au ligand SMe_2 . Un autre signal montrant des satellites de couplage au platine 195 apparaît à $\delta = 8.34$ ppm, correspondant du couplage Pt-C $_1$. Le signal du ligand Pt-CH $_3$ apparaît à $\delta = 1.13$ ppm avec un couplage au platine 195 ($J \approx 80$ Hz).

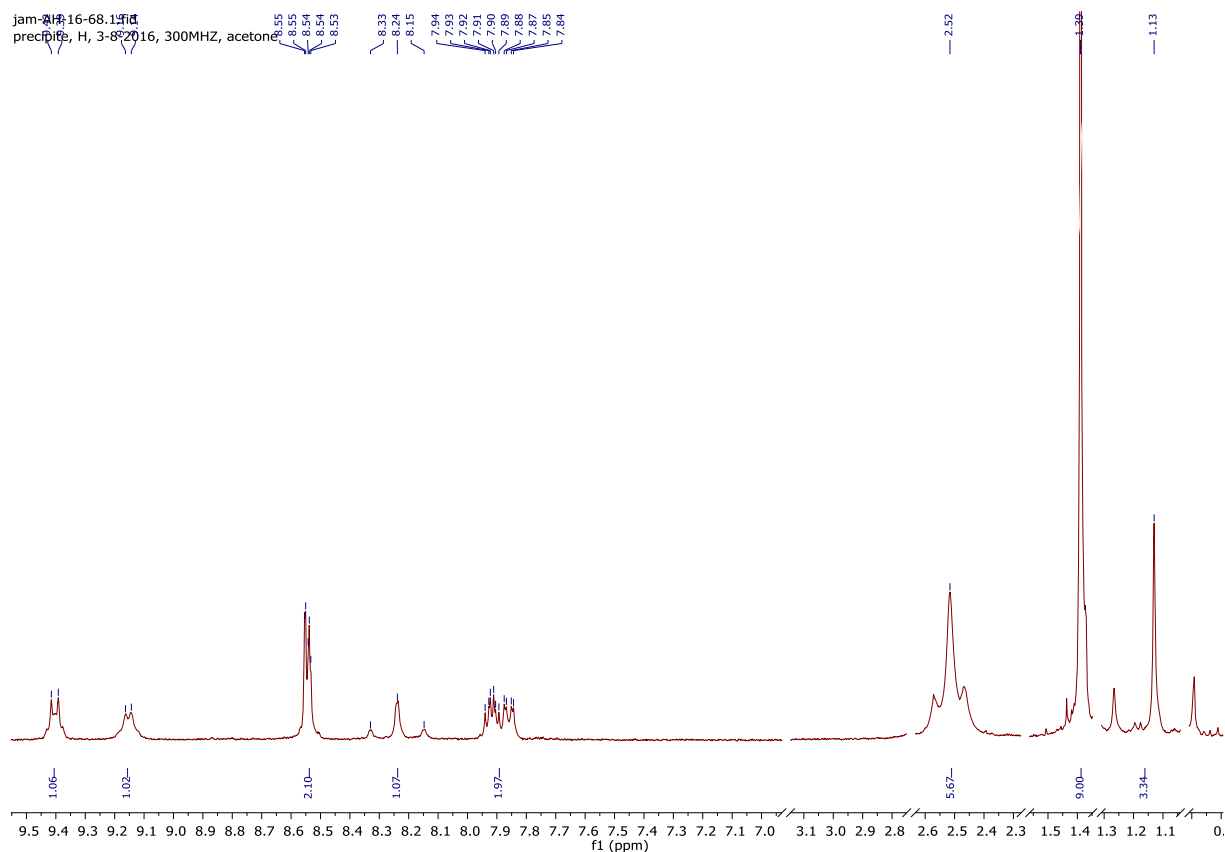


Figure III-3 : spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**) dans l'acétone-deuté

III-3 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Cl})_2]$ (**16**)

Le complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**15**) a été traité par l'acide chlorhydrique dans l'acétonitrile pendant trente minutes à température ambiante, pour former le nouveau complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Cl})_2]$ (**16**) avec un rendement de 76% selon le schéma suivant :

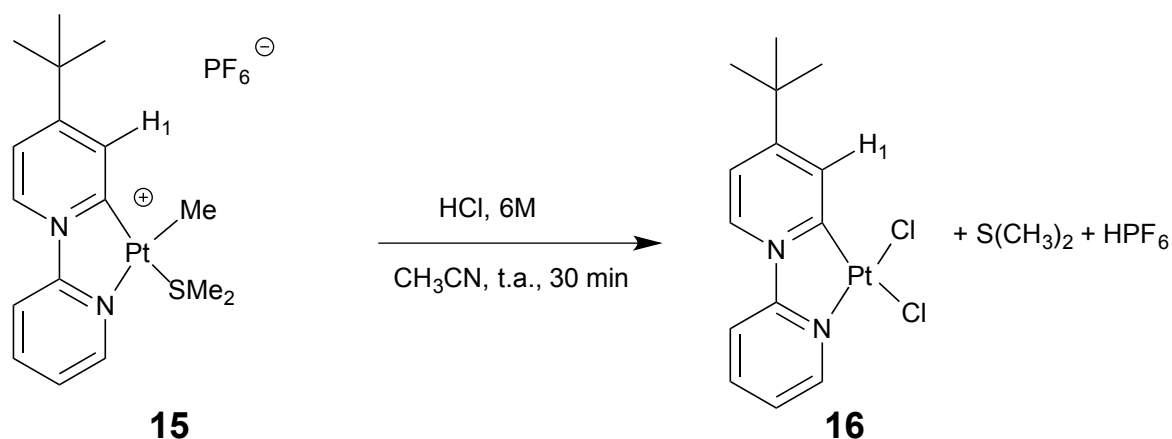


Schéma III-5 : Substitution des ligands SMe_2 et CH_3 par les chlorures

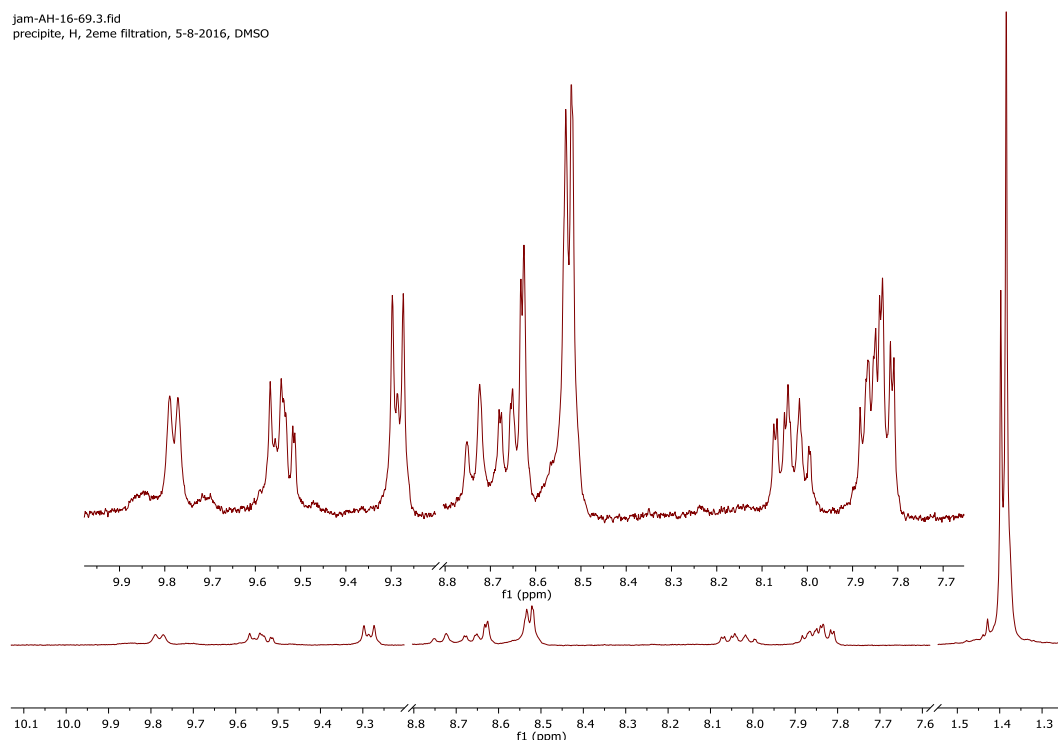


Figure III-4 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Cl})_2]$ (**16**) dans le DMSO-deutéié

La composition de ce complexe a été vérifiée par l'analyse IR réalisées sur ce complexe ont montré l'existence de quatre bandes intenses à 395 , 362 , 336 et 320 cm^{-1}

caractéristiques de vibrations Pt-Cl. L'analyse RMN ^1H montre une série de signaux entre 7.81 et 9.79 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand L_{14} ainsi que la disparition des signaux des protons des ligands $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ et CH_3^- .

Ayant mis au point une méthode de substitution efficace des ligands $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ et CH_3^- , nous sommes partis du composé **16** pour réaliser la synthèse de nouveaux complexes de platine(II) avec le ligand L_{14} coordonné et un ligand bidenté ancillaire de type O^\wedgeO et N^\wedgeO comme ce qui avait été fait au laboratoire sans le substituant tert-butyle sur le proligand.

III-4 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**)

La réaction du complexe **16** avec deux équivalents de triflate d'argent à température ambiante durant 15 minutes permet après traitement d'obtenir la brique solvatée du type $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acétone})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**17**) in-situ. L'acétone coordonnée au platine(II) est un ligand suffisamment labile pour être remplacé par un ligand plus nucléophile comme l'acétylacétonate. Ainsi, cette brique solvatée est alors mise à réagir dans l'acétone anhydre avec un léger excès d'acétylacétonate de sodium. Une coloration rouge apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit pour finalement donner le composé **18** avec 92% de rendement.

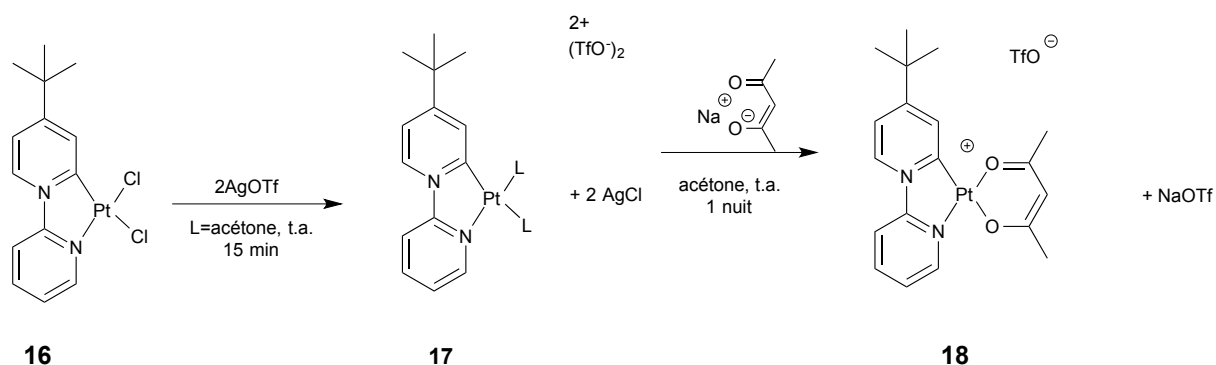


Schéma III-6 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**)

Le nouveau produit $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) a été caractérisé par les méthodes usuelles. Le spectre RMN ^1H dans CD_3CN est présenté dans la figure ci-dessous :

jam-AH-17-71.10.fid
H, ACN, 27-7-2017

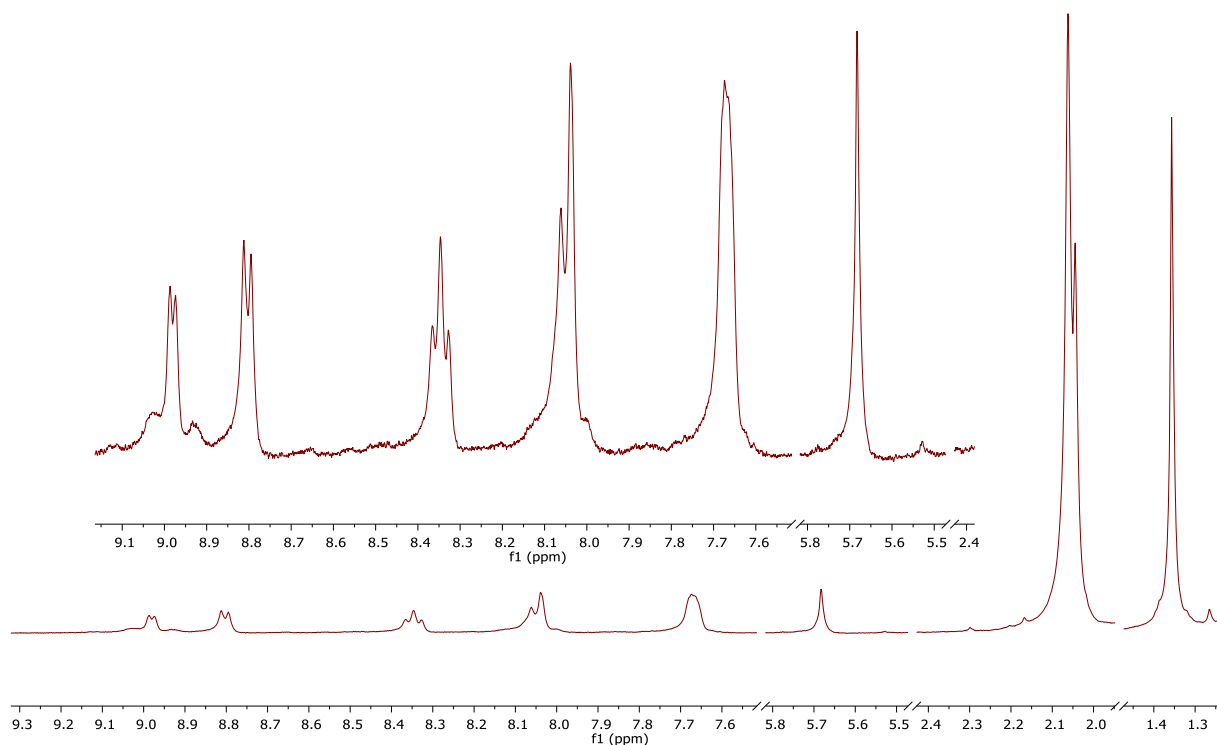


Figure III-5 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) dans l'acétonitrile-deutéié

L'analyse RMN ^1H montre une série de signaux entre 7.65 ppm et 8.97 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand L_{14} , un singulet à 5.68 ppm dû au signal du proton du groupement C-H et deux singlets très proche à 2.04 ppm pour les groupements CH_3 de l'acétylacétonate coordonné. La présence de l'ion triflate est confirmée par RMN- ^{19}F . De plus, les analyses de spectroscopie infrarouge réalisées sur ce complexe ont montré l'existence des bandes à 1286 et 1028 cm^{-1} caractéristiques du triflate mais aussi 450 cm^{-1} liées à la vibration Pt-O.

Nous avons réussi à cristalliser ce composé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **18** dans l'acétonitrile. L'étude des monocristaux de **18** par diffraction de rayons X a donné la structure à l'état solide de ce complexe. Pour des raisons de visibilité les atomes d'hydrogène ainsi que le triflate (CF_3SO_3^-) ont été retirés des dessins.

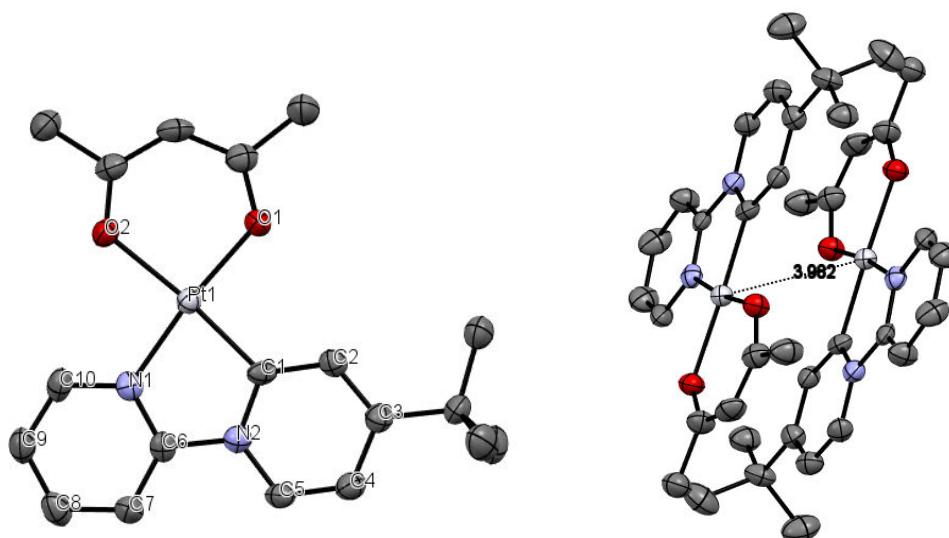


Figure III-6 : (a) Structure de [Pt(L₁₄)(acac)](OTf) (**18**) (b) Interactions Pt-Pt entre complexes voisins

Distance (Å)					
Pt ₁ -O ₁	2.068	C ₁ -C ₂	1.384	C ₆ -N ₁	1.331
Pt ₁ -O ₂	1.995	C ₂ -C ₃	1.369	N ₁ -C ₁₀	1.347
Pt ₁ -N ₂	1.99	C ₃ -C ₄	1.414	C ₁₀ -C ₉	1.365
Pt ₁ -C ₁	1.969	C ₄ -C ₅	1.372	C ₉ -C ₈	1.381
Pt ₁ -Pt ₁	3.982	C ₅ -N ₂	1.380	C ₈ -C ₇	1.400
N ₂ -C ₁	1.349	N ₂ -C ₆	1.448	C ₇ -C ₆	1.371

N₁-Pt-O₂ (94.07)⁰, N₂-Pt-C₁ (80.69)⁰, C₁-Pt-O₁ (92.41)⁰, O₂-Pt-O₁ (92.41)⁰, C₁-N₂-C₅ (122.68)⁰, N₂-C₅-C₄ (119.13)⁰, C₃-C₄-C₅ (120.29)⁰, C₄-C₃-C₂ (117.68)⁰, C₃-C₂-C₁ (121.88)⁰, C₂-C₁-N₂ (118.32)⁰, N₁-C₆-C₇ (122.88)⁰, C₆-C₇-C₈ (117.73)⁰, C₇-C₈-C₉ (118.92)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (119.95)⁰, C₉-C₁₀-N₁ (120.96)⁰, C₁₀-N₁-C₆ (119.51)⁰

Tableau III-1 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe [Pt(L₁₄)(acac)](OTf) (**18**)

Plusieurs informations importantes peuvent être déduites de ces données. Tout d'abord, comme attendu, le platine(II) est chélaté par le ligand pyridine-pyridylidène L₁₄ issu de son proligand **14**, le platine est d'autre part coordonné par l'acétylacétone, ce qui est concordant avec les interprétations spectroscopiques. La structure montre que le platine est dans une géométrie plan-carré distordue, en effet, les angles N1-Pt-O2, N1-Pt-C1, C1-Pt-O1 et O1-Pt-O2 ayant des valeurs proches de 90⁰. La légère distorsion de ce complexe plan carré est montrée par la valeur de l'angle de morsure N2-Pt-C1 qui est proche de 80⁰. La distance Pt1-C1 est très courte montrant une forte liaison. De manière surprenante la liaison Pt1-O2

est plus courte que la liaison Pt1-O1, ceci est sans doute lié à l'électronégativité de l'oxygène et donc celui en trans du centre carbène permet une meilleure délocalisation électronique qui vient renforcer cette liaison. Les principales valeurs d'angles et distances interatomiques pour le composé $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) sont présentées dans le tableau ci-dessus. L'arrangement intermoléculaire montre une faible distance Pt-Pt entre deux complexes voisins (3.597 Å) ce qui suppose l'existence d'une interaction forte entre platine voisins, formant ainsi des dimères (**Figure III.4-b**). Ces interactions donnent au composé une couleur rougeâtre à l'état solide alors que ses solutions sont jaunes. L'arrangement tête-bêche des complexes ne permet pas d'observer d'interactions $\pi-\pi$.

Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) été enregistré dans l'acétonitrile à une concentration $C \approx 10^{-5}$ M (voir spectre figure III-10). Le spectre montre une bande d'absorption intense de type $\pi-\pi^*$ à 272 nm ($\epsilon \approx 26900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) avec une série d'épaulements (291, 303 et 326 nm). Une seconde bande à plus à basse d'énergie 389 nm ($\epsilon \approx 7800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) correspond à un transfert de charge.

La caractérisation de ce complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acac})](\text{OTf})$ (**18**) démontre une nouvelle fois la faisabilité de notre approche synthétique, de ce fait nous allons montrer dans la partie suivante que cette méthode peut s'étendre à d'autres ligands en particulier des ligands bidentes de type $\text{N}^{\wedge}\text{O}$.

III-5 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**)

Nous avons donc cherché à utiliser des coligands ayant d'autres propriétés électroniques comme l'acide picolinique (sous forme déprotonée). Comme pour le composé précédant, la réaction du complexe **16** avec deux équivalents de triflate d'argent à température ambiante durant 15 minutes permet après traitement d'obtenir la brique solvatée du type $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{acétone})_2]$ (**17**) in situ.

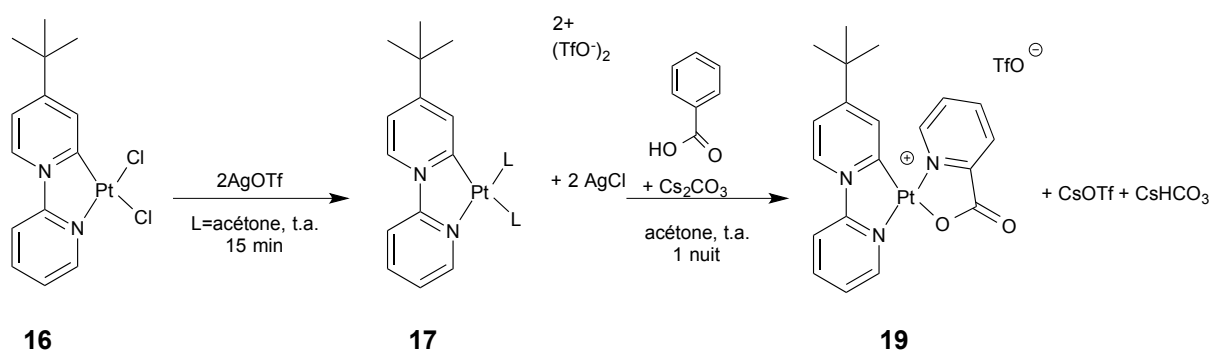


Schéma III-7: Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**)

L'acétone coordonnée au platine(II) peut être remplacée par un ligand plus nucléophile comme l'acide picolinique (sous forme de sa base conjuguée en présence de carbonate de césium ou de sodium). Ainsi, cette brique solvatée est alors mise à réagir dans l'acétone anhydre avec un léger excès d'acide picolinique en présence du carbonate de césium. Une coloration rouge apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit pour finalement donner le composé $[\text{Pt}(\mathbf{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**) avec 89% de rendement. Il est à noter que ce complexe a la possibilité de se présenter sous forme d'un mélange de deux formes isomères (parfois observées en RMN- ^1H), convertis rapidement en un seul isomère (celui dans lequel l'oxygène est trans par rapport au centre carbène) par chauffage léger autour de 45°C .

La composition de ce complexe a été vérifiée par l'analyse infrarouge réalisée par la technique ATR et montre deux bandes intenses caractéristiques du triflate, une bande à 1677 cm^{-1} attribuée à une vibration $\text{C}=\text{O}$ ainsi que l'absence des bandes relatives aux vibrations $\text{Pt}-\text{Cl}$. La présence de l'ion triflate est confirmée par la présence d'un singulet en RMN- ^{19}F . L'analyse RMN ^1H montre une série de signaux entre 7.71 et 9.01 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand \mathbf{L}_{14} et aussi du picolinate, qui sont identifiés par l'analyse RMN-2D.

jam-AH-17-72.1.fid
H, ACN, 25-7-2017

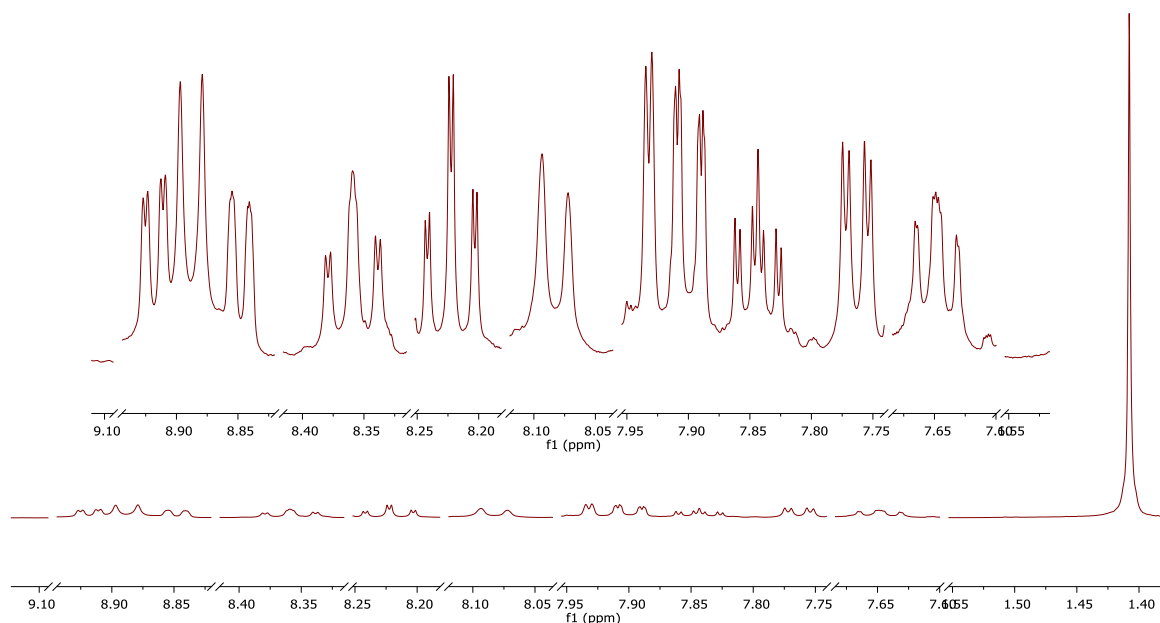


Figure III-7 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**) dans CD_3CN

La diffusion lente d'éther diéthylique dans des solutions de **19** dans l'acétonitrile a permis d'obtenir des monocristaux de ces composés. L'étude par diffraction de rayons X des monocristaux de **19** a donné la structure à l'état solide de ces complexes. Pour des raisons de visibilité les atomes d'hydrogène ainsi que le triflate ont été retirés des structures.

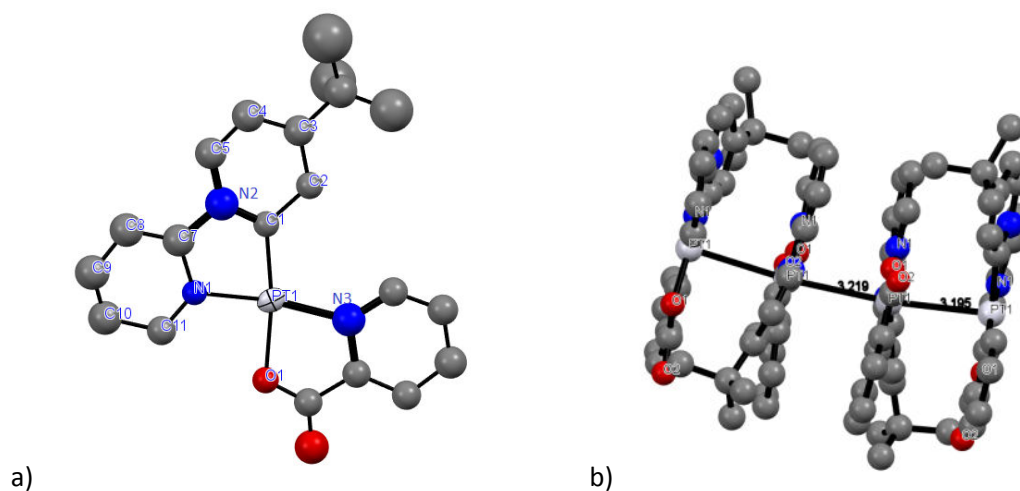


Figure III-8 : (a) Structure DRX de $[\text{Pt}(\text{L}_{14})(\text{Pic})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**19**) ; (b) Interactions Pt-Pt entre complexes voisins

Distance (Å)					
Pt-O ₁	2.069	C ₁ -C ₂	1.478	C ₇ -N ₁	1.455
Pt-N ₃	2.016	C ₂ -C ₃	1.444	N ₁ -C ₁₁	1.299
Pt-N ₁	1.976	C ₃ -C ₄	1.430	C ₁₁ -C ₁₀	1.480
Pt-C ₁	1.957	C ₄ -C ₅	1.341	C ₁₀ -C ₉	1.284
Pt-Pt	3.195	C ₅ -N ₂	1.346	C ₉ -C ₈	1.411
N ₂ -C ₁	1.305	N ₂ -C ₇	1.440	C ₈ -C ₇	1.368

N₃-Pt-O₁ (79.83)⁰, N₁-Pt-C₁(79.70)⁰, C₁-Pt-N₃ (108.56)⁰, N₃-Pt-O₁(92.07)⁰, C₁-N₂-C₅ (128.91)⁰, N₂-C₅-C₄ (120.86)⁰, C₃-C₄-C₅ (118.10)⁰, C₄-C₃-C₂ (119.02)⁰, C₃-C₂-C₁ (118.98)⁰, C₂-C₁-N₂ (113.90)⁰, N₁-C₇-C₈ (119.70)⁰, C₇-C₈-C₉ (114.30)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (127.05)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (119.12)⁰, C₁₀-C₁₁-N₁ (115.75)⁰, C₁₁-N₁-C₇ (123.88)⁰

Tableau 2 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe [Pt(L₁₄)(Pic)](CF₃SO₃) (**19**)

La structure montre que le ligand picolate s'est lié via l'oxygène O1 en position *trans* du carbone C1 du ligand L₁₄ et l'azote N3 en position *trans* de l'azote N1 du ligand L₁₄, à un même centre platine(II). Le platine(II) se trouve par conséquent dans un environnement plan carré distordu. Les distances et angles doivent être regardés avec précaution car la structure est mal résolue (le crystal se décompose au cours de la mesure). Cette structure permet néanmoins de confirmer la formation du composé recherché sans ambiguïté.

Le spectre d'absorption du complexe [Pt(L₁₄)(Pic)](CF₃SO₃) (**19**) a été enregistré dans le dichlorométhane à une concentration C ≈ 10⁻⁵ M. Le spectre montre une bande intense à 273 nm (ε ≈ 49400 M.cm⁻¹) avec une série d'épaulements (287 et 297 nm) qui sont attribués à des transition π-π* au vu de la grande valeur de coefficient d'absorption molaire. Une seconde bande à 369 nm (ε ≈ 18000 M.cm⁻¹). Cette bande à plus basse énergie correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT).

La caractérisation du complexe [Pt(L₁₄)(Pic)](CF₃SO₃) (**19**) confirme à nouveau la faisabilité de notre approche synthétique que nous avons appliquée au ligand 8-hydroxyquinoline par la suite.

III-6 : Synthèse du complexe [Pt(L₁₄)(quinolinate)](CF₃SO₃) (**20**)

Nous avons donc complété notre série de synthèses de complexes de platine(II). Comme précédemment, la réaction du complexe **16** avec deux équivalents de triflate

La caractérisation par UV-visible de ce complexe **20** a été réalisée dans le dichlorométhane à une concentration de 10^{-5} M environ. Le spectre d'absorption montre une bande intense à 272 nm ($\epsilon \approx 30400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) avec une série d'épaulements (294 et 309 nm) qui peuvent être attribués à des transitions de type $\pi-\pi^*$. Une seconde bande à 473 nm ($\epsilon \approx 7900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette bande à basse d'énergie correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT). Nous avons montré qu'avec le proligand **14** (ligand L_{14}) notre méthode de synthèse générale permet l'accès à des complexes originaux de platine(II). En effet, nous avons synthétisé cinq nouveaux complexes de platine(II) via cette méthode. Certains complexes préparés présentent des phénomènes de luminescence à l'état solide et en solution à température ambiante.

III-7 : Propriétés d'absorption et d'émission des composés **14**, **18** et **20**

Comme nous l'avons suggéré au départ, ces nouveaux complexes **18-20** sont relativement solubles dans le dichlorométhane (meilleur solvant pour les études de luminescence que l'acétonitrile). La figure suivante regroupe les spectres d'absorption du proligand **14** et des nouveaux complexes et **18-20**, les profils sont assez similaires. Le complexe **20** présente le transfert de charge de plus basse énergie car le ligand quinolinatate présente la plus grande conjugaison.

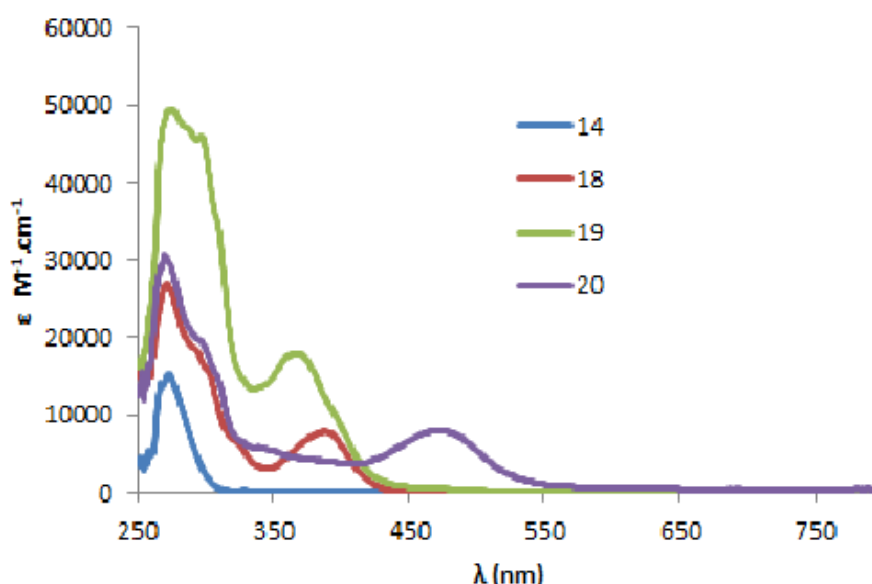


Figure III-10 : Spectres d'absorption des composés **14** et **18-20** à 1×10^{-5} M dans le dichlorométhane.

Le proligand **14** et les complexes **18-20** sont luminescents à l'état solide et en solution dans le dichlorométhane à température et atmosphère ambiantes. Les spectres de photoluminescence en solution sont présentés dans la figure suivante. Le spectre du proligand présente une bande large autour de 410 nm avec un épaulement au-delà de 500 nm. Le spectre du complexe avec le coligand acac le montre une bande large autour de 500 nm. Le spectre montre également un épaulement qui s'étale jusqu'à 600 nm qui rappelle le comportement de certains proligands vus dans le chapitre II. Le composé avec le ligand picolinate **19** présente une émission intense centrée à 420 nm présentant un profil similaire à celui du composé **18**, le spectre montre que l'épaulement s'étale jusqu'à 700 nm. Le composé à base du coligand 8-hydroxyquinolinate ne montre pas d'émission à l'état solide car il est très sombre probablement à cause de la présence d'interactions platine-platine, mais en solution diluée une faible luminescence rouge très large qui s'étale au-delà de 800 nm peut être détectée. La mise en évidence préliminaire de ces propriétés montre que les nouveaux composés que nous avons préparés peuvent avoir un réel intérêt dans le domaine des matériaux luminescents. Des études plus approfondies pour comprendre les phénomènes impliqués dans ces émissions qui nous paraissent inhabituelles seront conduites par des collègues spectroscopistes prochainement.

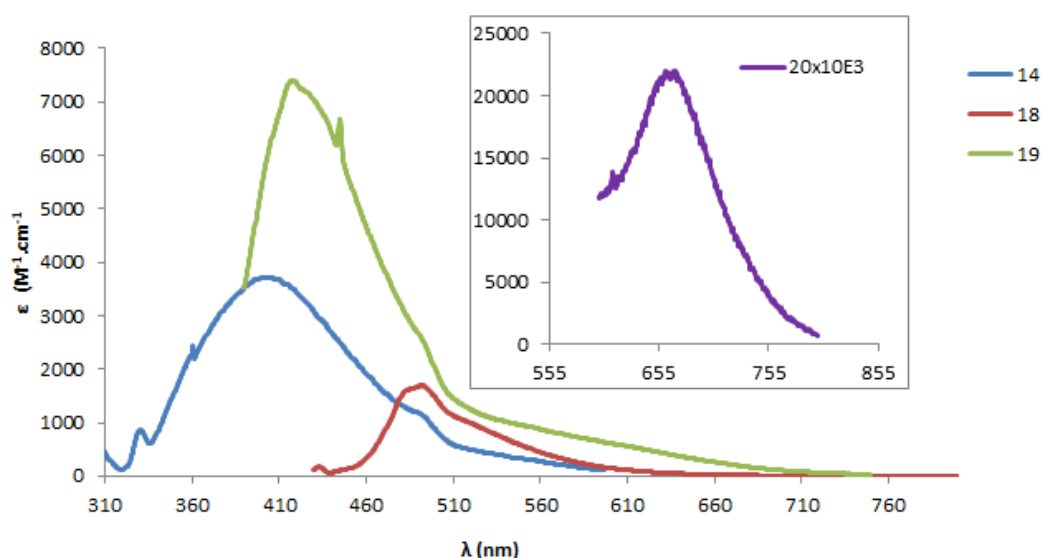


Figure III-11 : Spectres de photoluminescence du proligand **14** et des complexes **18-20** dans le dichlorométhane à température et atmosphère ambiantes.

Afin d'élargir notre étude, nous avons voulu employer notre méthode de synthèse générale avec les prolégands à base d'un cœur pyrimidine (plus π -accepteur) à la place de la pyridine comme nous allons le détailler dans la partie suivante.

III-8 : Synthèse de complexes de platine(II) avec le ligand L_9

En suivant la méthode décrite précédemment, la cycloméallation du précurseur de platine $[Pt(CH_3)_2(S(CH_3)_2)]_2$ avec le prolégand **9** dans l'acétone anhydre durant une nuit à température ambiante conduit au nouveau complexe $[Pt(L_9)(CH_3)(S(CH_3)_2)](PF_6)$ (**21**), accompagné d'un dégagement de méthane, avec un rendement 86 % selon le schéma suivant :

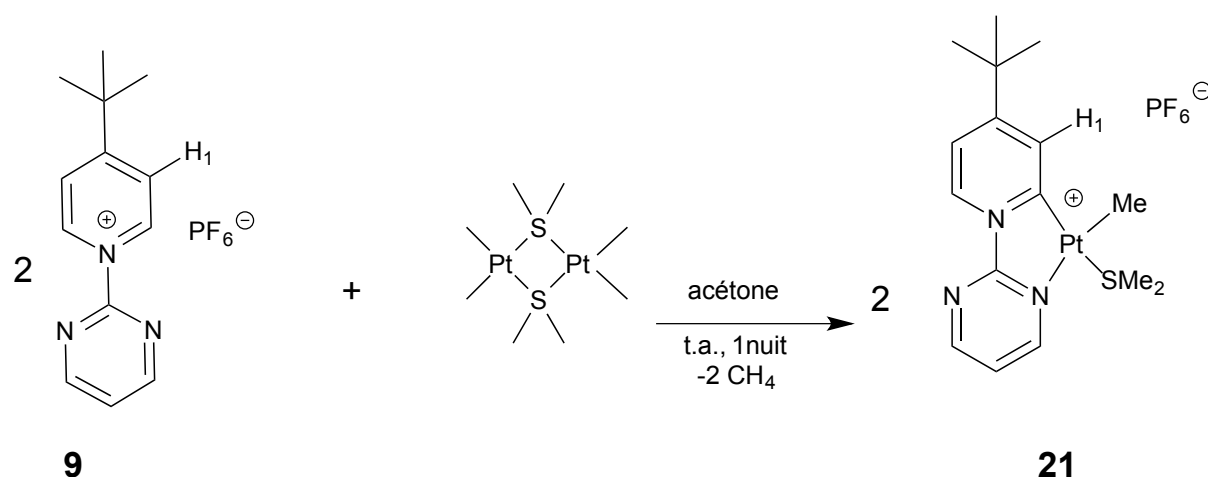


Schéma III-9 : Schéma de synthèse du nouveau complexe $[Pt(L_9)(CH_3)(S(CH_3)_2)](PF_6)$ (**21**)

Ce nouveau produit $[Pt(L_9)(CH_3)(S(CH_3)_2)](PF_6)$ (**21**) a été caractérisé en RMN- 1H , ^{13}C , UV-visible, IR. La complexation du ligand au métal est clairement confirmée par RMN- 1H dans CD_3CN , tout d'abord le prolégand a été déprotoné ce qui génère le centre carbène, ceci est démontré par la perte de symétrie et l'absence d'un des deux protons en α de l'azote du pyridinium. Le spectre RMN- 1H est présenté sur la figure suivante :

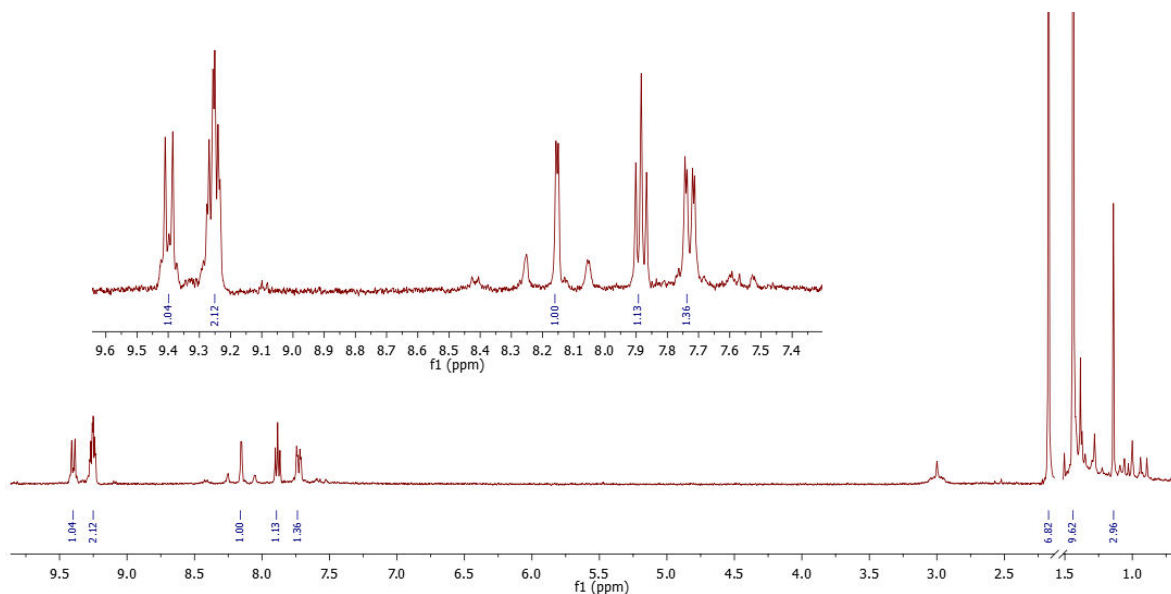


Figure III-12 : spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**21**) dans CD_3CN

Le couplage du proton H_1 au platine montre également sans ambiguïté la coordination du ligand. Le ligand CH_3^- apparaît à $\delta = 1.20$ ppm avec des satellites liés au couplage avec le platine ($J \approx 40$ Hz). Notons sur ce spectre l'absence presque totale du signal attendu pour le ligand $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ (encore partiellement visible à $\delta = 3.00$ ppm) car ce dernier est substitué par l'acétonitrile. Le ligand libéré SMe_2 apparaît à $\delta = 2.20$ ppm. Cette observation est par ailleurs confirmée par l'analyse de la diffraction X de monocristaux comme nous allons le discuter dans le paragraphe suivant.

Afin de confirmer la structure de ce nouveau composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**21**), des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans des solutions de **21** dans l'acétonitrile. Cette structure nous permet de voir précisément les positions des atomes dans la molécule. Lors de la dissolution du composé **21** dans l'acétonitrile, ce solvant coordonnant substitue le ligand $\text{S}(\text{Me})_2$ liée au platine(II) entièrement en quelques heures.

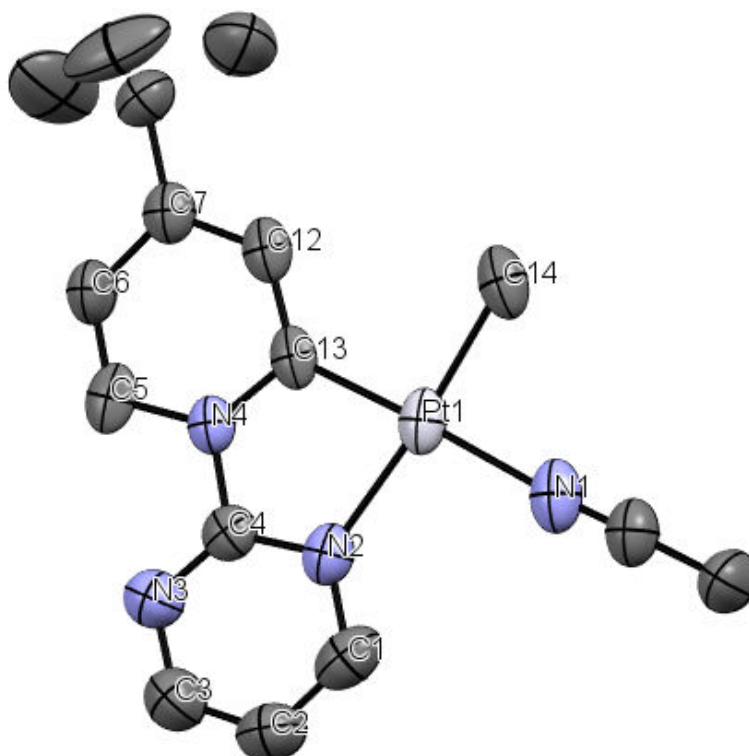


Figure III.12 : Structure cristalline du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ provenant du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**21**) après substitution de SMe_2 par CD_3CN

Distance (Å)					
Pt-C ₁₄	2.045	C ₂ -C ₃	1.356	C ₁₃ -C ₁₂	1.433
Pt-N ₁	2.044	C ₃ -N ₃	1.328	C ₁₂ -C ₇	1.398
Pt-N ₂	2.081	N ₃ -C ₄	1.290	C ₇ -C ₆	1.421
Pt-C ₁₃	1.927	C ₄ -N ₂	1.352	C ₆ -C ₅	1.392
N ₂ -C ₁	1.363	C ₄ -N ₄	1.411	C ₅ -N ₄	1.392
C ₁ -C ₂	1.376	N ₄ -C ₁₃	1.359		

$\text{N}_2\text{-Pt-N}_1$ (97.31°), $\text{N}_1\text{-Pt-C}_{14}$ (88.24°), $\text{C}_{14}\text{-Pt-C}_{13}$ (94.54°), $\text{C}_{13}\text{-Pt-N}_2$ (79.90°), $\text{C}_5\text{-N}_4\text{-C}_{13}$ (126.74°), $\text{N}_4\text{-C}_5\text{-C}_6$ (116.62°), $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7$ (123.03°), $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_{12}$ (114.71°), $\text{C}_7\text{-C}_{12}\text{-C}_{13}$ (126.04°), $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}\text{-N}_4$ (112.85°), $\text{N}_3\text{-C}_4\text{-N}_2$ (127.51°), $\text{C}_4\text{-N}_2\text{-C}_1$ (114.93°), $\text{N}_2\text{-C}_1\text{-C}_2$ (120.45°), $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ (118.21°), $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-N}_3$ (122.40°), $\text{C}_3\text{-N}_3\text{-C}_4$ (116.50°).

Table III-3 : Distance (Å) et Angle ($^\circ$) pour le complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$

Le platine(II) se trouve dans un environnement plan carré distordu. En effet les angles $\text{N}_2\text{-Pt-C}_3$ (80.71°), $\text{N}_2\text{-Pt-N}_1$ (96.58°), $\text{C}_4\text{-Pt-N}_1$ (86.80°) et $\text{C}_3\text{-Pt-C}_4$ (93.91°) ayant des valeurs déviant de 90° , la structure plan carré distordue du complexe et la substitution du ligand $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ par l'acétonitrile sont confirmées. L'arrangement intermoléculaire ne permet pas

cette fois d'observer d'interactions Pt-Pt, la distance entre platines voisins étant supérieure à 4 Å.

A partir du complexe **21**, nous avons réussi à synthétiser un nouveau complexe de platine(II) en substituant les ligands CH_3^- et SMe_2 par des ligands chloro.

III-9 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**)

Le complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)$ (**21**) a été traité par une solution d'acide chlorhydrique dans le méthanol pendant trente minutes à température ambiante, pour former le complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**).

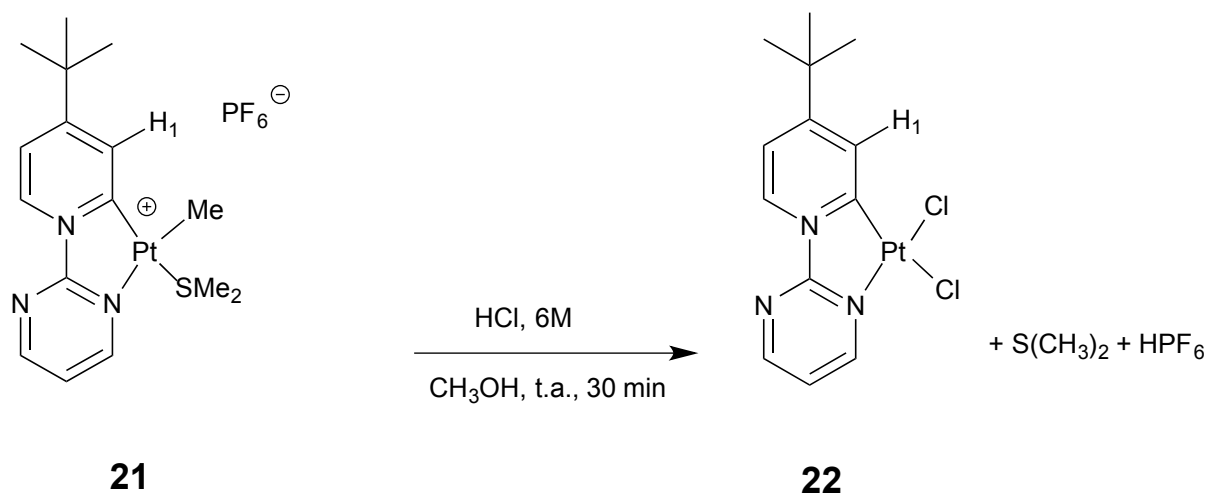


Schéma III-10 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**)

La composition de ce complexe a été vérifiée par l'analyse RMN- ^1H malgré la très faible solubilité de ce composé dans la plupart des solvants. Le spectre montre une série de signaux entre 7.7 et 10.2 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand L_9 ainsi que la disparition des signaux des protons des ligands $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ et CH_3^- .

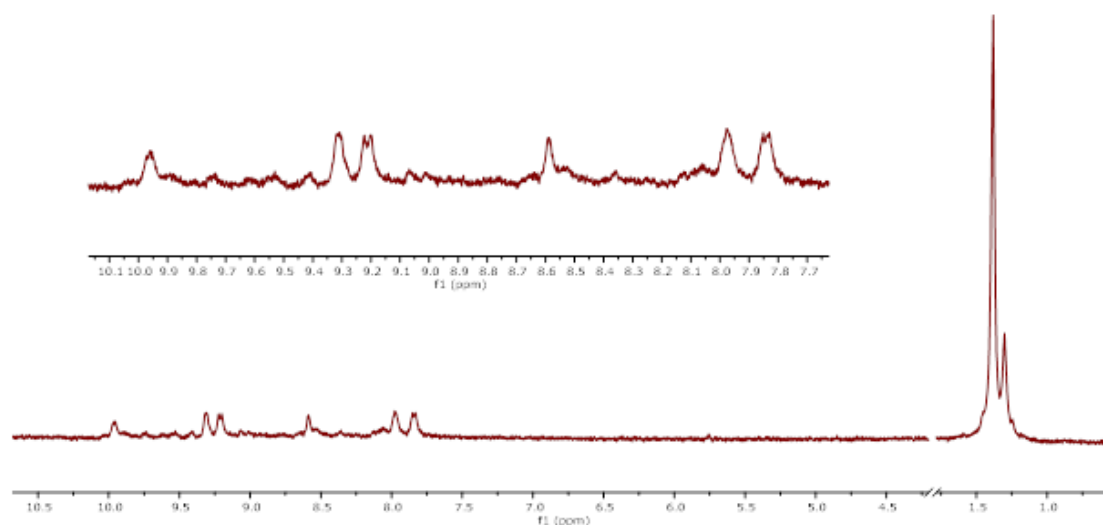
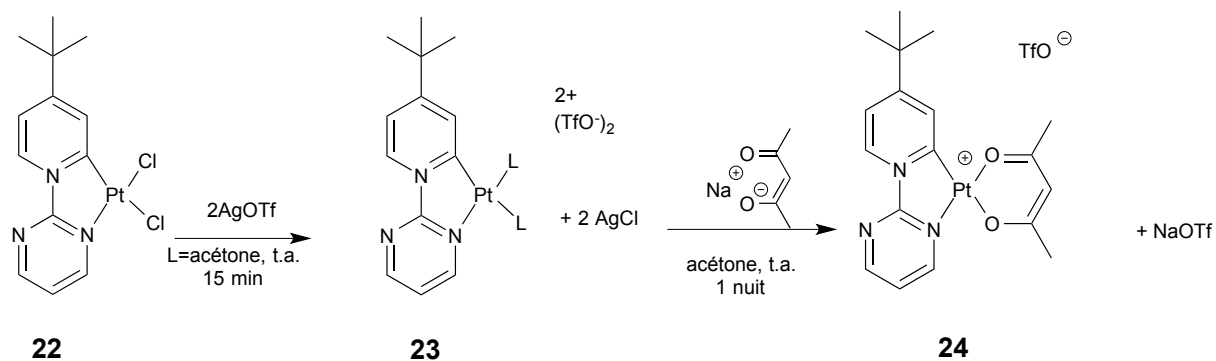


Figure III-13 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**) dans CD_3CN

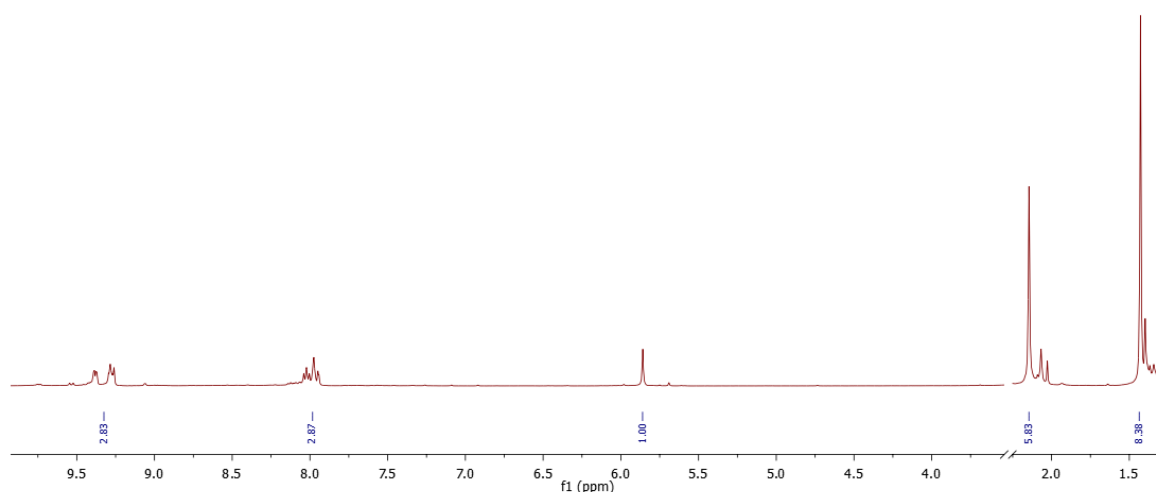
Ayant réussi à obtenir le nouveau complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**) en appliquant la méthode de substitution du ligand méthyle mise au point précédemment, nous avons poursuivi la synthèse de nouveaux complexes de platine(II) avec le ligand L_9 coordonné et les coligands bidentes ancillaires de type ($\text{O}^{\wedge}\text{N}$) et ($\text{O}^{\wedge}\text{O}$) utilisés pour les complexes précédents (avec le proligand **14**).

III-10 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**)

La réaction du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{Cl})_2]$ (**22**) avec deux équivalents de triflate d'argent à température ambiante durant 15 minutes permet après traitement d'obtenir la brique solvatée du type $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acétone})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**23**) in situ. L'acétone coordonnée au platine(II) est remplacé par un ligand plus nucléophile comme l'acac. Ainsi, cette brique solvatée est alors mise à réagir dans l'acétone anhydre avec un léger excès d'acétylacétonate de sodium. Une coloration rouge apparait instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit pour finalement donner le composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**) avec 90 % de rendement selon le schéma :

Schéma III-11 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**)

Le produit $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**) a été caractérisé par RMN ^1H est présenté dans la figure ci-dessous :

Figure III-14 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**) dans CD_3CN

L'analyse RMN- ^1H montre une série de signaux entre 8.04 ppm et 9.64 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand L_9 , un singulet à 5.93 ppm lié au signal du proton du groupement C-H et deux singulets à 2.23 et 2.25 ppm liés aux groupements CH_3 de l'acétylacétonate, le groupement tert-butyl apparaît à 1.52 ppm. La présence de l'ion triflate est confirmée par RMN- ^{19}F .

Le spectre d'absorption montre une bande d'absorption à 275 nm ($\epsilon \approx 62500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi-\pi^*$. Une seconde bande à 391 nm ($\epsilon \approx 5100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

¹). Cette bande à basse énergie correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT) et est nouvelle par rapport au spectre du proligand.

La synthèse de ce nouveau complexe de platine(II) avec le ligand **L₉** ayant été réalisée avec succès, nous avons poursuivi avec l'acide picolinique comme dans les travaux décrits plus haut.

III-11 : Synthèse du complexe [Pt(L₉)(pic)](OTf) (**25**)

La réaction du complexe **22** avec deux équivalents de triflate d'argent à température ambiante durant 15 minutes permet après réaction avec un léger excès d'acide picolinique en présence de carbonate de césium ou de sodium d'obtenir le nouveau complexe [Pt(L₉)(pic)](OTf) (**25**). Une coloration orange-rouge apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit pour finalement donner le composé [Pt(L₉)(pic)](OTf) (**25**) avec 92 % de rendement suivant le schéma ci-après :

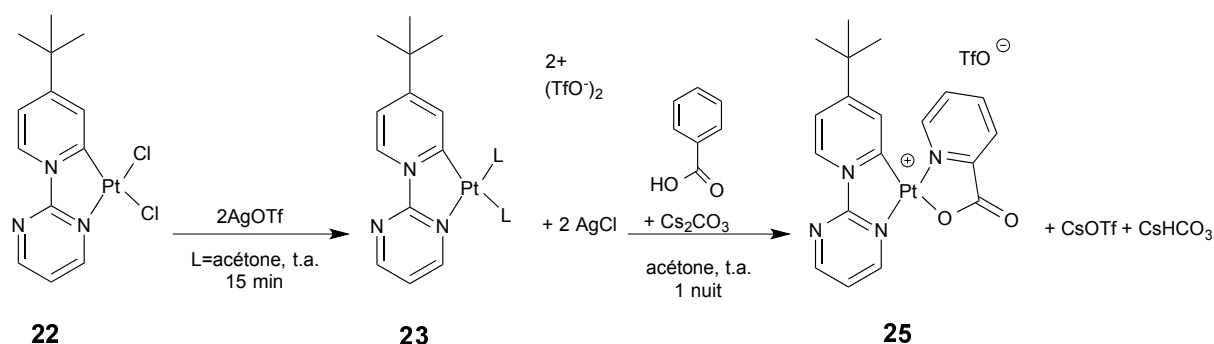


Schéma III-12 : Synthèse du complexe [Pt(L₉)(pic)](OTf) (**25**)

Le nouveau produit [Pt(L₉)(pic)](OTf) (**25**) a été caractérisé par les méthodes usuelles, le spectre RMN ¹H est présenté dans la figure ci-dessous :

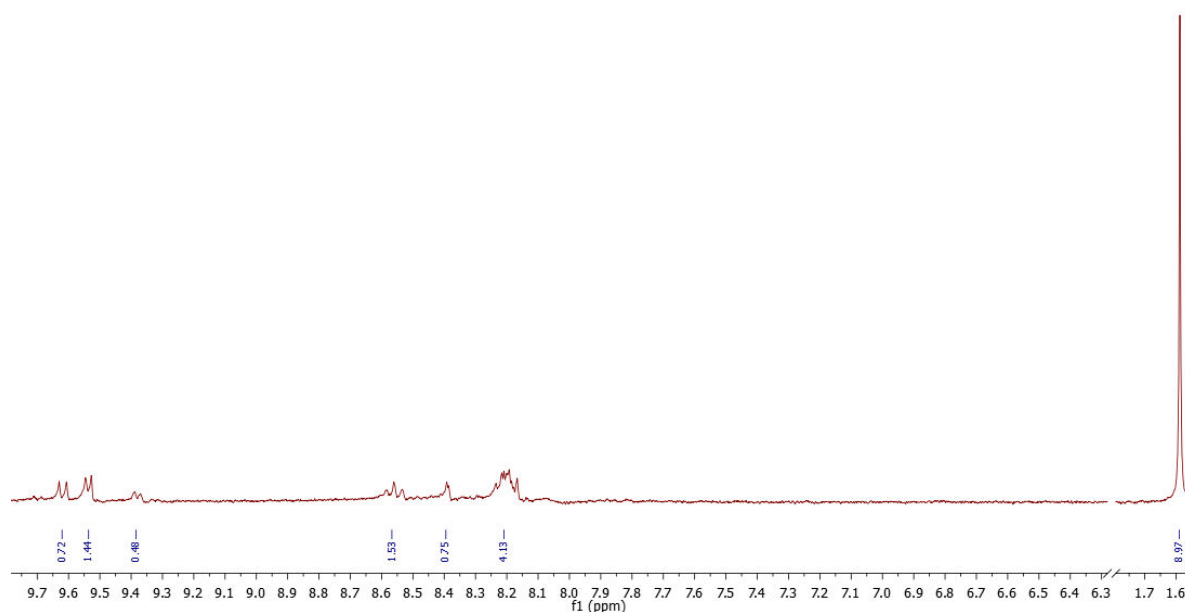


Figure III-15 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{pic})](\text{OTf})$ (**25**) dans acétone-déutéré

L'analyse RMN- ^1H montre une série de signaux entre 8.17 et 9.63 ppm attribués aux protons aromatiques du ligand L_9 et les protons du picolinate. Ce composé est difficilement soluble dans l'acétonitrile.

Le spectre d'absorption affiche une bande intense à 272 nm ($\epsilon \approx 23300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi-\pi^*$, accompagnée d'un épaulement à 351 nm ($\epsilon \approx 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), cette bande à plus basse énergie correspond à du transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT).

III-12 : Propriétés d'absorption et d'émission

Les spectres d'absorption du proligand **9** et des complexes $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{acac})](\text{OTf})$ (**24**) et $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{pic})](\text{OTf})$ (**25**) sont présentés dans la figure suivante. Le complexe **25** et le proligand présentent une absorption de type $\pi-\pi^*$ intense autour de 270 nm, le spectre du complexe présente un épaulement sans doute lié à l'apparition d'un transfert de charge. Le spectre du complexe **25** montre nettement, en plus de la transition de type $\pi-\pi^*$, une bande de transfert de charge centrée autour de 390 nm.

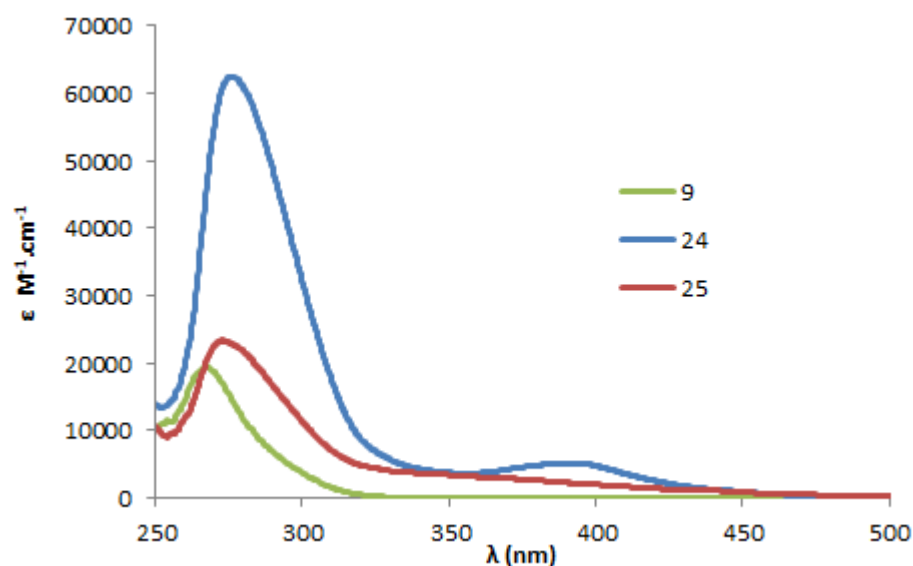


Figure III.16 : Spectres d'absorption du proligand **9** et des complexes **24** et **25** (1×10^{-5} M dans l'acétonitrile)

Ces nouveaux complexes de platine contrairement au proligand **9** paraissent être luminescents sous irradiation UV (365 nm) à l'état solide et très faiblement en solution dans l'acétonitrile, leurs propriétés optiques seront bientôt explorées en détail.

III -13 Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{quinolinate})](\text{OTf})$ (**26**)

Nous avons donc complété cette série de synthèse de complexes de platine(II) par un dernier exemple avec le coligand 8-hydroxyquinolinate :

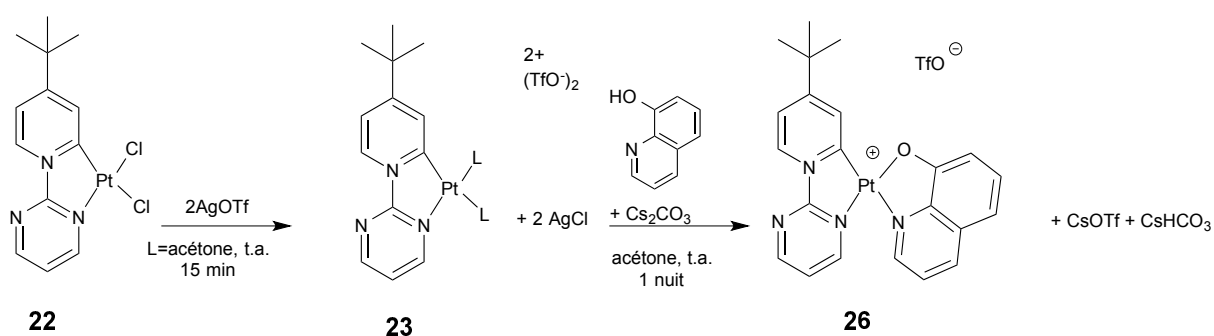


Schéma III-13 : Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{L}_9)(\text{quinolinate})](\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ (**26**)

La réaction du complexe **22** avec deux équivalents de triflate d'argent à température ambiante durant 15 minutes permet après réaction avec un léger excès de 8-hydroxyquinoline en présence du carbonate de césium d'obtenir le nouveau composé

[Pt(L₉)(quinolinate)](CF₃SO₃⁻) (**26**). Une coloration rouge apparait instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit pour finalement donner le composé [Pt(L₉)(quinolinate)](CF₃SO₃⁻) (**26**) mais il reste un peu des réactifs de départ. Ce composé présente une difficulté de purification, comme le montre le spectre RMN suivant, nous n'avons pas eu le temps de terminer cette partie de travail, ce sera fait prochainement.

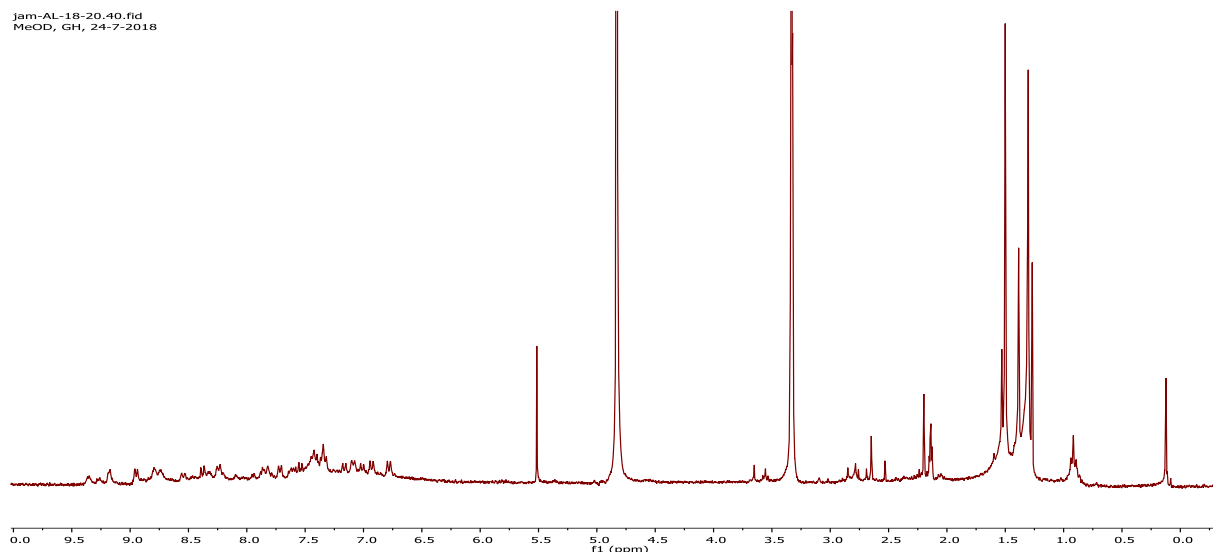


Figure III-17 : Spectre RMN-¹H du composé **26** (brut réactionnel) dans CD₃OD

III-14 : Synthèse de [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**) par activation électrophile à haute température

Une autre voie de synthèse du complexe de platine(II) plus « directe » sans passer par l'utilisation du précurseur [Pt(CH₃)₂(S(CH₃)₂)₂]₂ consisterait à utiliser directement K₂PtCl₄ pour l'activation électrophile de la liaison C-H du proligand **9** (schéma III-13). La réaction est menée vers 120-140⁰C dans un mélange d'eau et d'éthoxyéthanol pendant 4 jours. La mesure de pH de la solution pendant et en fin de la réaction montre une augmentation d'acidification indiquant qu'il y a eu libération de protons dans la solution, ce qui implique la formation des carbènes lors de la réaction. Le précipité brun/noir formé est insoluble dans tous les solvants usuels, ce qui montre la présence de produits secondaires / décomposition.

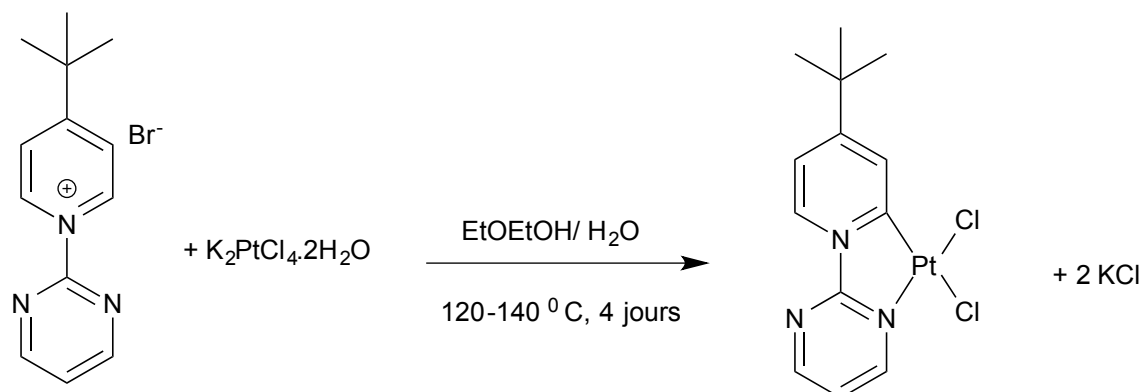


Schéma III-14 : Autre voie de synthèse du complexe [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**) par activation électrophile « directe » à haute température

Après purification par recristallisation dans le dichlorométhane, le composé [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**) est obtenu avec un rendement 48 %, le composé est très faiblement soluble dans le dichlorométhane, une grande quantité de solvant est nécessaire pour l'extraction du produit. L'analyse RMN-¹H dans le DMSO deutéré montre 6 pics dans la zone aromatique, mais ces derniers ont une très faible intensité à cause de la solubilité très faible de ce produit dans le DMSO. Il y a un singulet à 1.5 ppm correspondant aux 9 protons du tert-butyle. Chaque pic dans la zone aromatique intègre pour un seul proton. Ceci est cohérent avec les données obtenues par la première voie de synthèse.

Afin d'obtenir la structure de ce nouveau composé [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**) des cristaux ont été obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution de **22** dans l'acétonitrile. La diffraction de rayons X a permis de confirmer la structure du produit obtenu. La structure montre bel et bien le ligand C^N L₉ coordonné au platine(II) qui est par ailleurs lié à deux ligands chloro. Le platine est dans un environnement plan carré distordu. En particulier, comme dans les autres complexes la liaison Pt1-C1 est relativement courte montrant une forte liaison. La liaison Pt1-Cl1 est plus courte que la liaison Pt1-Cl2 résultant de l'effet trans du carbène sur Cl2. L'arrangement intermoléculaire montre la présence d'interactions Pt-Pt relativement fortes (3.529 Å), l'arrangement tête-bêche ne permet d'observer d'interactions supplémentaires π-π.

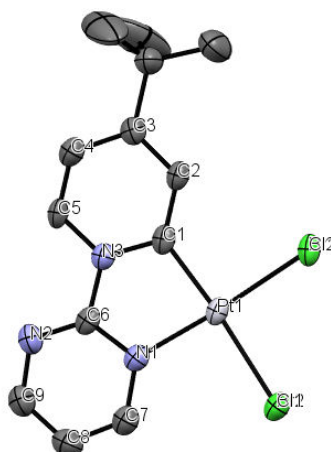


Figure III-18 : Structure cristalline du composé [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**)

Distance (Å)					
Pt-C ₁	1.962	C ₂ -C ₃	1.394	N ₁ -C ₇	1.352
Pt-N ₁	2.021	C ₃ -C ₄	1.419	C ₇ -C ₈	1.361
Pt-Cl ₁	2.456	C ₄ -C ₅	1.341	C ₈ -C ₉	1.368
Pt-Cl ₂	2.392	C ₅ -N ₃	1.377	C ₉ -N ₂	1.329
N ₃ -C ₁	1.379	N ₃ -C ₆	1.406	N ₂ -C ₆	1.314
C ₁ -C ₂	1.391	C ₆ -N ₁	1.356		

Cl₂-Pt-Cl₁ (89.01)⁰, N₁-Pt-Cl₁(94.68)⁰, C₁-Pt-Cl₂(95.34)⁰, C₁-Pt-N₁ (80.98)⁰, C₅-N₃-C₁ (122.67)⁰, N₃-C₅-C₄ (120.24)⁰, C₅-C₄-C₃ (120.14)⁰, C₄-C₃-C₂ (118.35)⁰, C₃-C₂-C₁ (121.59)⁰, C₂-C₁-N₃ (117)⁰, N₁-C₆-N₂ (126.72)⁰, C₆-N₂-C₉ (114.43)⁰, N₂-C₉-C₈ (124.04)⁰, C₉-C₈-C₇ (118.28)⁰, C₈-C₇-N₁ (119.61)⁰, C₇-N₁-C₆ (116.92)⁰.

Tableau III-4 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe [Pt(L₉)(Cl)₂] (**22**)

L'objectif de l'exploration de cette voie directe était de vérifier si la méthode directe pouvait donner des résultats aussi satisfaisant que la première méthode. La conclusion est nettement en faveur de la première méthode qui donne des rendements élevés avec des purifications très simples même si cela se fait en plusieurs étapes successives. La différence entre ces deux voies est leurs coûts énergétiques respectifs, la deuxième méthode est une réaction endothermique donc elle a une énergie d'activation plus importante par rapport à la première méthode, ce qui génère des produits secondaires et nécessite plus de temps pour arriver au complexe recherché.

Nous n'avons pas eu le temps d'appliquer cette méthode de synthèse de complexes avec différents autres proligands car nous avons pour objectifs de mettre au point plusieurs méthodes différentes afin de pouvoir généraliser la synthèse de complexes de pyridylidènes.

En conclusion, nous avons décrit dans ce chapitre une nouvelle méthode de synthèse très efficace de nouveaux complexes pyridylidènes du platine(II) avec différents ligands. Nous avons à la fin comparé cette nouvelle voie mise au point dans l'équipe à la voie classique d'activation électrophile à haute température, ce qui nous a permis de montrer les avantages de la première, qui donne de très bons rendements et des procédures de purification aisées.

Nous allons aborder une méthode de transmétallation (transcyclométallation dans notre cas) par des dérivés du mercure(II) découverte au laboratoire et n'ayant pas de précédent dans le domaine des pyridylidènes.

Chapitre IV. Premiers agents de transfert de pyridylidènes

- IV-1 : Généralités et transmétallation de pyridylidènes
 - IV-2 : Synthèse et caractérisation du composé $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (27)
 - IV-3 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_4)_2]$ (29)
 - IV-4 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_5)_2]$ (30)
 - IV-5 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_6)_2]$ (31)
 - IV-6 : Propriétés d'absorption et d'émission des solides obtenus
 - IV-7 : Premier transfert pyridylidène du mercure(II) au ruthénium(II)
 - IV-8 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (33)
 - IV-9 : Transfert de pyridylidène à l'iridium(III) $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (35)
 - IV-10 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_3)\text{Cl}]$ (36)
 - IV-11 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (37)
 - IV-12 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (39)
 - IV-13 : Propriétés d'absorption
-

IV-1 : Généralités et transmétallation de pyridylidènes

La transmétallation a été bien décrite pour la formation de carbène NHC de type imidazolylidènes et fait appel à des complexes précurseurs d'argent Ag-NHC eux-mêmes synthétisés à partir de l'oxyde d'argent Ag₂O.⁵³ Comparativement aux complexes de carbènes d'Arduengo qui ont été largement et continuent d'être préparés par transmétallation à partir de complexes d'argent, il n'existe à notre connaissance aucun exemple de la sorte appliqué aux pyridylidènes.

Nous connaissons un seul exemple décrit dans la littérature de transfert de pyridylidène à partir de complexes de pentacarbonylchrome ou tungstène à l'or(I) et le rhodium(I).²⁶ Cette méthode est difficilement généralisable car il faut cycliser le pyridylidène sur le chrome ou le tungstène pour le préparer et les rendements n'excèdent pas les 20 %. Elle nécessite plusieurs étapes utilisant des conditions anhydres. Ceci contraste grandement avec la méthode que nous allons décrire dans ce qui suit.

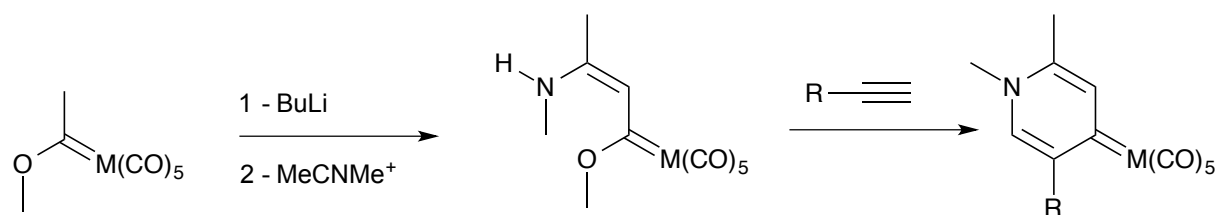


Schéma IV-1 : Seul exemple de synthèse de pyridylidènes ayant été utilisés comme agents de transfert par Raubenheimer, et al. (M = Cr, W ; R = Bu, Ph)

Nous avons commencé notre réflexion en notant d'une part que les premiers imidazolylidènes avait été préparés sous forme de complexes de mercure(II) et que l'activation de liaisons C-H aromatiques est bien établie depuis très longtemps dans le domaine des composés organomercuriques d'autre part.⁵⁴ Nous avons songé à explorer la possibilité d'utiliser ce type d'approche pour générer et le cas échéant transférer des pyridylidènes à certains métaux de transition à travers des sels de mercure(II). Cette

⁵³ O. Schuster, L. Yang, H.G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445-3478.

⁵⁴ Halpern, Y. and Garti, N. (1975), Arylmercury compounds. III. Poly(arylmercury) compounds via symmetrisation reaction. *J. Appl. Chem.*, 25, 403-410

approche unique si elle donne de bons résultats serait d'une importance capitale pour le développement de la chimie des pyridylidènes. Signalons qu'au préalable nous avons tenté de préparer les complexes d'argent à l'instar de ce qui est fait dans la synthèse d'imidazolylidènes. L'utilisation d'oxyde d'argent ou carbonate d'argent aboutit à des dégradations des centres pyridiniums dans le premier cas aucune réactivité n'est observée dans le second cas. Nous nous sommes rapidement tournés vers la piste du mercure(II).

Ainsi nous avons choisi de commencer d'explorer cette méthodologie avec le proligand **2** en raison de la présence du tert-butyl pour améliorer la solubilité (les composés arylemercuriques sont connus pour avoir des solubilités extrêmement faibles) d'une part, et du noyau benzimidazole qui permet d'avoir une charge globale anionique d'autre part dans le pyridylidène généré à la fin. Ceci permet d'obtenir des composés neutres faciles à extraire et permet aussi d'éliminer les sels formés. Voici les résultats que nous avons obtenus.



Sachant que certains composés du mercure comme le diméthylmercure (liquide et très volatile à température ambiante) sont des neurotoxiques puissants, nous avons pris les précautions d'usage habituelles (usage de gants en nitrile et destruction des sous produits par l'eau régale). Cependant tous les composés du mercure que nous avons manipulés ou préparés sont des solides dans les conditions ambiantes, ce qui limite les risques d'inhalation ou passage à travers la peau.

IV-2 : Synthèse et caractérisation du composé [Hg(L₂)₂] (27)

Le groupe de Constable et *al.*⁵⁵ a par exemple mis au point la préparation du complexe [Hg(ppy)Cl] avec Hppy = 2-phénylpyridine à partir du sel de mercure Hg(OAc)₂ dans l'éthanol à reflux. Dans le même esprit, nous avons développé une méthode de synthèse de complexes de pyridylidènes organomercuriques sans précédent avec différents proligands **2**, **4**, **5** et **6**. En effet, il n'existe pas d'exemples de pyridylidènes de mercure dans la littérature à

⁵⁵ E.C. Constable et T. A. Leese, *J. Org. Chem.*, **1987**, 335, 293-299.

notre connaissance. Ces complexes s'avèreront être d'excellents agents de transfert de pyridylidène comme nous le montrerons plus loin dans le chapitre.

Ainsi, à notre agréable surprise le complexe $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) est obtenu assez aisément par la réaction de deux prolégands **2** avec l'acétate de mercure, dans le méthanol à température ambiante pendant deux jours, au fur et à mesure que la réaction progresse un composé solide jaune vif se forme, il est récupéré par filtration sur fritté. Ces opérations peuvent être menées à l'air libre. Ce solide est parfaitement stable à l'air et à l'humidité (le méthanol utilisé n'est pas anhydre), en revanche le solide se décompose lentement dans le DMSO et par action d'acide chlorhydrique pour redonner le prolégand de départ.

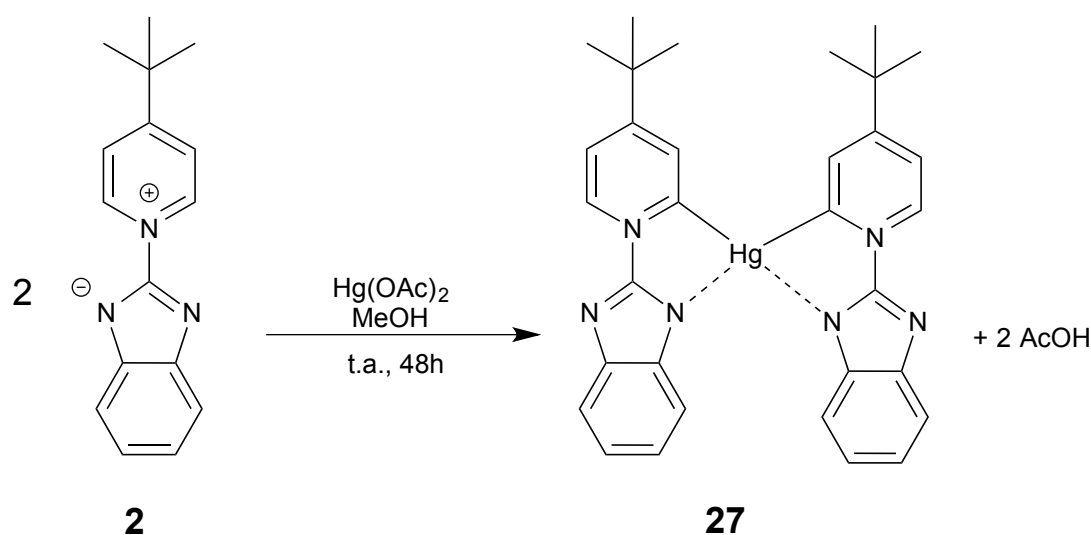


Schéma IV-2 : Synthèse du premier pyridylidène de mercure(II) $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**).

Après simple filtration sous atmosphère ambiante, le complexe $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) est obtenu avec un rendement de 74 %. L'analyse RMN- ^1H permet de mettre en évidence la perte d'un proton en position α de l'azote du pyridinium, ce qui suggère la génération ducarbène et sa complexation du mercure. Le contrôle du pH du surnageant en fin de réaction montre une acidification importante signe de formation d'acide acétique. En effet, le doublet à $\delta = 10.20$ ppm n'intègre plus que pour un proton par rapport aux autres signaux. Par ailleurs, la perte de l'équivalence chimique des protons en β de l'azote du groupement pyridinium se manifeste nettement sur le spectre par deux signaux à la multiplicité et au déplacement chimique différents. Un doublet est observé à $\delta = 8,16$ ppm pour le proton sur le carbone en β du mercure et un doublet de doublet à $\delta = 7,81$ ppm pour le second proton en β de l'azote du pyridinium. Deux systèmes AA'BB' correspondants aux

protons du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7,03$ ppm et $\delta = 7.47$ ppm. Le signal des protons du tert-butyle apparait à $\delta = 1,52$ ppm. Ce composé présente une très faible solubilité dans les solvants chlorés et quasi nulle dans l'acétone, acétonitrile et méthanol, rendant très difficile sa cristallisation.

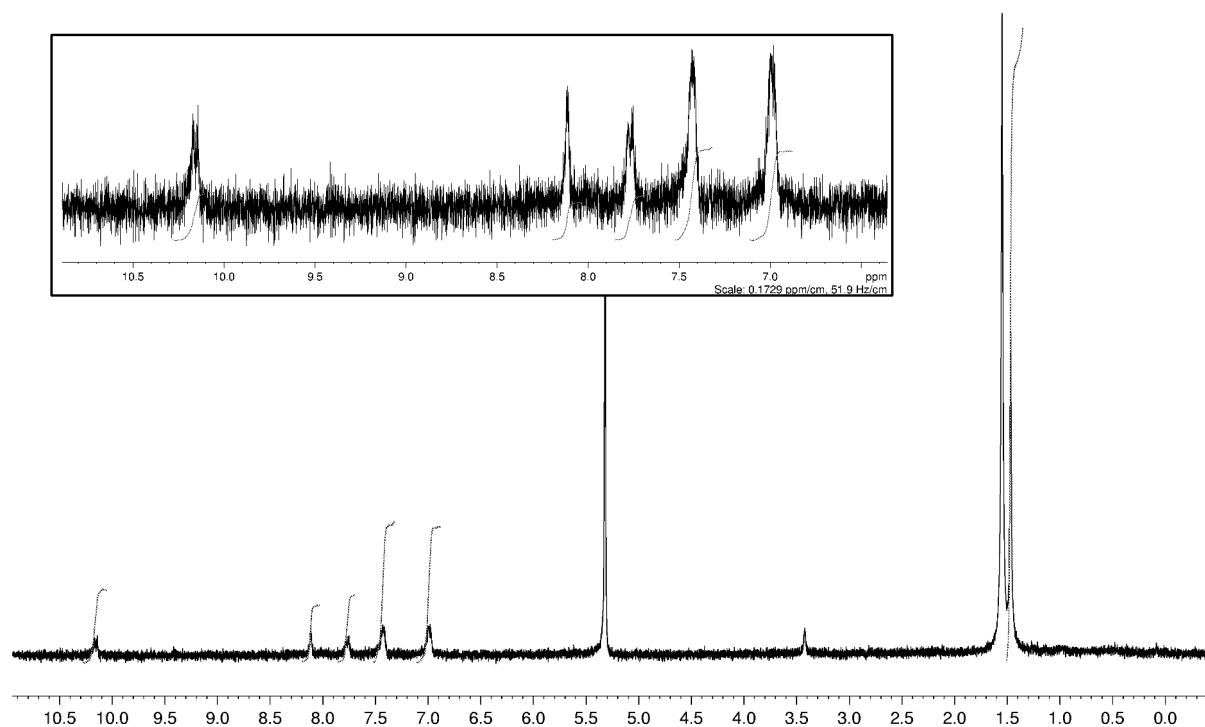


Figure IV-1 : Spectre RMN ^1H de composé $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) dans le dichlorométhane deutéré

La cristallisation du composé **27** a été tentée cependant, comme la majorité des composés organomercuriques, la solubilité de $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) est faible dans les solvants organiques. Nous avons observé que le solvant 1,1,2-trichloroéthane solubilisait convenablement le composé **27**. A l'issue d'une tentative de cristallisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) dans ce solvant, un composé inattendu **28** a été obtenu. En effet, l'analyse des cristaux obtenus par diffraction des rayons X a révélé une structure tout à fait originale, et sans équivalent dans la littérature, d'un complexe de mercure, $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}_2)\text{Cl}_2]$ (**28**) (figure IV-3). Ce dernier provient vraisemblablement de l'évolution du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) par réaction avec 1,1,2-trichloroéthane selon une équation que nous ne nous risquons pas à écrire par manque de preuves ou indices.

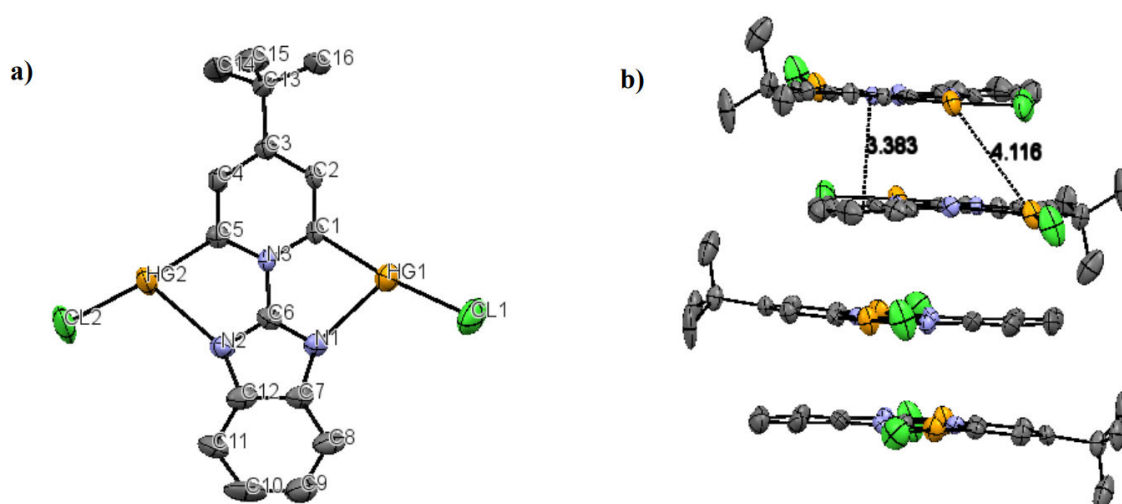


Figure IV-2 : Structure cristalline du composé $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}_2)\text{Cl}_2]$ (**28**) obtenu par évolution du composé **27** dans le 1,1,2-trichloroéthane.

Le composé **28** cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$. La maille élémentaire contient 8 monomères $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}_2)\text{Cl}_2]$ (**28**). La structure moléculaire du complexe **28** met en évidence deux atomes de mercure coordonnés linéairement à un chlore, $\text{Hg}(1)\text{-Cl}(1)$ 2.2799Å et $\text{Hg}(2)\text{-Cl}(2)$ 2.3086Å, ainsi qu'à un atome de carbone, $\text{Hg}(1)\text{-C}(1)$ 2.0904 Å et $\text{Hg}(2)\text{-C}(5)$ 2.0733Å. Les distances observées pour la structure du complexe **28** sont très similaires à celles observées dans la littérature, pour la structure moléculaire de $[\text{Hg}(\text{ppy})\text{Cl}]$ (avec Hppy= 2-phénylpyridine) obtenue par Constable et al.⁵⁶. En effet, dans le complexe $[\text{Hg}(\text{ppy})\text{Cl}]$, le mercure est également coordonné linéairement à un chlore (2.314 , 2.335Å) et à un carbone [2.07(1)Å].

Distances (Å)					
$\text{Hg}_2\text{-N}_2$	2.465	$\text{C}_2\text{-C}_3$	1.348	$\text{C}_7\text{-C}_8$	1.370
$\text{Hg}_2\text{-Cl}_2$	2.309	$\text{C}_3\text{-C}_4$	1.399	$\text{C}_8\text{-C}_9$	1.368
$\text{Hg}_2\text{-C}_5$	2.073	$\text{C}_4\text{-C}_5$	1.394	$\text{C}_9\text{-C}_{10}$	1.358
$\text{Hg}_1\text{-N}_1$	2.430	$\text{C}_5\text{-N}_3$	1.340	$\text{C}_{10}\text{-C}_{11}$	1.385
$\text{Hg}_1\text{-Cl}_1$	2.280	$\text{N}_3\text{-C}_6$	1.457	$\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$	1.420
$\text{Hg}_1\text{-C}_1$	2.090	$\text{C}_6\text{-N}_1$	1.323	$\text{C}_{12}\text{-N}_2$	1.373
$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.368	$\text{N}_1\text{-C}_7$	1.374	$\text{N}_2\text{-C}_6$	1.350

⁵⁶ E.C. Constable, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 570-571.

$N_1-Hg_1-C_1$ (76.79)⁰, $N_2-Hg_2-C_2$ (74.74)⁰, $C_5-N_3-C_1$ (122.77)⁰, $N_3-C_5-C_4$ (116.31)⁰, $C_5-C_4-C_3$ (123.25)⁰, $C_4-C_3-C_2$ (116.02)⁰, $C_3-C_2-C_1$ (122.42)⁰, $C_2-C_1-N_3$ (119.22)⁰, $N_1-C_6-N_2$ (117.52)⁰, $C_6-N_2-C_{12}$ (103.70)⁰, $N_2-C_{12}-C_7$ (107.23)⁰, $C_{12}-C_7-N_1$ (110.37)⁰, $C_7-N_1-C_6$ (101.12)⁰, $C_7-C_8-C_9$ (116.11)⁰, $C_8-C_9-C_{10}$ (123.08)⁰, $C_9-C_{10}-C_{11}$ (120.75)⁰, $C_{10}-C_{11}-C_{12}$ (119.01)⁰, $C_{11}-C_{12}-C_7$ (121.10)⁰, $C_{12}-C_7-C_8$ (119.83)⁰

Tables IV-1 : Angles et distances dans la structure cristalline du composé $[Hg_2(\mu-L_2)Cl_2]$ (**28**)

Par ailleurs, une interaction faible entre les deux atomes de mercure et les atomes d'azote du benzimidazolate a été recensée, $Hg(1)-N(1)$ 2.4302 Å et $Hg(2)-N(2)$ 2.4654 Å. Une interaction similaire Hg-N existe dans le complexe $[Hg(ppy)Cl]$ mais est remarquablement plus longue, Hg-N [2.63(1), 2.67(1) Å], cette différence peut s'expliquer par le caractère anionique du fragment benzimidazolate. Des analyses approfondies des distances intermoléculaires ont révélé la présence d'empilements de dimères contrôlés par des interactions $\pi-\pi$ ($d_{\text{plan/centre}} = 3.383$ Å et $\theta = 22.772^\circ$), la distance $Hg1-Hg2$ (4.116 Å) exclut une interaction entre les deux mercures. Par ailleurs, les distances $Hg1-Hg1$ (3.455 Å) observées entre ces formes dimères sont remarquablement courtes suggérant la présence d'interaction mercuriphiles⁵⁷.

Nous avons vérifié par spectroscopie infrarouge (ATR) que les spectres du solide obtenu et des réactifs de départ $Hg(OAc)_2$ et le prolégand **2** étaient différents. Sans surprise le spectre du solide diffère complètement des spectres de l'acétate de mercure et du prolégand. Ceci n'est pas étonnant puisque les réactifs sont solubles dans le méthanol et d'éventuels excès n'ayant pas réagi sont éliminés lors de la filtration. Les comparaisons dans la région 300 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} sont présentées dans la figure suivante.

⁵⁷ (a) Pekka Pyykkö *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597-636; (b) H. Schmidbaur, A. Schier *Organometallics* **2015**, 34, 2048-2066

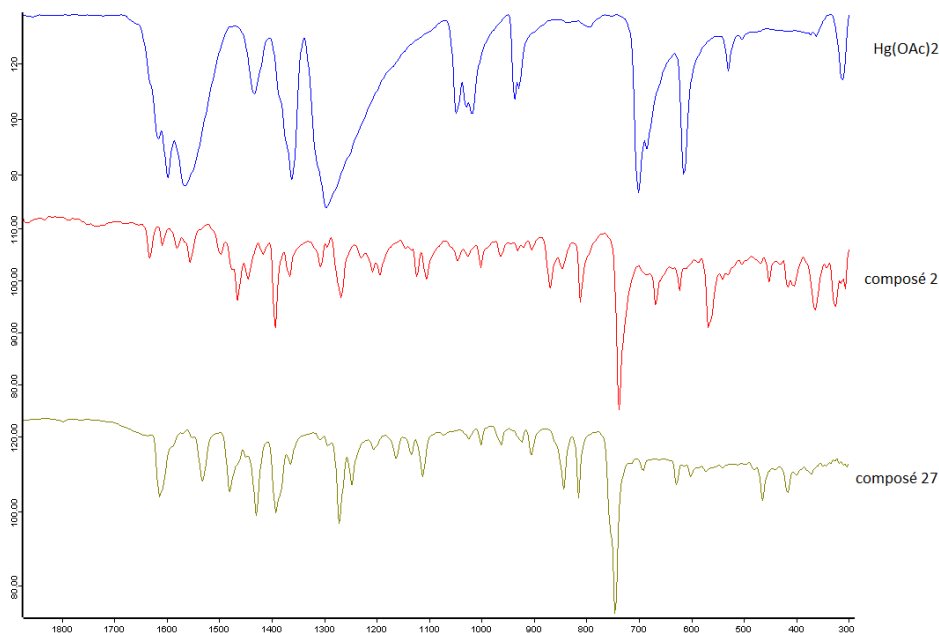


Figure IV-3 : Comparaison de spectres infrarouge du composé $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**), l'acétate de mercure et du proligand **2**

Malgré le manque d'indications à propos de la pureté ce composé en raison des problèmes de solubilité. Nous avons tout de même enregistré le spectre d'absorption dans le dichlorométhane. Le spectre montre une bande à 272 nm ($\epsilon \approx 24900 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande à 375 nm ($\epsilon \approx 14300 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$). Cette bande à basse d'énergie correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT).

Ce composé est moyennement photoluminescent à l'état solide et en solution dans le dichlorométhane.

Enthousiastes par ces résultats très importants (surtout après les premiers essais de transmetalation que nous décrirons plus loin dans le chapitre), nous avons cherché à savoir si cette méthode pouvait être étendue à d'autres proligands du chapitre II.

IV-3 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_4)_2]$ (**29**)

L'excitation de ce succès nous a encouragé à tenter d'appliquer ces conditions réactionnelles aux autres proligands préparés dans le chapitre II. De manière similaire, le couplage de deux proligands **4** en présence d'acétate de mercure dans le méthanol à

température ambiante durant deux jours permet d'obtenir le composé $[\text{Hg}(\text{L}_4)_2]$ (**29**) sous forme d'un solide jaune-brun dont la structure est supposée similaire à celles du composé précédant. Notons que les fonctions diméthylamine retiennent probablement une partie de l'acide acétique libéré au cours de la réaction que nous suspectons par l'analyse de spectroscopie infrarouge qui montre une bande autour de 1620 cm^{-1} .

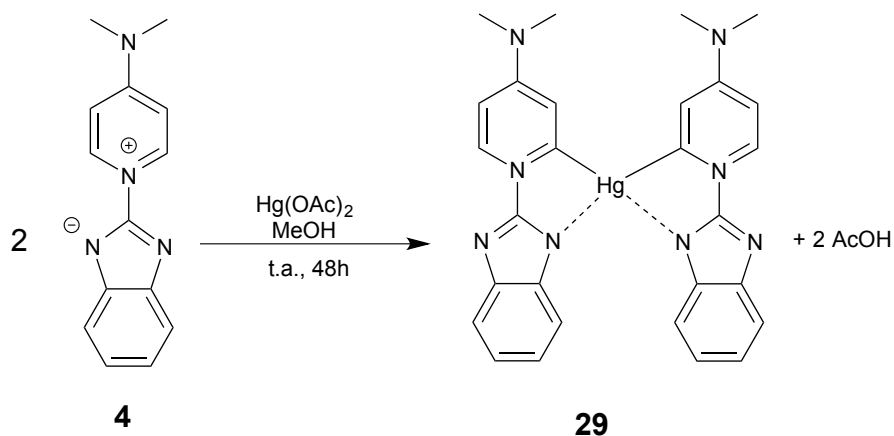


Schéma IV-3 : Schéma de synthèse du complexe **29**

Nous n'avons pas réussi à analyser ce composé **29** par RMN- ^1H , car le produit est insoluble dans tous les solvants usuels et semble se décomposer dans le DMSO. Nous avons donc décidé d'utiliser ce produit **29** sans caractérisations supplémentaires dans les étapes suivantes de transfert du pyridylidène, supposant que si la réaction fonctionne, cela confirmera à posteriori la structure du composé **29**. Nous avons vérifié par spectroscopie infrarouge (ATR) que les spectres du solide obtenu et des réactifs de départ $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ et le prolégand **4** étaient différents comme présenté dans la figure suivante. Ce composé est fortement luminescent sous irradiation UV.

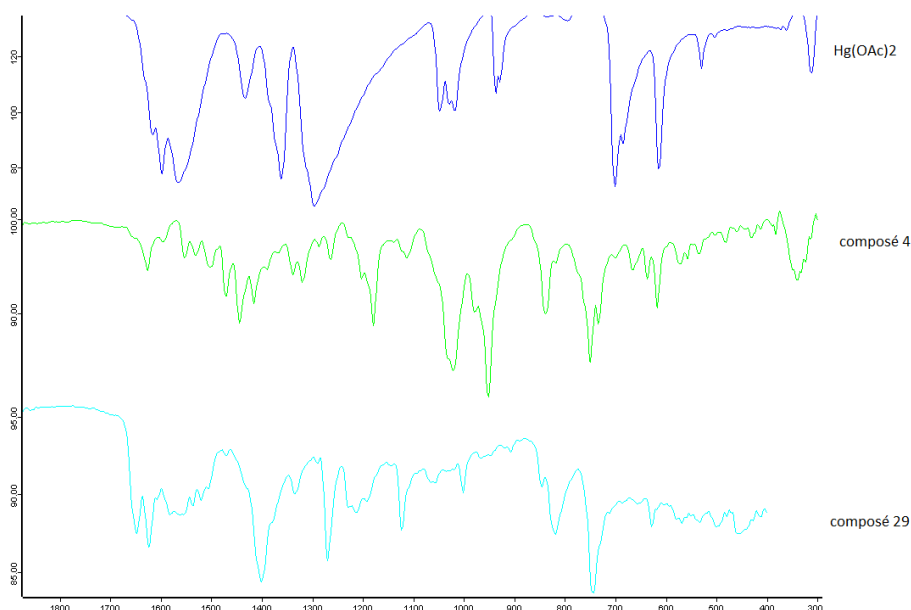


Figure IV-4 : Comparaison de spectres infrarouge du composé $[\text{Hg}(\text{L}_4)_2]$ (**29**), l'acétate de mercure et du proligand **4**

IV-4 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_5)_2]$ (**30**)

De la même façon, le couplage de deux proligands **5** en présence de d'acétate de mercure dans le méthanol à température ambiante durant deux jours fournit un composé supposé de formule $[\text{Hg}(\text{L}_5)_2]$ (**30**), sous forme d'un solide jaune. Pour les mêmes problèmes de solubilités indiqués pour le composé $[\text{Hg}(\text{L}_4)_2]$ (**29**), les analyses de ce solide n'ont pas été possibles et nous avons décidé de l'utiliser sans caractérisation. Cette décision a été prise car nous avons des résultats avec le premier complexe **27**, qui avait montré que le transfert du pyridylidène se faisait très bien sur des métaux comme l'iridium(III), ruthénium(II) et rhodium(III) comme nous le verrons un peu plus loin. Comme le composé **29**, ce nouveau composé retient probablement une partie de l'acide acétique libéré au cours de la réaction comme le laisse penser l'infrarouge avec une bande autour de 1620 cm^{-1} .

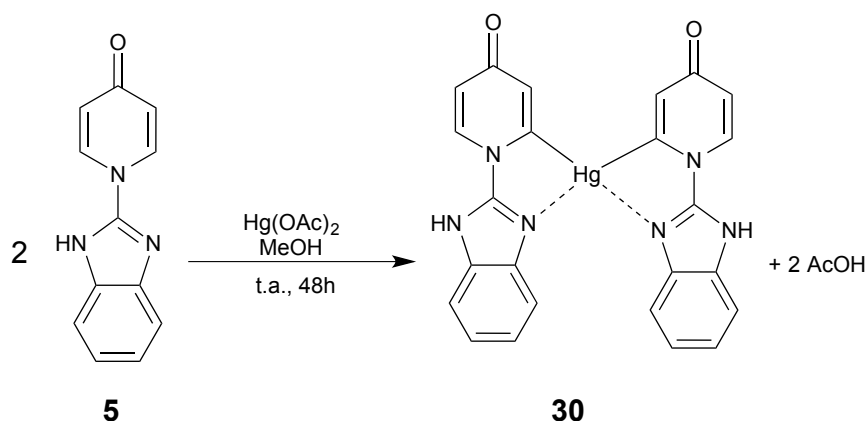


Schéma IV-4 : Schéma de synthèse du complexe **30**

La spectroscopie infrarouge (ATR) montre que les spectres du solide **30** obtenu et des réactifs de départ Hg(OAc)_2 et le proligand **5** sont différents comme présenté dans la figure suivante.

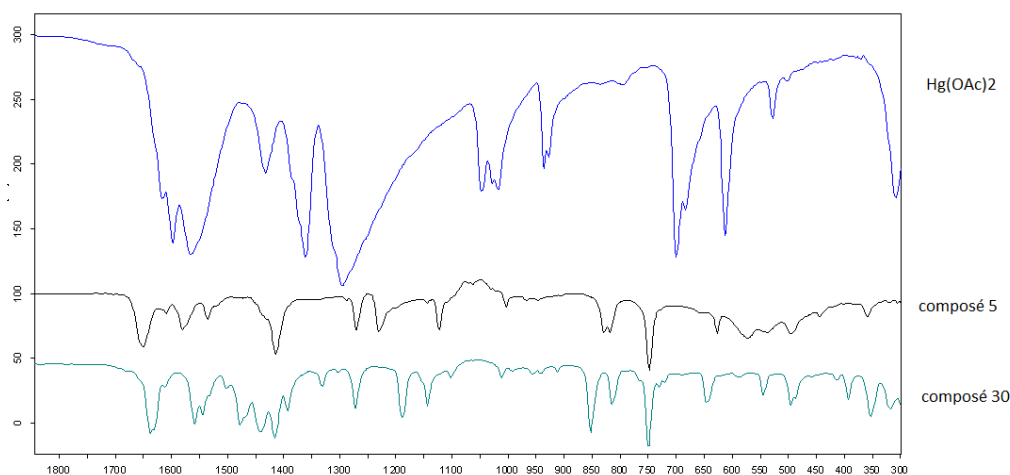


Figure IV-5 : Comparaison de spectres infrarouge du composé $[\text{Hg}(\text{L}_5)_2]$ (**30**), l'acétate de mercure et du proligand **5**

Ce composé est intensément luminescent à l'état solide et en suspension dans le dichlorométhane. Les bandes d'émission s'étalent sur tout le domaine du visible.

IV-5 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_6)_2]$ (**31**)

Les conditions opératoires appliquées au proligand **6** permettent également d'obtenir un solide jaune supposé être de formule $[\text{Hg}(\text{L}_6)_2]$ (**31**) qui sera utilisé sans caractérisation supplémentaire dans les réactions suivantes. En raison des problèmes de solubilité.

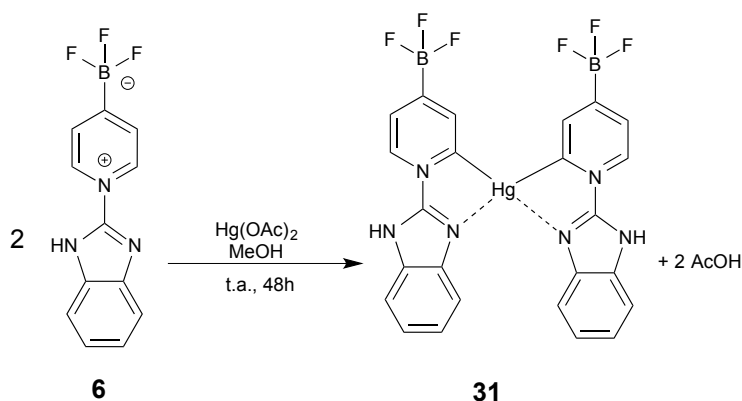


Schéma IV-5 : Schéma de synthèse du complexe **31**

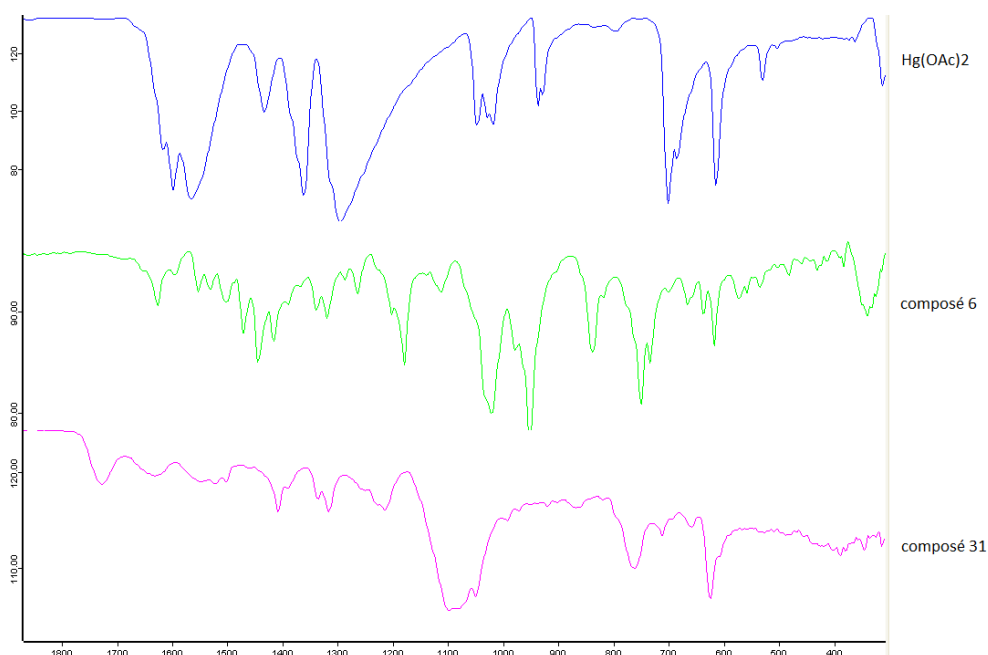


Figure IV-6 : Comparaison de spectres infrarouge du composé $[\text{Hg}(\text{L}_6)_2]$ (**31**), l'acétate de mercure et du proligand **6**

La comparaison des spectres infrarouge (ATR) montre que les signatures du solide **31** obtenu et des réactifs de départ $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ et le proligand **6** sont différents comme présenté dans la figure suivante. Ce solide est intensément luminescent. Le spectre d'une suspension de ce solide dans le dichlorométhane montre une enveloppe très large d'émissions qui s'étale presque sur tout le domaine du visible.

IV-6 : Propriétés d'absorption et d'émission des solides obtenus

Même si ces composés ne sont pas solubles dans le dichlorométhane, nous avons enregistré leurs spectres UV-visible sous forme de suspensions (sauf le composé **27** qui est

suffisamment soluble à 10^{-5} M) dans le dichlorométhane. Les spectres sont présentés dans la figure suivante. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire n'ont pas de sens pour **29-31** (concentrations inconnues). Ces spectres sont clairement différents chacun du proligand correspondant.

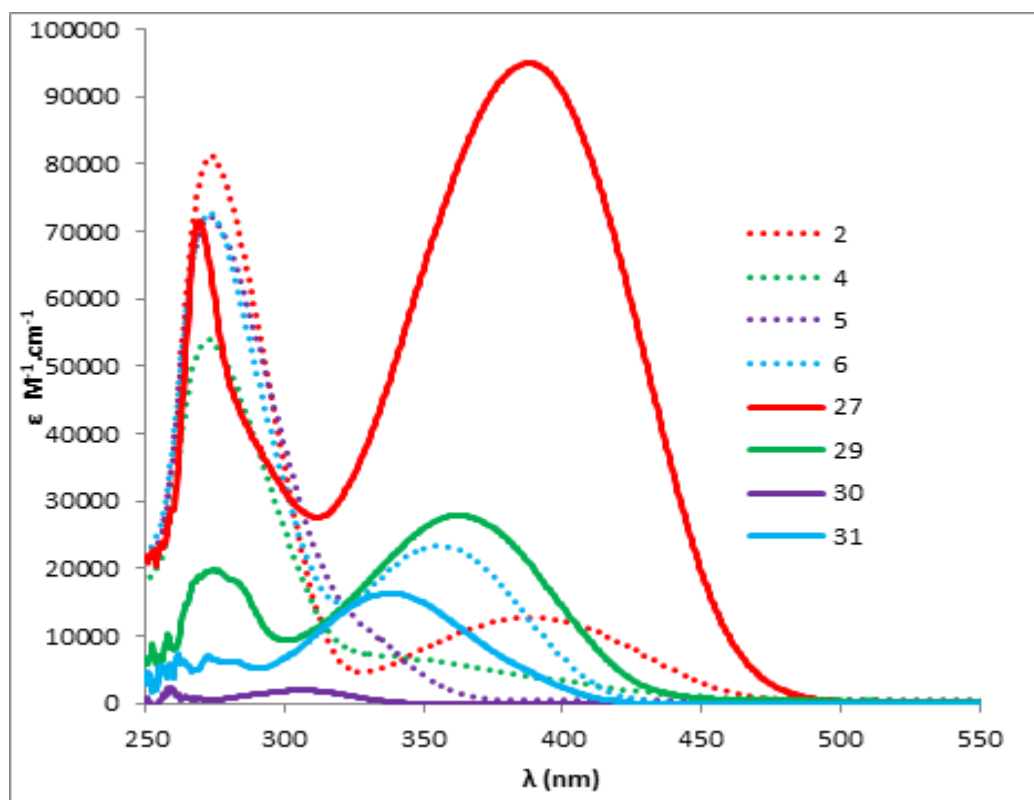


Figure IV-7 : Spectres d'absorption des composés **27** (solution) et **29-31** (suspension) dans le dichlorométhane.

Les spectres de photoluminescence de ces solution/suspensions sont rassemblés dans la figure suivante. Ils sont superposés aux spectres des proligands correspondants (en pointillés). La tendance générale est le décalage vers des énergies plus grandes en passant du proligand au composé du mercure sauf pour le couple **4-29**. Une explication de ce décalage à ce stade serait prématurée d'autant plus que les spectres des proligands sont réalisés en solution alors que ceux des composés mercuriques sont à l'état solide pour **29-31**. Une autre caractéristique qui se retrouve dans les proligands et dans les composés mercuriques est la largeur importante des bandes d'émission. Enfin globalement, pour un couple proligand/composé mercurique correspondant, le profil du spectre reste très

similaire. Une étude approfondie sur un couple modèle comme **2-27** permettra sans doute de comprendre les phénomènes mis en jeu dans ces émissions.

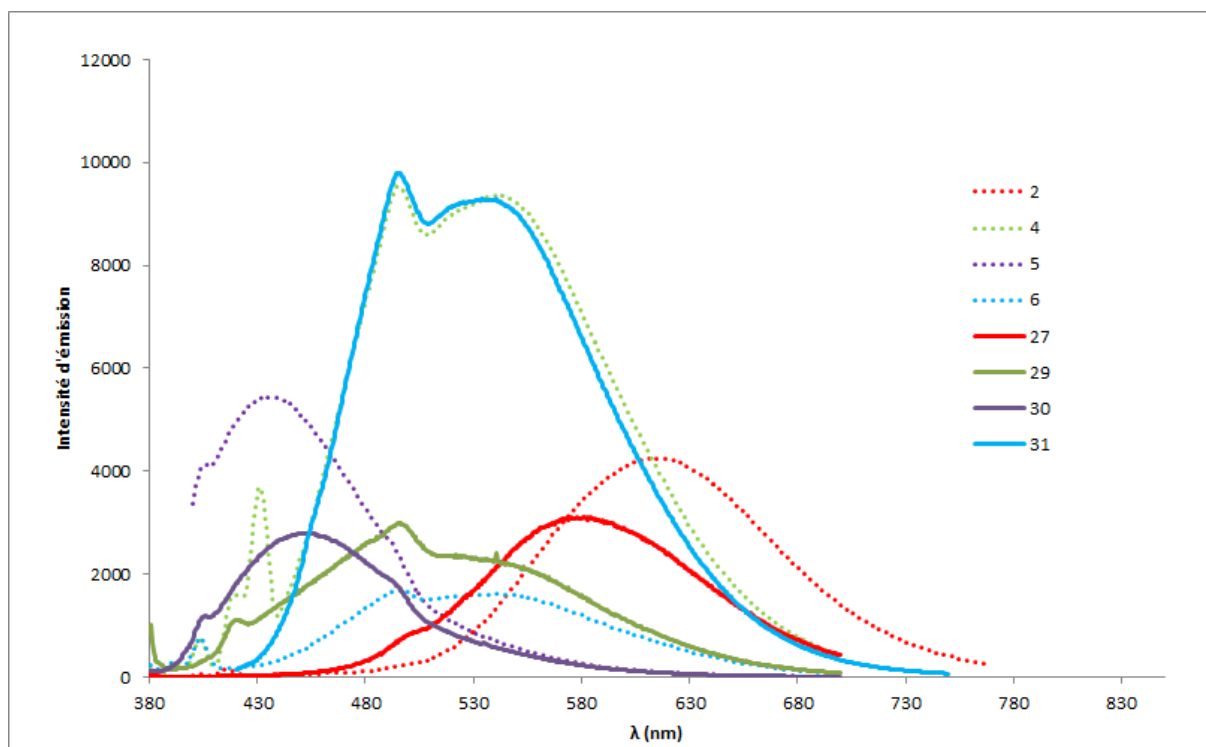


Figure IV-8 : Spectres de photoluminescence des composés **27** (solution) et **29-31** (suspension) dans le dichlorométhane (trait plein) et prolégands correspondants (pointillés)

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, bien que les composés **29-31** soit difficilement caractérisables en solution, nous avons tout de même décidé de les essayer comme agents de transfert de pyridylidène. Nous avons commencé par le composé **27** qui est bien caractérisé et présente la meilleure solubilité comme nous allons le détailler dans les paragraphes suivants.

IV-7 : Premier transfert pyridylidène du mercure(II) au ruthénium(II)

La réaction de transcyclométallation à partir du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_1)_2]$ (**27**) a été mise en œuvre sur un complexe de ruthénium(II) $[\text{p-Cym-RuCl}_2]_2$. En effet, le mélange de ces deux complexes dans le dichlorométhane sous argon durant 24 heures, se traduit bien par un échange du ligand pyridylidène et permet ainsi de mener au complexe $[\text{p-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**32**).

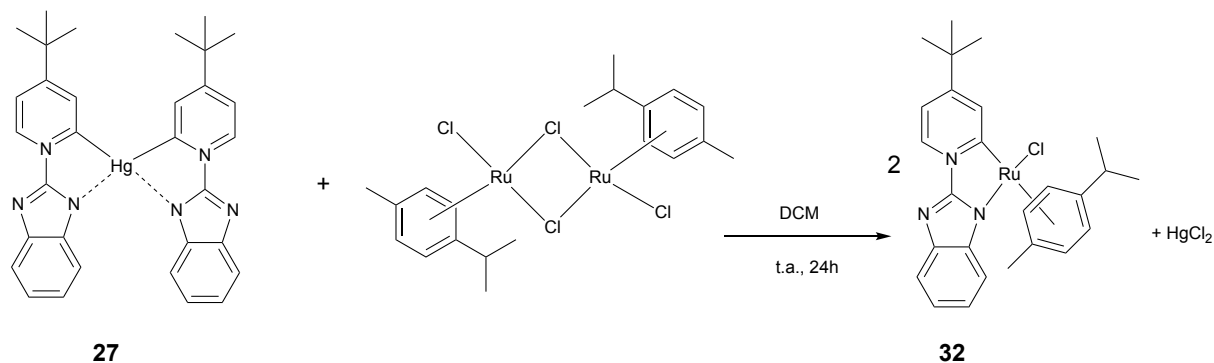


Schéma IV-6 : Premier transfert de pyridylidène du mercure(II) au ruthénium(II)

Le complexe $[\text{p-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**32**) a été obtenu après purification par chromatographie sur colonne d'alumine avec un rendement de 83%. Celui-ci a ensuite été soumis à une analyse par RMN-¹H. Le succès de la transmétallation est certifié par la présence simultanée des signaux des protons du *p*-Cymène et du ligand pyridylidène. En effet, le spectre de ce composé affiche trois signaux dans la région aliphatique à $\delta = 0.75$ ppm, $\delta = 0.81$ ppm et $\delta = 1.42$ ppm, correspondant respectivement aux deux méthyles du *p*-cymène et aux protons du tert-butyle. Un septuplet est retrouvé à 2.24 ppm et correspond au proton porté par le carbone tertiaire du *p*-cymène. Dans la région aromatique, les signaux des protons du cycle du *p*-cymène se présentent sous la forme de quatre doublets sortant à $\delta = 5.60$; 5.82 ; 5.90 et 6.01 ppm. Les signaux des protons en β de l'azote du pyridinium apparaissent à $\delta = 7.52$ ppm et 8.65 ppm sous la forme respective d'un doublet de doublet et d'un doublet. Le proton en α de l'azote du pyridinium s'affiche à 8.99 ppm sous l'aspect d'un doublet. Enfin, les protons du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7.09$, 7.16, 7.49 et 7.70 ppm. La formule du composé est confirmée par une analyse de spectrométrie de masse HRMS.

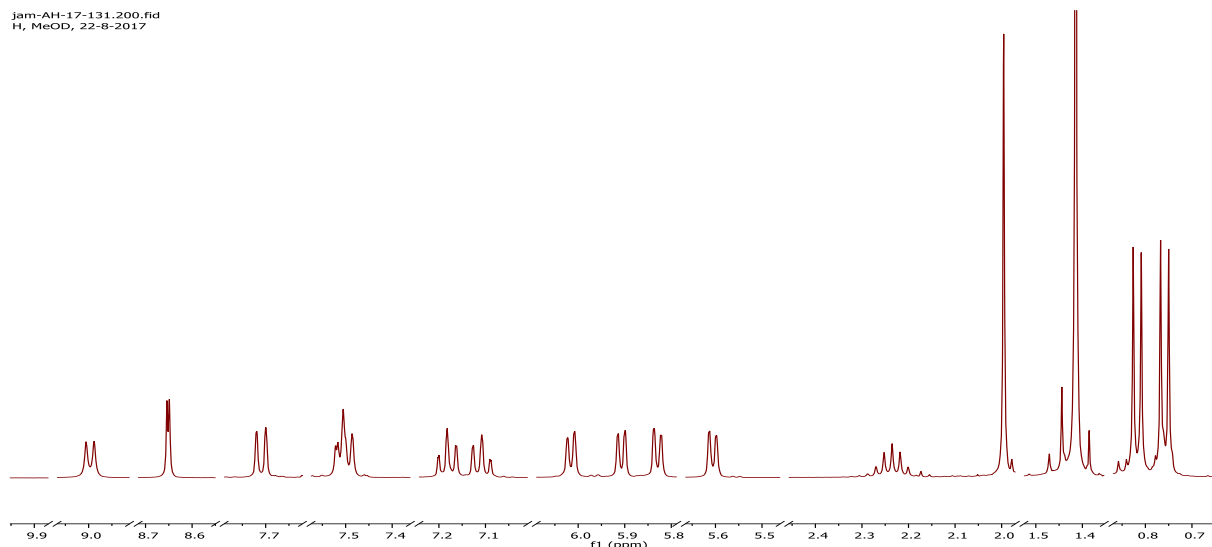


Figure IV-9 : Spectre RMN ^1H du composé $p\text{-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}$ (**32**) dans CD_2Cl_2

Le spectre d'absorption UV-Vis. affiche une bande à 287 nm ($\epsilon \sim 8500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande plus intense apparaît à 333 nm ($\epsilon \sim 9460 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et une 3^{ème} bande qui apparaît à 403 nm ($\epsilon \sim 4000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces bandes correspondent à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT).

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de $[p\text{-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**32**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ce nouveau composé. L'étude des cristaux par diffraction de rayons X a permis de résoudre la structure à l'état solide de ce complexe. Cette structure confirme bien l'identité du composé déduite des analyses RMN, masse et infrarouge. Elle montre clairement le ruthénium lié au $p\text{-cymène}$, à un chloro et à un ligand L_2 bidentate.

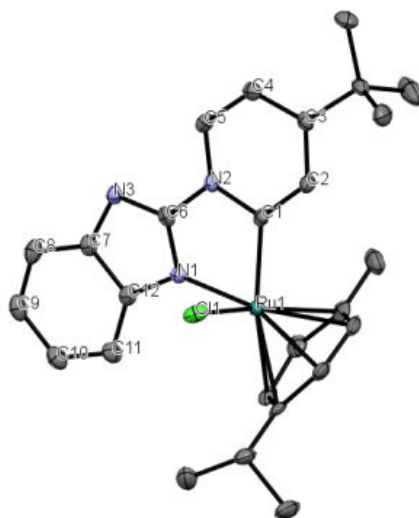


Figure IV-10 : Structure cristalline du composé $[p\text{-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**32**)

Distances (Å)					
Ru ₁ -N ₁	2.071	C ₄ -C ₅	1.386	C ₁₁ -C ₁₀	1.385
Ru ₁ -Cl ₁	2.410	C ₅ -N ₂	1.361	C ₁₀ -C ₉	1.401
Ru ₁ -C ₁	2.044	N ₂ -C ₆	1.411	C ₉ -C ₈	1.373
C ₁ -C ₂	1.395	C ₆ -N ₁	1.334	C ₈ -C ₇	1.401
C ₂ -C ₃	1.393	N ₁ -C ₁₂	1.386	C ₇ -N ₃	1.391
C ₃ -C ₄	1.390	C ₁₂ -C ₁₁	1.400	N ₃ -C ₆	1.316

N₁-Ru₁-C₁ (77.22)⁰, Cl₁-Ru₁-N₁ (85.33)⁰, Cl₁-Ru₁-C₁ (86.24)⁰, C₅-N₂-C₁ (124.56)⁰, N₂-C₅-C₄ (118.89)⁰, C₅-C₄-C₃ (120.26)⁰, C₄-C₃-C₂ (117.70)⁰, C₃-C₂-C₁ (123.69)⁰, C₂-C₁-N₂ (114.69)⁰, N₁-C₆-N₃ (118.58)⁰, C₆-N₁-C₁₂ (103.38)⁰, N₁-C₁₂-C₇ (106.69)⁰, C₁₂-C₇-N₃ (109.48)⁰, C₇-N₃-C₆ (101.86)⁰, C₇-C₈-C₉ (117.71)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (122.08)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (121.22)⁰, C₁₀-C₁₁-C₁₂ (117.50)⁰, C₁₁-C₁₂-C₇ (120.99)⁰, C₁₂-C₇-C₈ (120.47)⁰.

Table IV-2 : Angles et distances dans la structure cristalline du composé $[p\text{-CyRu}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**32**)

IV-8 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**33**)

La réaction de transcyclométabolisation à partir du complexe $[\text{Hg}(\text{L}_2)_2]$ (**27**) a été mise en œuvre sur un complexe de rhodium(III) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$. Le mélange de ces deux composés dans le dichlorométhane sous argon durant 24 heures, se traduit bien par un transfert du pyridylidène du mercure(II) au rhodium(III) et permet ainsi de mener au complexe du rhodium recherché $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**33**). Un autre complexe **34** est parfois observé en RMN-¹H

dans le brut réactionnel sans pouvoir l'isoler sous forme pure (seul « sous-produit » observé), une tentative de purification par cristallisation a permis d'obtenir des monocristaux convenables pour la diffraction de rayons X, ce qui a permis de déterminer sa structure.

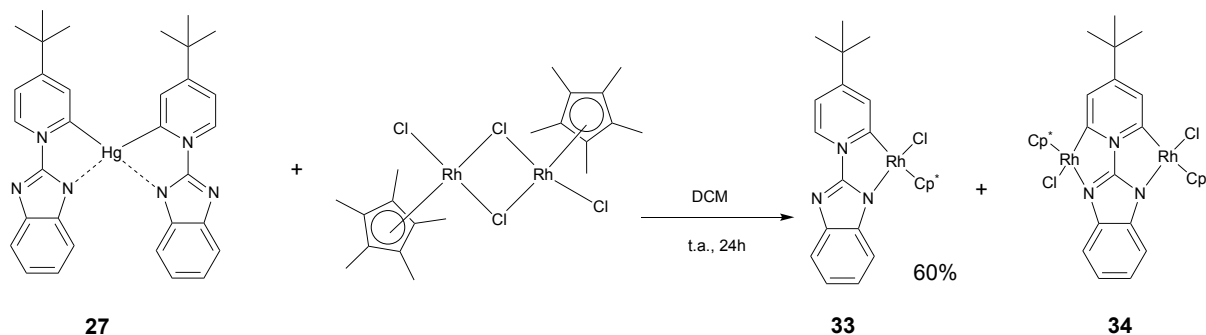


Schéma IV-7 : Schéma de transfert du pyridylidène au rhodium(III)

Le complexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**33**) a été obtenu après purification par chromatographie sur colonne d'alumine avec un rendement de 60%. Celui-ci a ensuite été soumis à une analyse par RMN- ^1H . Le succès de la transmétallation est certifié par la présence du signal des protons du Cp^* et du pyridylidène. En effet, le spectre de ce composé affiche deux signaux dans la région aliphatique à $\delta = 1.40$ ppm et $\delta = 1.69$ ppm correspondant respectivement aux protons du tert-butyle et aux méthyles du Cp^* . Dans la région aromatique, les signaux des protons en β de l'azote du pyridinium apparaissent à $\delta = 7.34$ ppm et 8.18 ppm sous la forme respective d'un doublet de doublet et d'un doublet. Le proton en α de l'azote du pyridinium s'affiche à 9.24 ppm sous l'aspect d'un doublet. Enfin, les protons du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7.06$, $\delta = 7.49$ et 7.55 ppm. La formule du composé est confirmée par une analyse de spectrométrie de masse.

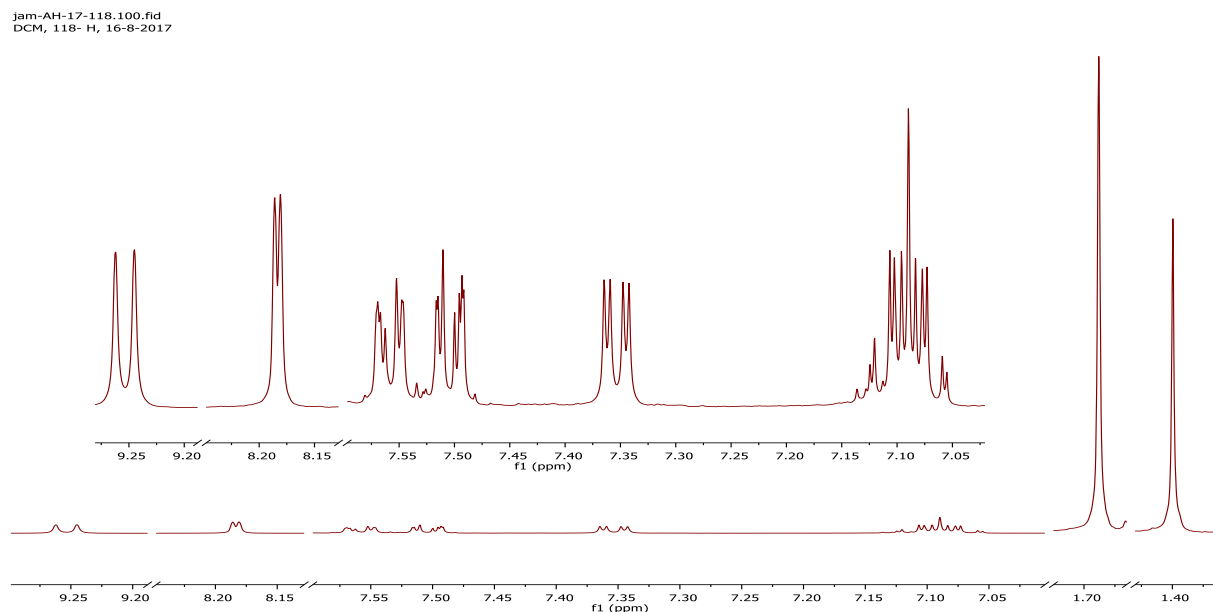


Figure IV-11 : Spectre RMN ¹H de composé **33** dans DCM-deutéié

Le spectre d'absorption du composé [Cp^{*}Rh(L₂)Cl] (**33**) en solution dans le dichlorométhane affiche une bande intense à 275 nm ($\epsilon \approx 30700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi-\pi^*$, accompagnée d'un épaulement à 330 nm ($\epsilon \approx 19200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), cette bande correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT). Le complexe **34** n'ayant pas été isolé pur, nous n'avons pas enregistré ses propriétés d'absorption.

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de [Cp^{*}Rh(L₂)Cl] (**33**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ce composé. L'étude des cristaux de **33** par diffraction de rayons X a permis de confirmer la structure proposée sur les bases spectroscopiques. La figure IV-8 montre la structure, elle montre clairement un fragment « Cp^{*}RhCl » lié à un ligand L₂ en mode bidentate. Le rhodium est lié à un azote du benzimidazole et un carbone en position a de l'azote du pyridinium. La distance Rh1-C1 est très courte et montre une forte interaction.

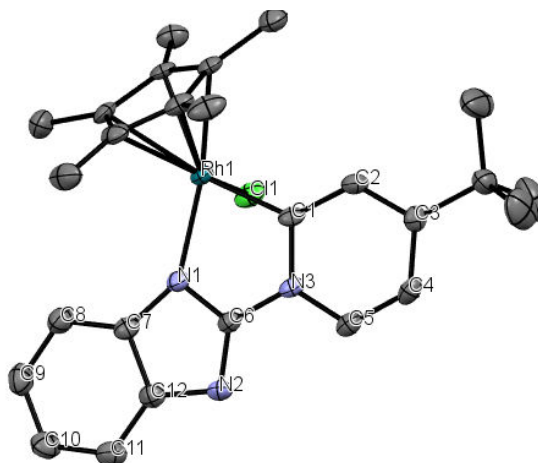


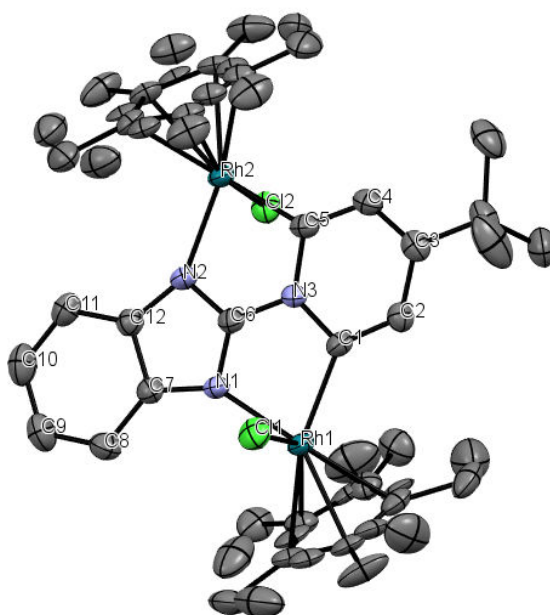
Figure IV-12 : Structure cristalline du composé $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**33**)

Comme signalé ci dessus, lors d'une tentative de purification pour obtenir le composé **34** des cristaux convenables pour la diffraction de rayons X ont été obtenus. Le résultat montre une structure qui explique bien les observations RMN. Une structure originale **34** rappelant celle du composé du mercure **28** a été déterminée. La structure montre un ligand pyridylidène L_2 pontant deux fragments « Cp^*RhCl » en mode bis-bidentate. Chaque atome d'azote du coeur benzimidazole est lié à un rhodium de même que les deux carbones en positions α de l'azote du pyridinium. Les distances Rh1-C1 (2.078) et Rh2-C5 (2.063) montrent une forte liaison.

Distances (Å)					
Rh ₁ -N ₁	2.081	C ₄ -C ₅	1.353	C ₁₁ -C ₁₀	1.376
Rh ₁ -Cl ₁	2.388	C ₅ -N ₃	1.362	C ₁₀ -C ₉	1.391
Rh ₁ -C ₁	2.025	N ₃ -C ₆	1.409	C ₉ -C ₈	1.371
C ₁ -C ₂	1.393	C ₆ -N ₂	1.321	C ₈ -C ₇	1.401
C ₂ -C ₃	1.393	N ₂ -C ₁₂	1.399	C ₇ -N ₁	1.376
C ₃ -C ₄	1.394	C ₁₂ -C ₁₁	1.375	N ₁ -C ₆	1.336

N₁-Rh₁-C₁ (77.69)⁰, C₅-N₃-C₁ (123.61)⁰, N₃-C₅-C₄ (120.13)⁰, C₅-C₄-C₃ (126.76)⁰, C₄-C₃-C₂ (116.49)⁰, C₃-C₂-C₁ (124.16)⁰, C₂-C₁-N₃ (114.54)⁰, N₁-C₆-N₂ (119.42)⁰, C₆-N₂-C₁₂ (100.95)⁰, N₂-C₁₂-C₇ (109.36)⁰, C₁₂-C₇-N₁ (107.41)⁰, C₇-N₁-C₆ (102.86)⁰, C₇-C₈-C₉ (117.95)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (121.52)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (121.28)⁰, C₁₀-C₁₁-C₁₂ (118.49)⁰, C₁₁-C₁₂-C₇ (120.68)⁰, C₁₂-C₇-C₈ (120.02)⁰

Table IV-3 : angles et distances dans la structure cristalline du complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**33**)

Figure IV-13 : Structure cristalline du composé **34**

Distance (Å)					
Rh ₂ -N ₂	2.100	C ₂ -C ₃	1.411	C ₇ -C ₈	1.391
Rh ₂ -Cl ₂	2.403	C ₃ -C ₄	1.394	C ₈ -C ₉	1.377
Rh ₂ -C ₅	2.063	C ₄ -C ₅	1.373	C ₉ -C ₁₀	1.413
Rh ₁ -N ₁	2.106	C ₅ -N ₃	1.371	C ₁₀ -C ₁₁	1.370
Rh ₁ -Cl ₁	2.437	N ₃ -C ₆	1.379	C ₁₁ -C ₁₂	1.391
Rh ₁ -C ₁	2.078	C ₆ -N ₁	1.323	C ₁₂ -N ₂	1.378
C ₁ -C ₂	1.378	N ₁ -C ₇	1.388	N ₂ -C ₆	1.317

N₁-Rh₁-C₁ (79.45)⁰, N₂-Rh₂-C₅ (79.34)⁰, C₅-N₃-C₁ (127.45)⁰, N₃-C₅-C₄ (115.35)⁰, C₅-C₄-C₃ (121.80)⁰, C₄-C₃-C₂ (118.72)⁰, C₃-C₂-C₁ (121.43)⁰, C₂-C₁-N₃ (115.01)⁰, N₁-C₆-N₂ (118.23)⁰, C₆-N₂-C₁₂ (103.34)⁰, N₂-C₁₂-C₇ (107.57)⁰, C₁₂-C₇-N₁ (107.91)⁰, C₇-N₁-C₆ (102.92)⁰, C₇-C₈-C₉ (117.21)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (121.71)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (121.42)⁰, C₁₀-C₁₁-C₁₂ (117.71)⁰, C₁₁-C₁₂-C₇ (120.86)⁰, C₁₂-C₇-C₈ (121.03)⁰

Table IV-4 : angles et distances dans la structure cristalline du complexe **34**

IV-9 : Transfert de pyridylidène à l'iridium(III) [Cp*Ir(L₂)Cl](**35**)

La réaction de transcyclométallation à partir du complexe [Hg(L₂)₂] (**27**) a été mise en œuvre sur un complexe d'iridium(III) [Cp*IrCl₂]₂. Le mélange de ces deux complexes dans le

dichlorométhane sous argon durant 24 heures à température ambiante, se traduit par un échange du pyridylidène et permet ainsi de mener au complexe $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**) avec libération de chlorure de mercure(II).

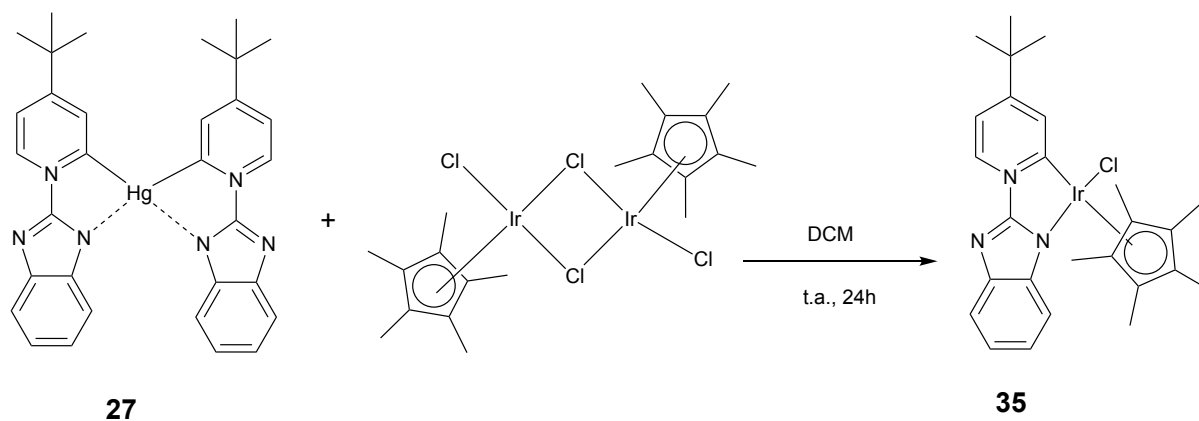


Schéma IV-8 : Transfert de pyridylidène à l'iridium(III)

Le complexe $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**) a été obtenu après purification, avec un rendement de 74%. Celui-ci a ensuite été caractérisé par RMN- ^1H . Le succès de la transmétallation est certifié par la présence des signaux des protons du Cp^* et du pyridylidène dans un rapport d'intégration 15 pour 9. En effet, le spectre de ce composé affiche deux signaux dans la région aliphatique à $\delta = 1.33$ ppm, et $\delta = 1.74$ ppm correspondant respectivement aux protons du tert-butyle et aux méthyles du Cp^* . Dans la région aromatique, les signaux des protons en β de l'azote du pyridinium apparaissent à $\delta = 7.15$ ppm et 8.12 ppm sous la forme respective d'un doublet de doublet et d'un doublet. Le proton en α de l'azote du pyridinium s'affiche à 9.22 ppm sous l'aspect d'un doublet. Enfin, les protons du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7.18$, $\delta = 7.44$ et 7.76 ppm. La formule du composé est confirmée par une analyse de spectrométrie de masse.

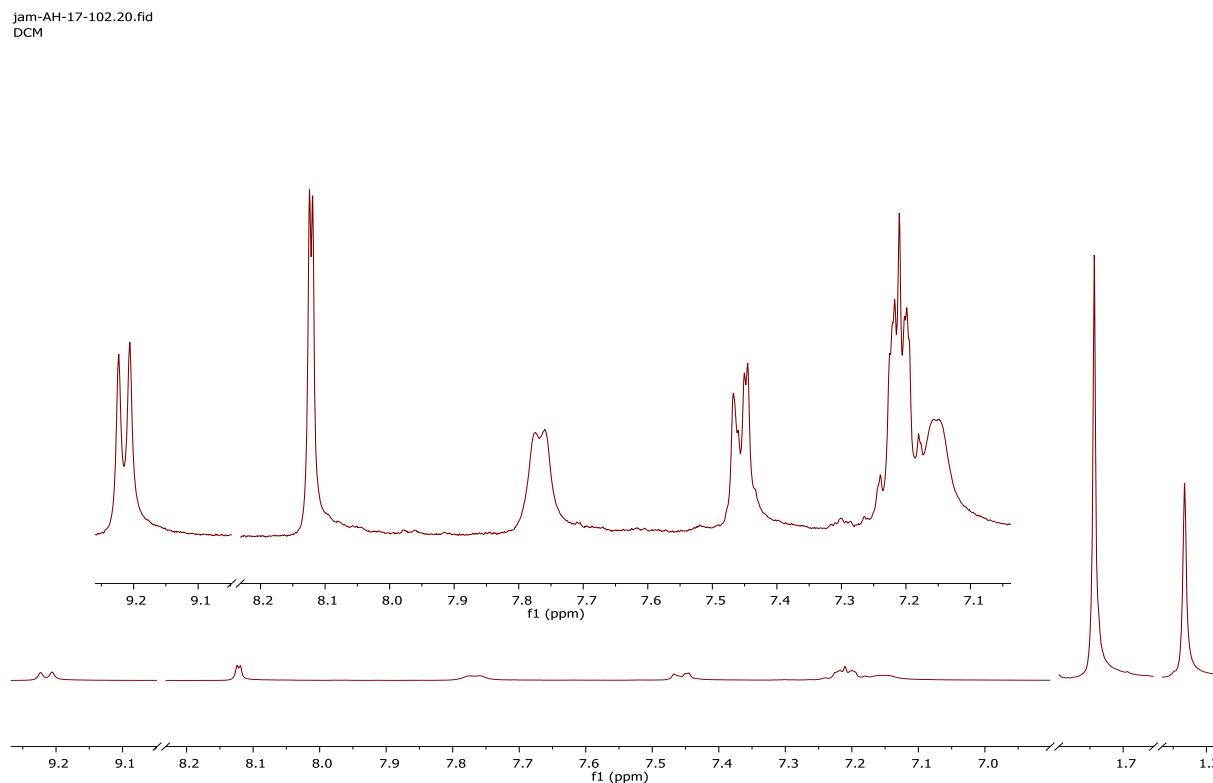


Figure IV-14 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**)

La caractérisation par spectroscopie UV-visible du composé $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**) a été réalisée dans l'acétonitrile à concentration 10^{-5} M, à 20°C . Le spectre d'absorption affiche une bande à 271 nm ($\epsilon \approx 10500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$. Une seconde bande plus intense apparaît à 341 nm ($\epsilon \approx 13400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette bande correspond à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT).

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ces composés. La diffraction de rayons X de monocristaux a permis de résoudre la structure à l'état solide de ce complexe. La structure confirme la formule déduite de la RMN. Elle montre bien un centre iridium lié à un ligand Cp^* et un ligand chloro et surtout cette structure montre bien le ligand pyridylidène bidentate coordonné à l'iridium par un atome d'azote du benzimidazole et un carbone en position α de l'azote N3 du cycle pyridinique. Ce résultat très important démontre la faisabilité de notre approche et donc l'efficacité de la méthode employée.

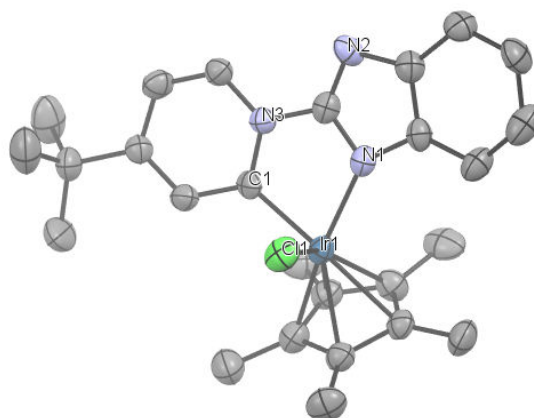


Figure IV-15 : Structure cristalline du composé $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**)

Distance (Å)					
$\text{Ir}_1\text{-N}_1$	2.084	$\text{C}_4\text{-C}_5$	1.346	$\text{C}_{11}\text{-C}_{10}$	1.371
$\text{Ir}_1\text{-Cl}_1$	2.413	$\text{C}_5\text{-N}_3$	1.358	$\text{C}_{10}\text{-C}_9$	1.426
$\text{Ir}_1\text{-C}_1$	2.036	$\text{N}_3\text{-C}_6$	1.422	$\text{C}_9\text{-C}_8$	1.353
$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.410	$\text{C}_6\text{-N}_1$	1.345	$\text{C}_8\text{-C}_7$	1.399
$\text{C}_2\text{-C}_3$	1.381	$\text{N}_1\text{-C}_{12}$	1.385	$\text{C}_7\text{-N}_2$	1.400
$\text{C}_3\text{-C}_4$	1.405	$\text{C}_{12}\text{-C}_{11}$	1.412	$\text{N}_2\text{-C}_6$	1.286

$\text{N}_1\text{-Ir}_1\text{-C}_1$ (77.16)⁰, $\text{Cl}_1\text{-Ir}_1\text{-N}_1$ (86.10)⁰, $\text{Cl}_1\text{-Ir}_1\text{-C}_1$ (88.50)⁰, $\text{C}_5\text{-N}_3\text{-C}_1$ (123.15)⁰, $\text{N}_3\text{-C}_5\text{-C}_4$ (121.32)⁰, $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_3$ (119.66)⁰, $\text{C}_4\text{-C}_3\text{-C}_2$ (117.62)⁰, $\text{C}_3\text{-C}_2\text{-C}_1$ (126.33)⁰, $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-N}_3$ (114.80)⁰, $\text{N}_1\text{-C}_6\text{-N}_2$ (120.64)⁰, $\text{C}_6\text{-N}_2\text{-C}_7$ (100.56)⁰, $\text{N}_2\text{-C}_7\text{-C}_{12}$ (110.10)⁰, $\text{C}_7\text{-C}_{12}\text{-N}_1$ (106.67)⁰, $\text{C}_{12}\text{-N}_1\text{-C}_6$ (101.94)⁰, $\text{C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$ (117.45)⁰, $\text{C}_8\text{-C}_9\text{-C}_{10}$ (121.63)⁰, $\text{C}_9\text{-C}_{10}\text{-C}_{11}$ (121.47)⁰, $\text{C}_{10}\text{-C}_{11}\text{-C}_{12}$ (117.45)⁰, $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}\text{-C}_7$ (122.13)⁰, $\text{C}_{12}\text{-C}_7\text{-C}_8$ (119.75)⁰

Table IV-5 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (**35**)

L'analyse des distances et angles montre une distance Ir1-C1 très courte ce qui suggère une liaison très forte. L'arrangement intermoléculaire ne permet pas de détecter d'interactions secondaires particulières de type $\pi\text{-}\pi$.

IV-10 : Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_3)\text{Cl}]$ (**36**)

La réaction de transcyclométabolisation à partir du composé **28** (non caractérisé pour rappel à cause de problèmes de solubilité) a été mise en œuvre sur le complexe de rhodium(III) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$. Le mélange de ces deux composés dans le dichlorométhane sous argon durant 24 heures aboutit au transfert du ligand L_4 au rhodium en donnant le nouveau complexe de rhodium $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**).

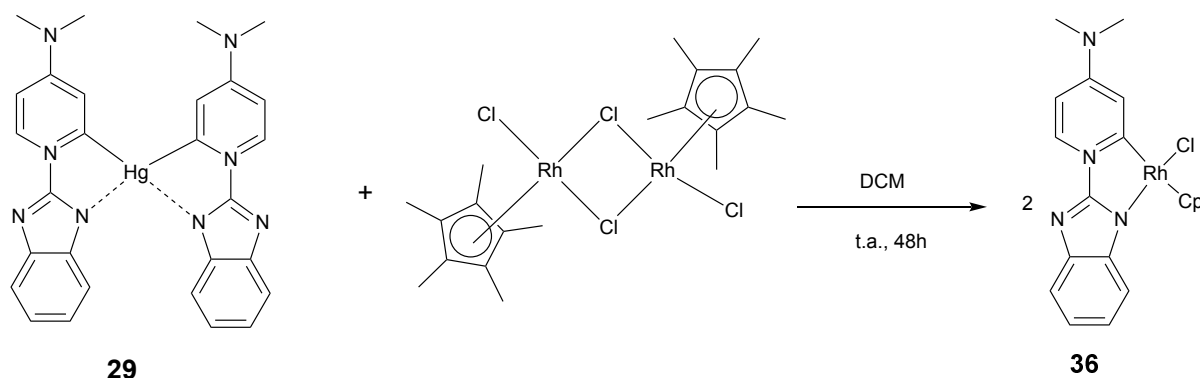


Schéma IV-9 : Schéma de synthèse du composé $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**)

Le complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**) a été obtenu après purification par chromatographie sur alumine avec un rendement de 90 %. Celui-ci a ensuite été soumis à une analyse par RMN- ^1H . Le succès de la transmétallation est certifié par la présence de signal des protons du Cp^* et du pyridylidène. En effet, le spectre de ce composé affiche deux signaux dans la région aliphatique à $\delta = 1.78$ ppm, et $\delta = 3.37$ ppm correspondant respectivement aux protons du méthyles du Cp^* et aux protons des méthyles du groupement diméthylamino. Dans la région aromatique, les signaux des protons en β de l'azote du pyridinium apparaissent à $\delta = 6.91$ ppm et 7.28 ppm sous la forme respective d'un doublet de doublet et d'un doublet. Le proton en α de l'azote du pyridinium s'affiche à 8.70 ppm sous l'aspect d'un doublet. Enfin, les protons du benzimidazole sont retrouvés à $\delta = 7.13$, et $\delta = 7.54$ ppm.

jam-AH-17-164.100.fid
F3, H, MeoD

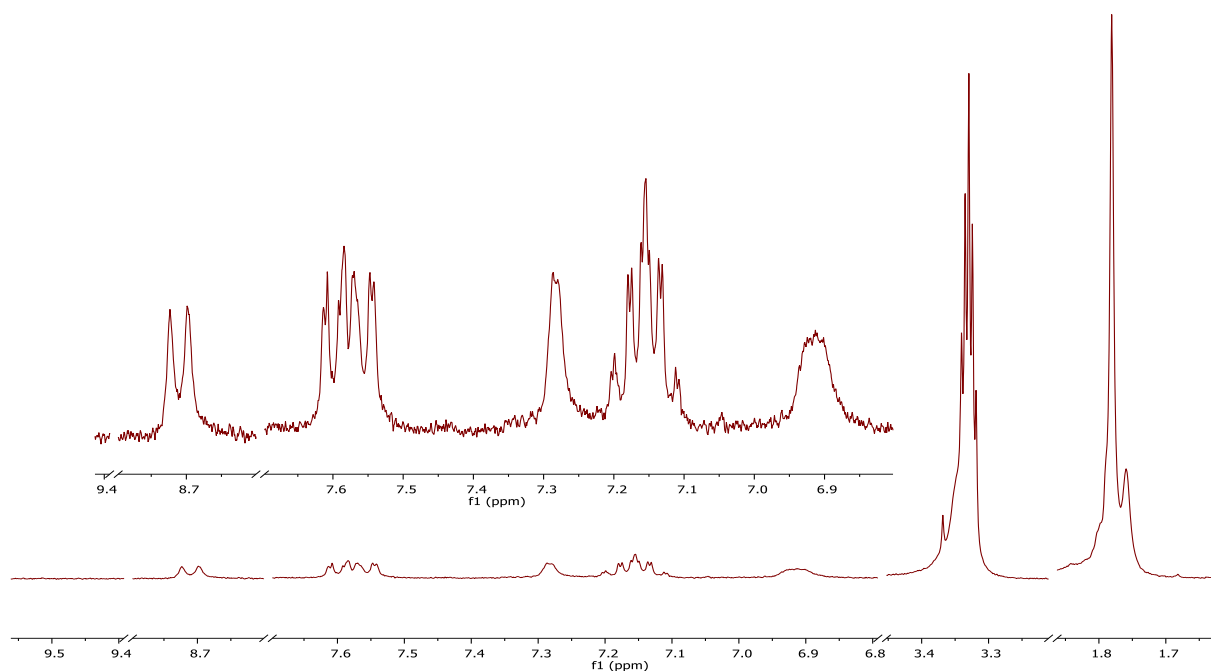


Figure IV-16 : spectres RMN ^1H du composé $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**)

Le spectre d'absorption dans le dichlorométhane affiche une bande intense à 275 nm ($\epsilon \approx 38000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$, accompagnée d'un épaulement à 330 nm ($\epsilon \approx 19200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ces bandes correspondent à un transfert de charge et $\pi\text{-}\pi^*$ (MLCT ou LLCT ou LMCT).

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ce nouveau composé. L'étude des cristaux de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**) par diffraction de rayons X a permis de résoudre la structure à l'état solide de ce complexe.

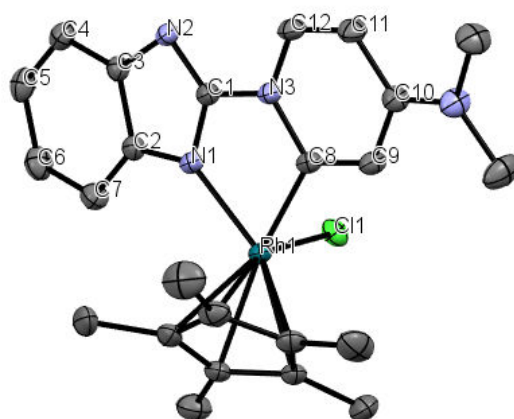


Figure IV-17 : Structure cristalline du composé $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**)

Distance (Å)					
Rh ₁ -N ₁	2.063	C ₁₁ -C ₁₂	1.350	C ₄ -C ₅	1.382
Rh ₁ -Cl ₁	2.429	C ₁₂ -N ₃	1.362	C ₅ -C ₆	1.399
Rh ₁ -C ₈	2.031	N ₃ -C ₁	1.410	C ₆ -C ₇	1.381
C ₈ -C ₉	1.370	C ₁ -N ₂	1.331	C ₇ -C ₂	1.394
C ₉ -C ₁₀	1.413	N ₂ -C ₃	1.398	C ₂ -N ₁	1.381
C ₁₀ -C ₁₁	1.421	C ₃ -C ₄	1.393	N ₁ -C ₁	1.333

N₁-Rh₁-C₈ (77.48)⁰, C₈-N₃-C₁₂ (121.91)⁰, N₃-C₈-C₉ (116.90)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (123)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (116.67)⁰, C₁₀-C₁₁-C₁₂ (119.92)⁰, C₁₁-C₁₂-N₃ (121.42)⁰, N₁-C₁-N₂ (117.27)⁰, C₁-N₂-C₃ (102.36)⁰, N₂-C₃-C₂ (108.93)⁰, C₃-C₂-N₁ (107.30)⁰, C₂-N₁-C₁ (104.13)⁰, C₂-C₃-C₄ (120.54)⁰, C₃-C₄-C₅ (117.65)⁰, C₄-C₅-C₆ (121.66)⁰, C₅-C₆-C₇ (121.42)⁰, C₆-C₇-C₂ (117.36)⁰, C₇-C₂-C₃ (121.37)⁰

Table IV-6 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**)

Les déplacements chimiques relativement bas à $\delta = 6.71$, $\delta = 6.88$ ppm sont plutôt en faveur de la forme **37**.

jam-AH-17-157.10.fid

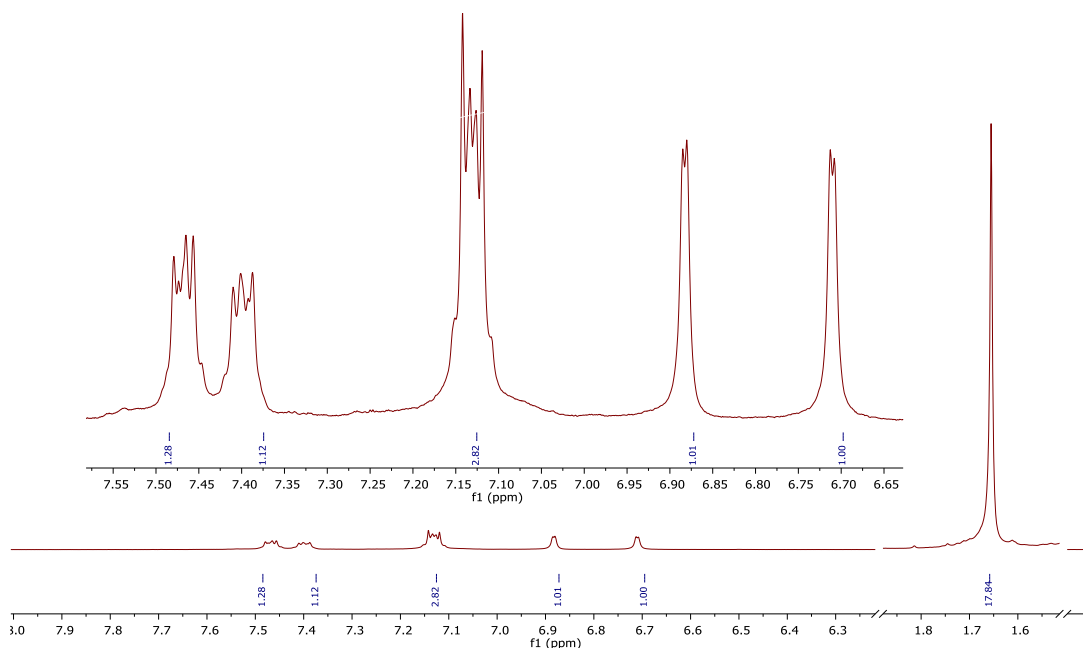


Figure IV.18 : Spectre RMN- ^1H du composé $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (**37**) dans CD_2Cl_2

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (**37**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux. L'étude des cristaux par diffraction de rayons X a révélé une structure différente de celles déduite de la RMN- ^1H très originale. Dans ce nouveau composé $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_2]$ (**38**) le cœur pyridinium du proligand de départ a été métallé deux fois sur les carbones en α de l'azote quaternaire. La figure suivante montre cette structure.

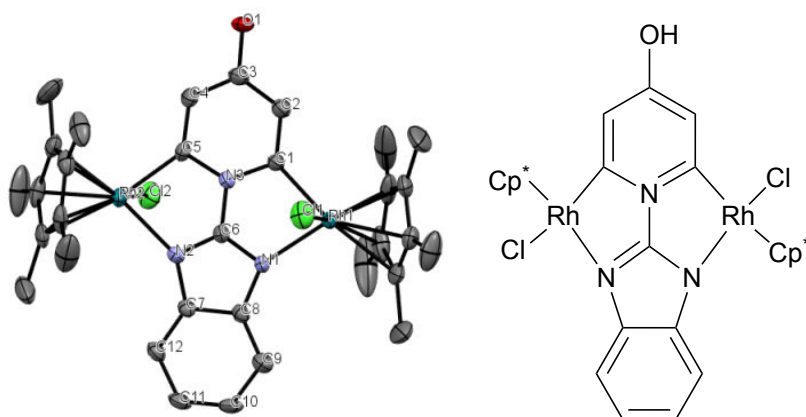


Figure IV-19 : Structure cristalline du composé $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_2]$ (**38**)

Ce type de coordination de double métalation a été observé à plusieurs reprises au cours de ces travaux. La distance $\text{C}_3\text{-O}_1 = 1,334 \text{ \AA}$ prouve que l'oxygène du ligand est protoné.

Distance (Å)					
$\text{Rh}_2\text{-N}_2$	2.111	$\text{C}_2\text{-C}_3$	1.395	$\text{C}_8\text{-C}_9$	1.385
$\text{Rh}_2\text{-Cl}_2$	2.381	$\text{C}_3\text{-C}_4$	1.407	$\text{C}_9\text{-C}_{10}$	1.384
$\text{Rh}_2\text{-C}_5$	2.046	$\text{C}_4\text{-C}_5$	1.396	$\text{C}_{10}\text{-C}_{11}$	1.353
$\text{Rh}_1\text{-N}_1$	2.103	$\text{C}_5\text{-N}_3$	1.377	$\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$	1.409
$\text{Rh}_1\text{-Cl}_1$	2.410	$\text{N}_3\text{-C}_6$	1.387	$\text{C}_{12}\text{-C}_7$	1.372
$\text{Rh}_1\text{-C}_1$	2.049	$\text{C}_6\text{-N}_1$	1.322	$\text{C}_7\text{-N}_2$	1.390
$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.391	$\text{N}_1\text{-C}_8$	1.384	$\text{N}_2\text{-C}_6$	1.308

$\text{N}_1\text{-Rh}_1\text{-C}_1 (78.57)^\circ$, $\text{N}_2\text{-Rh}_2\text{-C}_5 (79.16)^\circ$, $\text{C}_5\text{-N}_3\text{-C}_1 (128.94)^\circ$, $\text{N}_3\text{-C}_5\text{-C}_4 (114.66)^\circ$, $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_3 (119.80)^\circ$, $\text{C}_4\text{-C}_3\text{-C}_2 (121.44)^\circ$, $\text{C}_3\text{-C}_2\text{-C}_1 (120.18)^\circ$, $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-N}_3 (114.95)^\circ$, $\text{N}_1\text{-C}_6\text{-N}_2 (119.95)^\circ$, $\text{C}_6\text{-N}_2\text{-C}_7 (102.54)^\circ$, $\text{N}_2\text{-C}_7\text{-C}_8 (107.45)^\circ$, $\text{C}_7\text{-C}_8\text{-N}_1 (107.90)^\circ$, $\text{C}_8\text{-N}_1\text{-C}_6 (102.14)^\circ$, $\text{C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9 (120.06)^\circ$, $\text{C}_8\text{-C}_9\text{-C}_{10} (118.30)^\circ$, $\text{C}_9\text{-C}_{10}\text{-C}_{11} (122.04)^\circ$, $\text{C}_{10}\text{-C}_{11}\text{-C}_{12} (121.14)^\circ$, $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}\text{-C}_7 (118.28)^\circ$, $\text{C}_{12}\text{-C}_7\text{-C}_8 (120.13)^\circ$

Table IV-7 : Distance (Å) et Angle ($^\circ$) pour le complexe $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_2]$ **38**

Ce résultat supplémentaire confirme la généralisation de cette méthode comme un très bon outil de transfert de pyridylidènes à des métaux de transition. Au passage la caractérisation des composés **37** et **38** montre que le solide **30** contient bien le pyridylidène L_5 dans sa composition.

Le spectre d'absorption affiche une bande intense à 275 nm ($\epsilon \approx 36600 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut être attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$, accompagnée d'un épaulement à 326 nm ($\epsilon \approx 9500$

$M^{-1}.cm^{-1}$), ces bandes correspondent à un transfert de charge (MLCT ou LLCT ou LMCT) et $\pi\pi^*$.

IV-12 : Synthèse et caractérisation du complexe $[Cp^*Ir(L_5)Cl]$ (**39**)

La réaction de transcyclométallation à partir du complexe $[Hg(L_5)_2]$ (**30**) a été appliquée au complexe d'iridium(III), $[Cp^*IrCl_2]_2$. Le mélange de ces deux complexes dans le dichlorométhane sous argon durant 24 heures, se traduit bien par un échange du ligand C^N et permet ainsi de mener au nouveau complexe $[Cp^*Ir(L_5)Cl]$ (**39**) mais nous n'avons pas réussi à l'obtenir sous forme pure. Le spectre RMN- 1H montre la présence d'un singulet pour les protons du Cp^* à $\delta = 1.79$ ppm. Dans la région aromatique, les signaux des protons de L_5 apparaissent entre $\delta = 6.63$ ppm et 8.72 ppm. Le spectre RMN- 1H évolue au cours du temps. Par manque de temps nous n'avons pas exploré plus en détail ces phénomènes.

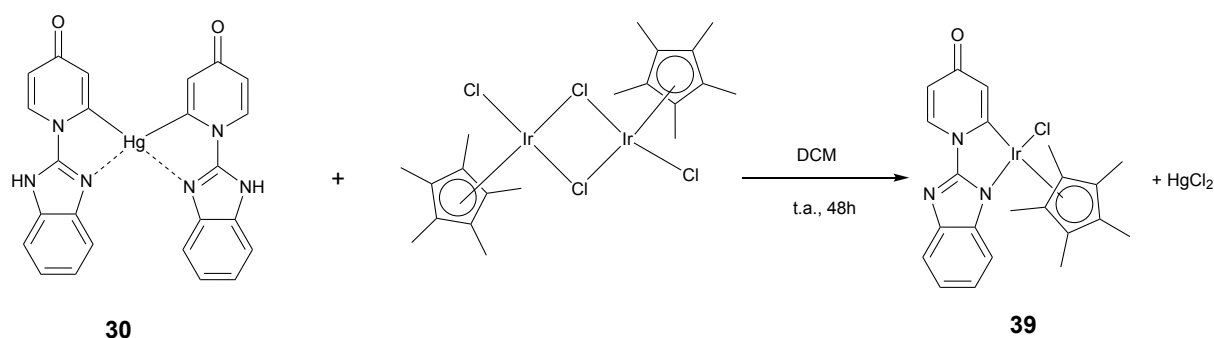


Schéma IV-11 : Schéma de synthèse du composé $[Cp^*Ir(L_5)Cl]$ (**39**)

IV-13 : Propriétés d'absorption

La caractérisation par spectroscopie UV-visible des proligands et des nouveaux complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) a été réalisée dans le dichlorométhane à une concentration 1×10^{-5} M environ, à température ambiante. Les spectres des complexes avec le ligand L_2 sont superposés au spectre du proligand **2** dans la figure IV-20. Ces spectres montrent que les bandes d'absorption des complexes sont décalées vers les plus grandes énergies par rapport au proligand.

La figure IV-21 montre les spectres du proligand **4** et du complexe $[Cp^*Rh(L_4)Cl]$ (**36**). Le spectre du complexe laisse apparaître un épaulement autour de 340 nm sans doute lié à

l'apparition de transferts de charge MLCT ou LMCT. La figure IV-22 regroupe les spectres du proligand **5** et du complexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (**37**) un épaulement similaire à celui observé pour le complexe précédant $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**) mais moins marqué.

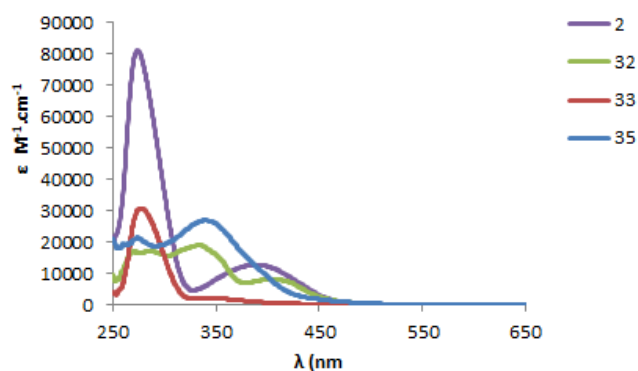


Figure IV-20 : Spectres d'absorption du proligand **2** et des complexes **32**, **33**, **35**.

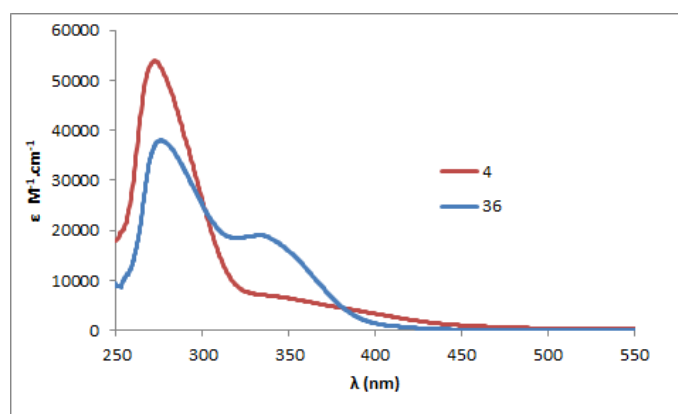


Figure IV-21 : Spectres d'absorption UV-visible du proligand **4** et de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_4)\text{Cl}]$ (**36**)

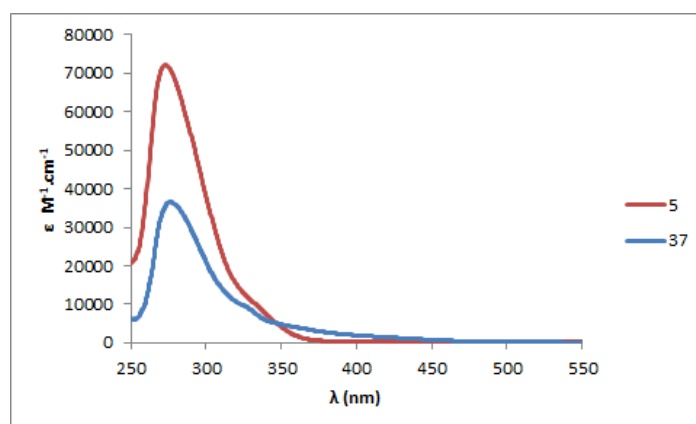


Figure IV-22 : Spectres d'absorption du proligand **5** et du complexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L}_5)\text{Cl}]$ (**37**)

Les nouveaux complexes présentés dans ce chapitre ne présentent pas de propriétés d'émission ni à l'état solide ni en solution dans les conditions ambiantes. Ceci n'est pas surprenant à cause de la présence de ligands chloro qui presque toujours désactivent les phénomènes d'émission à température ambiante. Si l'on souhaite observer des phénomènes émissifs dans ces composés il faudrait substituer le ligand chloro par des ligands à champs fort comme CN^- par exemple.

En revanche, les complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) sont largement utilisés dans le domaine de la catalyse et par conséquent ces nouveaux composés pourraient apporter une contribution intéressante dans ce sens. La décooordination du ligand chloro permet d'avoir un site métallique vacant pour interaction avec des substrats.

Notre choix de préparer ces complexes était surtout motivé par la volonté de démontrer la faisabilité de l'utilisation des pyridylidènes de mercure(II) comme agent de transfert du carbène. Nous comptions obtenir des complexes mononucléaires faciles à caractériser et ce type de composés est généralement très stable. La présence du ligand arène (Cymène ou Cp^*) permet par RMN- ^1H de se rendre rapidement compte si les complexes recherchés se forment ou non.

Des travaux antérieurs dans l'équipe avaient montré que des essais de transfert du pyridylidène au platine(II) avec le composé **27** n'étaient pas concluants. Les réactions donnaient des espèces sans doute de type polymères de coordination très insolubles difficilement exploitables pour prouver le concept de notre démarche.

Chapitre V. Complexes homoleptiques de platine(II) et iridium(III)

- V-1 : Complexes homoleptiques cyclométallés : généralités
 - V-2 : Synthèse et caractérisation du complexe $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{L}_2)_2]$ (40)
 - V-3 : Propriétés optiques du complexe $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{L}_2)_2]$ (40).
 - V-4 : Synthèse et caractérisation du complexe $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (41)
 - V-5 : Propriétés optiques du complexe $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_{\text{bim}})_3]$ (41)
-

V-1 : Complexes homoleptiques cyclométallés : généralités

La synthèse de complexes bis- ou tris-cyclométallés homoleptiques est difficile car ces composés sont généralement obtenus par activation électrophile des liaisons C-H à des températures élevées. En plus des dégradations subies, la deuxième puis la troisième cyclométilation demandent plus d'énergie car le métal est enrichi en électrons par la première carbométalation et devient donc moins électrophile. Il y a aussi parfois des difficultés de séparation des produits formés (isomères cis/trans, mer/fac, complexes avec des nombres de ligands différents). Nous avons souhaité explorer la possibilité de préparer des complexes bis- ou tris-cyclométallés avec nos (pro)ligands en raison de l'importance de ce type de composés dans les dispositifs électroluminescents.

Les complexes d'iridium(III) de pyridylidènes sont très rares dans la littérature.⁵⁸ Parallèlement à nos travaux, le groupe de Coe a montré la synthèse de complexes cationiques d'iridium(III) bis-cyclométallés par un ligand pyridylidène de type C^N avec une bipyridine complétant la sphère de coordination. Ces composés sont fortement luminescents en solution à température ambiante.⁵⁹

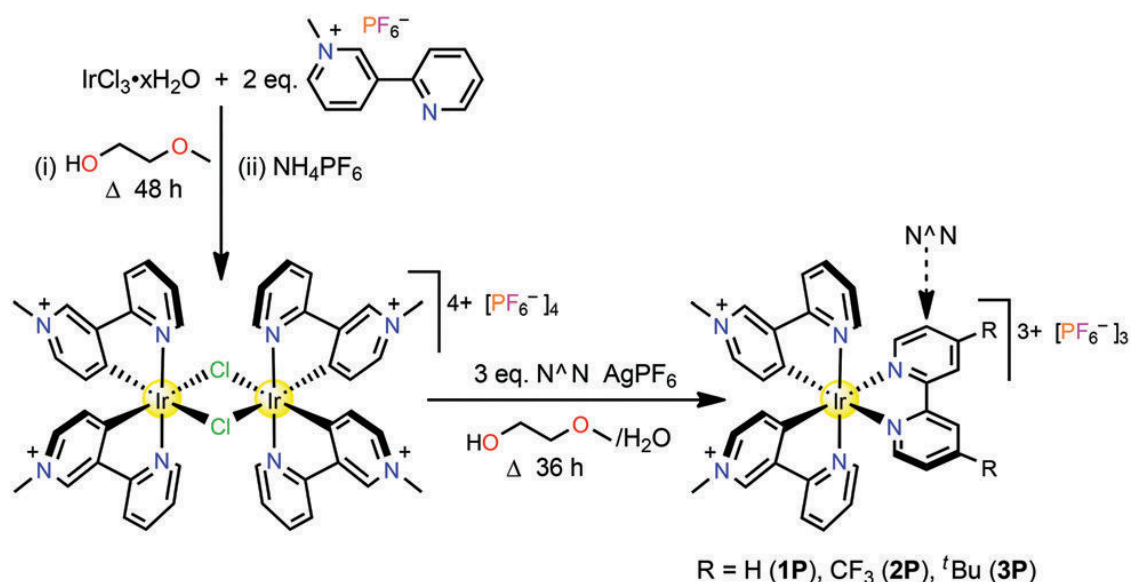


Schéma V-1 : Complexes d'iridium(III) photoluminescents par Coe et al.

⁵⁸ Song, Guoyong; Zhang, Yao; Su, Yan; Deng, Weiqiao; Han, Keli; Li, Xingwei, *Organometallics* **2008**, *27*, 6193-6201.

⁵⁹ Coe, Benjamin J.; Helliwell, Madeleine; Sanchez, Sergio; Peers, Martyn K.; Scrutton, Nigel S. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 15420-15423.

Une autre publication très récente montre l'utilisation de complexes d'iridium cationiques tris-cyclométallés mais hétéroleptiques contenant un ligand pyridylidène en photocatalyse.⁶⁰

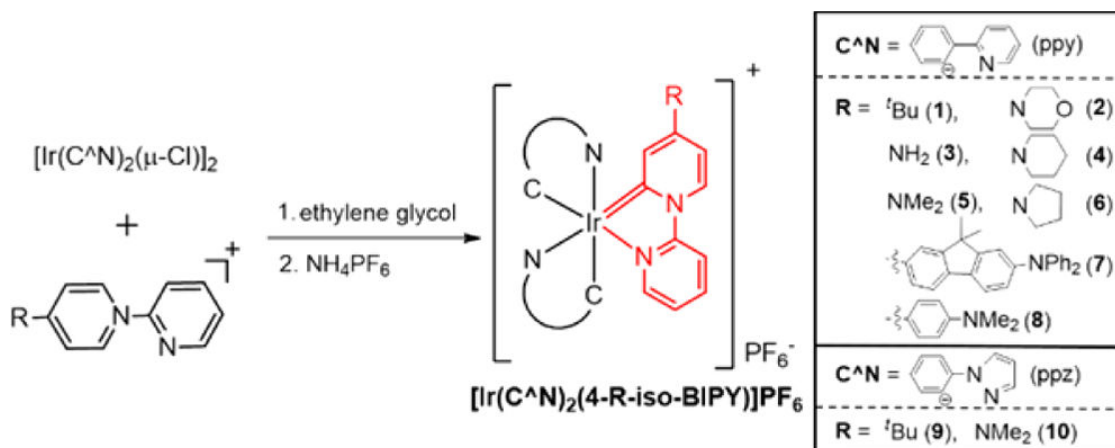


Schéma V-2 : exemple de complexes d'iridium cationiques tris-cyclométallés hétéroleptiques contenant un ligand pyridylidène

Outre ces complexes ressemblant aux composés recherchés dans notre travail, il n'existe pas de complexes de platine(II) ou iridium(III) bis- ou tris-cyclométallés par des ligands présentant des fonctions pyridylidènes. Ceci montre le caractère original et ambitieux du présent chapitre. En ce qui concerne les complexes de platine(II), nous avons déjà mentionné les rares exemples dans la littérature au chapitre III.

V-2 : Synthèse et caractérisation du complexe cis-[Pt(L₂)₂] (40)

Nous avons sélectionné le proligand **2** en raison de la charge globale anionique une fois le pyridylidène formé ce qui permet en coordinant deux ligands sur le platine(II) par exemple d'obtenir un complexe neutre portant deux ligands $\text{C}^{\wedge}\text{N}$. Un de nos objectifs consistait à mettre au point une voie de préparation d'un complexe homoleptique bis-cyclométallé de Pt(II) avec le précurseur de pyridylidène **2**. Lors de nos premiers essais de synthèse d'un complexe de platine(II), par activation électrophile de la liaison C-H, nous avons découvert que l'utilisation d'un sel précurseur de platine(II) tel que K_2PtCl_4 à reflux avec le proligand dans un solvant protique (conditions habituelles pour l'activation

⁶⁰ T. L. Lam, J. Lai, R. R. Annapureddy, M. Xue, C. Yang, Y. Guan, P. Zhou, S. L.-F. Chan, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10835-10839

électrophile) conduisait à un mélange de composés (sans doute polymériques) n'ayant pas été identifiés. Beaucoup de dégradation se produit lorsqu'une base (carbonates ou triéthylamine) est ajoutée.

Le composé cible a finalement été obtenu lors du travail d'une stagiaire master 2 au laboratoire, dans une stratégie basée sur l'addition oxydante de la liaison C-H en α de l'azote du pyridinium du proligand sur un complexe de platine(0) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$. Cette approche conduit au complexe de platine(II) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{L}_2)_2]$, (**40**). La réaction a été menée dans le butyronitrile à 105°C , sous argon pendant 2 jours (schéma V-2).

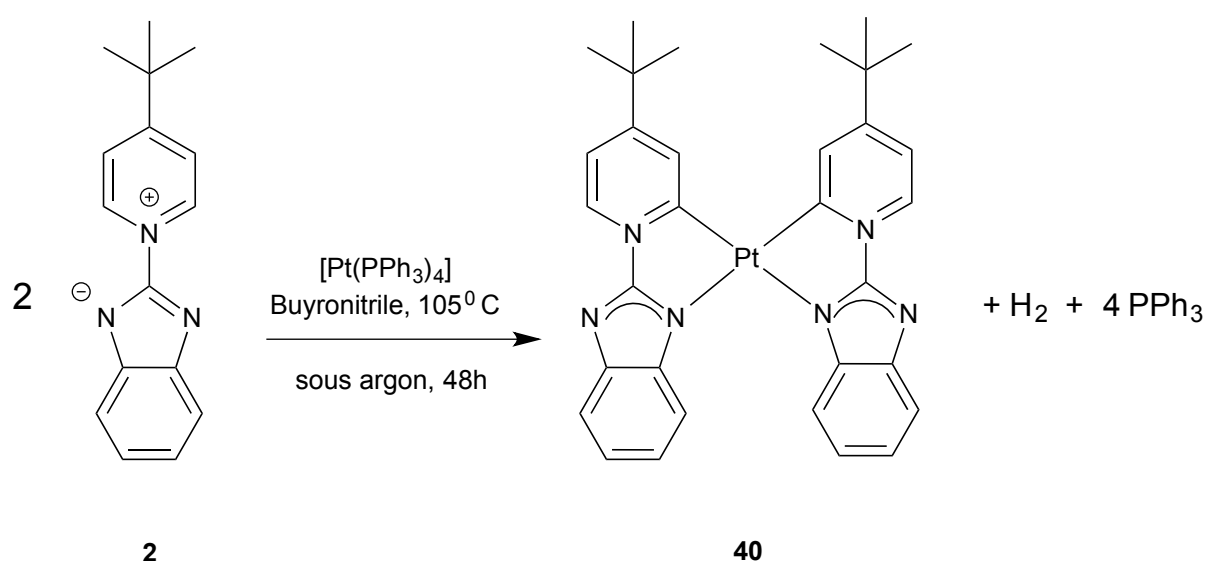


Schéma V-3 : Schéma de synthèse du complexe $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{L}_2)_2]$ (**40**)

Après purification par précipitations répétées dans l'acétone le composé est obtenu avec un rendement de 17%. L'analyse RMN- ^1H montre un singulet à $\delta = 1,46$ ppm correspondant aux protons du tert-butyle, une série de signaux aromatiques correspondant aux protons du groupement benzimidazole sont observés à $\delta = 7.13$; 7.20 et 7.71 ppm. De plus, le signal aromatique à $\delta = 8.30$ ppm est bordé par deux raies satellites du platine traduisant un couplage $^3J_{\text{H-Pt}} = 42$ Hz entre le proton en β du groupement pyridinium et le Pt. L'absence de signaux pour l'un des protons en α du pyridinium confirme la cycloméallation du proligand.

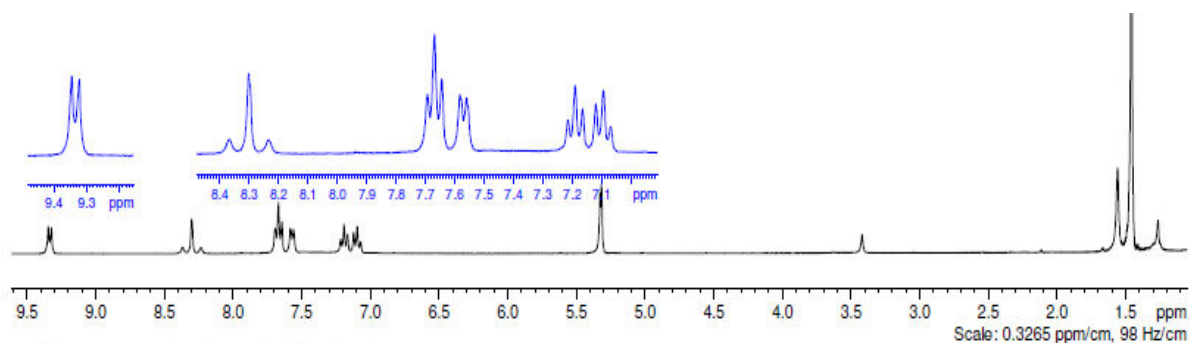


Figure V-1 : Spectre RMN-¹H du complexe [Pt(L₂)₂] (**40**)

Par ailleurs, la RMN-³¹P démontre l'absence d'espèces phosphorées. La caractérisation du composé *cis*-[Pt(L₂)₂] (**40**) s'est poursuivie par une analyse HRMS. Le spectre associé présente un pic de base (100%) *m/z* 696.24 correspondant aux ions du motif MH⁺: [C₃₂H₃₂N₆Pt, H⁺], permettant d'authentifier une nouvelle fois l'identité du complexe.

Un premier essai mené dans des conditions de température plus douces, à 85°C, a permis de mettre évidence un intermédiaire réactionnel correspondant à un hydrure de platine. En effet, le spectre RMN-¹H présente un signal hydrure à $\delta = -15$ ppm avec des raies satellites provenant d'un couplage $^1J_{\text{H-Pt}} = 1320$ Hz. A plus haute température, ce signal hydrure n'est plus visible et disparaît au profit des signaux du complexe homoleptique *cis*, bis-cyclométablé *cis*-[Pt(L₂)₂] (**40**). Sur la base de ces observations, nous pouvons stipuler que la cyclométablation se produit par addition oxydante de la liaison C-H la plus polarisée d'un premier équivalent de proligand, la liaison en α de l'azote du groupement pyridinium. L'étape suivante consiste probablement en la perte de H₂ consécutivement à la coordination du deuxième ligand et déprotonation par l'hydrure intermédiaire.

V-3 : Propriétés optiques du complexe *cis*-[Pt(L₂)₂] (**40**).

Le complexe a été caractérisé par spectroscopie UV-visible dans le dichlorométhane (à 20°C) à une concentration d'environ 10⁻⁵ M. Le complexe présente une bande d'absorption à haute énergie (277 nm) qui correspond à une transition π - π^* avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon \approx 50000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Deux autres maxima sont observés à 357 nm et 435 nm avec des ϵ respectivement égaux à 9200 et 6300 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

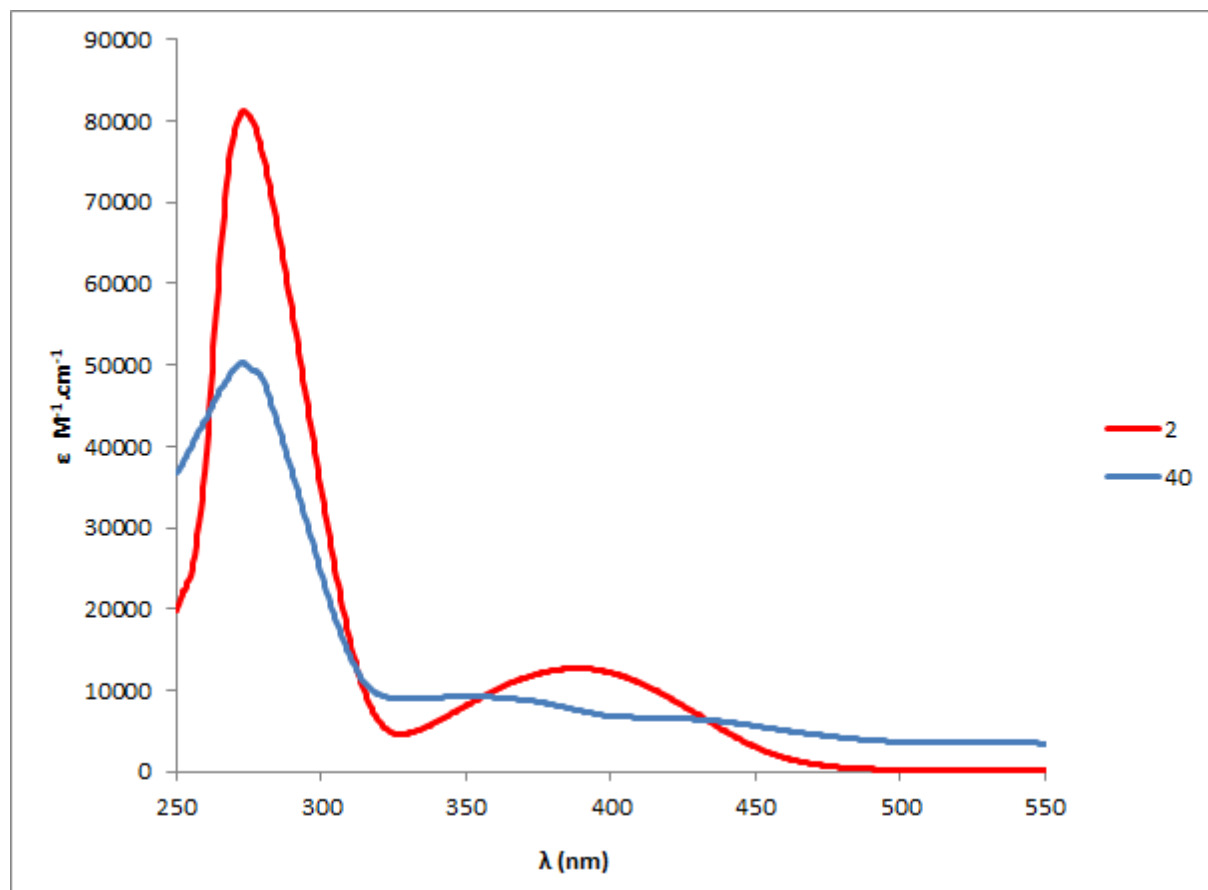


Figure V-2 : Spectre d'absorption du proligand 2 et du complexe cis-[Pt(L₂)₂] (40)

A température ambiante et sous excitation à $\lambda = 360$ nm, le spectre d'émission d'une solution du complexe à 10^{-5} M dans du dichlorométhane affiche une bande d'émission large entre 415 nm et 715 nm d'intensité relativement faible. Cette bande large montre une nouvelle fois la particularité de ces nouveaux ligands qui peuvent mener à la découverte de composés émetteurs panchromatiques monocomposantes très importants.

A l'état solide, le composé [Pt(L₂)₂] (40) est jaune orangé et émet fortement dans le rouge sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), ce changement d'émission traduit probablement l'existence d'interactions Pt-Pt à l'état solide.

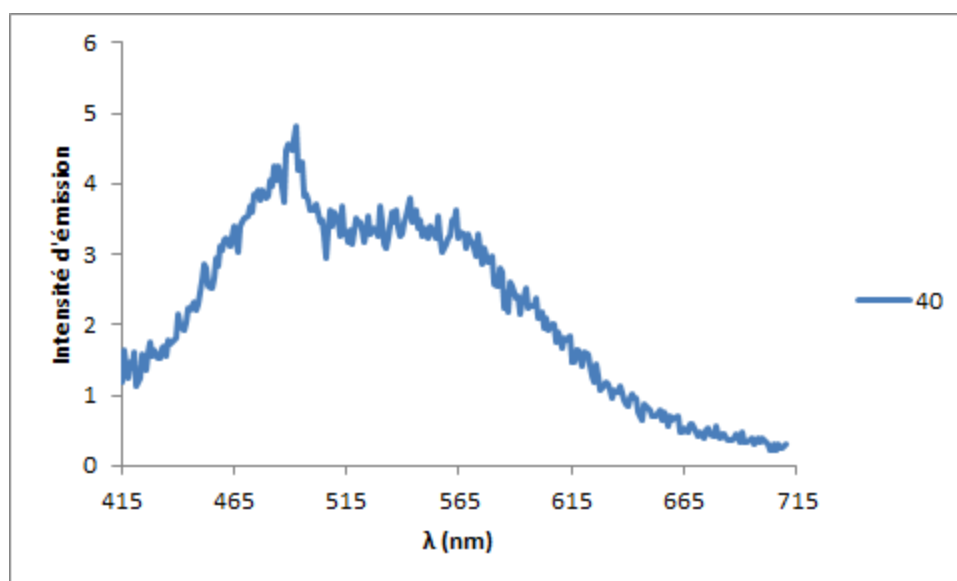


Figure V-3 : Spectre d'émission d'une solution de $[Pt(L_2)_2]$ (**40**) dans le dichlorométhane à 10^{-5} M ($\lambda_{exc} = 357nm$)

V-4 : Synthèse et caractérisation du complexe mer-[Ir(L₂)₃] (**41**)

Le sel $IrCl_3$ constitue un précurseur de choix pour la préparation de complexes d'iridium C,N cyclométallés⁶¹ par activation électrophile C-H. Une version hydratée de ce précurseur $IrCl_3 \cdot xH_2O$ a par conséquent, été choisie comme source de métal pour expérimenter une voie de cyclométtallation du proligand **2** par activation électrophile de la liaison C-H.⁶²⁻⁶³

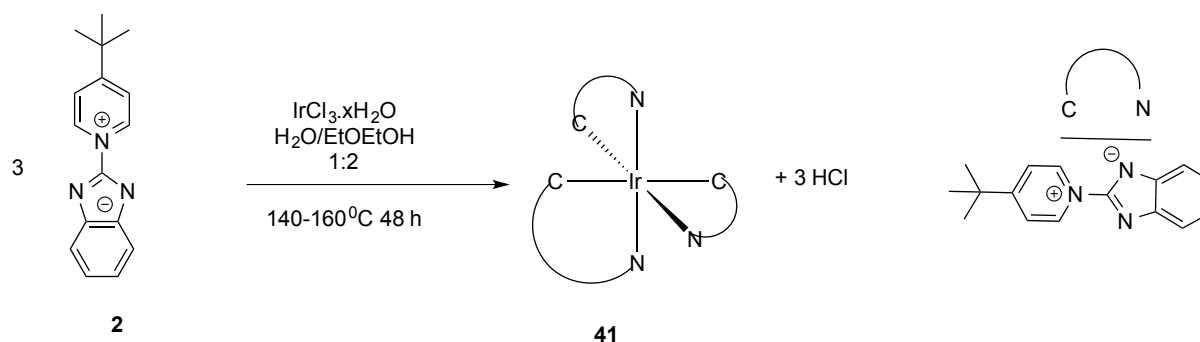


Schéma V-4 : Schéma de synthèse du complexe mer-[Ir(L₂)₃] (**41**)

⁶¹ M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 767

⁶² S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 121, 1704.

⁶³ A. B. Tamayo, B.D. Alleyne, P.I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau et M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7377-7387.

La réaction de trois équivalents du proligand **2** sur un équivalent de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ menée à reflux dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOEtOH}$ (1:2) pendant 48 heures, conduit à un complexe de formule $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**). Une acidification du pH à l'issue de la réaction a été remarquée. Le complexe $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**) a été obtenu après purification, avec un rendement de 46%. Celui-ci a ensuite été soumis à une analyse par RMN- ^1H . Le succès de l'activation électrophile est certifié par la présence de signal des protons de trois ligand L_2 . En effet, le spectre de ce composé affiche deux signaux dans la région aliphatique à $\delta = 1.01$ ppm, et $\delta = 1.22$ ppm correspondant aux protons du tert-butyle. Dans la région aromatique, les signaux des protons en β de l'azote du pyridinium de L_2 apparaissent à $\delta = 6.97, 6.99, 7.20, 7.62, 7.68,$ et 7.71 ppm. Le proton en α de l'azote du pyridinium s'affiche à $\delta = 9.14, 9.22,$ et 9.28 ppm sous l'aspect d'un doublet. Enfin, les protons du benzimidazole sont retrouvés entre $\delta = 5.79$ et 7.49 ppm.

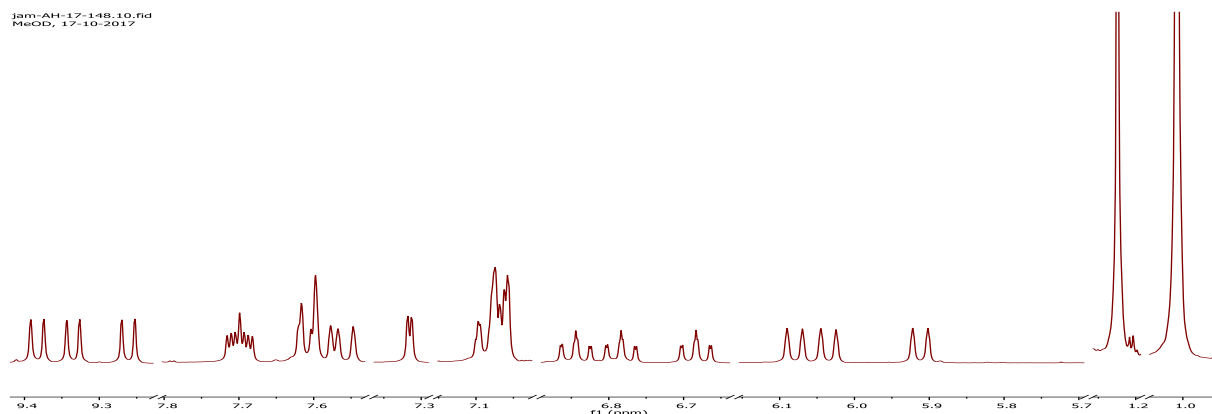


Figure V-4 : Spectre RMN ^1H du composé $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**) dans le méthanol-déutéré

Pour confirmer son identité, le composé $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**) a été soumis à une analyse HRMS. Le massif de l'ion MH^+ , $[\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_9, \text{H}^+]$ attendu est observé à m/z 944.37 sur le spectre de masse. Après plus de six mois de tentatives de cristallisation, la diffusion lente d'éther diéthylique dans des solutions de $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ce composé. L'étude des cristaux de $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{L}_2)_3]$ (**41**) par diffraction de rayons X a donné la structure à l'état solide de ce complexe. La structure confirme bien la formule du composé. Les trois ligands L_2 sont bien liés au même centre iridium dans une disposition meridionale.

La distance Ir1-C17 (2.010 Å) est significativement plus courte que les liaisons Ir1-C1 (2.073 Å) et Ir1-C33 (2.071 Å). Cette différence s'explique par le centre azoté en trans de C17

alors que C1 et C33 exercent mutuellement une forte influence trans l'un sur l'autre. Ce type d'observation est classique dans les complexes tris-cyclométallés en mode méridional.

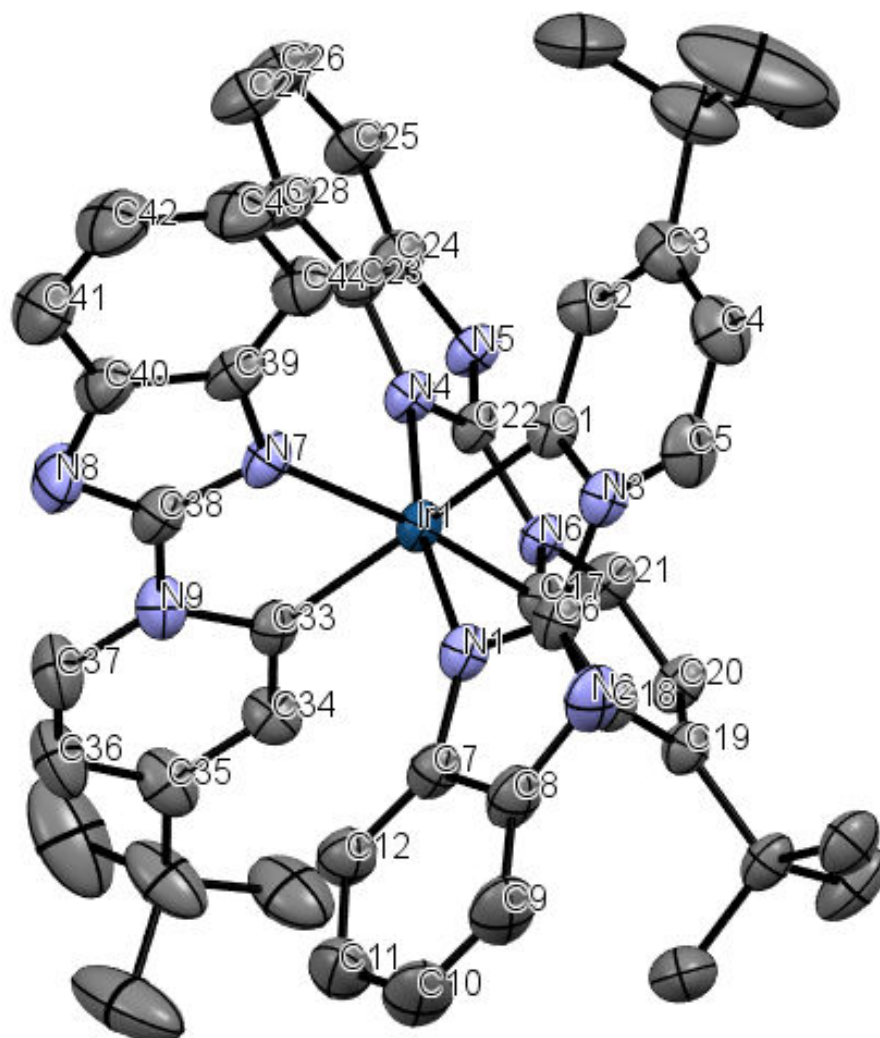


Figure V-6 : Structure DRX du composé mer-[Ir(L₂)₃] (41)

Distance (Å)					
Ir ₁ -N ₁	2.053	Ir ₁ -N ₄	2.061	Ir ₁ -N ₇	2.119
Ir ₁ -C ₁	2.073	Ir ₁ -C ₁₇	2.010	Ir ₁ -C ₃₃	2.071
C ₁ -C ₂	1.375	C ₁₇ -C ₁₈	1.385	C ₃₃ -C ₃₄	1.383
C ₂ -C ₃	1.395	C ₁₈ -C ₁₉	1.384	C ₃₄ -C ₃₅	1.384

C ₃ -C ₄	1.393	C ₁₉ -C ₂₀	1.407	C ₃₅ -C ₃₆	1.396
C ₄ -C ₅	1.346	C ₂₀ -C ₂₁	1.352	C ₃₆ -C ₃₇	1.352
C ₅ -N ₃	1.362	C ₂₁ -N ₆	1.380	C ₃₇ -N ₉	1.352
N ₃ -C ₆	1.416	N ₆ -C ₂₂	1.412	N ₉ -C ₃₈	1.405
C ₆ -N ₁	1.333	C ₂₂ -N ₄	1.337	C ₃₈ -N ₇	1.343
N ₁ -C ₇	1.377	N ₄ -C ₂₃	1.371	N ₇ -C ₃₉	1.376
C ₇ -C ₁₂	1.399	C ₂₃ -C ₂₈	1.393	C ₃₉ -C ₄₄	1.375
C ₁₂ -C ₁₁	1.373	C ₂₈ -C ₂₇	1.375	C ₄₄ -C ₄₃	1.377
C ₁₁ -C ₁₀	1.416	C ₂₇ -C ₂₆	1.402	C ₄₃ -C ₄₂	1.393
C ₁₀ -C ₉	1.352	C ₂₆ -C ₂₅	1.367	C ₄₂ -C ₄₁	1.368
C ₉ -C ₈	1.398	C ₂₅ -C ₂₄	1.399	C ₄₁ -C ₄₀	1.400
C ₈ -N ₂	1.380	C ₂₄ -N ₅	1.398	C ₄₀ -N ₈	1.379
N ₂ -C ₆	1.311	N ₅ -C ₂₂	1.310	N ₈ -C ₃₈	1.320

N₁-Ir-C₁ (77.15)⁰, N₄-Ir-C₁₇ (77.29)⁰, N₇-Ir-C₃₃ (77.53)⁰, C₅-N₃-C₁ (122.84)⁰, N₃-C₅-C₄ (120.03)⁰, C₅-C₄-C₃ (120.93)⁰, C₄-C₃-C₂ (116.61)⁰, C₃-C₂-C₁ (123.50)⁰, C₂-C₁-N₃ (115.79)⁰, N₁-C₆-N₂ (118.67)⁰, C₆-N₂-C₈ (101.18)⁰, N₂-C₈-C₇ (110.61)⁰, C₈-C₇-N₁ (105.75)⁰, C₇-N₁-C₆ (103.78)⁰, C₇-C₈-C₉ (119.44)⁰, C₈-C₉-C₁₀ (118.61)⁰, C₉-C₁₀-C₁₁ (121.89)⁰, C₁₀-C₁₁-C₁₂ (121.10)⁰, C₁₁-C₁₂-C₇ (117.04)⁰, C₁₂-C₇-C₈ (121.87)⁰, C₂₁-N₆-C₁₇ (123.24)⁰, N₆-C₁₇-C₁₈ (115.52)⁰, C₁₇-C₁₈-C₁₉ (123.49)⁰, C₁₈-C₁₉-C₂₀ (117.40)⁰, C₁₉-C₂₀-C₂₁ (119.80)⁰, C₂₀-C₂₁-N₆ (120.44)⁰, N₄-C₂₂-N₅ (118.54)⁰, C₂₂-N₅-C₂₄ (100.94)⁰, N₅-C₂₄-C₂₃ (110.32)⁰, C₂₄-C₂₃-N₄ (106.03)⁰, C₂₃-N₄-C₂₂ (104.18)⁰, C₂₃-C₂₄-C₂₅ (120.10)⁰, C₂₄-C₂₅-C₂₆ (117.62)⁰, C₂₅-C₂₆-C₂₇ (121.96)⁰, C₂₆-C₂₇-C₂₈ (121.59)⁰, C₂₇-C₂₈-C₂₃ (116.95)⁰, C₂₈-C₂₃-C₂₄ (121.68)⁰, C₃₇-N₉-C₃₃ (123.02)⁰, N₉-C₃₃-C₃₄ (115.54)⁰, C₃₃-C₃₄-C₃₅ (123.46)⁰, C₃₄-C₃₅-C₃₆ (117.10)⁰, C₃₅-C₃₆-C₃₇ (120.57)⁰, C₃₆-C₃₇-N₉ (120.24)⁰, N₇-C₃₈-N₈ (118.02)⁰, C₃₈-N₈-C₄₀ (101.48)⁰, N₈-C₄₀-C₃₉ (110.70)⁰, C₄₀-C₃₉-N₇ (105.54)⁰, C₃₉-N₇-C₃₈ (104.25)⁰, C₃₉-C₄₀-C₄₁ (119.24)⁰, C₄₀-C₄₁-C₄₂ (118.24)⁰, C₄₁-C₄₂-C₄₃ (121.72)⁰, C₄₂-C₄₃-C₄₄ (121.50)⁰, C₄₃-C₄₄-C₃₉ (117.71)⁰, C₄₄-C₃₉-C₄₀ (121.60)⁰

Table V.1 : Distance (Å) et Angle (°) pour le complexe mer-[Ir(L₂)₃] (41)

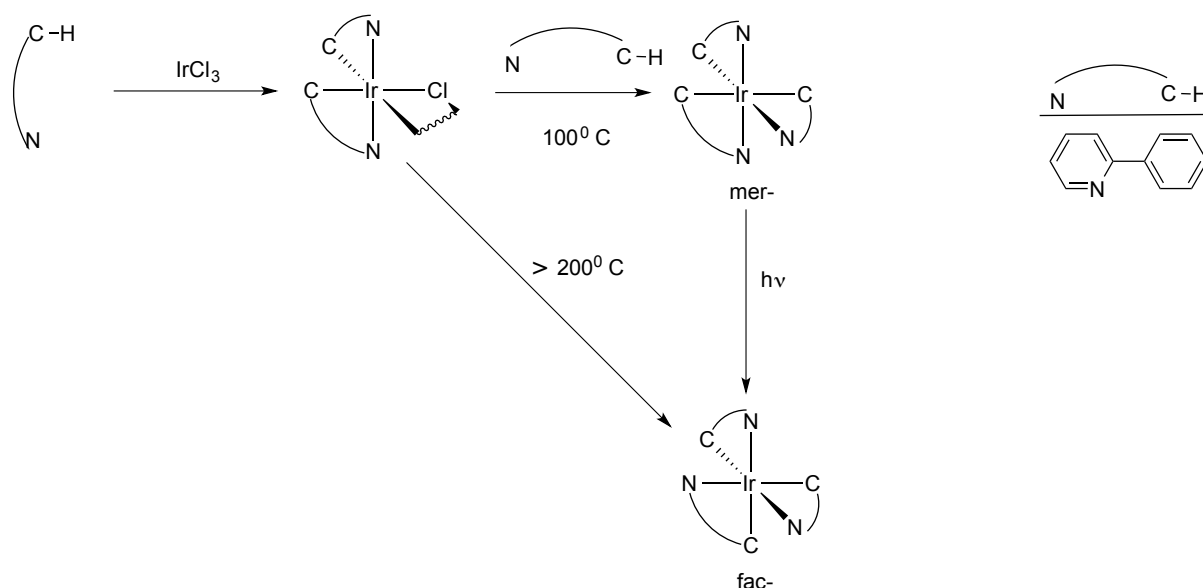


Schéma V-5. Synthèse et interconversion des complexes *mer*- et *fac*-[Ir(ppy)₃] d'après la littérature.

De façon similaire, nous avons essayé d'obtenir l'isomère facial du composé *mer*-[Ir(L₂)₃] (**41**) en procédant dans un premier temps par voie thermique. La réaction a donc été menée à plus haute température (160°C), et par voie photochimique, en utilisant une lampe UV TQ 150 pendant 2h. Dans les deux cas, aucune isomérisation n'a été observée. Une exposition aux radiations U.V plus prolongée pendant la nuit a mené à des produits de décomposition du complexe *mer*-[Ir(L₂)₃] (**41**). Contrairement à ce qui a été observé dans la littérature pour le complexe [Ir(ppy)₃], l'isomérisation *mer*- en *fac*- du composé **41** est donc un processus plus difficile.

V-5 : Propriétés optiques du complexe *mer*-[Ir(L₂)₃] (**41**)

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe *mer*-[Ir(L₂)₃] (**41**) a été enregistré à partir d'une solution par absorption UV-visible dans le dichlorométhane à 10⁻⁵ M. Celui-ci présente une bande à haute énergie à 278 nm, correspondant à une transition π-π* (ε ≈ 23000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). S'en suivent, deux épaulements à 342 nm et 397 nm avec des ε respectivement égaux à 5800 et 2500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ dus à des transferts de charge.

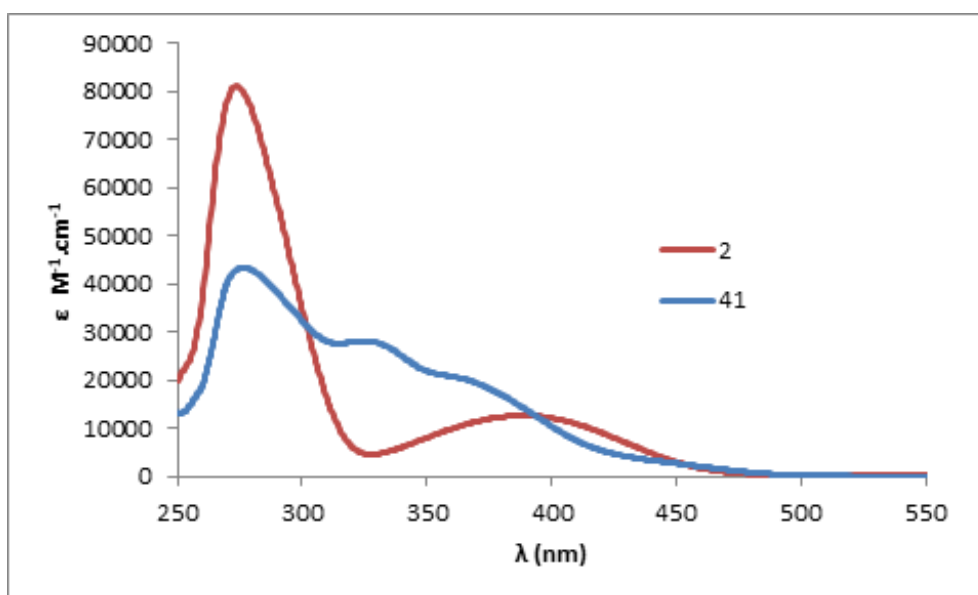


Figure V-7 : Spectre d'absorption du proligand 2 et du complexe $cis-[Pt(L_2)_2]$ (**40**)

Les propriétés d'émission du complexe $mer-[Ir(L_2)_3]$ (**41**) ont également été étudiées à une concentration de 10^{-5} M dans le dichlorométhane à température ambiante. Pour une longueur d'onde d'excitation de 400 nm, le spectre d'émission du complexe **41** affiche une bande large et intense, centrée sur 571 nm. Le spectre d'excitation du composé $mer-[Ir(L_2)_3]$ (**41**) s'est révélé être en adéquation avec le spectre d'absorption mesuré.

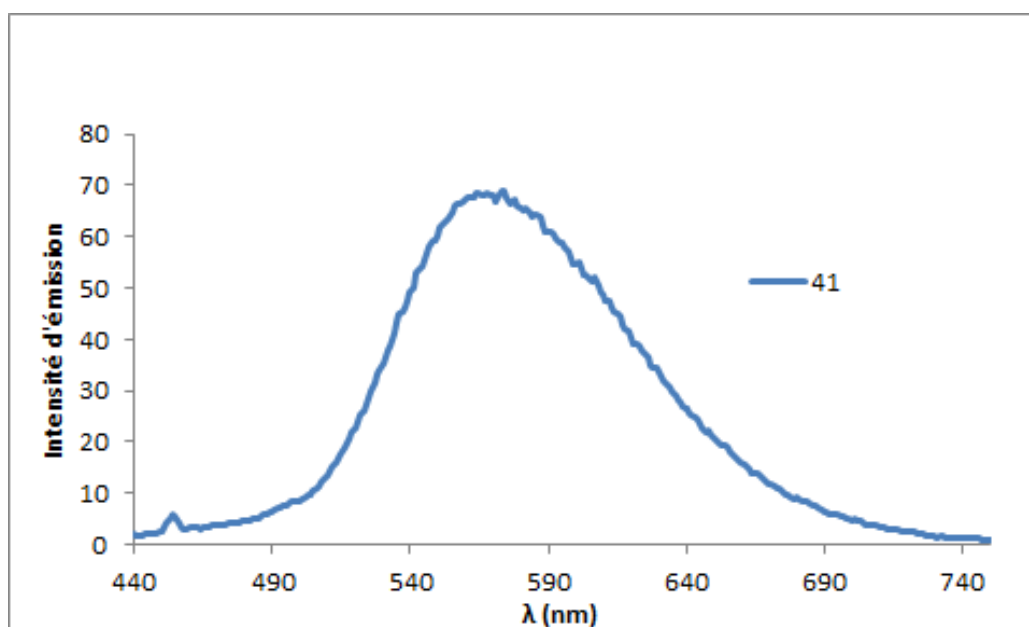


Figure V-8 : Spectre d'émission d'une solution du complexe $rac, mer-[Ir(L_2)_3]$ (**41**) dans le dichlorométhane à 10^{-5} M ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

Nous avons dans ce chapitre montré la préparation de deux prototypes de complexes homoleptiques de platine(II) bis-cyclométallés et d'iridium(III) tris-cyclométallés avec le ligand pyridylidène L_2 . Nous pensons que ces méthodes de synthèse pourront être facilement transposables aux autres proligands que nous avons préparés au cours de nos travaux. Les premières analyses optiques de ces deux complexes 40 et 41 montrent que ce type de composé possède un très bon potentiel pour des applications futures dans le domaine de la luminescence.

Chapitre VI. Conclusion

En conclusion, au cours de ces travaux de recherche, nous avons développé plusieurs méthodes de synthèses très efficaces et facilement généralisables de complexes de pyridylidènes. Après avoir présenté dans l'introduction une étude bibliographique situant le contexte et nos objectifs ainsi que les différentes voies pouvant produire des pyridylidènes. En particulier comme nous l'avons montré dans le chapitre II, nous avons préparé plusieurs prolignands basés sur des moitiés pyridiniums (substitués en position 4) liées par l'azote à des cœurs azacycliques (pyridine, pyrimidine ou benzimidazoles). Au bilan produisant ainsi trois familles de prolignands qui peuvent se comporter comme précurseurs de ligands bidentes. Ces ligands se lient par l'azote de la partie azacyclique d'une part et par un carbone en α du pyridinium (après déprotonation/activation) d'autre part. Une caractéristique intéressante est la largeur importante des bandes d'émission qui parfois s'étalent presque sur toute la gamme du visible ouvrant la voie à la découverte de nouveaux matériaux émetteurs panchromatiques monocomposantes.

Ceci a fait l'objet des trois chapitres suivants. Dans le chapitre III, nous avons préparé une dizaine de nouveaux complexes de platine(II) présentant un ligand bidentate provenant des prolignands **2**, **9** et **14**. Ces composés ont été obtenus par une méthode basée sur l'activation électrophile par le platine(II) assistée par un ligand basique CH_3^- présent sur le platine(II) dans le précurseur utilisé. La méthode a été appliquée à plusieurs prolignands et donnent des résultats très satisfaisants et reproductibles. Dans ce chapitre nous avons montré sur un seul exemple que l'activation électrophile directe par réaction entre le prolignand **9** et K_2PtCl_4 produisant bien le même complexe mais avec des rendements nettement inférieurs à cause de réactions de dégradations et des difficultés de purification à cause de la faible solubilité du complexe obtenu. Des études préliminaires de photoluminescence montrent que la plupart des complexes sont émissifs aussi bien en solution qu'à l'état solide. Comme avec les prolignands, une largeur importante des bandes d'émission est parfois observée.

Dans le chapitre IV, nous avons décrit la découverte d'une méthode de synthèse très efficace et sans précédent dans le domaine des complexes de pyridylidènes. Il s'agit d'une méthode de transfert de pyridylidènes à partir de composés du mercure(II). Dans un premier temps, les prolignands réagissent avec l'acétate de mercure qui permet d'activer la liaison C-H la plus polaire en position α de l'azote du pyridinium générant ainsi le pyridylidène qui se trouve lié au mercure(II). Bien que présentant des solubilités très limitées, un des composés a été bien caractérisé par RMN- ^1H et une structure très originale par diffraction de rayons X a permis de montrer sans ambiguïté la formation du pyridylidène. Dans un second temps, ces composés réagissent avec des complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) pour conduire au transfert du pyridylidène du mercure au métal concerné. Cette approche a été appliquée à différents prolignands produisant ainsi plusieurs nouveaux composés de mercure(II) qui servent d'agents de transfert du pyridylidène. Ces derniers ont été utilisés pour préparer plusieurs complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) portant des pyridylidènes. Comme nous l'avons montré dans le chapitre, il existe

un seul exemple de transfert de pyridylidène à partir de complexes de $M(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) mais très spécifique à un type pyridylidène dans la littérature décrit par Raubenheimer et *al.*. La méthode développée ici aura certainement un impact très important dans le domaine des pyridylidènes.

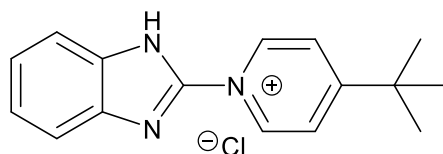
Enfin dans le chapitre V, nous avons montré la préparation d'un complexe homoleptique de platine(II) portant deux ligands pyridylidènes (issus du proligand **2**). Ce composé a été obtenu en partant d'un précurseur de platine(0) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$, dans une première étape une des liaisons C-H en α du proligand subit une addition oxydante sur le platine puis dans une seconde étape le second équivalent de proligand est déprotoné par l'hydrure intermédiaire. Bien que le rendement soit faible, ce composé pourrait s'avérer très important car il est très intensément photoluminescent à l'état solide et en solution dans les conditions ambiantes. Nous avons également présenté la préparation d'un complexe homoleptique d'iridium(III) portant trois pyridylidènes à partir du même proligand **2**. Comme le complexe homoleptique de platine(II), ce complexe présente une émission très intense en solution en solution et à l'état solide dans les conditions ambiantes.

Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses perspectives de préparation des matériaux luminescents tout à fait originaux et performants. Sur un court terme, en matière de synthèse, les efforts seront concentrés sur les complexes homoleptiques du chapitre V qui paraissent avoir des possibilités d'applications, il s'agira d'essayer d'optimiser les rendements dans un premier temps des complexes préparés et étendre l'approche à d'autres proligands du chapitre II. Ainsi les effets des substituants (*t*-Bu, NMe_2 , BF_3 , O) seront vérifiés. Dans un second temps il faudra étudier en détail les propriétés photophysiques de ces nouvelles molécules, ces études seront également menées sur les complexes de platine(II) du chapitre III.

Les complexes de ruthénium(II), rhodium(III) et iridium(III) présentés dans le chapitre IV seront explorés en essayant de substituer les ligands chloro par des ligands plus fortement donneurs comme des acétylures par exemple afin de voir si les composés obtenus seront luminescents ou non. Ces complexes pourraient aussi bien trouver des applications en catalyse homogène.

Chapitre VII. Partie expérimentale

Composé 1



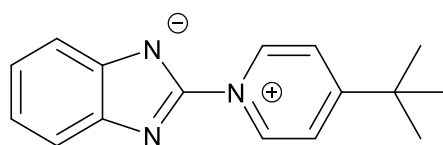
La 4-tert-Butylpyridine (1mL, 2 eq), est ajoutée en excès au 2-chlorobenzimidazole (540, 3.54 mmol) dans de l'acétonitrile (25mL). Le mélange est agité sous reflux (100°C) pendant 2 jours pour que la solution soit jaune-verte. La solution est refroidie et filtrée sur fritté de porosité 4 afin d'enlever le 2-chlorobenzimidazole restant, insoluble à froid. Le solvant est évaporé et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide blanc (553mg) est formé.

Rendement: 54%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.72(d, 2H), 8.44(d, 2H), 7.77(dd, 2H), 7.42(dd, 2H), 1.46 (s, 9H, CH₃).

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3594, 3389, 2967, 2870, 2620, 2500, 1776, 1636, 1561, 1394, 1316, 1279, 1143, 1100, 1043, 952, 874, 815, 741, 701, 694, 620, 555, 501, 487, 475, 456, 445, 417, 399, 374, 335, 316, 304, 273, 203.

Composé 2



Du carbonate de césium Cs₂CO₃ (195 mg, 0.59mmol) est ajouté à une suspension de composé **1** (159 mg, 0.55 mmol) dans MeOH. Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et finalement, 20 mL de DCM sont ajoutés. Après filtration de la solution sur célite, le solvant est alors évaporé. Le composé **2**, un solide jaune, est séché et obtenue de façon quantitative.

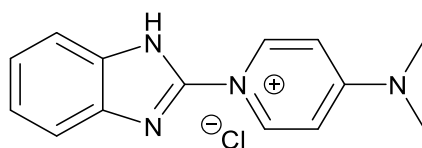
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.87(d, 2H), 8.17(d, 2H), 7.49(AB, 2H), 6.97(AB, 2H), 1.42 (s, 9H, CH₃).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO): 30.01, 36.80, 117.84, 119.92, 125.07, 138.82, 146.86, 170.13.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3121,3026, 2958,2872, 1632, 1608, 1555, 1497, 1465, 1445, 1393, 1366, 1306, 1267, 1193, 1123, 1104, 1044, 1001, 963, 868, 810, 737, 667, 622, 566, 451, 415.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L}]^+$ monoisotopic peak 252.1505; calc. 252.1495, ϵ_r :3.8ppm

Composé 3



Un mélange de 2-méthylaminopyridine (250 mg, 1.1eq) et 2-chlorobenzimidazole (250 mg, 1.64 mmol) dans le DMSO (2 mL) a été effectué. Le mélange est agité sous reflux (1200C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et2O. Un solide blanchâtre est obtenu (260 mg).

Rendement: 58%.

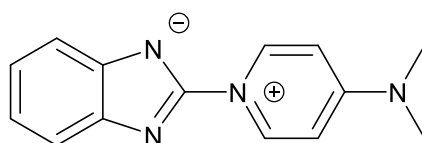
RMN ^1H (300MHz: 295K ; DMSO) : δ 9.04(d, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 3.32(s, 6H, CH3).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO) : 40.37, 107.82, 115.49, 122.57, 137.61, 138.46, 146.66, 156.66.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3341, 1649, 1582, 1536, 1434, 1410, 1270, 1220, 1123, 1103, 1004, 951. 817, 750, 628, 537, 495, 446, 366, 308.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L-K}]^+$ monoisotopic peak 239.1291; calc. 239.1288, ϵ_r :1.5ppm

Composé 4



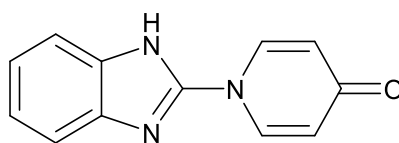
Du carbonate de césium Cs_2CO_3 (195 mg, 0.59mmol) est ajouté à une suspension de composé **3** (159 mg, 0.55 mmol) dans MeOH. Le mélange est agité pendant 2 heures à

température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et nous avons ajouté 20 mL de DCM. Après filtration de la solution sur célite, le solvant est alors évaporé. Le composé **4**, un solide blanchâtre, est séché et obtenu avec 75% comme rendement.

RMN ^1H (300MHz: 295K ; DMSO) : δ 9.24(d, 2H), 7.37 (dd, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.85 (dd, 2H), 3.32(s, 6H, CH₃).

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L-K]⁺ monoisotopic peak 239.1291; calc. 239.1295, ϵ_r :1.6ppm

Composé 5



Dans un schlenck, nous avons introduit un mélange d'hydroxypyridine (170 mg, 1.1eq), de carbonate du sodium (190 mg, 1.1eq), et de 2-chlorobenzimidazole (250 mg, 1.64 mmol). Ensuite, il est séché sous vide puis dissous sous argon dans le DMSO (2 mL) Le mélange est agité sous reflux (120⁰C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de DCM. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide brun est obtenu (145 mg).

Rendement: 42%.

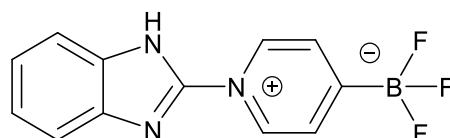
RMN ^1H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 8.50 (d, 2H), 7.62(AB, 2H), 7.29 (AB, 2H), 6.40 (d, 2H).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO):115.45, 118.52, 123.01, 137.04, 138.09, 147.38, 178.93.

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3718, 3276, 2934, 2811, 1638, 1573, 1491, 1417, 1337, 1264, 1178, 1125, 1014, 864, 808, 739, 625, 539, 491, 460, 440.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode):[L-Na]⁺ monoisotopic peak 234.06381; calc.234.0638 , ϵ_r :0.1ppm

Composé 6



La potassium pyridine-4-trifluoroborate (365 mg, 1.1eq) est ajouté en excès au 2-chlorobenzimidazole (250 mg, 1.64 mmol) dans le DMSO (2 mL). Le mélange est agité sous

reflux (1200C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté dont la porosité est 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide violet- noir est obtenu.

Rendement: 100%.

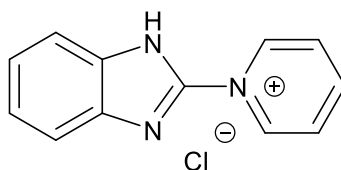
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO): δ 9.43 (d, 2H), 8.17 (d, 2H), 7.76 (AB, 2H), 7.40 (AB, 2H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; DMSO) : 116.20, 123.91, 129.90, 137.89, 138.59, 145.94.

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3212, 3119, 3064, 3026, 2967, 2867, 2748, 2639, 1626, 1552, 1530, 1500, 1470, 1444, 1415, 1338, 1318, 1263, 1201, 1178, 1112, 1019, 977, 950, 836, 748, 732, 664, 635, 615, 571, 556, 532, 480, 429, 380, 338.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L-K]⁺ monoisotopic peak 262.0771; calc. 262.0761, ε_r : 4ppm

Composé 7



La pyridine (0.15 mL, 1.1eq) est ajoutée en excès au 2-chlorobenzimidazole (250 mg, 1.64 mmol) dans le DMSO (2 mL). Le mélange est agité sous reflux (120⁰C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté dont la porosité est 4 puis lavé avec 2x15mEt₂O. Un solide noire est obtenu (288 mg)

Rendement: 76%.

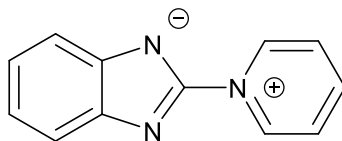
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.60 (d, 2H), 8.81 (tt, 1H), 8.33 (t, 2H), 7.78 (AB, 2H), 7.44 (AB, 2H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; DMSO) : 124.35, 128.11, 141.84, 145.28, 149.13.

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3064, 2923, 1683, 1627, 1524, 1481, 1434, 1352, 1334, 1315, 1269, 1158, 1072, 1040, 952, 879, 856, 813, 742, 674, 615, 595, 551, 522, 503, 429, 376, 357, 309.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L]⁺ monoisotopic peak 196.0869; calc. 196.0862, ε_r:3.6ppm

Composé 8

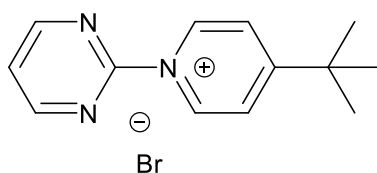


Du carbonate de césium Cs_2CO_3 (195 mg, 0.59mmol) est ajouté à une suspension de composé **7** (159 mg, 0.55 mmol) dans MeOH. Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et en ajoutant 20 mL de DCM. Après filtration de la solution sur célite, le solvant est alors évaporé. Le composé **8**, un solide blanchâtre, est séché et obtenue avec 75% comme rendement.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; CD_3CN) : δ 9.97 (d, 2H), 8.48 (tt, 1H), 8.06 (t, 2H), 7.58 (AB, 2H), 7.09 (AB, 2H).

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L}]^+$ monoisotopic peak 196.0869; calc. 196.0863, ϵ_r :3.4ppm

Composé 9



La 4-tert-Butylpyridine (1.5 mL, 2 éq), est ajouté en excès au 2-bromopyrimidine (1000 mg, 6.3 mmol) dans de l'acétonitrile (30mL). Le mélange est agité sous reflux (100°C) pendant 2 jours pour que la solution soit orange foncée. La solution est refroidie et filtrée sur fritté de porosité 4 afin d'enlever le 2-chlorobenzimidazole restant, insoluble à froid. Après avoir évaporé le solvant, le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et_2O . Nous avons dissous le mélange dans MeOH (5mL) et simultanément, nous avons solubilisé le KPF_6 dans un mélange de solvant selon le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (30/5), puis nous avons ajouté cette solution dans le schlenck, et nous la laissons agiter pendant 30 min, le produit est précipité, Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4. Un solide blanc(1.3g) est obtenu.

Rendement: 68%.

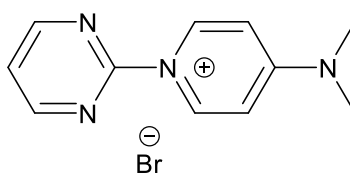
RMN ^1H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.88(d, 2H), 9.23(d, 2H), 8.39(d, 2H), 7.96(t, 2H), 1.45 (s, 9H, CH_3).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO): 30.33, 124.23, 125.38, 140.86, 160.80, 175.49, 207.19.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3133, 3012, 2964, 2870, 1634, 1590, 1556, 1499, 1437, 1402, 1370, 1291, 1205, 1127, 1109, 1094, 1054, 994, 841, 789, 739, 708, 663, 630, 574, 518, 489, 448.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L-Na}]^+$ monoisotopic peak 214.1339; calc. 214.1347, ϵ_r : 3.9ppm

Composé 10



Un mélange de 4-diméthylaminopyridine (382 mg, 2eq) et 2-bromopyrimidine (250 mg, 1.58 mmol dans le CH_3CN (20 mL) a été fait. Le mélange est agité sous reflux (100°C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et_2O . Un solide blanchâtre est obtenu.

Rendement: 49%.

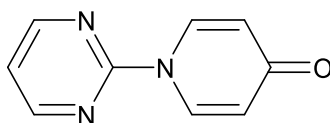
RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.20 (d, 2H), 9.06 (d, 2H), 7.74 (t, 1H), 7.28 (d, 2H), 3.37 (s, 6H, 2 CH_3).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO): 41, 108.32, 121.89, 137.25, 154.92, 157.99, 160.32.

IR(ATR Harricks, cm^{-1}) : 3447, 3407, 3072, 1641, 1580, 1560, 1439, 1409, 1385, 1343, 1327, 1306, 1225, 1195, 1089, 1047, 941, 830, 787, 725, 662, 630, 574, 536, 516, 479, 446.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L-K}]^+$ monoisotopic peak 201.1135; calc. 201.1140, ϵ_r : 2.7ppm

Composé 11



Le mélange d'hydroxypyridine (150 mg, 1.1eq) et le carbonate du sodium (160 mg, 1.1eq) est séché sous vide puis dissous sous argon dans CH_3CN (10 mL) et ensuite il est

ajouté en excès au 2-bromopyrimidine (250 mg, 1.58 mmol) dans le CH₃CN (10 mL). Le mélange est agité au reflux (90°C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de DCM. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide noir est obtenu (227 mg).

Rendement: 83%.

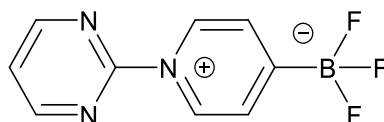
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.02 (dd, 2H), 8.96 (d,2H), 7.60 (t, H), 6.60 (dd, 2H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; DMSO): 117, 120.19, 136.75, 154.88, 159.56, 178.07.

IR(ATR Harricks, cm⁻¹) : 3081, 1634, 1593, 1578, 1565, 1545, 1436, 1395, 1347, 1314, 1183, 1104, 1084, 1040, 849, 830, 791, 721, 649, 627, 585, 538, 451, 418, 375, 321.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode):[L-Na]⁺ monoisotopic peak 196.0481; calc.196.0483 , ε_r :0.9ppm

Composé 12



La potassium pyridine-4-trifluoroborate (322 mg, 1.1eeq) est ajouté en excès au 2-chlorobenzimidazole (250 mg, 1.58 mmol) dans le DMSO (2 mL). Le mélange est agité sous reflux (120°C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide noir est obtenu.

Rendement: 100%.

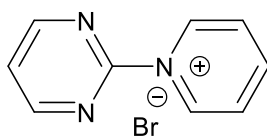
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.71 (d, 2H), 9.20 (d, 2H), 8.18 (d, 2H), 7.94 (t, 1H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; DMSO): 123.97, 130.34, 138.19, 155.70, 160.69.

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3133, 2921, 1630, 1592, 1562, 1405, 1282, 1187, 1015, 955, 854, 823, 788, 620, 504, 419, 325.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode):[L-K]⁺ monoisotopic peak 264.0316 ; calc. 264.0318, ε_r : 0.7ppm

Composé 13



La pyridine (0.15 mL, 1.1eq) est ajouté en excès au 2-bromopyrimidine(250 mg, 1.58 mmol) dans le DMSO (2 mL). Le mélange est agité sous reflux (120°C) pendant une nuit. Le solvant est évaporé sous vide, et le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x15mL Et₂O. Un solide noir est obtenu (288 mg).

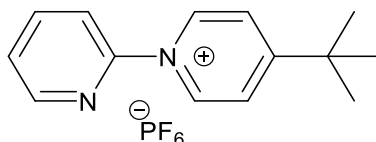
Rendement: 100%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; DMSO) : δ 9.99 (dd, C-H), 9.11 (d, 1H, C-H), 8.84 (tt, 2H, C-H), 8.31 (t, 2H, C-H), 7.42 (t, 2H, C-H).

IR(ATR Harricks, cm⁻¹) : 3129, 3041, 2990, 1624, 1592, 1560, 1481, 1451, 1407, 1286, 1193, 1041, 996, 858, 808, 772, 674, 648,627, 493.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode):[L-Na]⁺ monoisotopic peak 158.0713; calc. 158.0712, ε_r:0.5ppm

Composé 14



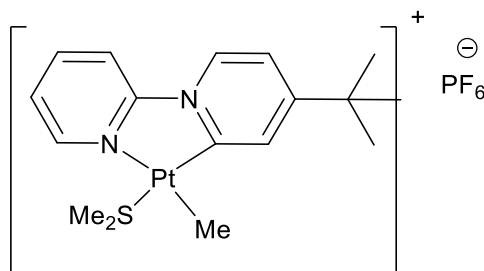
Le 2-bromopyridine (1.23 ml, 12.6 mmol) et le 4-tert-butylpyridine (3.6 mL, 2eq) ont été combinés sous argon dans un tube de Schlenk sous agitation. La solution a été dégazée sous vide, et nous avons chauffé à 145°C durant 48h. La solution incolore devient rouge foncée. La pyridine en excès est évaporée sous vide. Nous avons dissous le mélange dans MeOH (5mL), en parallèle nous avons solubilisé le KPF₆ dans le mélange du solvant dans le rapport H₂O/MeOH (30/5), puis nous ajoutons cette solution dans le schlenck, et nous la laissons agiter pendant 30min, le produit est précipité, Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4, un solide brun est obtenue (2.5 g).

Rendement: 56%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.64 (dd, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.53 (d, 2H), 8.36-8.42 (m, 1H), 8.32 (m, 1H), 8.29 (m, 1H), 7.89 (dd, 1H), 1.58 (s, 9H).

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3377, 3140, 2965, 1638, 1598, 1573, 1502, 1471, 1456, 1435, 1371, 1314, 1283, 1240, 1215, 1100, 1082, 1066, 1049, 1032, 995, 937, 900, 875, 740, 692, 663, 618, 575, 528, 482, 446, 409.

Composé 15

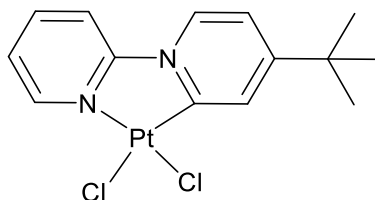


Du complexe précurseur $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$ (290mg, 0.5eq) est séché sous vide puis est dissout dans DCM anhydre (10mL) sous argon. En parallèle, du composé **14** (307mg, 0.85mmol) est séché sous vide puis il est dissout dans DCM anhydre (10mL) sous argon. Cette solution est canulée dans le mélange des ligands puis le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température ambiante sous argon. Le mélange réactionnel est ensuite séché sous vide. Le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x20mL Et_2O . Un solide jaune est obtenu (573 mg).

Rendement: 100%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.42 (d, 1H), 9.15 (d, 1H), 8.53-8.55 (m, 1H), 8.33 (st, 1H), 7.84-7.94 (m, 1H), 2.68 (s, 6H), 2.52 (st, 3H), 1.39(s, 9H).

Composé 16



Du complexe(**15**) (570mg, 1mmol) est séché sous vide. Puis il est dissout dans CH_3CN anhydre (20mL) sous argon ainsi qu'une solution de HCl 6M (0.7mL, 4eq) est ajoutée. La formation de bulles ainsi que la formation d'un précipité du couleur rouge-orangée avec un surnageant du couleur jaune sont observés. Le tout est agité 30 min à température ambiante

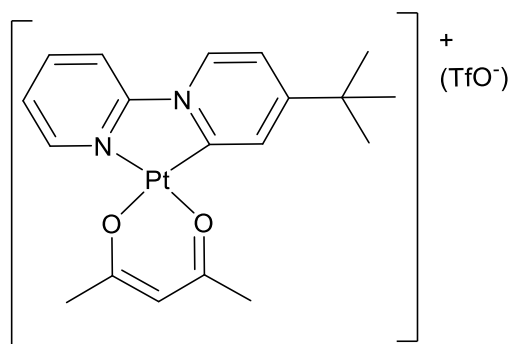
puis séché sous vide. Des lavages à l'eau (2x20ml) sont effectués puis le précipité est séché sous vide. Une poudre rouge-orangée est obtenue (366mg).

Rendement: 76%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.78 (d, 1H), 9.51-9.57 (m, 1H), 9.29 (d, 1H), 8.63-8.75 (m, 1H), 8.52 (d, 1H), 7.99-8.07(m, 1H), 7.81-7.88(m, 1H), 1.38 (s, 9H).

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3116, 3062, 2966, 2870, 1623, 1575, 1524, 1476, 1445, 1394, 1362, 1324, 1284, 1250, 1204, 1158, 1125, 1069, 1042, 931, 899, 865, 810, 768, 737, 725, 688, 618, 440.

Composé 18



Du complexe **(16)** (50mg, 0.10mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité 10 minutes à température ambiante en ajoutant de l'AgOTf (56mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml). Le mélange réactionnel est agité durant 15 minutes à température ambiante. Puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à une poudre d'acétylacétonate de sodium (Naacac) (14mg, 1.1éq) qui a été séchée sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide. Une poudre jaune-brun (53 mg) de complexe **18** est obtenue.

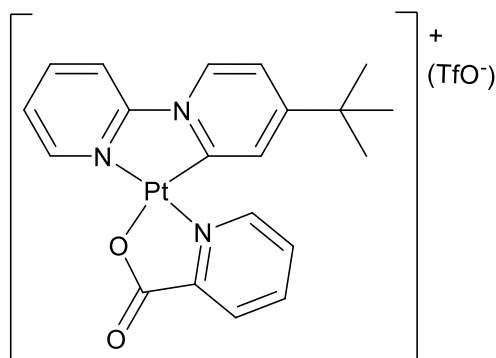
Rendement: 92%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 8.98 (d, 1H), 8.80 (d, 1H), 8.35 (t, 2H), 8.03-8.06(m, 2H), 7.65-7.68(m, 1H), 5.68(s, 1H), 2.04(s, 6H), 1.36 (s, 9H).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; DMSO): 25.78, 26.60, 28.87, 36.20, 103.02, 115.00, 119.46, 126.05, 126.38, 136.63, 142.93, 147.29, 161.26, 169.2, 186.1, 188.3.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3115, 3073, 2967, 1618, 1559, 1525, 1480, 1442, 1370, 1286, 1249, 1223, 1162, 1126, 1028, 935, 790, 636, 517, 450.

Composé 19



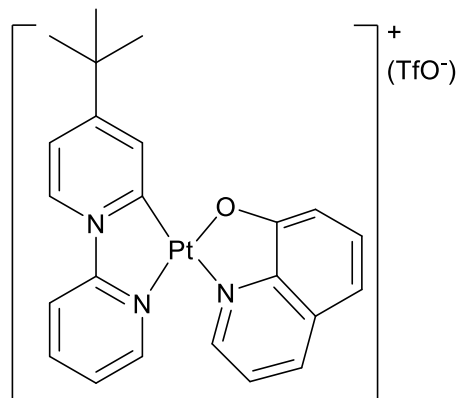
Du complexe **(16)** (50mg, 0.10mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité pendant 10 minutes à température ambiante en ajoutant de l'AgOTf (56mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml). Le mélange réactionnel est agité durant 15 minutes à t.a. puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à un mélange de l'acide picolinique (16 mg, 1.1éq) et Cs_2CO_3 (26 mg, 0.8éq), séché sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide. Une poudre rouge (60 mg) est obtenue.

Rendement: 89%.

RMN ^1H (400MHz ; 295K ; acetonitrile) : δ 8.92 (dd, 1H), 8.89(d, 1H), 8.84(dd, 1H), 8.36 (td, 1H), 8.22(td, 1H), 8.08 (d, 1H), 7.93(d, 1H), 7.90(dd, 1H), 7.86(td, 1H), 7.76(dd, 1H), 7.65 (td, 1H), 1.41 (s, 9H).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; acetonitrile):28.72, 28.93, 29.43, 36.63, 115.20, 120.00, 126.58, 128.25, 129.42, 129.61, 138.19, 141.94, 143.89, 149.11, 149.19, 152.61, 159.54, 169.81.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3478, 3073, 2965, 1677, 1617, 1574, 1525, 1480, 1444, 1399, 1331, 1257, 1225, 1155, 1125, 1098, 1074, 1029, 854, 769, 713, 686, 638, 574, 518, 463, 397, 341, 330, 316.

Composé 20

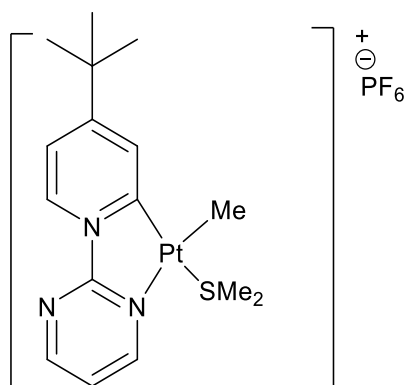
Du complexe **(16)** (50mg, 0.10mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité pendant 10 minutes à température ambiante en ajoutant de l'AgOTf (56mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml). Le mélange réactionnel est agité durant 15 minutes à t.a. puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à un mélange de l'hydroxyquinoline (16 mg, 1.1éq) et Cs₂CO₃ (26 mg, 0.8éq) séché sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide. Une poudre rouge-brique (50 mg) est obtenue.

Rendement: 72%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 8.68(dd, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.20 (td, 1H), 8.11(d, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.52(d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.24 (t, 1H), 6.77 (d, 1H), 6.43 (d, 1H), 1.36 (s, 9H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; acetonitrile):29.04, 36.40, 113.73, 115.95, 118.79, 127.90, 130.78, 136.95, 140.37, 143.07, 147.61,147.88, 156.05, 161.58, 164.92, 168.06.

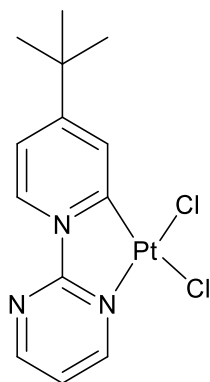
IR (ATR Harricks, cm⁻¹) :3085, 3066, 2963, 1616, 1574, 1501, 1464, 1376, 1322, 1256, 1222, 1151, 1115, 1028, 818, 782, 750, 635, 572, 516, 445, 410, 349, 335, 308.

Composé 21

Du complexe précurseur $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$ (218mg, 0.5eq) est séché sous vide puis il est dissout dans l'acétone anhydre (10mL) sous argon. Parallèlement, du composé **9** (150mg, 0.42mmol) est séché sous vide puis et il est dissout dans l'acétone anhydre (10mL) sous argon. Cette solution est canulée dans un mélange de ligand puis le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température ambiante sous argon. Le mélange réactionnel est ensuite séché sous vide. Le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'éther diéthylique. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x20mL Et_2O . Un solide orange marron est obtenu (238 mg).

Rendement: 100%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.43 (d, 1H), 9.25-9.28 (m, 2H), 8.18 (d, 1H), 7.89 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 3.00(s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.44 (s, 9H).

Composé 22

Du complexe (**21**) (250mg, 0.397mmol) est séché sous vide. Puis il est dissout dans méthanol (20mL) sous argon avec une solution de HCl 6M (0.7mL, 4eq). La formation de

bulles ainsi que la formation d'un précipité du couleur rouge avec un surnageant du couleur jaune sont observés. Le tout est agité 30 min à température ambiante puis séché sous vide. Des lavages à l'eau (2x20ml) sont effectués puis le précipité est séché sous vide. Une poudre rouge est obtenue (478.98 mg).

Rendement: 95%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 10.16 (d, 1H), 9.17 (m, 2H), 7.82 (t, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.69(d, 1H), 1.45 (s, 9H).

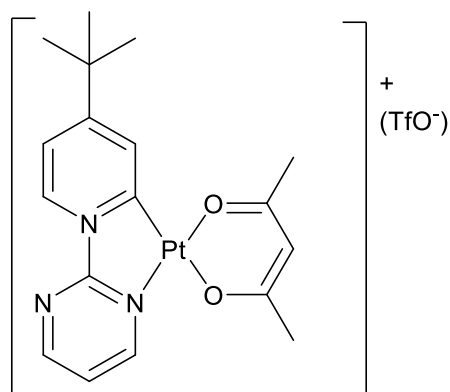
Voie directe à haute température :

Du complexe précurseur K_2PtCl_4 (384mg, 1eq) est séché sous vide puis il est dissout dans l'eau distillé. Parallèlement à cela, du composé **9** (300mg, 1.02mmol) est séché sous vide puis il est dissout dans éthoxyéthanol (20mL) sous argon. Cette solution est canulée dans un mélange de ligands puis le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température 140°C sous argon. Le mélange réactionnel est ensuite séché sous vide. Le produit est précipité par ajout de 30 mL de l'eau. Le mélange est alors filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé avec 2x20mL de l'eau distillé. Une solide noire est obtenue.

Rendement: 75%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.99 (d, 1H), 9.97 (d, 1H), 9.3 (m, 1H), 9.22 (d, 1H), 7.97-8.05(m, 1H), 7.78-7.97(m, 1H), 1.39 (s, 9H).

Composé 24



Du complexe (**22**) (70mg, 0.14mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité 10 minutes à température ambiante puis de l'AgOTf (76mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml) sont ajoutés. Le mélange réactionnel

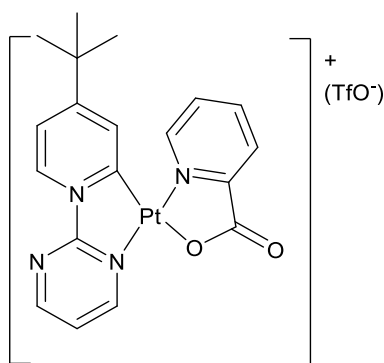
est agité durant 15 minutes à température ambiante. Puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à une poudre d'acétylacétonate de sodium (Naacac) (19.6mg, 1.1éq) séchée sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide. Une poudre brune (53 mg) est obtenue.

Rendement: 92%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; acetone) : δ 9.63 (d, 1H), 9.44-9.48 (m, 2H), 8.29 (d, 1H), 8.17(t, 1H), 8.05 (dd, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.53 (s, 9H).

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3440, 3101, 2966, 2126, 1739, 1658, 1607, 1536, 1515, 1455, 1424, 1397, 1364, 1154, 1026, 860, 780, 759, 711, 683, 637, 574, 515, 462.

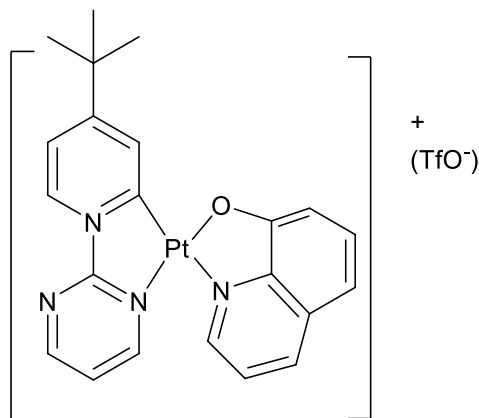
Composé 25



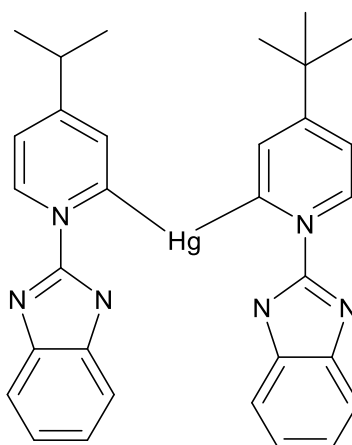
Du complexe **(22)** (50mg, 0.10mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité 10 minutes à température ambiante en ajoutant de l'AgOTf (56mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml). Le mélange réactionnel est agité durant 15 minutes à t.a. puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à un mélange de l'acide picolinique (16 mg, 1.1éq) et Cs₂CO₃ (26 mg, 0.8éq) séchée sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide. Une poudre rouge (60 mg) est obtenue.

Rendement: 89%.

RMN ^1H (400MHz ; 295K ; acetonitrile) : δ 9.62 (d, 1H), 9.54 (d, 1H), 9.38(d, 1H), 8.56 (td, 2H), 8.39(d, 1H), 8.17-8.24 (m, 4H), 1.59 (s, 9H).

Composé 26

Du complexe **(22)** (50mg, 0.10mmol) est séché sous vide puis de l'acétone anhydre (5ml) est ajouté sous argon. Le tout est agité 10 minutes à température ambiante en ajoutant de l'AgOTf (56mg, 2.1éq) et de l'acétone anhydre (15ml). Le mélange réactionnel est agité durant 15 minutes à t.a. puis filtré sur coton et célite. Le filtrat est ajouté à un mélange l'hydroxyquinoline (16 mg, 1.1éq) et Cs₂CO₃ (26 mg, 0.8éq) séchée sous vide. Le tout est agité durant une nuit à température ambiante sous argon puis séché sous vide.

Composé 27

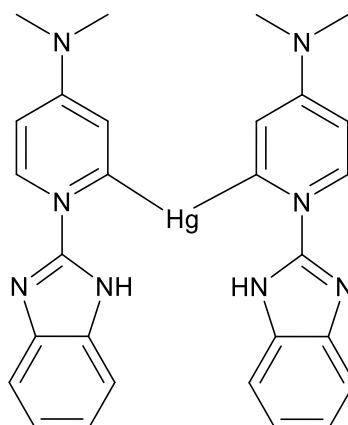
Le composé **2** (300 mg, 0.88 mmol) et le sel du mercure Hg(OAc)₂ (124.2 mg, 0.39 mmol) sont tous les deux solubilisés dans 25 mL de MeOH. Après 48 heures d'agitation à température ambiante, une précipité jaune s'est formée. La solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de MeOH puis séché. Le composé **27** est alors obtenu sous la forme d'un solide jaune.

Rendement: 74%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; CD_2Cl_2) : δ 10.22 (d, 2H), 8.17 (d, 2H), 7.83(dd, 2H), 7.49(AB,4H), 7.05(AB, 4H), 1.52 (s, 18H).

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3041, 2969, 2872, 1614, 1531, 1480, 1429, 1392, 1271, 1247, 1162, 1133, 1111, 1000, 962, 923, 904, 842, 814, 744, 691, 627, 600, 463, 415.

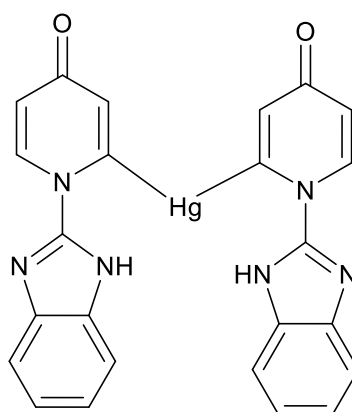
Composé 29



Le composé **4** (300 mg, 0.44 mmol) et le sel du mercure $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (124.2 mg, 0.22 mmol) sont tous les deux, solubilisés dans 25 mL de MeOH. Après 48 heures d'agitation à température ambiante, un précipité jaune s'est formé. La solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de MeOH puis séché. Le composé **28** est alors obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre avec un rendement de 100 %.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3354, 3054, 2921, 1647, 1623, 1581, 1536, 1519, 1400, 1333, 1269, 1212, 1122, 1056, 1000, 906, 845, 818, 743, 626, 567, 531, 499, 455.

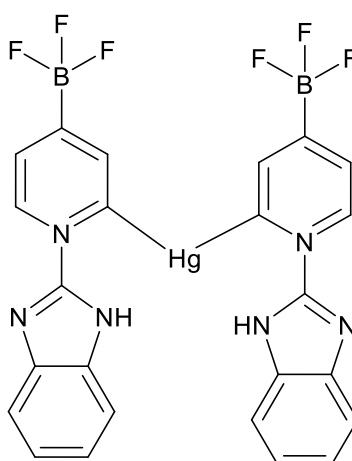
Composé 30



Le composé **5** (300 mg, 0.48 mmol) et le sel du mercure $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (124.2 mg, 0.24 mmol) sont tous les deux solubilisés dans 25 mL de MeOH. Après 48 heures d'agitation à température ambiante, un précipité brun s'est formé. La solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de MeOH puis séché. Le composé **29** est alors obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre avec un rendement de 100 %.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3069, 2935, 2825, 1637, 1611, 1558, 1544, 1501, 1477, 1441, 1415, 1392, 1331, 1302, 1271, 1189, 1143, 1101, 1010, 992, 955, 940, 912, 852, 814, 749, 730, 720, 646, 585, 545, 495, 413, 393, 353, 319.

Composé 31

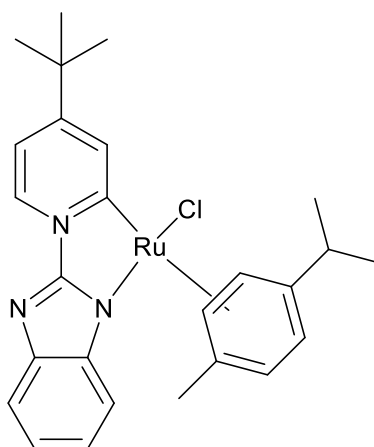


Le composé **6** (300 mg, 0.41 mmol) et le sel du mercure $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (124.2 mg, 0.20 mmol) sont tous les deux solubilisés dans 25 mL de MeOH. Après 48 heures d'agitation à température ambiante, un précipité jaune s'est formé. La solution est alors filtrée sur fritté

de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de MeOH puis séché. Le composé **30** est alors obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre avec un rendement de 100 %.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3088, 1625, 1559, 1521, 1403, 1334, 1270, 1194, 1059, 821, 747, 621, 458, 390, 374, 332, 323, 311.

Composé 32



Le composé **27** (35.8 mg, 5.11×10^{-5} mmol), et le (*p*-Cym-RuCl₂)₂ (31.1 mg, 5.08×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après une nuit d'agitation à température ambiante. La solution est alors filtrée sur frittée de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de Et₂O puis séché. Le composé **33** est alors obtenu sous la forme d'un solide rouge.

Rendement: 83%.

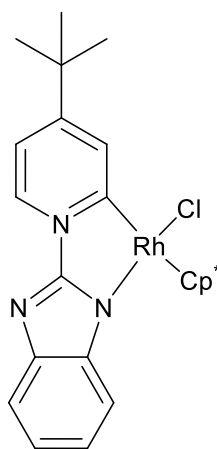
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; MeOD) : δ 9.00(d, 1H), 8.65 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.49-7.52(m, 2H), 7.16-7.18(m, 1H), 7.11-7.13 (m, 2H), 6.01 (d, 1H), 5.90 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 5.61 (d, 1H), 2.24(sept, 1H), 2 (s, 3H), 1.41 (s, 9H, CH₃), 0.82 (d, 3H), 0.76 (d, 3H).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; MeOD): 17.74, 20.68, 21.40, 29.19, 84.85, 85.94, 88.65, 89.80, 102.17, 104.36, 114.62, 117.49, 118.11, 121.25, 121.33, 135.34, 136.72, 143.58, 143.66, 161.75, 203.87.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3056, 2960, 2868, 1647, 1612, 1566, 1523, 1490, 1457, 1440, 1378, 1363, 1272, 1250, 1154, 1108, 1052, 1032, 1006, 925, 853, 820, 739, 692, 674, 653, 620, 447, 405, 337, 315.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L-K}]^+$ monoisotopic peak 486.1473; calc. 486.1484, ϵ_r : 2.4ppm

Composé 33



Le composé **27** (67 mg, 10.7×10^{-5} mmol), et le $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$ (75 mg, 10.8×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de Et_2O puis séché. Le composé **34** est alors obtenu sous la forme d'un solide rouge-orange.

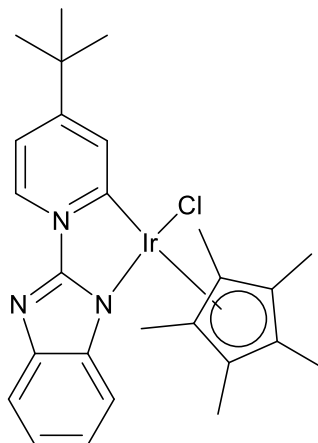
Rendement: 60%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; CD_2Cl_2) : δ 9.25(d, 1H), 8.18(d, 1H), 7.55-7.57 (m, 1H), 7.49-7.52(m, 1H), 7.35(dd,1H), 7.06-7.12(m, 2H), 1.69 (s, 15H, CH_3), 1.40 (s, 9H, CH_3).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; CD_2Cl_2): 9.65, 30.08, 36.05, 97.47, 114.32, 118.18, 118.66, 120.87, 120.97, 133.07, 136.25, 142.68, 143.21, 162.57, 198.70, 199.12.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3048, 2918, 2848, 1624, 1572, 1546, 1532, 1511, 1471, 1442, 1423, 1371, 1313, 1261, 1190, 1169, 1114, 1070, 1061, 1020, 1005, 985, 823, 804, 747, 691, 655, 620, 589, 540, 518, 443.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): $[\text{L-K}]^+$ monoisotopic peak 488.1570; calc. 488.1568, ϵ_r : 1.6ppm

Composé 35

Le composé **27** (30.8 mg, 4.39×10^{-5} mmol), et le $[\text{Cp}^* \text{IrCl}_2]_2$ (34.8 mg, 4.36×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution est alors filtrée sur frittée de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de Et₂O puis séché. Le composé **31** est alors obtenu sous la forme d'un solide orange.

Rendement: 74%.

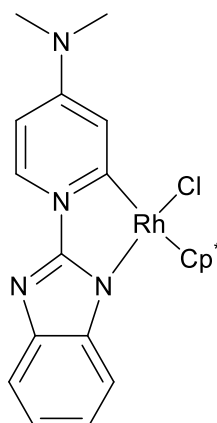
RMN ¹H (300MHz ; 295K ; CD₂Cl₂): δ 9.22(d, 1H), 8.12(d, 1H), 7.76(d, 1H), 7.45(d, 1H), 7.18-7.24 (AB, 2H), 7.15 (dd, 1H), 1.83 (s, 15H, CH₃), 1.46 (s, 9H, CH₃).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; CD₂Cl₂): 9.56, 30.01, 35.99, 91.33, 114.35, 117.57, 117.69, 122.53, 132.92, 136.49, 164.43. 182.12.

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) : 3085, 2962, 2913, 1615, 1525, 1497, 1456, 1377, 1276, 1206, 1107, 1075, 1056, 1027, 1003, 909, 884, 865, 831, 822, 734, 649, 625, 466, 447, 405, 346, 332, 312.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L-K]⁺ monoisotopic peak 578.2147; calc. 578.2143, ε_r :

0.8ppm

Composé 36

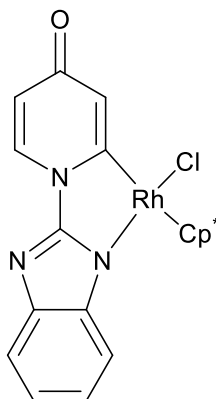
Le composé **28** (30 mg, 4.4×10^{-5} mmol), et le $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$ (30 mg, 4.85×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après 72 heures d'agitation à température ambiante, la solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de Et₂O puis séché. Le mélange réactionnel est purifié par la colonne chromatographie flash sur gel de silice (DCM/MeOH- 95/5%). Le composé **36** est alors obtenu sous la forme d'un solide rouge.

Rendement: 90%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; MeOD) : δ 8.71(d, 1H), 7.55-7.61(m, 2H), 7.28 (d, 1H), 7.11-7.20(m, 2H), 6.91(d,1H), 3.37(s, 6H), 1.78 (s, 15H, CH₃).

IR (ATR Harricks, cm⁻¹) :3418, 2918, 2848, 1624, 1572, 1512, 1471, 1443,1423, 1371, 1314, 1262, 1191, 1118, 1062, 1006, 986, 824, 747, 620, 518, 444, 392, 316

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L-K]⁺ monoisotopic peak 475.1377; calc. 475.1364, ε_r :

Composé 37

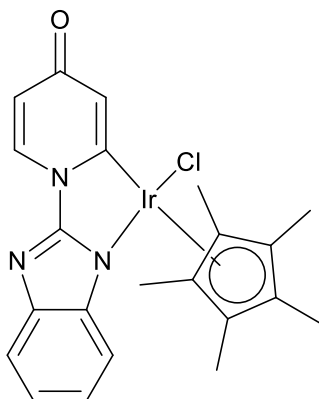
Le composé **29** (30 mg, 4.8×10^{-5} mmol), et le $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$ (33 mg, 10.8×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après 72 heures d'agitation à température ambiante, la solution est alors filtrée sur fritté de porosité 4, le produit est lavé avec 2×15 mL de Et_2O puis séché. Le mélange réactionnel est purifié par la colonne chromatographie flash sur gel de silice (DCM/MeOH- 95/5%). Le composé **37** est alors obtenu sous la forme d'un solide rouge-orange.

Rendement: 83%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; CD_2Cl_2) : δ 7.58-7.60(m, 1H), 7.51-7.53(m, 1H), 7.23-7.27 (m, 2H), 7.01(d, 1H), 6.83(d,1H), 1.78 (s, 15H, CH_3).

RMN ^{13}C (400MHz ; 295K ; CD_2Cl_2): 9.7, 96, 114, 115, 117, 120, 121, 142, 143.

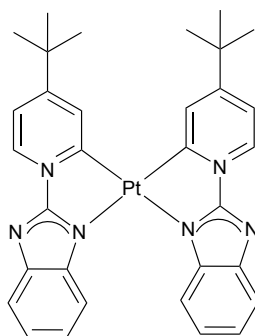
IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 3441, 3159, 2955, 2921, 2852, 1728, 1617, 1572, 1522, 1460, 1439, 1418, 1395, 1377, 1267, 1239, 1197, 1159, 1111, 1074, 1020, 1009, 918, 893, 862, 823, 753, 743, 689, 657, 620, 607, 542, 499, 441, 393, 382, 343, 328, 316.

Composé 39

Le composé **29** (30.8 mg, 4.8×10^{-5} mmol), et le $[\text{Cp}^* \text{IrCl}_2]_2$ (34.8 mg, 4.36×10^{-5} mmol), sont tous les deux solubilisés dans 15 mL de DCM distillé. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution est alors filtrée sur frittée de porosité 4, le produit est lavé avec 2x15 mL de Et_2O puis séché. Le composé **32** est alors obtenu après purification sur colonne chromatographie (DCM/MeOH 90/10) sous forme d'un solide brun-orange.

Rendement: 43%.

RMN ^1H (300MHz ; 295K ; CD_2Cl_2) : δ 8.7(m, 1H), 7.51-7.53(m, 2H), 7.23-7.27 (m, 3H), 7.01(d, 1H), 6.63(d,1H), 1.79 (s, 15H, CH_3).

Composé 40

Après introduction du ⁴⁰tétrakis-triphénylphosphine de platine $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ (108.6 mg, 0.087 mmol) et du composé **2** (43.8 mg, 0.17 mmol) dans un schlenck, 3 cycles vide-argon sont réalisés. 25 mL de butyronitrile dégazés sont ensuite ajoutés. Après 2 jours, à reflux (105°C) sous agitation et sous argon, la solution, initialement jaune clair, évolue vers une couleur orangée. Le solvant est évaporé sous vide et le composé désiré est recristallisé avec 15 mL d'acétone. La solution est filtrée sur célite puis le solide est lavé avec 5 mL d'acétone

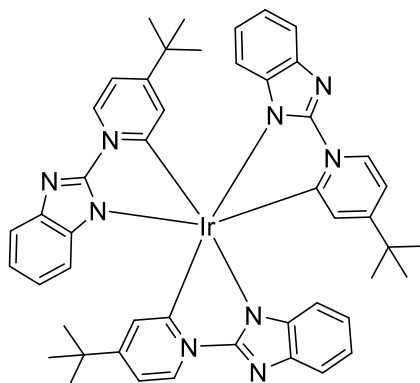
et 2x 15 mL Et₂O. Le solide est ensuite récupéré avec 25 mL de DCM. Le solvant est évaporé et le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune-orange.

Rendement = 17 %.

HRMS (ESI⁺) [M+H⁺] (C₃₂H₃₂N₆Pt, H⁺) monoisotopic peak m/z Calc : 696.2415 ; Exp : 696.2410

RMN ¹H (300 MHz ; 298K ; CD₂Cl₂) : δ 9.33 (d, ³J= 9 Hz, 2H, N⁺-CH), 8.30 (s, satellites ³J_{H-Pt}= 42 Hz, 2H, Pt-C=CH), 7.67 (m, 4H, N⁻-C=CH-CH), 7.57 (d, ³J= 6.0 Hz, 2H, N⁺-CH=CH), 7.19 (m, 2H, N⁻-C=CH-CH), 7.10 (m, 2H, N⁻-C=CH-CH), 1.46 ppm (s, 18H, CH₃).

Composé 41



A une solution du composé **2** (106.8 mg, 0.42 mmol) dans 20 mL de EtOEtOH, nous avons ajouté le chlorure d'iridium hydraté IrCl₃.xH₂O (50.0 mg, 0.14 mmol) qui est dissout dans 10 mL d'eau distillée. Le mélange initialement vert-jaune est porté à reflux à 120°C sous agitation pendant 12 heures afin que la solution évolue rapidement vers une couleur rouge. Ensuite, la température est ajustée à 140°C pendant 48 heures. La solution est refroidie et l'ajout de 15 mL d'eau distillé provoque la précipitation d'une poudre jaune-orange. Le produit est filtré sur alumine et récupéré avec 45 mL d'un mélange de DCM/Hexane (70/30). Les solvants sont évaporés puis le produit est séché sous vide. Le composé **39** est obtenu sous la forme d'un solide jaune-orange.

Rendement: 38%.

RMN ¹H (300MHz ; 295K ; MeOD) : δ 9.38(d, 1H), 9.33(d, 1H), 9.25(d, 1H), 7.61-7.71(m, 2H), 7.55-7.60(m, 3H), 7.31(d, 1H), 7.08(d, 1H), 7.06-7.07(m, 5H), 6.84(t,1H), 6.78(t,1H), 6.68(t,1H), 6.08(d, 1H), 6.05(d, 1H), 5.91(d, 1H), 1.22(s, 9H), 1.01 (s, 18H, CH₃).

RMN ¹³C (400MHz ; 295K ; MeOD): 28.6, 28.7, 28.9, 34.9, 35.16, 53.57, 112.21, 112.88, 112.99, 117.01, 118.11, 118.36, 118.44, 118.59, 120.94, 121.26, 121.58, 121.82, 121.95,

129.92, 131.31, 133.69, 136.06, 136.47, 136.97, 140.83, 141.25, 143.08, 143.22, 143.25, 143.42, 160.30, 161.19, 161.60, 163.89, 164.04, 164.91, 174.46, 182.90, 184.22.

IR (ATR Harricks, cm^{-1}) : 2961, 2925, 2855, 1615, 1523, 1496, 1459, 1421, 1380, 1278, 1106, 1054, 821, 741, 645, 469, 404, 363, 320, 310.

HRMS ESI-TOF-MS (positive mode): [L-K]⁺ monoisotopic peak 944.3752; calc. 944.3738, ϵ_r : 1.5ppm