



HAL
open science

Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores

Antoine Groué

► **To cite this version:**

Antoine Groué. Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores. Chimie de coordination. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS320 . tel-03373142

HAL Id: tel-03373142

<https://theses.hal.science/tel-03373142>

Submitted on 11 Oct 2021

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

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

Sorbonne Université

Ecole doctorale 406 : Chimie Moléculaire

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe ARChitectures Moléculaires

Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores

Thèse de doctorat de Chimie Moléculaire

Présentée et soutenue le 04/12/2020 par :

Antoine Groué

Devant un jury composé de :

M. Hani Amouri , Directeur de recherche CNRS (SU)	Directeur de thèse
M. Jean-Pierre Djukic , Directeur de recherche CNRS (U. Strasbourg)	Rapporteur
M. Michaël Knorr , Professeur des universités (U. Besançon)	Rapporteur
Mme Christine Cordier , Maître de conférences (U. Paris)	Examinatrice
M. Jean-Philippe Tranchier , Maître de conférences (SU)	Examineur
M. Nicolas Vanthuyne , Ingénieur de recherche CNRS (U. Marseille)	Examineur
M. Yongmin Zhang , Directeur de recherche CNRS (SU)	Président du jury

Sorbonne Université

Ecole doctorale 406 : Chimie Moléculaire

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe ARChitectures Moléculaires

Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores

Thèse de doctorat de Chimie Moléculaire

Présentée et soutenue le 04/12/2020 par :

Antoine Groué

Devant un jury composé de :

M. Hani Amouri , Directeur de recherche CNRS (SU)	Directeur de thèse
M. Jean-Pierre Djukic , Directeur de recherche CNRS (U. Strasbourg)	Rapporteur
M. Michaël Knorr , Professeur des universités (U. Besançon)	Rapporteur
Mme Christine Cordier , Maître de conférences (U. Paris)	Examinatrice
M. Jean-Philippe Tranchier , Maître de conférences (SU)	Examineur
M. Nicolas Vanthuyne , Ingénieur de recherche CNRS (U. Marseille)	Examineur
M. Yongmin Zhang , Directeur de recherche CNRS (SU)	Président du jury

«J'ai appris que la voie du progrès n'était ni rapide ni facile»

Marie Curie

Préface

Resumé

Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes *N*-hétérocycliques-chromophores

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit traitent de la synthèse de complexes métalliques luminescents racémiques et énantiopurs. Fort du savoir-faire de l'équipe ARC " *ARChitectures Moléculaires : chiralité, coordination et luminescence*" dans le domaine de la synthèse et de l'étude des complexes de coordination luminescents, trois séries de nouveaux complexes de coordination ont été synthétisées : (i) Des complexes octaédriques métalliques à ligand organométallique. Les propriétés d'absorption et d'émission de ces complexes ont été étudiées. De plus, le complexe $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Cat = Catecholate) a montré des propriétés nouvelles et intéressantes à l'état solide par création d'édifices supramoléculaires. Des complexes énantiopurs ont été synthétisés via l'utilisation d'acides aminés optiquement actifs. Les propriétés photophysiques et chiroptiques des complexes énantiopurs ont été étudiées. (ii) Dans une seconde approche, le ligand organométallique a été remplacé par un ligand carbène *N*-hétérocyclique-chromophore de type NHC-Naphthalimide. Les complexes synthétisés de forme $\{[(X_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (X = H ou F) présentent de bonnes propriétés photophysiques et une augmentation de stabilité grâce au ligand carbénique par rapport aux complexes de la série (i). Dans un second temps, des complexes racémiques ont été dédoublés via une colonne chirale. Leurs propriétés photophysiques et chiroptiques ont été étudiées. (iii) Une série de complexes tétraédriques de géométrie "tabouret de piano" de formule $[(Cp^*M)(Me-NHC-NI)]$ (M = Ir ou Rh) a été obtenue sous la forme de métallacycles à cinq et six chaînons. Ces complexes possèdent des propriétés photophysiques remarquables, notamment le complexe $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-NI)]$ présentant une double émission à température ambiante en solution (phosphorescence et fluorescence). Dans une démarche de modulation raisonnée des propriétés photophysiques, deux nouvelles séries de complexes de forme tétraédrique à ligand acétylure ($[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]$) ainsi qu'à ligand NHC-Pyrène ($[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]$) ont été synthétisées et étudiées.

Mots clés : luminescence, chiralité, énantiopur, émission, carbène *N*-hétérocyclique, chimie de coordination

Abstract

Chiral phosphorescent complexes of noble metals containing *N*-heterocyclic-carbene-chromophores

The research work presented in this manuscript deals with the synthesis of novel class of racemic and enantiopure luminescent complexes. Owing to the expertise of the ARC team "*ARChitectures Moléculaires*": *chiralité, coordination et luminescence* " in the field of luminescent coordination complexes; Three series of new coordination complexes were synthesized: (i) Octahedral complexes displaying an organometallic ligand. The absorption and emission properties of these complexes have been studied. Moreover the solid state x-ray molecular structure of complex $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Cat = Catecholate) showed the formation of a honey-comb assembly at the supramolecular level. Enantiopure complexes have been synthesized using optically active amino acids. The photophysical and chiroptic properties of the enantiopure complexes have been studied. (ii) In a second approach, the organometallic ligand was replaced by an *N*-heterocyclic-chromophore carbene ligand of the type "NHC-Naphthalimide". The complexes $\{[(X_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (X = H or F) were emissive and exhibited an increase in stability thanks to the carbene ligand when compared to the complexes of series (i). In addition the racemic complexes were separated via chiral column chromatography. Their photophysical and chiroptic properties have been studied. (iii) Finally a series of tetrahedral complexes $[(Cp^*MI)(Me-NHC-NI)]$ (M = Ir or Rh) with "piano stool" geometry were obtained displaying five and six membered metallacycles. These complexes have shown interesting photophysical properties, in particular the iridium complex $[(Cp^*IrI)(Me-NHC-NI)]$ exhibited a double emission at room temperature in solution (phosphorescence and fluorescence). In order to probe the photophysical properties of this type of complexes, two new series with acetylide ligand $[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]$ as well as with NHC-Pyrene ligand $[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]$ were synthesized and studied.

Key words: luminescence, chirality, enantiopure, emission, *N*-heterocyclic carbene, coordination chemistry

Remerciements

J'adresse un grand merci aux membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail de thèse effectué pendant mon doctorat. Je remercie le Pr. Michael Knorr et le DR Jean Pierre Djukic pour avoir accepté d'être mes rapporteurs ainsi que les Dr. Christine Cordier, Dr. Nicolas Vanthuyne et le DR Yongmin Zhang pour avoir acceptés d'être présents dans mon jury de thèse.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le DR. Hani Amouri, pour m'avoir accueilli dans son équipe en thèse et en stage de M2 et permis ainsi de réaliser le travail que je présente dans ce manuscrit. Ses qualités scientifiques, sa passion, son soutien aussi bien scientifique que personnel, m'ont permis de mener à bien ce sujet de recherche. Je tiens à le remercier pour son aide et ses conseils tout au long de la rédaction de cet ouvrage.

Je remercie mon co-encadrant, le Dr. Jean-Philippe Tranchier de m'avoir pris sous son aile durant ces trois années. Merci pour ta gentillesse, tes conseils et la disponibilité que tu as toujours eue envers moi. Je remercie aussi tous les membres de l'équipe ARC, Dr. Michel Gruselle, Dr. Jamal Moussa et Dr. Christophe Desmarets, pour leurs accueils chaleureux, leurs discussions scientifiques enrichissantes et pour avoir partagé ces trois dernières années de vie en toute convivialité.

Je tiens à remercier la Dr. Marie-Noëlle Rager pour son aide à la caractérisation de nombreux produits par RMN. Merci pour sa grande disponibilité et pour toutes les analyses qui ont permis de mieux comprendre les différentes interactions au sein de ces produits. Je remercie Geoffrey Gontard pour avoir monté les cristaux et pour l'obtention des structures par diffraction de RX. Merci au Dr. Olivier Buriez pour son aide et son expertise qui ont permis de réaliser les expériences d'électrochimie. Je remercie le Dr. Nicolas Vanthuyne et Marion Jean pour toutes les séparations par HPLC qui ont rendu possible l'analyse des propriétés chiroptiques des différents complexes énantiopurs. Je remercie le Pr. Andrew L. Cooksy pour tous les calculs théoriques réalisés sur nos complexes qui ont permis une meilleure interprétation des phénomènes observés expérimentalement. Un grand merci au Pr. Vivian Wing-Wah Yam et au Pr. Andrea Barbieri pour les mesures photophysiques. Un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Une pensée particulière pour Gaëtan, doctorant avec qui j'ai commencé ma thèse et qui a soutenu l'année dernière.

Je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement mes parents et ma soeur qui m'ont toujours encouragés, aidés et soutenus. Merci à Persée pour son affection et sa bonne humeur.

Je termine ces remerciements par celle qui m'a aidée et supportée au jour le jour et dans les périodes compliquées de la rédaction, celle qui a partagé mes joies et mes peines et qui a su trouver les mots pour me remotiver quand j'en avais besoin. Merci Alizée.

Table des matières

Resumé	5
Abstract	7
Remerciements	9
Table des matières	11
Liste des abréviations	15
Liste des schémas	17
Liste des figures	19
Liste des tableaux	23
Chapitre 1 : Introduction générale	27
1.I Les carbènes N-hétérocycliques (NHC)	29
1.I.1 Définition	29
1.I.2 Historique	29
1.I.3 Propriétés intrinsèques des ligands carbènes N-hétérocycliques	31
1.I.4 Méthodes de synthèse de complexes métalliques de carbènes N-hétérocycliques et leurs applications	33
1.II Luminescence	37
1.II.1 Historique	37
1.II.2 Aspect théorique de la luminescence	38
1.II.3 Diagramme de Jablonski détaillé	40
1.II.4 Chromophores	41
1.III Exemples de la littérature de complexes métalliques luminescents à ligands carbènes N-hétérocycliques	43
1.III.1 Complexes de platine luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques ..	43
1.III.2 Complexes d'iridium luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques ...	45
1.III.3 Complexes d'or luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques	47
1.IV. Chiralité	49
1.IV.1 Introduction	49
1.IV.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination	49
1.IV.2.1 Chiralité centrée	49
1.IV.2.2 Chiralité planaire	49
1.IV.2.3 Chiralité hélicoïdale	51

1.IV.3 Chiralité et luminescence	52
Organisation du manuscrit	56
Chapitre 2 : Complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique	
2.I Travaux antérieurs	61
2.II Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique	67
2.II.1 Préparation et caractérisation de complexes bimétalliques octaédriques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ racémiques	67
2.II.2 Structure par DRX du complexe bimétallique $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et assemblage supramoléculaire	70
2.II.3 Etude des propriétés électrochimiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$	71
2.II.4 Etude préliminaires des propriétés photophysiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$	74
2.II.5 Dédoublage de composé bimétallique racémique 2b via des acides aminés optiquement actifs (<i>L</i> -proline et <i>D</i> -proline) et formation de complexes énantiopurs	75
2.III Conclusions et perspectives	78
Chapitre 3 : Complexes d'iridium cyclométallés octaédriques à ligands NHC-Naphthalimide (NI)	
3.I Travaux antérieurs	83
3.I.1 Travaux antérieurs de l'équipe	87
3.II Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides	94
3.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes octaédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ et $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ racémiques	94
3.III Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides énantiopurs obtenus par chromatographie sur colonne chirale	95
3.IV Propriétés photophysiques	98
3.IV.1 Absorption	98
3.IV.2 Emission	100
3.V Conclusions et perspectives	103
Chapitre 4 : Complexes cyclométallés tétraédriques à ligands NHC-Chromophore	
4.I Complexes chiraux demi-sandwich à géométrie en tabouret de piano	107
4.I.1 Etat de l'art des complexes demi-sandwich à géométrie tabouret de piano luminescents	111

4.II Complexes tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III) à ligands NHC-Naphthalimides .	114
4.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*Ir)(Me-NHC-NI)] obtenus sous formes de deux isomères renfermant des métallacycles à cinq et six chaînons.	114
4.II.2 Synthèse et caractérisation de complexes de rhodium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*Rh)(Me-NHC-NI)]	119
4.III Propriétés photophysiques	119
4.III.1 Absorption	119
4.III.2 Emission	120
4.IV Complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et de rhodium(III) énantiopurs possédant des ligands NHC-Naphthalimides obtenus par chromatographie sur colonne chirale	123
4.IV.1 Propriétés chiroptiques de complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III)	123
4.V Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides avec un acétylure [(Cp*Ir-C≡CPh)(Me-NHC-NI)]	128
4.V.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques à ligands NHC-Naphthalimides avec des acétylures [(Cp*Ir-C≡CPh)(Me-NHC-NI)]	129
4.VI Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes (Pyr)	131
4.VI.1 Synthèse et caractérisation de complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes [(Cp*IrCl)(Me-NHC-Pyr)] racémiques	131
4.VII Conclusions et perspectives	138
Chapitre 5: Conclusions générales et Perspectives	139
V – Conclusions générales	141
VI – Perspectives	145
Annexes	151
Sommaire des Annexes :	CLIII
Liste des molécules et numérotation pour les attributions en RMN	CLV
Procédures générales :	CLIX
Précurseurs et complexes de références :	CLX
Chapitre 2 Complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique	CLXII
Chapitre 3 Complexes d'iridium cyclométallés octaédriques à ligand NHC	CLXIV
Chapitre 4 Complexes cyclométallés tétraédriques à ligands NHC-Chromophore	CLXVI
Données cristallographiques	CLXXI
General procedures for XRD crystal structure determination	CLXXI

Data collection and refinement parameters for 2b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4a XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for S-4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for R-4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for S-4c XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4g XRD Structure.....	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4i XRD Structure	CLXXI
Données électrochimiques.....	CLXXXI
HPLC separations.....	CLXXXII
Données spectroscopiques	CLXXXIII
Calculs Théoriques.....	CLXXXIV

Liste des abréviations

ADN	Acide Désoxiribonucléique	LUMO	« Lowest Unoccupied Molecular Orbital », Plus Masse Orbitale Moléculaire Vacante
Bpy	2,2'-bipyridine	m	multiplet
BQ	Benzoquinone	MC	« Metal Centered », Transition Centrée sur le Métal
Cat	Catécho	MLCT	« Metal to Ligand Charge Transfer », Transfert de Charge du Métal au Ligand
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényl	NI	Naphthalimide
CI	Conversion Interne	OLED	« Organic Light Emitting Diode », Diode électroluminescente Organique
D	Dimension (1D, 2D)	OM	Orbitale Moléculaire
DCM	Dichlorométhane	OTf	Triflate
dd	Doublet de doublet	Phen	1,10-phénantroline
dt	Doublet de triplet	ppy	phénylpyridine
DC	Dichroïsme Circulaire	Pyr	Pyrène
DMSO	Diméthylsulfoxyde	q	Quadruplet
DRX	Diffraction des Rayons X	Φ	Rendement Quantique
ee	excès énantiomérique	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ε	Coefficient d'extinction molaire	s	Singulet
HOMO	« Highest Occupied Molecular Orbital », Plus haute orbitale moléculaire occupée	Sn	Etat singulet
ILCT	« Intraligand Charge Transfer », Transfer de Charge Intraligand	SQ	Semi-quinone
IR	Infra-rouge	t	Triplet
J	Constante de couplage (RMN)	t.a.	Température ambiante
LC	« Ligand Centered », Transition Centrée sur le Ligand	TBA	<i>n</i> -Tétraabutylammonium
LMCT	« Ligand to Metal Charge Transfer », Transfert de Charge du Ligand au Métal	td	Triplet de doublet
		THF	tétrahydrofurane
		Tn	Etat triplet

TON	“Turn Over Number” , Nombre de cycles catalytique maximum
TOF	“Turn Over Frequency” , Nombre de cycle catalytique par heure
τ	temps de demi-vie radiative
UV	Ultra-Violet

Liste des schémas

Schéma 1.I.1 : Dimérisation de NHC	30
Schéma 1.I.2 : Premières synthèses de complexes métalliques de NHC : (a) Par Wanzlick et (b) par Lappert	30
Schéma 1.I.3 : Synthèse du premier NHC isolé par Arduengo	31
Schéma 1.I.4 : méthodes de préparation d'un complexe de NHC	34
Schéma 1.I.5 : Réductions d'aldéhydes catalysées par des complexes d'iridium(III) à ligands NHC bidentes	35
Schéma 1.I.6 : Réactions d'ouverture de cycle et d'hydroaminations intramoléculaires énantiosélectives	35
Schéma 1.I.7 : cycloisomérisation d'une 1,6-ényne	36
Schéma 1.III.1 : Complexes d'or(I) luminescents synthétisés par Lin et coll.	47
Schéma 1.IV.1 : Représentation des complexes Mabcd et molécules Cabcd chiraux	49
Schéma 1.IV.2 : Chiralité planaire résultante de π -coordination (avec $b > a$)	50
Schéma 1.IV.3 : Synthèse du (S)-Metolachlor	50
Schéma 2.I.1 : Formation du complexe $[(bpy)_2Ru(BQ)][PF_6]_2$ par oxydations mono-électroniques successives du complexe $[(bpy)_2Ru(Cat)]$	62
Schéma 2.II.1 : Synthèse des dimères d'iridium et de rhodium $[(F_2ppy)_2MCl]_2$	68
Schéma 2.II.2 : Synthèse du ligand organométallique $[Cp^*Ru(o-C_6H_6O_2)][OTf]$	68
Schéma 2.II.3 : Synthèse du ligand organométallique $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][Cs]$	68
Schéma 2.II.4 : Synthèse des complexes $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ 2a et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ 2b	69
Schéma 2.II.5 : Schéma de la synthèse des complexes énantio-purs Δ - $[Ir(ppy)_2(MeCN)_2]PF_6$ et Λ - $[Ir(ppy)_2(MeCN)_2]PF_6$ développé par Ye et coll.	76
Schéma 2.II.6 : Schéma de la synthèse des complexes diastéréoisomères de forme Δ/Λ - $[Ir(F_2ppy)_2(L/D-Pro)]$	76
Schéma 2.II.7 : Schéma de la synthèse des complexes énantio-purs Λ - $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Λ-2b) et Δ - $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Δ-2b)	77
Schéma 3.I.1 : Schéma réactionnel supposé pour la formation des complexes $[Ir(C^*N)_2(C^*C)]$	87
Schéma 3.II.1 : a) Synthèse du ligand $[nBu-NHC-Ni]^+I^-$ (3a-nBu) b) synthèses des complexes $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ (3b) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ (3c)	94
Schéma 4.I.1 : Hydrosilylation de nitrile par Djukic et coll.	108
Schéma 4.I.2 : a) Synthèse du complexe $[NHCIrCp^*Cl_2]$; b) équilibre de métallation / démétallation	109
Schéma 4.I.3 : Synthèse du complexe de type $Cp^*Ir(NHC)$ de configuration absolue $SIrSS$	110
Schéma 4.I.4 : Cyclométallation par activation C-H observée par Zhu et coll	110
Schéma 4.II.1 : synthèses des complexes $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$	114
Schéma 4.II.2 : synthèse du complexe $[(Cp^*Rh)(NHC-Ni)]$	119
Schéma 4.V.1 : Schéma réactionnel de la synthèse des composés de type $[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-Ni)]$	130
Schéma 4.VI.1 : synthèses des complexes $[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]$ 4f et 4g	131

Liste des figures

Figure 1.I.1 : Classes courantes de NHC	29
Figure 1.I.2 : effets électroniques π -donneurs (en rouge) et σ -accepteurs (en bleu) responsables de la stabilité des NHC	31
Figure 1.I.3 : Pouvoir donnant de NHC du point de vue du déplacement chimique en RMN du carbone	32
Figure 1.I.4 : Différence stérique entre phosphine et NHC	33
Figure 1.I.5 : Représentation graphique du % Voccupé	33
Figure 1.I.6 : Complexes d'or(I) montrant des propriétés anticancéreuses	36
Figure 1.II.1 : Rayonnement électromagnétique et spectre visible de la lumière	37
Figure 1.II.2 : Photoluminescence	37
Figure 1.II.3 Diagramme explicatif des états singulets et triplets	39
Figure 1.II.4 Différence de symétrie entre orbitales π et π^*	39
Figure 1.II.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski	40
Figure 1.II.6 : Exemples de familles de chromophores	42
Figure 1.II.7 : Modulation de la longueur d'émission en fonction des groupements "X" sur les chromophores	43
Figure 1.III.1 : exemple de complexes de platine phosphorescents	44
Figure 1.III.2 : Complexe cycloplatiné de Wang	44
Figure 1.III.3 : Complexes d'iridium(III) cyclométallés	46
Figure 1.III.4 : Complexe <i>mer</i> -Ir(pmp) ₃ à base de ligand carbène N-hétérocyclique utilisé dans des OLEDs	46
Figure 1.III.5 : Complexes d'iridium(III) utilisés comme sondes fluorescentes de cellules vivantes	47
Figure 1.III.6 : a) : Complexes d'or(III) luminescents reportés par Yam et coll. ; b) Complexes d'or(III) luminescents pouvant se lier à l'ADN reportés par Che et coll	48
Figure 1.IV.1 : Exemples d'objets chiraux. A gauche : coquille d'escargot et son énantiomère. A droite : acide L(+) tartrique et son énantiomère Δ (-)	49
Figure 1.IV.2 : Exemple de différence d'environnement pour un complexe octaédrique métallique. Dans cet exemple, les ligands L ₁ et L ₂ auront des environnements différents	51
Figure 1.IV.3 : Enantiomères Λ et Δ de complexes octaédriques	51
Figure 1.IV.4 : Interactions des complexes [Ru(diimine) ₃] ²⁺ avec la double hélice d'ADN (respectivement dans l'ordre Ru _{Λ} -ADN _{Δ} puis Ru _{Δ} -ADN _{Λ})	52
Figure 1.IV.5 : Complexes de Pt(II) de type [tBu ₃ (tpy)Pt-[Cp*Ru(η ₅ -C ₆ H ₄ SCH(OH)CH ₃)] ²⁺ possédant un organométalloligand soufré chiral	52
Figure 1.IV.6 : Spectre d'émission des composés bimétalliques à l'état solide à 77 K	53
Figure 1.IV.7 : Structures monocristallines des complexes d'or(I). a) dimère du complexe d'or(I) de cristal racémique, b) tétramère du complexe d'or(I) de cristal racémique, c) dimère du complexe d'or(I) de cristal énantiopur (S), d) tétramère du complexe d'or(I) de cristal énantiopur (S)	54
Figure 1.IV.8 : Spectre d'émission des complexes d'or(I) racémiques et énantiopurs sous forme cristalline (en vert) et sous forme de poudre amorphe (en orange).	54
Figure 1.IV.9 : a-c) Représentation des mailles des complexes racémiques et énantiopurs par DRX, d) et différences de longueur d'onde d'émission des complexes racémiques et énantiopurs	55
Figure 1.1 : Chapitre 2 Complexes cyclométallés octaédriques de type {(C [^] N) ₂ M[Cp*Ru(Cat)]}	56
Figure 1.2 : Chapitre 3 Complexes cyclométallés octaédriques de type {[C [^] N) ₂ Ir][NHC-Ni]}. Courbes dichroïques enregistrées à une concentration de 0,19 mM dans du CH ₃ CN avec une cuve de 1 mm	57
Figure 1.3 : Chapitre 4 Complexes d'iridium(III) cyclométallés tétraédriques de type [(Cp*Ir)(NHC-Chromophore)]. Courbes dichroïques enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH ₃ CN avec une cuve de 1 mm	57
Figure 2.I.1 : Représentation du rôle de quencher de luminescence joué par la benzoquinone (cas A) et complexe luminescent (cas B)	61
Figure 2.I.2 : a) Complexe d'iridium(III) octaédrique à ligand dioxolène obtenu par C. Bianchini, b) Complexe d'iridium(III) octaédrique à ligand di- <i>tert</i> -butylsemiquinone (DTBSQ) obtenu par M. E. Thompson	62
Figure 2.I.3 : Complexe [(bpy) ₂ Ru(bpy-BQ)][PF ₆] ₂	63
Figure 2.I.4 : Utilisation d'un fragment Cp*Ir pour stabiliser l' <i>o</i> -méthylène	63
Figure 2.I.5 : Exemples de thio- et séléno-quinones π -métallées	64
Figure 2.I.6 : Formes de résonances possibles au sein de l'organométalloligand [Cp*M(C ₆ H ₄ O ₂)]	64

Figure 2.I.7 : Représentation des différentes propriétés du organométalloligand anionic [Cp*Ru(Cat)][Cs]	64
Figure 2.I.8 : a) Complexes octaédriques bimétalliques à organométalloligands ; b) Spectres d'absorption des composés bimétalliques et organométalloligands (Ru = [Ru(bpy) ₃] ²⁺ comme référence) ; c) Spectres d'émission des complexes bimétalliques Ru₁-Ru₂ , Ru₁-Rh₂ et Ru₁-Ir₂	65
Figure 2.I.9 : Complexes de type {[ppy] ₂ M ₁ }[Cp*M ₂ (o-C ₆ H ₄ O ₂)] ⁿ⁺ présentant des propriétés d'absorption panchromatique	66
Figure 2.I.10 : Complexe de type {[bpy] ₂ Ru}[Cp*Ru(Cat)]OTf présentant des propriétés d'absorption panchromatique	66
Figure 2.I.11 : Courbes d'absorption des complexes 2 , 3 et 4 à 10 ⁻⁵ M dans du dichlorométhane à température ambiante ; Courbes d'émission des complexes 2 , 3 et 4 à 10 ⁻⁵ M dans du dichlorométhane à température ambiante	67
Figure 2.II.1 : Numérotation des protons de 2b et spectre RMN ¹ H de 2b dans CD ₂ Cl ₂	70
Figure 2.II.2 : a) Structure moléculaire de {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[Cp*Ru(Cat)] (2b) avec numérotation partielle. b) Empilement à l'état solide de 2b montrant les interactions responsables de la formation de la structure supramoléculaire en deux dimensions en nid d'abeille	71
Figure 2.II.3 : Voltamétrie cyclique de 2b (2 mM) dans du dichlorométhane contenant nBu ₄ NBF ₄ (0,3 M) effectuée avec une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre. (a) scan dans le sens cathodique à la vitesse de 0.1 V.s ⁻¹ et (b) scan dans le sens anodique à la vitesse de 50 V.s ⁻¹	73
Figure 2.II.4 : Voltamétrie cyclique de 2a (2 mM) dans du dichlorométhane contenant nBu ₄ NBF ₄ (0,3 M) effectué avec une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre. (a) scan dans le sens cathodique à la vitesse de 0.1 V.s ⁻¹ et (b) scan dans le sens anodique à la vitesse de 0,1 V.s ⁻¹	73
Figure 2.II.5 : Spectres d'absorption UV-visible des composés {[F ₂ ppy] ₂ Rh}[Cp*Ru(Cat)] 2a (en bleu sur le graphique) et {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[Cp*Ru(Cat)] 2b (en vert sur le graphique) dans CH ₂ Cl ₂ à température ambiante à une concentration de 10 ⁻⁵ M	74
Figure 2.II.6 : Spectres d'émission des composés {[F ₂ ppy] ₂ Rh}[Cp*Ru(Cat)] 2a (en bleu sur le graphique) et {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[Cp*Ru(Cat)] 2b (en vert sur le graphique) dans CH ₂ Cl ₂ à température ambiante	75
Figure 2.II.7 : Courbes dichroïques des complexes Δ-2b (en rouge) et Λ-2b (en bleu)	77
Figure 3.I.1 : Complexes octaédriques d'iridium à ligands NHC avec pmb = (1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylideneC, C 2'), pmi = (1-phenyl-3-methylimidazolin-2-ylideneC, C 2')	83
Figure 3.I.2 : Complexes octaédriques luminescents d'iridium à ligands NHC émissifs dans le bleu	84
Figure 3.I.3 : Complexes d'iridium luminescents à ligands bis-carbènes et N-N'-hétéroatomiques synthétisés par Chen, Cheng et coll.	84
Figure 3.I.4 : a) Complexes d'iridium octaédriques à ligands NHC de type Ir(ppy) ₂ (C [^] C-R) ; b) Spectres d'émission des complexes 1 (rouge), 2 (vert), 3 (noir), 4 (rose) et 5 (bleu) à 1 μM, dans l'acétonitrile à température ambiante	85
Figure 3.I.5 : a) Complexes d'iridium octaédriques à ligands NHC de Hogan, Barnard et coll. ; b) Spectres d'émission des complexes 1 (violet), 2 (rouge), 3 (vert), 4 (bleu) à 1 μM, dans l'acétonitrile à température ambiante	86
Figure 3.I.6 : Complexes cyclométallés d'iridium de forme [Ir(C [^] N) ₂ (C [^] C)] (3a-Me - 5a-Me) (1a correspondant au ligand avant méthylation)	87
Figure 3.I.7 : a) Spectres d'absorption dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes 3a-Me , 4a-Me et 5a-Me (1a correspondant au ligand avant méthylation). b) Spectres d'émission dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes 3a-Me , 4a-Me et 5a-Me (1a correspondant au ligand avant méthylation)	88
Figure 3.I.8 : Complexes cyclométallés d'iridium de forme [Ir(C [^] N) ₂ (C [^] C)] avec la benzimidazole (3b-Me - 5b-Me) (1b correspondant au ligand avant méthylation)	89
Figure 3.I.9 : Spectres d'absorption dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes 3b-Me , 4b-Me et 5b-Me (1b correspondant au ligand avant méthylation)	89
Figure 3.I.10 : Spectres d'émission dans le dichlorométhane des complexes 3b-Me , 4b-Me et 5b-Me (1b correspondant au ligand avant méthylation)	90
Figure 3.I.11 : Complexes de type {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[NHC] et {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[NHC-helicène]} énantiopurs luminescents synthétisés par Crassous et coll.	91
Figure 3.I.12 : a) Spectres CD dans le dichlorométhane à une concentration de 3.10 ⁻⁵ M de (<i>P</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ¹ / (<i>P</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ² , leur image miroir (<i>M</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ¹ / (<i>M</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ² et <i>Δ</i> Ir- A / <i>Δ</i> Ir- A ; b) Spectres CPL de (<i>P</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ¹ / (<i>P</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ² , (<i>M</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ¹ / (<i>M</i> , <i>Δ</i> Ir)- A ² et <i>Δ</i> Ir- A / <i>Δ</i> Ir- A dans du dichlorométhane dégazé à température ambiante	92
Figure 1.IV.13 : a-c) Représentation des mailles des complexes racémiques et énantiopurs par DRX ; d) et	93

différences de longueur d'onde d'émission des complexes racémiques et énantiopurs	
Figure 3.II.1 : Numérotation du composé 3c et spectre RMN ¹ H du composé 3c dans le CDCl ₃	95
Figure 3.III.1 : Représentation des complexes Δ-3b , Λ-3b , Δ-3c et Λ-3c	96
Figure 3.III.2 : Représentation d'un complexe de type {[ppy] ₂ Ir}[Me-NHC-Ni] (3a-Me) de configuration « Δ »	96
Figure 3.III.2 a : Courbe ECD calculée pour un énantiomère Δ (TD-DFT SMD(acetonitrile)/PBE0/Def2-SVPP)	97
Figure 3.III.2 b : Courbe ECD expérimentale d'un énantiomère « Δ-3a-Me »	97
Figure 3.III.3 : Courbes dichroïques des complexes Δ-3c (en rouge) et Λ-3c (en vert) à une concentration de 0,19 mM dans du CH ₃ CN à température ambiante dans une cuve de 1 mm	97
Figure 3.III.4 : Courbes dichroïques des complexes Δ-3b (en rouge) et Λ-3b (en vert) à une concentration de 0,19 mM dans du CH ₃ CN à température ambiante dans une cuve de 1 mm	98
Figure 3.IV.1 : Spectres d'absorption UV-visible des composés {[ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3b (en rouge), {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3c (en bleu) et du ligand [imidazole-Ni] (1a) (en noir) dans CH ₃ CN à température ambiante à une concentration de 10 ⁻⁵ M	98
Figure 3.IV.2 : Spectres d'absorption UV-visible des composés {[ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] bc (en bleu plein pour le complexe racémique et en pointillés pour les complexes énantiopurs) et {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3c (en rouge plein pour le complexe racémique et pointillés pour les complexes énantiopurs), dans CH ₃ CN à température ambiante à une concentration de 10 ⁻⁵ M.	99
Figure 3.IV.3 : Spectres d'émission des composés {[ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3b et (en rouge) {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3c (en bleu) dans le CH ₃ CN à température ambiante	100
Figure 3.IV.4 a : Spectres d'émission des composés {[ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3b racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Δ et en bleu pour Λ) dans le CH ₃ CN à température ambiante	100
Figure 3.IV.4 b : Spectres d'émission des composés {[ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3b racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Δ et en bleu pour Λ) à l'état de poudre.	101
Figure 3.IV.5 a : Spectres d'émission des composés {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3c racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Δ et en bleu pour Λ) dans le CH ₃ CN à température ambiante	101
Figure 3.IV.5 b : Spectres d'émission des composés {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[<i>n</i> Bu-NHC-Ni)] 3c racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Δ et en bleu pour Λ) à l'état de poudre	102
Figure 4.I.1 : Exemples de complexes chiraux demi-sandwich à géométrie tabouret de piano	107
Figure 4.I.2 : Représentation de la forme pseudo-tétraédrique d'un complexe [L ₁ L ₂ L ₃ IrCp*]	107
Figure 4.I.3 : Exemples de complexes chiraux demi-sandwich à géométrie tabouret de piano de rhodium et d'iridium à configurations labiles	108
Figure 4.I.4 : Exemple de complexe chiral obtenu par Peris et coll.	109
Figure 4.I.5 : Complexes chiraux de forme [Cp*Ir(NHC-hélicène)] synthétisés par Crassous et coll	110
Figure 4.I.6 : Spectres ECD des complexes 3a-hel (<i>S</i> Ir et <i>R</i> Ir) et 3b-hel (<i>P,S</i> Ir) et (<i>M,R</i> Ir)) à 20 °C dans le dichlorométhane (10 ⁻⁵ < C < 2.10 ⁻⁴ M)	111
Figure 4.I.7 : Complexes de forme [Cp*IrX(N [^] N)] ⁺ synthétisés par Ziessel et coll.	111
Figure 4.I.8 : a) Spectres d'absorption de 1-Ir (en trait plein) et 2-Ir (en trait pointillé) dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte à 15°C ; b) Spectres d'absorption de 3-Ir (en trait plein) et 4-Ir (en trait pointillé) dans l'acétonitrile à 15°C sous atmosphère inerte	112
Figure 4.I.9 : Spectres d'émission de 4-Ir dans une matrice de butyronitrile à 77 K (en trait plein) et dans l'acétonitrile à température ambiante (en trait pointillé)	113
Figure 4.I.10 : Complexe tétraédrique d'iridium [Cp*Ir(bpy)(CH ₃) ⁺ synthétisé par Miller et coll. ; Spectre d'absorption (en bleu) et spectre d'émission (en rouge) dans l'acétonitrile	113
Figure 4.II.1 : Spectre RMN ¹ H dans le CDCl ₃ des composés 4a , 4b et du mélange de produits obtenus à la fin de la synthèse	115
Figure 4.II.2 : Numérotation et spectre RMN ROESY 1H 2D de 4a dans le CDCl ₃	115
Figure 4.II.3 : Numérotation et spectre RMN ROESY 1H 2D de 4b dans le CDCl ₃	116
Figure 4.II.4 : Numérotation de la structure de 4a ; Structure DRX de 4a montrant l'arrangement « tête-bêche » ; sélection de distances et angles de la structure de 4a	117
Figure 4.II.5 : Numérotation de la structure de 4b ; structure DRX de 4b montrant l'arrangement « tête-bêche » ; sélection de distances et angles de la structure de 4b	118
Figure 4.III.1 : Représentation des complexes étudiés ; Spectres d'absorption UV-visible des composés [(Cp*Ir)(Me-NHC-Ni)] 4a (en rouge), 4b (en bleu), [(Cp*Rh)(Me-NHC-Ni)] 4c (en vert) et [Me-NHC-Ni] ⁺ 3a (en noir) dans CH ₂ Cl ₂ à ta à une concentration de 10 ⁻⁵ M	120

Figure 4.III.2 : Spectres d'émission des composés des complexes [Me-NHC-Ni] ⁺ I ⁻ 3a (en noir), [(Cp*Ir)(Me-NHC-Ni)] 4a (en rouge), 4b (en bleu) et [(Cp*Rh)(Me-NHC-Ni)] 4c (en vert) à température ambiante dans CH ₂ Cl ₂ à l'air	121
Figure 4.III.3 : Spectres d'émission des composés des complexes [Me-NHC-Ni] ⁺ I ⁻ 3a (en noir), [(Cp*Ir)(Me-NHC-Ni)] 4a (en rouge), 4b (en bleu) et [(Cp*Rh)(Me-NHC-Ni)] 4c (en vert) dans CH ₂ Cl ₂ à 77 K	122
Figure 4.IV.1 : Représentation des complexes R-4a , S-4a , R-4b , S-4b , R-4c et S-4c (avec pour ordre de priorité : I > Cp* > NHC > C-arène)	123
Figure 4.IV.2 : Structure DRX et numérotation de S-4b ; sélection de distances et angles de la structure de S-4b	124
Figure 4.IV.3 : Numérotation de la structure de R-4b ; structure DRX de R-4b montrant l'arrangement « tête à tête » ; sélection de distances et angles de la structure de R-4b	125
Figure 4.IV.4 : Complexes d'iridium cyclométallés tétraédriques de type [(Cp*Ir)(Me-NHC-Ni)] énantiopurs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH ₃ CN avec une cuve de 1 mm	126
Figure 4.IV.5 : Structure DRX et numérotation de S-4c ; sélection de distances et angles de la structure de S-4c	127
Figure 4.IV.6 : Complexes de rhodium cyclométallés tétraédriques de type [(Cp*Rh)(NHC-Ni)] énantiopurs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH ₃ CN avec une cuve de 1 mm	128
Figure 4.V.1 : Complexes de platine synthétisés par Yam et coll.	129
Figure 4.V.2 : Complexes luminescents d'iridium synthétisés par Lalinde et coll. présentant des interactions intermoléculaires entre un acétylure et un iridium	129
Figure 4.V.3 : Numérotation de 4d et spectre RMN ¹ H du composé 4d dans le CD ₂ Cl ₂	130
Figure 4.VI.2 : Numérotation et spectre RMN ROESY ¹ H 2D de 4f dans le CD ₂ Cl ₂	132
Figure 4.VI.3 : Complexes de forme [(Cp*IrCl)(iPr-NHC-Pyr)] 4h et 4i	133
Figure 4.VI.4 : Numérotation et spectre RMN ROESY ¹ H 2D de 4h dans le CD ₂ Cl ₂	134
Figure 4.VI.5 : Structure DRX et numérotation de 4g ; sélection de distances et angles de la structure de 4g	135
Figure 4.VI.6 : Structure DRX et numérotation de 4i ; sélection de distances et angles de la structure de 4i	136
Figure 4.VI.7 : Complexes d'iridium cyclométallés tétraédriques de type [(Cp*IrCl)(R-NHC-Pyr)] (avec R = Me pour 4g et R = CH(CH ₃) ₂ pour 4i) énantiopurs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH ₃ CN avec une cuve de 1 mm. (avec pour ordre de priorité : Cp* > Cl > NHC > C-arène)	137
Figure V.1: Résumé schématique des travaux doctoraux	141
Figure V.2 : Structure moléculaire de {[F ₂ ppy] ₂ Ir}[Cp*Ru(Cat)] (2b) avec numérotation partielle. b) Empilement à l'état solide de 2b montrant les interactions responsables de la formation de la structure supramoléculaire en deux dimensions en nid d'abeille	142
Figure V.3 : Complexes octaédriques de forme {[X ₂ ppy] ₂ Ir}[nBu-NHC-Ni] (X = H ou F)	142
Figure V.4 : Complexes tétraédriques de forme [(Cp*MI)(Me-NHC-CH)] (M = Ir ou Rh, CH = Ni ou Pyr)	143
Figure VI.1 : Complexes octaédriques de forme {[F ₂ ppy] ₂ M}[Cp*Ru(Cat)]	145
Figure VI.2 : Exemples de complexes octaédriques permettant la modulation de propriétés photophysiques	145
Figure VI.3 : Complexes octaédriques présentant des propriétés différentes en CPL	146
Figure VI.4 : Complexes de forme {[ppy] ₂ Ir}[R-NHC-Pyr] (R = nBu ou iPr) à fort pouvoir d'agrégation	146
Figure VI.5 : Complexes de forme [(Cp*IrC≡CR)[Me-NHC-Ni]	147
Figure VI.6 : Exemples de complexes à conjugaison augmentée homobimétallique et hétérobimétallique	147
Figure VI.7 : Complexes linéaires d'or(I) de forme [(IAuC≡CR)[Me-NHC-Pyr]	148
Figure VI.8 : Représentation des interactions Au---Au (en rouge) et π---π (en bleu) probables entre des complexes d'or(I) linéaires	148
Figure VI.9 : Complexes de forme [(AuC≡CR)[Me-NHC-Pyr]	149

Liste des tableaux

Tableau 1.II.1 : Temps de vie τ caractéristique des processus photophysiques	41
Tableau 2.II.1: Propriétés redox des complexes 2a et 2b	72
Tableau 2.II.2 : Paramètres photophysiques des composés $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ 2a et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ 2b dans CH_2Cl_2 à t_a à une concentration de 10^{-5} M	74
Tableau 3.I.1 : Données photophysiques d'émission des complexes 3a-Me , 4a-Me , 5a-Me , 3b-Me , 4b-Me et 5b-Me dans du dichlorométhane à température ambiante	90
Tableau 3.IV.1 : Paramètres photophysiques des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ 3b , $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ 3c et 1a dans CH_3CN à température ambiante à une concentration de 10^{-5} M	99
Tableau 3.IV.2 : Paramètres photophysiques d'émission des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ 3b racémiques et énantiopurs, $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-Ni]\}$ 3c racémiques et énantiopurs et 1a dans CH_3CN à température ambiante et en poudre	102
Tableau 4.III.1 : Paramètres photophysiques des composés $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$ 4a et 4b et $[(Cp^*Rh)(Me-NHC-Ni)]$ 4c dans CH_2Cl_2 à t_a à une concentration de 10^{-5} M	120
Tableau 4.III.2 : Paramètres photophysiques d'émission des complexes $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$ 4a et 4b et $[(Cp^*Rh)(Me-NHC-Ni)]$ 4c dans CH_2Cl_2 à l'air (f = fluorescence ; ph = phosphorescence)	121
Tableau 4.III.3 : Paramètres photophysiques d'émission des complexes $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$ 4a et 4b et $[(Cp^*Rh)(Me-NHC-Ni)]$ 4c dans CH_2Cl_2 à l'air (f = fluorescence ; ph = phosphorescence).	122

Exposé des travaux

Chapitre 1 : Introduction générale

1.I Les carbènes N-hétérocycliques (NHC)	29
1.I.1 Définition	29
1.I.2 Historique	29
1.I.3 Propriétés intrinsèques des ligands carbènes N-hétérocycliques	31
1.I.4 Méthodes de synthèse de complexes métalliques de carbènes N-hétérocycliques et leurs applications	33
1.II Luminescence	37
1.II.1 Historique	37
1.II.2 Aspect théorique de la luminescence	38
1.II.3 Diagramme de Jablonski détaillé	40
1.II.4 Chromophores	41
1.III Exemples de la littérature de complexes métalliques luminescents à ligands carbènes N-hétérocycliques	43
1.III.1 Complexes de platine luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques ..	43
1.III.2 Complexes d'iridium luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques ...	45
1.III.3 Complexes d'or luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques	47
1.IV. Chiralité	49
1.IV.1 Introduction	49
1.IV.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination	49
1.IV.2.1 Chiralité centrée.....	49
1.IV.2.2 Chiralité planaire.....	49
1.IV.2.3 Chiralité hélicoïdale.....	51
1.IV.3 Chiralité et luminescence	52
Organisation du manuscrit.....	56

Les travaux de recherche doctorale présentés dans ce manuscrit s'articulent autour des thématiques développées au sein de l'équipe ARC (ARChitectures Moléculaires) à savoir la chiralité, la chimie de coordination et la luminescence. Les synthèses de nouveaux complexes octaédriques, tétraédriques et linéaires utilisant des ligands carbène N-hétérocyclique (NHC) où des organométalloligands déjà utilisés dans l'équipe seront détaillés. Ces nouveaux complexes chiraux et luminescents seront caractérisés et dédoublés. Ensuite, leurs propriétés chiroptiques et photophysiques seront étudiées. Il convient alors de préciser quelques notions concernant les domaines abordés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, un historique et les généralités propres aux NHC seront décrits, puis dans un second temps nous présenterons les notions de la luminescence ainsi que les propriétés optiques des complexes de coordination avec ligand carbène N-hétérocycliques. Enfin nous étudierons l'effet de la chiralité sur le contrôle des chromophores homochiraux et hétérochiraux à l'échelle supramoléculaire et leurs impacts sur les propriétés photophysiques dans ce type de complexes.

1.1 Les carbènes N-hétérocycliques (NHC)

1.1.1 Définition¹

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont des espèces hétérocycliques constituées d'au moins un atome d'azote (deux la plupart du temps) directement lié à un atome de carbone divalent portant un doublet d'électrons libres. Ils sont une sous-classe des diamino-carbènes pour laquelle les deux azotes, en position α et α' du carbone carbénique, sont pontés par une chaîne généralement carbonée (Figure 1.1.1).

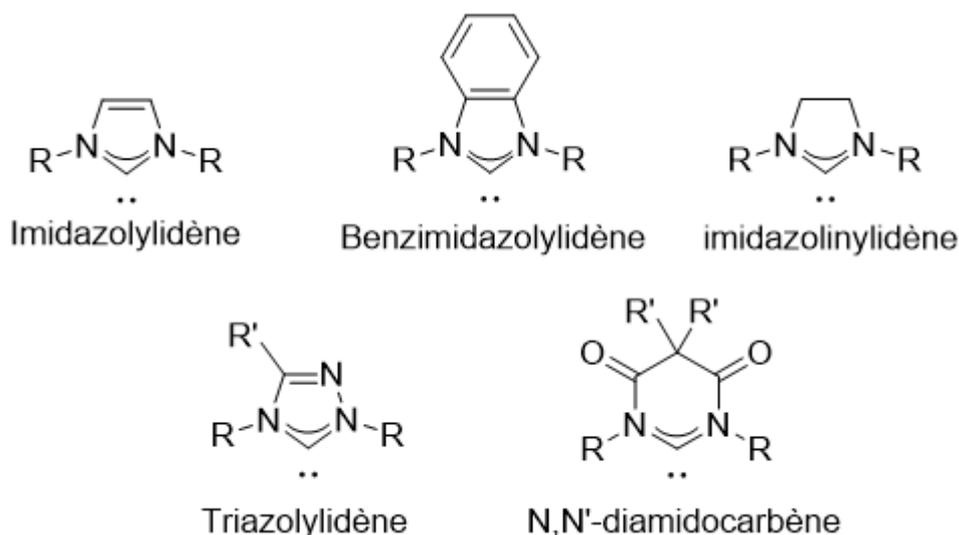


Figure 1.1.1 : Classes courantes de NHC

1.1.2 Historique

Les NHC furent longtemps considérés comme étant trop réactifs et donc de ce fait, impossibles à isoler. La première étude de stabilité fut rapportée par Wanzlick² en 1962. Il proposa

¹ M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485

² H. -W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75

un équilibre de stabilité entre un carbène et son dimère (Schéma 1.1.1). Peu de temps après, il publia la première utilisation des ligands NHC dans des complexes métalliques de mercure³ (Schéma 1.1.2). La chimie des NHC a continué à se développer, notamment dans les années 1970 grâce à l'apport du groupe de Lappert qui a décrit la formation d'un complexe de platine(II) par dissociation d'oléfine contenant des NHC⁴ (Schéma 1.1.2).

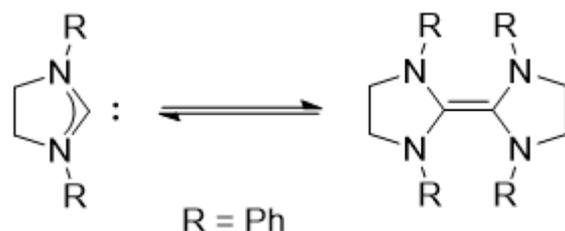


Schéma 1.1.1 : Dimérisation de NHC

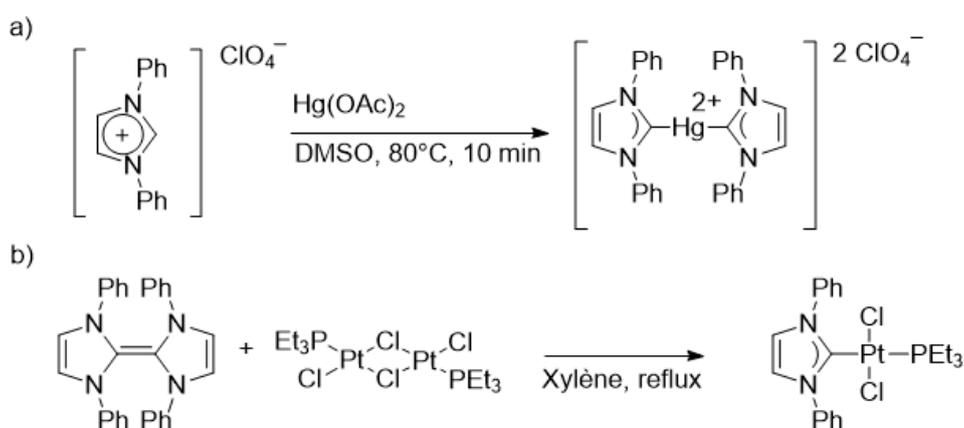


Schéma 1.1.2 : Premières synthèses de complexes métalliques de NHC : (a) Par Wanzlick et (b) par Lappert

L'isolement et la caractérisation complète d'un NHC viendront seulement 20 ans plus tard grâce aux travaux d'Arduengo. Cet NHC est substitué par des groupements adamantyles obtenu par déprotonation du sel d'imidazolium (Schéma 1.1.3).⁵ Suite à cette découverte, la chimie des NHC va considérablement se développer, notamment en catalyse homogène. Plus récemment, les NHC sont utilisés avec succès dans les domaines de la luminescence⁶, en biologie comme agents thérapeutiques⁷, ou comme matériaux fonctionnels⁸.

³ H. -W. Wanzlick, H. -J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.

⁴ M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 185.

⁵ D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180.

⁶ R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551.

⁷ a) A. Gautier, F. Cisnetti, *Metallomics* **2012**, 4, 23 ; b) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859

⁸ a) L. Mercks, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1903 ; b) K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9262 ; c) A. B. Powell, C. W. Bielawski, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10184.

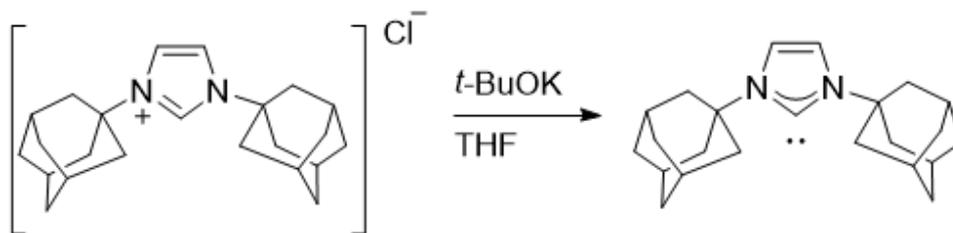
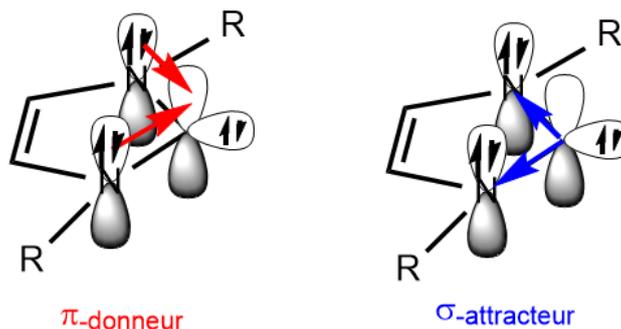


Schéma 1.1.3 : Synthèse du premier NHC isolé par Arduengo

1.1.3 Propriétés intrinsèques des ligands carbènes N-hétérocycliques

Les NHC possèdent une paire libre d'électrons dans le plan de l'hétérocycle et une orbitale p vacante perpendiculaire centrée sur le carbone carbénique. La configuration électronique singulet des NHC et leur nucléophilie^{1,9} sont les principales différences par rapport aux carbènes classiques.

Les NHC possèdent un ou plusieurs atomes à caractère π -donneur (souvent des azotes) eux-mêmes généralement porteurs de substituants encombrants. En effet, ces derniers stabilisent l'espèce en évitant au maximum la dimérisation du carbène en oléfine (équilibre de Wanzlick, Schéma 1.1.1)². Deux principaux effets électroniques sont présents au sein des NHC et ont un impact très important sur leur stabilisation. Les effets π -donneurs et σ -attracteurs des azotes stabilisent l'espèce grâce aux effets mésomères donneurs sur l'orbitale p vacante, et inductifs attracteurs sur l'orbitale σ occupée du carbone carbénique (Figure 1.1.2).

Figure 1.1.2 : effets électroniques π -donneurs (en rouge) et σ -accepteurs (en bleu) responsables de la stabilité des NHC

Ces deux contributions font des NHC des espèces fortement σ -donneurs, ce qui leur permettent de former des complexes très stables avec une grande diversité d'ions métalliques pouvant avoir des états d'oxydation élevés et faibles.

1.1.3.1 Propriétés électroniques des complexes métalliques possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques

Les propriétés électroniques des ligands NHC libres vont fortement impacter la stabilité des complexes métalliques. Ces propriétés électroniques peuvent être évaluées en utilisant le paramètre électronique de Tolman (TEP)¹⁰. Cette méthode sert à classer les phosphines et les NHC selon leurs

⁹ D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39

¹⁰ Revues traitant des propriétés électroniques et stériques des NHC. a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940 ; b) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723 ; c) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458 ; d) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874

caractères σ -donneurs. Le TEP permet de déterminer la capacité d'un ligand L à donner des électrons en mesurant les fréquences d'élongation IR des liaisons C=O des ligands carbonyles dans des complexes métalliques de référence de type $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ¹¹. Il faut noter que le complexe précurseur $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est toxique et gazeux, sa préparation nécessite des manipulations délicates sous atmosphère contrôlée. Par conséquent d'autres complexes carbonylés modèles ont été préparés. En 2003 Crabtree et coll. ont mis au point les complexes carbonylés stables de type $[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L})]$, M=Ir, Rh pour évaluer les propriétés σ -donneurs des ligands NHC¹². Un ligand NHC très fortement donneur d'électrons enrichira grandement le métal conduisant à une rétro-donation importante sur les ligands carbonyles et donc à une diminution de la fréquence d'élongation infrarouge de ces derniers. En revanche un ligand NHC faiblement donneur conduira à un phénomène inverse. Ces études montrent que les ligands NHC sont de meilleurs σ -donneurs que les ligands phosphines¹⁰.

Il est à noter que Huynh et coll. ont montré que les ligands NHC pouvaient être classés en fonction de leur propriété donnante par RMN ¹³C.¹³ En effet, dans le cas de complexe *trans*-hetero-bis(carbène) de palladium, les déplacements chimiques observés en RMN du carbone sont directement liés au pouvoir donnant du carbène. Plus le pouvoir inductif donneur du ligand NHC décroît, plus le déplacement chimique en RMN du carbone sera blindé et inversement comme montré sur la figure 1.1.3.



Figure 1.1.3 : Pouvoir donnant de NHC du point de vue du déplacement chimique en RMN du carbone

1.1.3.2 Propriétés stériques

L'environnement stérique autour du métal dans un complexe de NHC est très dépendant de la nature des substituants. En effet, les substituants portés par les azotes sont orientés vers le métal, contrairement aux complexes de phosphines où les substituants sont orientés à l'opposé et forment un cône. Des études comparatives avec des ligands phosphines ont par ailleurs mis en évidence que les NHC exerçaient une plus grande contrainte stérique¹⁰.

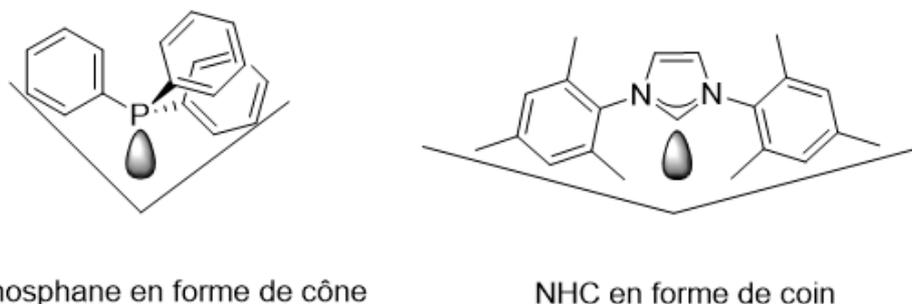


Figure 1.1.4 : Différence stérique entre phosphine et NHC

¹¹ C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 3, 313

¹² R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 8, 1663

¹³ H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics*, **2009**, 28, 5395

L'encombrement stérique lié aux ligands NHC peut être quantifié en utilisant le paramètre % Voccupé (% Vburied en anglais). Ce paramètre fut développé en 2003 par Nolan, Cavallo et coll.¹⁴. Le % Voccupé correspond au pourcentage d'occupation d'une sphère par le ligand NHC lorsqu'il est coordonné à un métal placé au centre de la sphère (Figure 1.1.5). Certains paramètres sont fixés afin de pouvoir comparer les différents ligands, comme fixer à 2 Å la longueur de liaison métal-carbone et 3,5 Å pour le rayon de la sphère autour du métal.

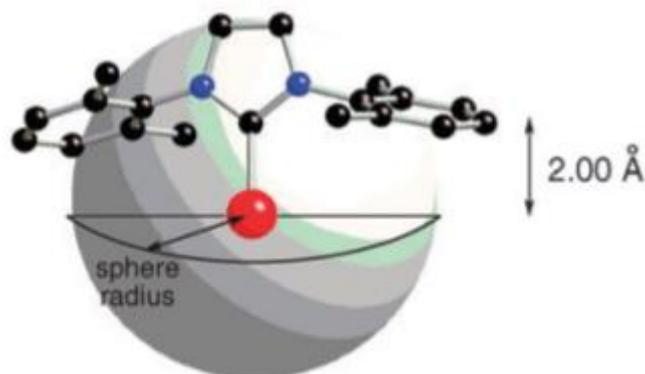


Figure 1.1.5 : Représentation graphique du % Voccupé

Les valeurs de % Voccupé varient peu quelque soit le type de NHC (saturé, insaturé, aromatique), mais augmentent considérablement par introduction de groupements très encombrants tels que le t-Butyle ou des cycles aromatiques. Nous pouvons remarquer que le % Voccupé du groupe iso-propyle (% Voccupé = 27,9 Å) est similaire à celui du groupe cyclohexyle (% Voccupé = 27,9 Å), ce qui montre que seuls les deux ou trois atomes connectés à l'atome d'azote influencent le % Voccupé des NHC.

1.1.4 Méthodes de synthèse de complexes métalliques de carbènes N-hétérocycliques et leurs applications.

Les NHC trouvent la plupart de leurs applications lorsqu'ils sont coordonnés à des métaux de transition. Il existe 2 méthodes principales d'obtention des complexes métalliques de NHC (Schéma 4)¹⁵. La plus utilisée fait intervenir le carbène libre préformé¹⁶ ou généré in situ¹⁷ par déprotonation du carbone carbénique à l'aide d'une base, qui réagira ensuite avec le précurseur métallique pour conduire au complexe métallique de NHC. Une deuxième méthode consiste en la génération d'un complexe carbénique d'argent par réaction du proligand avec Ag₂O. La forte labilité de la liaison Ag-NHC permettra ensuite par transmétallation en présence d'un précurseur métallique de transférer le ligand NHC de l'Ag au métal souhaité. Cette méthode, introduite par Lin¹⁸ et coll. en 1998, permet l'utilisation de conditions plus douces sans utiliser de base forte mais n'est pas effective avec tous les NHC.

¹⁴ H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 841

¹⁵ F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122

¹⁶ a) A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1995 ; b) A. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523

¹⁷ P. Queval, C. Jahier, M. Rouen, I. Artur, J.-C. Legeay, L. Falivene, L. Toupet, C. Crévisy, L. Cavallo, O. Baslé, M. Mauduit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14103

¹⁸ H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972

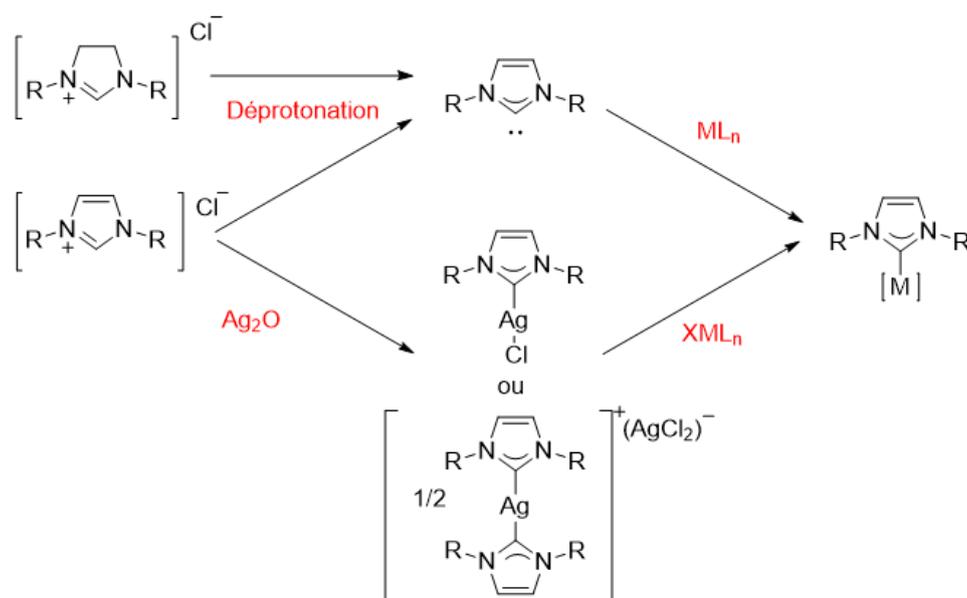


Schéma 1.1.4 : méthodes de préparation d'un complexe de NHC

Les ligands NHC et les complexes NHC possèdent de nombreuses propriétés notamment en catalyse asymétrique comme le montre les travaux d'Herrmann en 1995¹⁹, pour la métathèse d'oléfines avec les catalyseurs de Grubbs^{20,21}, pour les réactions de réduction²², le transfert d'hydrogène^{23,24}, l'hydrosilylation^{25,26}, les applications biologiques^{27,28}. Une autre grande partie de l'utilisation de NHC comme ligand de complexes métalliques concerne la formation de complexes émissifs.

Les complexes d'iridium(III) à ligands NHC trouvent une grande utilité en tant que catalyseurs. Crabtree et coll. ont montré que des catalyseurs d'iridium(III) possédant des ligands bidantes NHC permettaient d'obtenir de très bons résultats dans des réactions de transfert d'hydrogène pour la réduction d'aldéhydes²⁹. Les catalyseurs utilisés conduisent à de très bons rendements (de l'ordre de 95 à 98%) avec des TOF allant jusqu'à 1000 TON/h (Schéma 1.1.5).

¹⁹ W. A. Herrmann, M. Elison, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2371

²⁰ G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746

²¹ W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290

²² M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8878

²³ a) C. Diez, U. Nagel, *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, 24, 509 ; b) D. Wang, D. Astuc, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 662

²⁴ H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee, H. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, 22, 4783

²⁵ F. Wang, L. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 804

²⁶ W. A. Herrmann, L. J. Goossen, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2805

²⁷ K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859

²⁸ Y. Zhou, J. Jia, W. Li, H. Fei, M. Zhou, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3230

²⁹ J. R. Miecznikowski et R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2004**, 23, 629

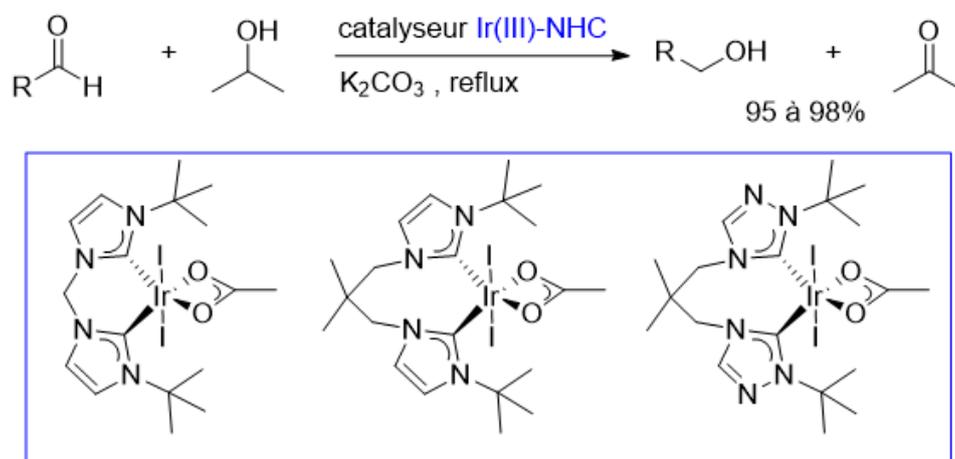


Schéma 1.1.5 : Réductions d'aldéhydes catalysées par des complexes d'iridium(III) à ligands NHC bidentes

Les complexes d'iridium à ligands NHC chiraux peuvent également être utilisés comme catalyseurs lors de réactions énantiosélectives. Dorta et coll. ont montré que l'utilisation de complexes de type [(NHC*)Ir(diène)][PF₆] permettaient d'obtenir de bons résultats dans les réactions d'ouverture de cycle et d'hydroaminations intramoléculaires³⁰ (Schéma 1.1.6). Ces catalyseurs chiraux permettent d'obtenir de très bons rendements (>90%) avec de bons ee (>90%). L'utilisation des deux différentes versions du ligand NHC chiral va mener respectivement aux 2 énantiomères attendus.

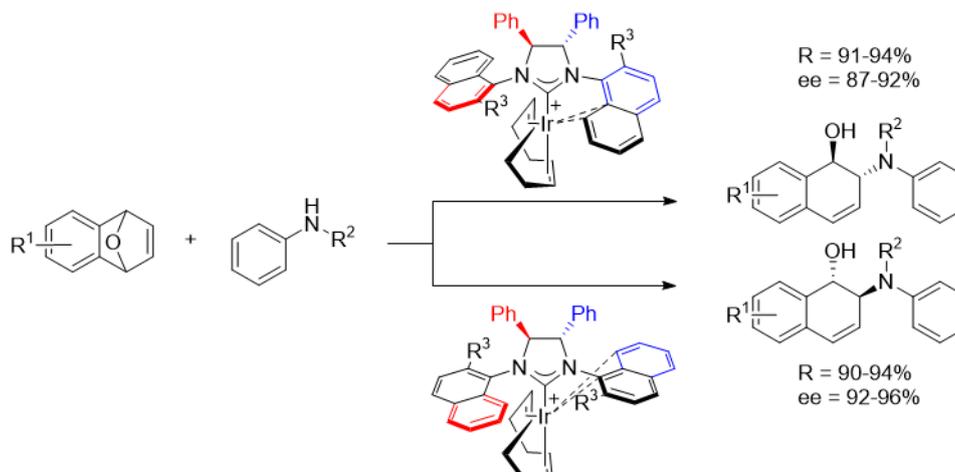


Schéma 1.1.6 : Réactions d'ouverture de cycle et d'hydroaminations intramoléculaires énantiosélectives

Les complexes d'or(I) linéaires contenant des ligands NHC trouvent de nombreuses applications, notamment dans la catalyse énantiosélective à l'or. Celle-ci est très impactée par la taille et le positionnement d'un ligand chiral par rapport au centre métallique. Les complexes de NHC à base d'or sont très utilisés dans les réactions de cycloisomérisation d'énynes. En 2011, Shi et coll. rapportent la première synthèse d'une série de complexes d'or à base de NHC présentant une

³⁰ P. Gao, D. Foster, G. Sipos, B. W. Skelton, A. N. Sobolev et R. Dorta, *Organometallics*. **2020**, 39, 556

chiralité axiale³¹. Ces complexes furent testés en catalyse asymétrique de cycloisomérisation de 1,6-ényne et des ee de 3% à 70% ont été obtenus.

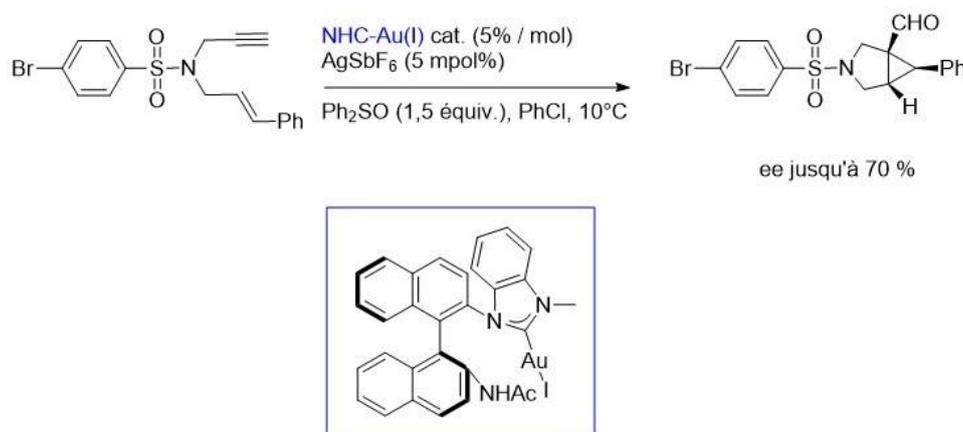


Schéma 1.1.7 : cycloisomérisation d'une 1,6-ényne

La grande stabilité, la facilité de modulation des propriétés électroniques et les très bonnes propriétés de σ -donation des NHC confèrent aux complexes d'or(I) NHC une haute stabilité dans le milieu biologique et une relativement bonne capacité à pénétrer les cellules. Tous ces facteurs ont fait de ces complexes de bons potentiels anticancéreux. Ces nouveaux complexes montrent des résultats supérieurs sur l'aspect anticancéreux comparé aux standards utilisés jusque-là (Cisplatine et Auranofine). De plus, ces complexes ont aussi des propriétés antibactériennes, antioxydantes et antiparasitaires³².

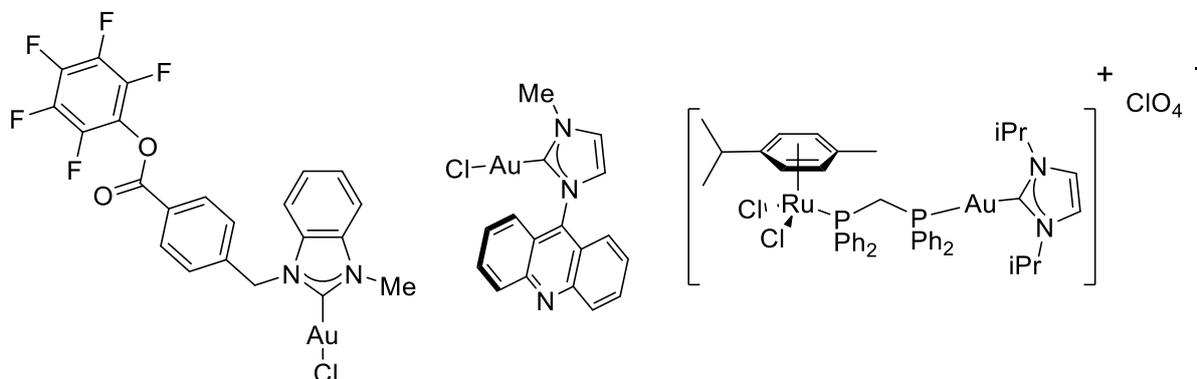


Figure 1.1.6 : Complexes d'or(I) montrant des propriétés anticancéreuses

D'autre part l'utilisation des ligands NHC dans les complexes émissifs est actuellement en grand développement dans la communauté scientifique. Les applications dans les dispositifs électroluminescents pour l'affichage nécessitent d'obtenir une émission bleue intense difficilement accessible, combinée à une importante luminosité. Grâce à leurs caractères σ -donneurs forts des ligands NHC, il est possible d'obtenir ce type de complexes possédant des énergies d'émission plus fortes i.e. dans la zone bleue de spectre visible. Ainsi, l'émission à haute énergie jusqu'alors

³¹ W. Wang, J. Yang, F. Wang, M. Shi, *Organometallics*, **2011**, 30, 3859

³² M. Mora, M. C. Gimeno et R. Visba, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 447

difficilement accessible, devient possible³³. Cette partie sera développée dans le prochain paragraphe (voir partie 1.III).

1.II Luminescence

1.II.1 Historique

La lumière est un phénomène physique dû à un transport d'énergie sans transport de matière. La lumière est composée d'une multitude de longueurs d'ondes, la plus importante pour les êtres vivants est la lumière dite « visible ». Elle n'est composée que d'une petite gamme de longueurs d'ondes sur le spectre électromagnétique (Figure 1.II.1). La lumière interagit de plusieurs façons avec la matière et peut engendrer divers phénomènes. La matière peut soit diffuser la lumière, soit l'absorber. Quand elle l'absorbe, elle peut provoquer des réactions photochimiques, ou bien induire un phénomène de luminescence.

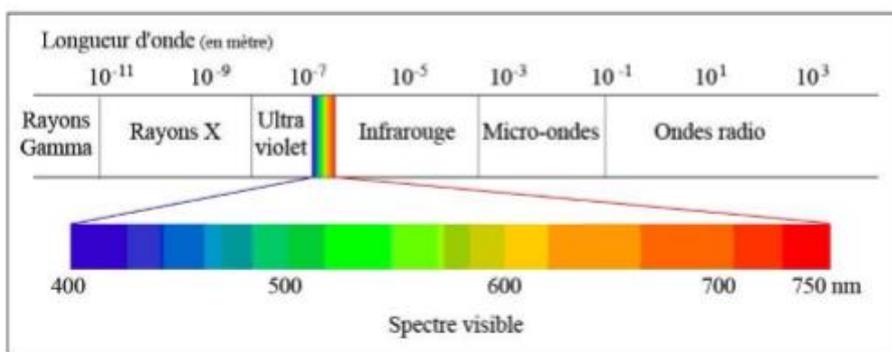


Figure 1.II.1 : Rayonnement électromagnétique et spectre visible de la lumière

C'est le physicien allemand Wiedemann qui a introduit le terme de luminescence en 1888. La luminescence correspond à une émission de lumière dite "froide", par opposition à une lumière qui provient d'un phénomène d'incandescence (thermique) qui est appelée alors lumière "chaude". Un corps luminescent le sera grâce à des phénomènes d'excitations électroniques sans émettre de chaleur (figure 1.II.2).

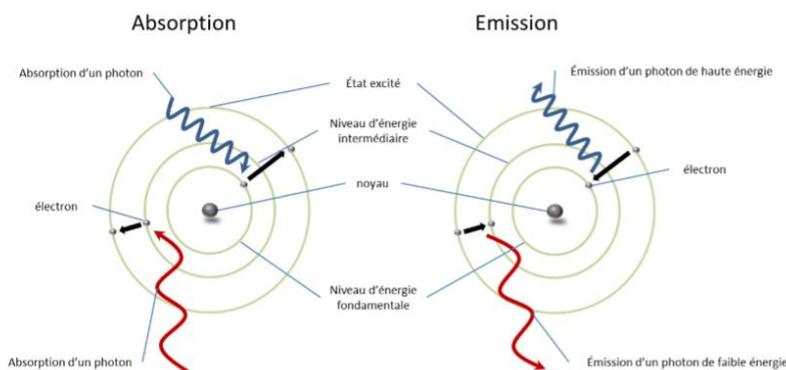


Figure 1.II.2 : Photoluminescence

³³ R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551

C'est à Vincenzo Casciarolo que l'on doit la première synthèse d'un objet luminescent artificiel en 1603. En effet, il conçut le "phosphore de Bologne", il s'agit de sulfure de baryum qui est phosphorescent. Il fut obtenu par réduction du sulfate de baryum par calcination avec du charbon.

Deux phénomènes sont à distinguer en luminescence, la fluorescence et la phosphorescence. Étymologiquement, la phosphorescence provient du mot grec signifiant « porter la lumière ». Le phosphore de Bologne étant la première espèce luminescente synthétique, il donna son nom aux composés qui vinrent ensuite, on qualifiait donc de « phosphore » les objets qui luisaient dans le noir. L'élément phosphore proprement dit fut nommé ainsi par son découvreur, l'alchimiste Hennig Brandt, en 1669 parce qu'il brûlait spontanément à l'air et émettait des vapeurs luisantes dans l'obscurité. Ce phénomène n'est pas de la phosphorescence mais de la chimiluminescence. Concernant la fluorescence, le mot fut inventé par le physicien anglais Georges Stokes. Il fit une expérience dans laquelle il utilisa le spectre solaire obtenu à partir d'un prisme pour irradier un tube contenant une solution de fluorure de calcium (fluorite). En déplaçant le tube d'une couleur à l'autre, il constata qu'il ne se passait rien de particulier du rouge au bleu alors qu'à partir du violet et au-delà, la solution émettait une lumière bleutée. Il prouva ainsi que la luminescence est induite par les rayonnements UV et nomma ce phénomène « fluorescence ». On sut après que cette luminescence était en fait due à des résidus de sels métalliques présents dans les cristaux de fluorite.

C'est le physicien Jablonski qui mit en lumière les explications théoriques de ces phénomènes. Dans sa publication de 1933 il posa les bases de cette théorie avec un diagramme³⁴ qui permet de lier lumière et électrons. Ce diagramme permet d'expliquer les processus d'excitation des électrons par de la lumière (Figure 1.II.5). Sur ce diagramme nous pouvons voir les différents états excités possibles pour un électron ainsi que les processus de désexcitation. Il y a deux grandes classes de phénomènes de désexcitation, les thermiques qui engendrent de la chaleur (mais pas de luminescence) et les radiatifs (qui engendrent de la lumière et donc une luminescence). Les phénomènes radiatifs peuvent être distingués en deux classes, c'est le physicien Français Perrin qui présenta le premier cette distinction théorique³⁵. Cette distinction se base principalement sur le temps de retour à l'état fondamental pour un électron d'une molécule. Ces phénomènes seront explicités plus loin dans ce manuscrit.

1.II.2 Aspect théorique de la luminescence

Lorsqu'une molécule est irradiée par des radiations lumineuses (photons), celle-ci va absorber cette énergie. Cette absorption d'énergie va permettre le passage d'électrons du niveau électronique le plus bas (état fondamental noté " S_0 ") à un état excité noté " S_n " (avec $n \geq 1$). Ces transitions électroniques peuvent être permises ou non selon les deux règles suivantes :

La première règle concerne l'état de spin de l'électron. En effet pour que la transition soit permise, l'électron doit passer du niveau S_0 au niveau S_n sans changement d'état de spin. Si tous les électrons sont appariés avec des états de spin opposés, l'état de spin S de la molécule est nul et son état est de $2S+1=1$. C'est un état singulet. En revanche, si deux électrons ont le même état de spin, l'état de spin S de la molécule vaut 1 et son état est de $2S+1=3$. C'est un état triplet (Figure 1.II.3). Les transitions permises de spin sont donc les transitions singulet-singulet ou triplet-triplet.

³⁴ A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131 (3319), 839

³⁵ B. Valeur, *Invitation À La Fluorescence Moléculaire*, De Boeck, **2004**

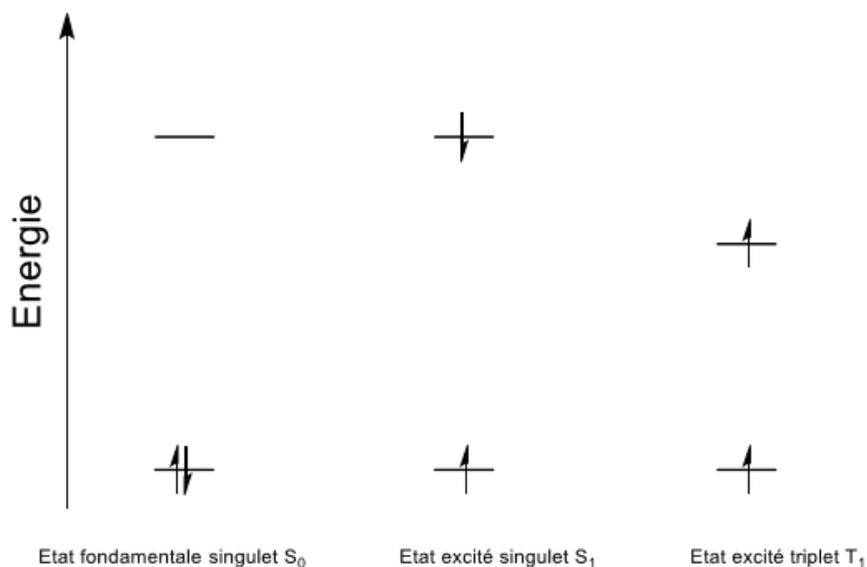
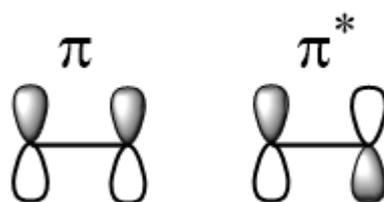


Figure 1.II.3 Diagramme explicatif des états singulets et triplets

La seconde règle concerne la symétrie des orbitales. La transition n'est permise qu'entre orbitales de symétries différentes. Par exemple, les transitions de type d-d dans les complexes octaédriques sont interdites, les orbitales d sont toutes centrosymétriques, cela signifiera qu'une transition d-d fera passer un électron d'une orbitale centrosymétrique à une autre orbitale centrosymétrique, ce qui serait contraire à la règle de symétrie orbitale différente. En revanche, les transitions π - π^* sont permises car l'orbitale moléculaire π^* est centrosymétrique alors que l'orbitale moléculaire π ne l'est pas. Toutefois, les transitions d-d se produisent quand même, faiblement, car à température ambiante, les vibrations moléculaires génèrent une légère dissymétrie qui permet la transition. Ce phénomène peut être facilement observé en regardant le spectre d'absorption des complexes octaédriques des métaux de transition. Les transitions interdites sont visibles et caractérisées par de faibles valeurs de coefficients d'extinction molaire " ϵ ".

Figure 1.II.4 Différence de symétrie entre orbitales π et π^*

1.II.3 Diagramme de Jablonski détaillé

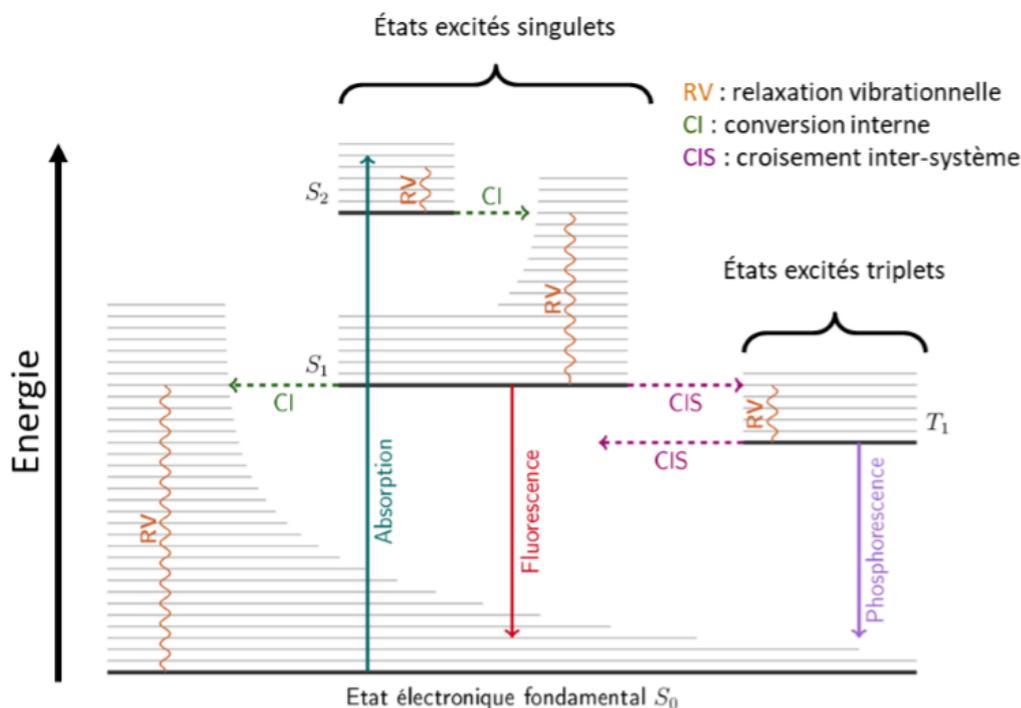


Figure 1.II.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski

Le processus de désexcitation qui induit le retour de l'électron à l'état fondamental peut se produire ou non selon les divers mécanismes radiatifs et les règles présentées en 1.I.2 :

- Désexcitation par conversion interne. C'est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. Par exemple, quand un électron se trouve dans un état excité S_2 , il peut subir une conversion interne vers un état S_1 avec de l'énergie vibrationnelle. Cette énergie sera dissipée par collision avec les molécules environnantes (le solvant).
- Désexcitation directe vers l'état fondamental, avec émission d'un photon. C'est un processus extrêmement rapide correspondant à la fluorescence. L'énergie de la lumière émise est toujours inférieure à l'énergie de la lumière utilisée pour exciter. C'est ce qu'on appelle le décalage de Stokes.
- Désexcitation par croisement inter-système. C'est un passage transitoire lent non radiatif à un niveau d'énergie plus bas. Il se traduit par un changement d'état de spin induisant un état triplet T_1 . D'après les règles d'exclusion, cette transition est interdite car passant par un changement de spin électronique (singulet-triplet). Cette transition étant interdite, elle est lente. Cet outrepassement de la règle d'exclusion est possible avec certains atomes lourds possédant un fort couplage spin-orbite (par exemple avec l'iridium). A partir de cet état triplet plusieurs voies de désexcitation radiative ou non sont possibles :
 - Désexcitation par conversion interne non radiative.
 - Désexcitation radiative par phosphorescence. Cette transition est à nouveau interdite de spin (triplet-singulet). Le processus de conversion interne étant permis, il l'emporte souvent sur ce type de désexcitation radiatif. L'une des façons de forcer la désexcitation radiative est de baisser la température. En effet en faisant cela on va diminuer les mouvements des molécules et donc diminuer les collisions et donc la

dissipation d'énergie. Cela peut laisser le temps à la phosphorescence de se faire. La phosphorescence comme la fluorescence va restituer une énergie plus faible que l'énergie incidente. Cependant, la phosphorescence sera de plus grande longueur d'onde que la fluorescence car l'état triplet T_1 se situe en dessous de S_1 .

- A partir de l'état T_1 , un autre phénomène est possible. Lorsque la durée de vie de l'état triplet est suffisamment longue, un croisement inter-système est possible entre T_1 et S_1 si la différence d'énergie n'est pas trop importante. Ce phénomène appelé fluorescence retardée possède la longueur d'onde d'émission de la fluorescence (S_1-S_0) et la persistance de l'ordre de la phosphorescence.

Les types de désexcitations peuvent être classés en fonction du temps de vie des processus photophysiques (Tableau 1.II.1)³⁵.

<u>Processus</u>	<u>Temps de vie τ (s)</u>
Absorption	10^{-15}
Relaxation vibrationnelle	$10^{-12} - 10^{-10}$
Fluorescence	$10^{-10} - 10^{-7}$
CI	$10^{-11} - 10^{-9}$
CIS	$10^{-10} - 10^{-8}$
Phosphorescence	$10^{-6} - 1$

Tableau 1.II.1 : Temps de vie τ caractéristique des processus photophysiques

1.II.4 Chromophores

Les chromophores (du grec *chrôma* : "couleur" et *phero* : je "porte" ; qui porte la couleur) sont des entités ayant la faculté de changer de couleur en réponse à une excitation lumineuse. Les chromophores sont des systèmes d'électrons p fonctionnels. Du fait de leurs propriétés luminescentes, ils sont à la base de l'électronique organique moderne et de la conversion d'énergies solaires³⁶. Ils trouvent leurs applications dans la confection d'OLEDs³⁷, comme colorants

³⁶ Functional Organic Materials - Syntheses, Strategies, and Applications, ed. T. J. J. Muller and U. H. F. Bunz, WileyVHC, Weinheim, **2007**

³⁷ *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, ed. Z. R. Li, CRC Press, 2nd edn, 2015; N. Thejo Kalayani and S. J. Dhoble, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 2696 ; *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, ed. K. Müllen, U. Scherf, Wiley VCH, Weinheim, **2006** ; *For a review on flexible AM-OLED*, see e.g. J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung and S. I. Lee, *Semicond. Sci. Technol.*, **2011**, 26, 1

photosensibles dans les cellules de panneaux solaires (DSCSCs³⁸) ou encore comme sonde biologique ou pour l'environnement³⁹.

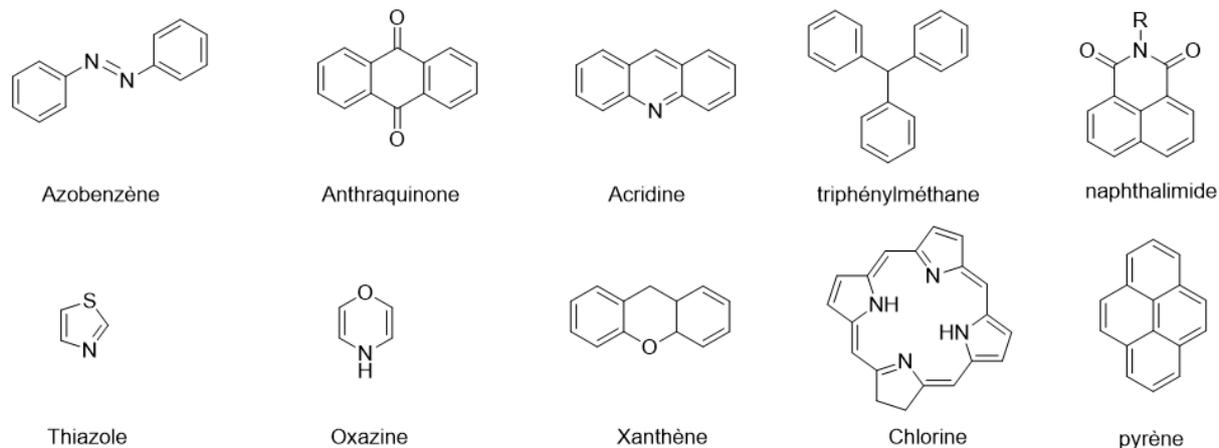
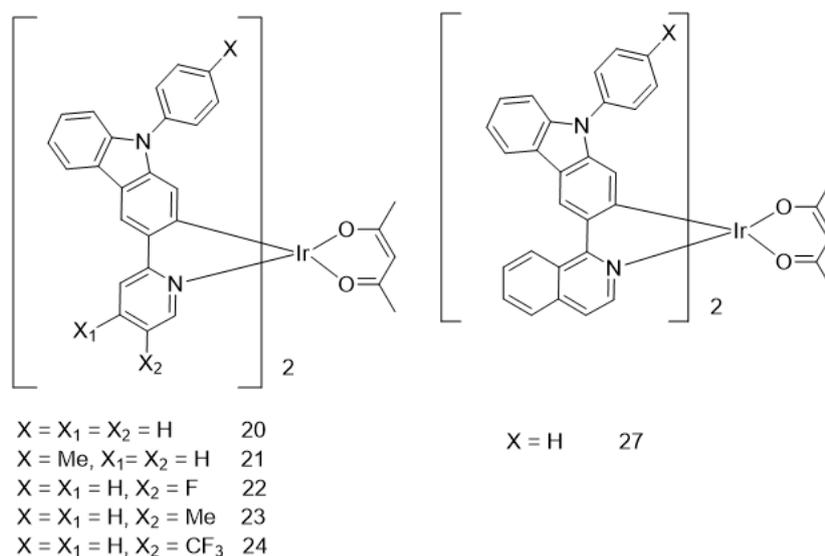


Figure 1.II.6 : Exemples de familles de chromophores

La gamme d'émission des complexes à ligand chromophore est très étendue. En fonction du couple chromophore / métal utilisé on peut cibler une longueur d'onde en particulier avec un rendement quantique et un temps de vie propre. Certains complexes produisent même des émissions multiples⁴⁰. Il est possible de moduler les longueurs d'émission des complexes métalliques avec des ligands chromophores. En 2009, Wong et Ma ont montré qu'en changeant les substituants d'un chromophore lié à un Iridium, on pouvait moduler les longueurs d'émission de ces complexes de manière significative⁴¹.



³⁸ a) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 338 ; b) A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2474

³⁹ a) D. Nilsson, T. Kugler, P.-O. Svensson and M. Berggren, *Sens. Actuator B* **2002**, 86, 193 ; b) C.-T. Chen, H. Wagner, W. C. Still, *Science*, **1998**, 279, 851

⁴⁰ W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253 1709

C.-L. Ho, Q. Wang, C.-S. Lam, W.-Y. Wong, D. Ma, L. Wang, Z.-Q. Gao, C.-H. Chen, K.-W. Cheah, Z. Lin, *Chem. Asian J.* **2009**, 4 89

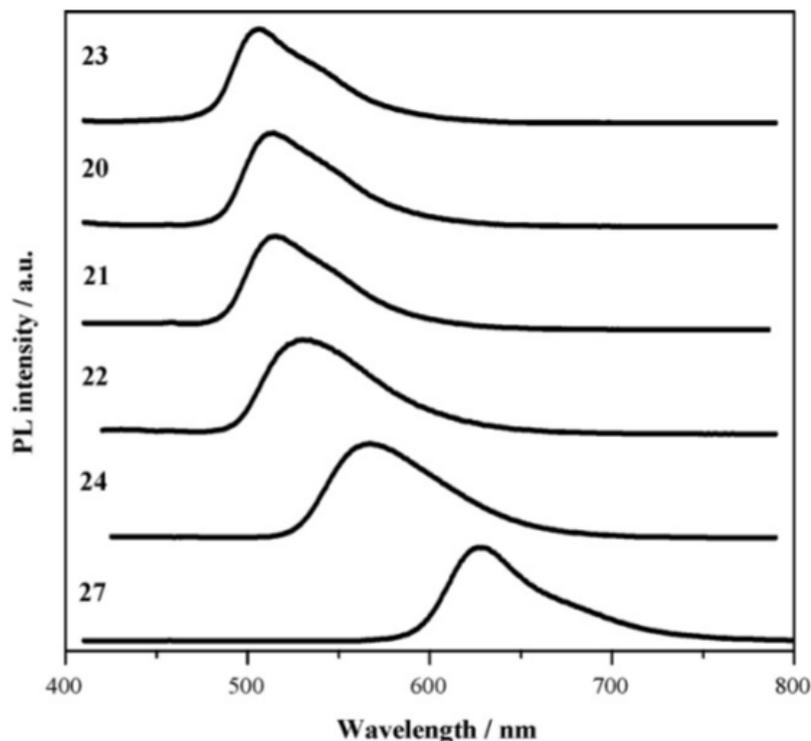


Figure 1.II.7 : Modulation de la longueur d'émission en fonction des groupements "X" sur les chromophores

On peut voir dans cet exemple que pour un groupe X inductif attracteur la longueur d'onde d'émission est déplacée vers les basses énergies et réciproquement plus X est inductif donneur plus la longueur d'onde d'émission est déplacée vers les hautes énergies.

1.III Exemples de la littérature de complexes métalliques luminescents à ligands carbènes N-hétérocycliques

1.III.1 Complexes de platine luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques

C'est à partir des années 2000, en faisant l'objet de brevets, que les NHC font leurs premières apparitions dans des complexes cycloplatinés⁴² de formule générale $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{C})(\text{acac})]$ (où C représente le carbone carbénique du NHC)⁴³. C'est ensuite en 2010, que Strassner et coll. publient la synthèse du complexe I (Figure 1.III.1) émissif dans le bleu (de 450 à 550 nm) avec un très bon rendement quantique de phosphorescence⁴⁴ (90%). Ce complexe fut testé en tant que dopant dans une OLED, et

⁴² a) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3055 ; b) W.-Y. Wong, Z. He, S.-K. So, K.-L. Tong, Z. Lin, *Organometallics* **2005**, 24, 4079

⁴³ a) M. Egen, K. Kahle, M. Bold, T. Gessner, C. Lennartz, S. Nord, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Baete, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H. -H. Johannes, WO2006056418A2, **2006** ; b) N. Langer, K. Kahle, C. Lennartz, O. Molt, E. Fuchs, J. Rudolph, C. Schildknecht, S. Watanabe, G. Wagenblast, WO2009003898A1, **2009**

⁴⁴ Y. Unger, D. Meyer, O. Molt, C. Schildknecht, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10214

permis d'obtenir un rendement quantique externe allant jusqu'à 6.2 % et une luminance maximale de 6750 cd.m⁻². A la suite de ces résultats, plusieurs complexes de Platine contenant des NHC (type II) vont être synthétisés et étudiés⁴⁵. En 2014, Strassner et coll. rapportent une relation entre la taille du système π du ligand et son influence sur les propriétés d'émission. Ainsi, plus le système π est étendu, plus les émissions sont déplacées vers le rouge du fait de la stabilisation de la LUMO.⁴⁶

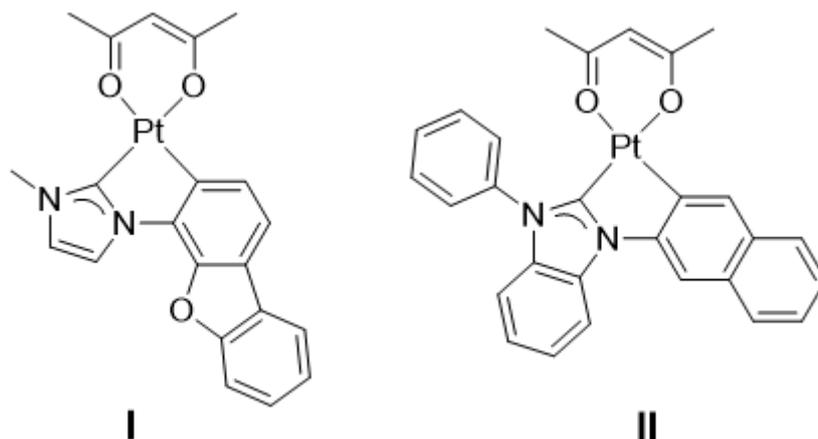


Figure 1.III.1 : exemple de complexes de platine phosphorescents

En 2012, Wang et coll⁴⁵ ont montré qu'en ajoutant un groupement triarylbore à des complexes cyclométallés de platine(II) contenant un NHC, on obtenait des complexes émissifs dans le bleu (λ_{em} autour de 470 nm) avec de bons, voire très bons rendements quantiques de phosphorescence en solution (de 41 à 87%) et de bons résultats lors de son incorporation dans la création d'OLEDs. Ces résultats sont principalement dus au fait que les triarylboranes sont de puissants accepteurs d'électrons. En effet, l'orbitale p vacante du bore permet de faciliter les transferts de charges et donc d'augmenter sensiblement la phosphorescence des complexes.

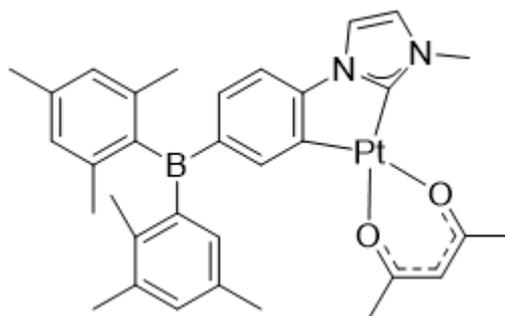


Figure 1.III.2 : Complexe cycloplatiné de Wang

⁴⁵ Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, Y-L. Chang, Z.-H Lu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13930

⁴⁶ A. Tronnier, A. Pöthig, S. Metz, G. Wagenblast, I. Münster, T. Strassner, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6346

1.III.2 Complexes d'iridium luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques

Les premières synthèses de complexes d'iridium à ligand carbènes N-hétérocycliques ont été faites par Lappert, Terreros⁴⁸, Pickhardt et Wright⁴⁹ entre 1970 et 1980. Depuis, les complexes d'iridium avec ligand NHC ont été grandement étudiés et sous toutes leurs formes⁵⁰. On peut trouver des exemples de complexes d'iridium NHC pour les degrés d'oxydation (I)⁵¹, (II)⁵², (III)⁵³, (IV) et (V)⁵⁴ ainsi qu'avec un ou plusieurs NHCs entourant l'iridium. Les complexes d'iridium NHC peuvent prendre la géométrie plan carré pour l'iridium(I), demi-sandwich et octaédrique pour l'iridium(III).

Parmi les complexes d'iridium luminescents à ligands carbènes N-hétérocycliques, les complexes d'iridium(III) cyclométallés octaédriques ont été un sujet de recherche majeur depuis ces 15 dernières années, cet engouement est dû à leurs propriétés photophysiques exceptionnelles^{55,56}. En effet, ces complexes possèdent des états triplets excités très émissifs et possèdent une longue durée de vie, ce qui fait d'eux des émetteurs de choix pour la confection d'OLEDs. A partir de 2005, l'utilisation de NHC en tant que ligand cyclométallant à champ fort dans les complexes d'iridium(III) va déstabiliser les états d-d non radiatif et donc permet d'obtenir des émissions d'avantage vers le bleu (haute énergie)⁵⁷. Thompson et coll ont synthétisé le complexe *fac*-Ir(pmb) (avec pmb = (1-phenyl-3-methylbenzimidazol-2-ylideneC, C 2'), (*fac* = facial) émissif vers 390 nm (en comparaison Ir(ppy)₃ émet vers 510 nm).

⁴⁸ a) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974** 1827 ; b) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Terreros, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 26

⁴⁹ a) G.R. Clark, W.R. Roper, A.H. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 236, 7 b) J. Müller, C. Hänsch, J. Pickhardt, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 21

⁵⁰ G. Sipos, R. Dorta, *Coordination Chemistry Reviews.* **2018**, 375, 13

⁵¹ a) M. Prinz, L.F. Veiros, M.J. Calhorda, C.C. Ramão, E. Herdtweck, F.E. Kühn, W.A. Herrmann, J. *Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4446 ; b) A.T. Termaten, M. Schakel, A.W. Ehlers, M. Lutz, A.L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3577 ; c) B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6670 ; d) E.L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P.G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 12448

⁵² a) L. Rubio-Pérez, M. Iglesias, J. Munárriz, V. Polo, P.J.S. Miguel, J.J. PérezTorrente, L.A. Oro, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9860 ; b) J. Campos, L.S. Sharninghausen, R.H. Crabtree, D. Balcells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12808

⁵³ a) O. Torres, M. Martín, E. Sola, *Organometallics* **2009**, 28, 863 ; b) M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, F.J. Modrego, S. Winterle, C. Cunchillos, F.J. Lahoz, L.A. Oro, *Organometallics* **2011**, 30, 5493 ; c) M.J. Cowley, R.W. Adams, K.D. Atkinson, M.C.R. Cockett, S.B. Duckett, G.G.R. Green, J.A.B. Lohman, R. Kerssebaum, D. Kilgour, R.E. Mewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6134 ; d) M. Fekete, O. Bayfield, S.B. Duckett, S. Hart, R.E. Mewis, N. Pridmore, P.J. Rayner, A. Whitwood, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13453 ; e) J. Fawcett, D.A.J. Harding, E.G. Hope, K. Singh, G.A. Solan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10781

⁵⁴ a) R. Corberán, E. Peris, *Organometallics* **2008**, 27, 1954 ; b) R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3974 ; c) N. Phillips, L. Treasure, N.H. Rees, R. Tirfoin, J.E. McGrady, S. Aldridge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** 4877

⁵⁵ H.-F. Xiang, S.-W. Lai, P. T. Lai, C.-M. Che, dans H. Yersin, Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, *Wiley VCH*, **2008**, 259

⁵⁶ C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4418.

⁵⁷ T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7992

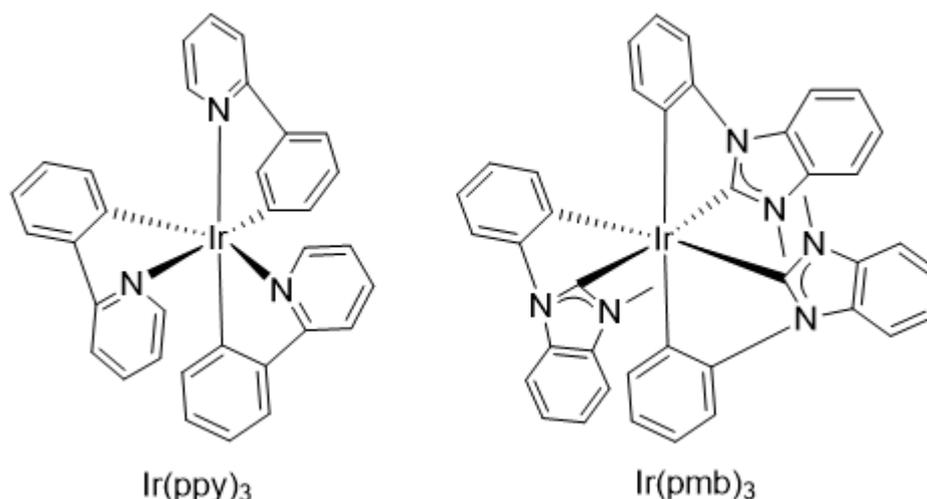
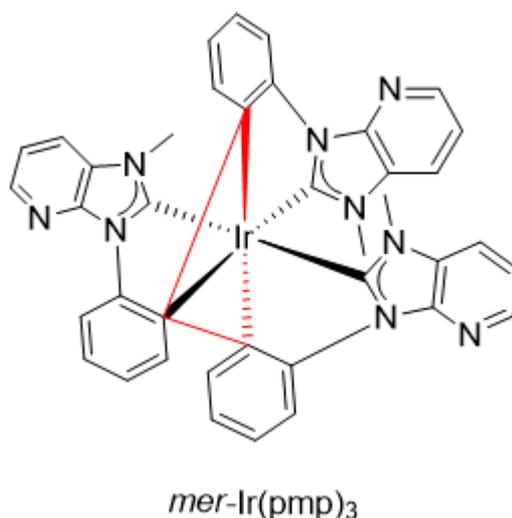


Figure 1.III.3 : Complexes d'iridium(III) cyclométallés

C'est en 2016 que Forrest, Thompson et coll. décrivent la synthèse et l'utilisation de nouveaux complexes octaédriques d'iridium(III) de formule générale Ir(C[∧]C)₃ comme le complexe *mer*-Ir(pmp)₃ (*mer* = méridional) émettant également dans le bleu profond. Le complexe *mer*-Ir(pmp)₃ est utilisé dans la fabrication de PHOLEDs (OLEDs phosphorescentes)⁵⁸. Ce complexe se comporte à la fois : comme un émetteur phosphorescent, couche de blocage d'électrons/excitons et dopants qui conduisent des trous au travers de la couche émettrice. Ces PHOLEDs émettent ainsi dans le bleu profond tout en conservant une luminance très élevée (>22000 cd.m⁻²).

Figure 1.III.4 : Complexe *mer*-Ir(pmp)₃ à base de ligand carbène N-hétérocyclique utilisé dans des OLEDs

En 2013, le groupe de Zhou développe une série de complexes bis-carbéniques d'iridium(III) neutres et cationiques combinant des propriétés biologiques et émissives (figure 1.III.5)⁵⁹. Ces complexes émettent dans une gamme allant de 400 à 600 nm et ont été étudiés par incubation sur des cellules HeLa (lignée de cellules provenant de la patiente Henrietta Lacks décédée en 1951). Ces

⁵⁸ J. Lee, H.-F. Chen, T. Batagoda, C. Coburn, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature Mater.* **2016**, 16, 92.

⁵⁹ Y. Zhou, J. Jia, W. Li, H. Fei, M. Zhou, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3230

complexes ont une faible toxicité et une bonne perméabilité ce qui font d'eux de très bonnes sondes fluorescentes de cellules vivantes.

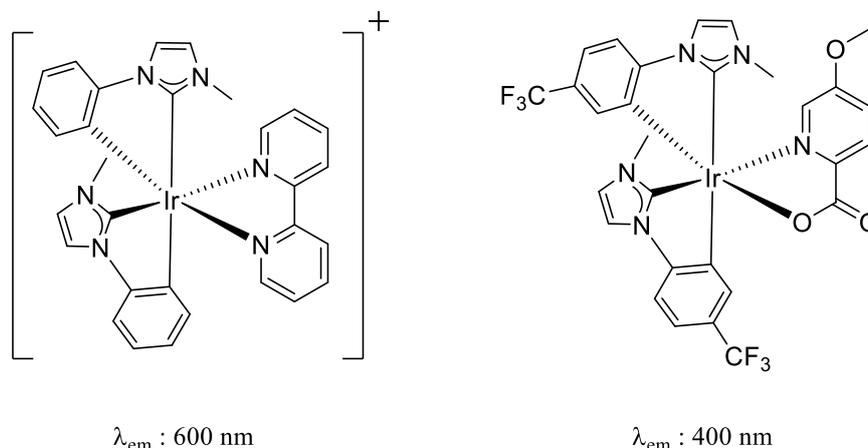
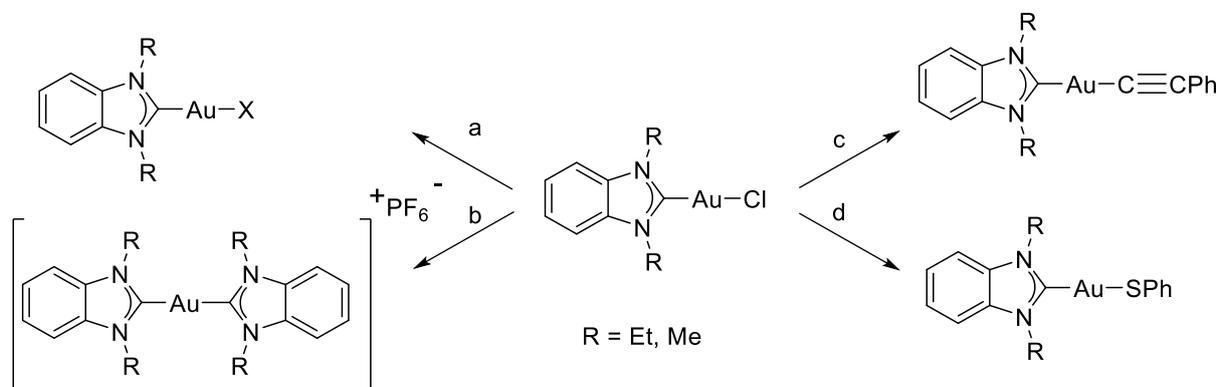


Figure 1.III.5 : Complexes d'iridium(III) utilisés comme sondes fluorescentes de cellules vivantes

1.III.3 Complexes d'or luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques

C'est à Lin et coll. que l'on doit la première synthèse d'une série de complexes d'or(I)-NHC luminescents en 1999. Ces complexes étaient composés de ligands de type benzimidazol-2-ylidène et montraient de très bonnes propriétés luminescentes en solution dans l'acétonitrile et à l'état solide avec un temps de vie long à température ambiante⁶⁰. (Schéma 1.III.1)



a : AgBF_4 et KX avec $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; b : $[\text{R}_2\text{-bimyH}]\text{PF}_6^-$ et K_2CO_3 ; c : $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ et K_2CO_3 ; d : HSPH et KOH

Schéma 1.III.1 : Complexes d'or(I) luminescents synthétisés par Lin et coll.

Les complexes d'or(III) sont généralement instables en milieu physiologique à cause de la réduction de Au(III) en Au(I) puis en Au(0). Récemment, en utilisant des ligands chélatants, des complexes stables d'or(III) ont été reportés. Ces complexes sont stables à l'état solide et en solution

⁶⁰ H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen et I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, 18, 1216

et montrent des propriétés d'émission très intéressantes (long temps de vie et bon rendement quantique)⁶¹.

Yam et coll. ont reporté la structure et les propriétés photophysiques du complexe phosphorescent $[\text{Au(III)}-(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{NHC})]^+$ ($\text{HC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{CH} = 2,6\text{-diphénylpyridine}$)⁶². Parallèlement, Che et coll. ont démontré l'activité biologique de complexes d'or(III) à ligands NHC. Ces complexes peuvent se lier à l'ADN et ainsi découpler leurs propriétés émissives (Figure 1.III.6)⁶³. L'utilisation de NHC dans des complexes d'or(III) permet l'obtention de complexes luminescents et stables en empêchant la réduction de Au(III) en Au(I).

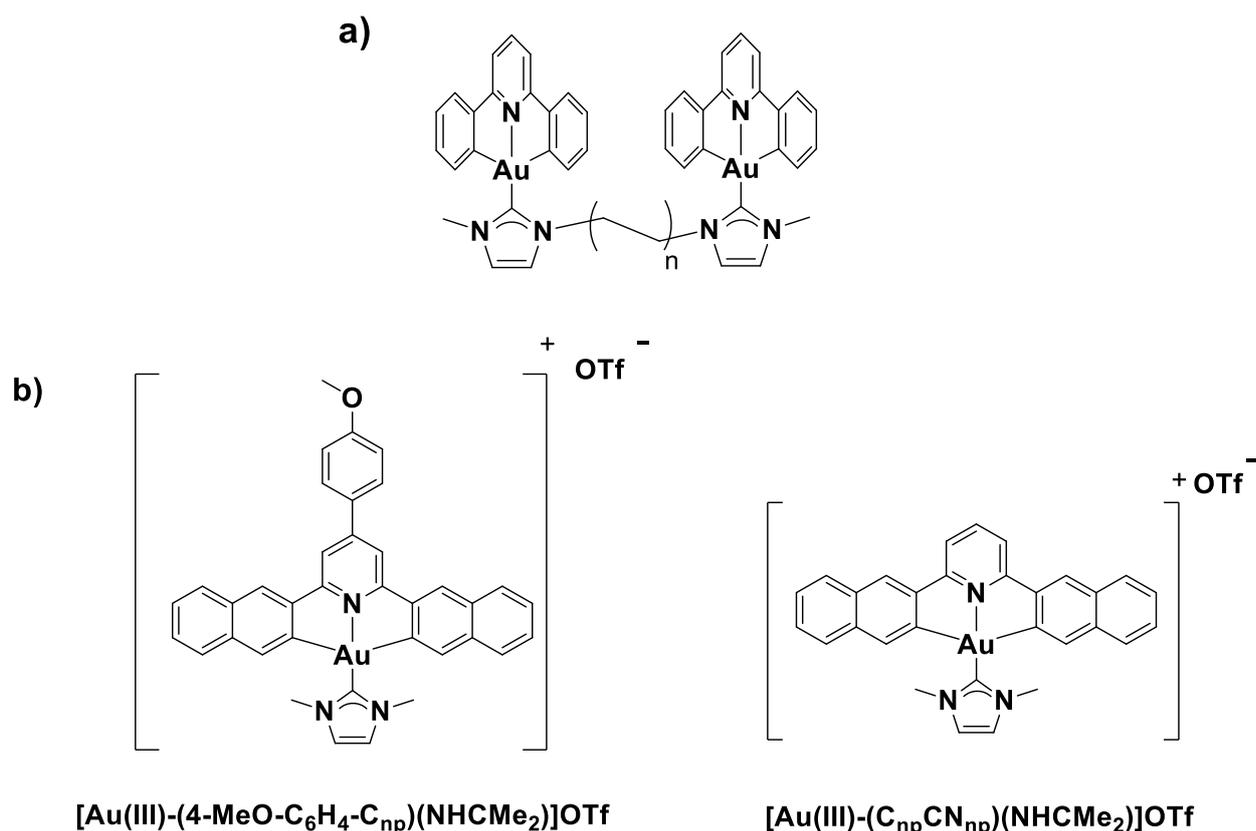


Figure 1.III.6 : a) : Complexes d'or(III) luminescents reportés par Yam et coll. ; b) Complexes d'or(III) luminescents pouvant se lier à l'ADN reportés par Che et coll

⁶¹ W. P. To, K. T. Chan, G. S. Tong, M. Chensheng, W. M. Kwok, X. Guan, K. H. Low, C. M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6648

⁶² V. K. M. Au, K. M. C Wong, N. Zhu, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9076

⁶³ J. J. Yan, A. L. F. Chow, C. H. Leung, R. W. Y. Sun, D. L. Ma, C. M. Che, *Chem. Com.* **2010**, 46, 3893

1.IV. Chiralité

1.IV.1 Introduction

On parle d'un objet chiral (du grec χείρ : la main) lorsque celui-ci n'est pas superposable à son image dans un miroir. Nous côtoyons de nombreux objets chiraux au quotidien (nos mains, les coquilles d'escargots, nos pieds et chaussures, etc...). Si l'on considère un objet chiral et son image par un miroir, on dit qu'ils sont reliés par une relation d'énantiomérisation, ils sont donc énantiomères. La chiralité existe à l'échelle humaine mais également au niveau moléculaire. La première observation de la chiralité à l'échelle moléculaire fut faite par Louis Pasteur avec l'acide tartrique. Les cristaux de l'acide tartrique étant dimorphes (chaque énantiomère a une forme différente de cristaux), Pasteur put les séparer manuellement et les observer.



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

1.IV.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination

La chiralité peut prendre différente forme en fonction du type de molécule où elle s'applique, en chimie organique, la chiralité sera le plus souvent centrée sur un carbone tétraédrique. En chimie de coordination, la variété de sites de coordinations autour du métal engendre des chiralités variées.

1.IV.2.1 Chiralité centrée

La chiralité centrée peut intervenir en chimie organique et de coordination. Elle intervient lorsqu'un carbone ou un métal tétraédrique porte quatre substituants différents. Ces complexes métalliques de formes $Mabcd$ configurationnellement stables sont plus rares du fait de la labilité des ligands monodentes. Cela peut entraîner des phénomènes de racémisation par décooordination-réarrangement-recooordination.

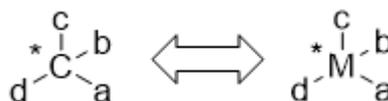
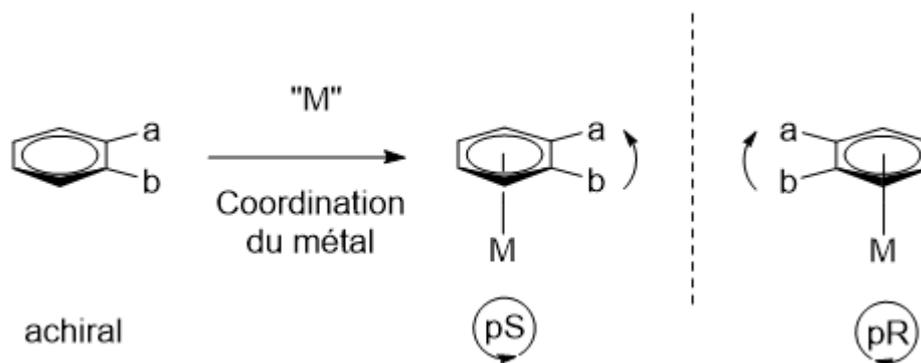


Schéma 1.IV.1 : Représentation des complexes $Mabcd$ et molécules $Cabcd$ chiraux

1.IV.2.2 Chiralité planaire

En chimie de coordination, la π -coordination d'un fragment métallique à un arène portant au moins deux substituants différents, engendre une chiralité planaire. En effet, les deux faces de l'arène sont prochirales, c'est-à-dire que même si l'arène est achirale, la coordination d'un métal sur une de deux faces donnera naissance à deux énantiomères.

Schéma 1.IV.2 : Chiralité planaire résultante de π -coordination (avec $b > a$)

Selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog⁶⁴, "b" est prioritaire par rapport à "a", en suivant la convention de Schlägl⁶⁵, on peut déterminer le sens de rotation de "b" vers "a" en plaçant le métal sous le plan et ainsi définir les deux énantiomères pS et pR.

Les composés possédant une chiralité planaire trouvent beaucoup d'applications et peuvent être formés à partir de nombreux métaux⁶⁶. C'est notamment le cas pour les ligands diphosphines de type JOSIPHOS développés par Togni⁶⁷. Ces dérivés ferrocéniques possèdent deux types de chiralité, centrée et planaire. Ils se sont révélés d'une grande importance dans la synthèse du (S)-Metolachlor (un herbicide) lorsqu'ils sont associés à l'iridium. Les industriels plébiscitent ce catalyseur car il est très performant (grand TOF) et robuste (grand TON).

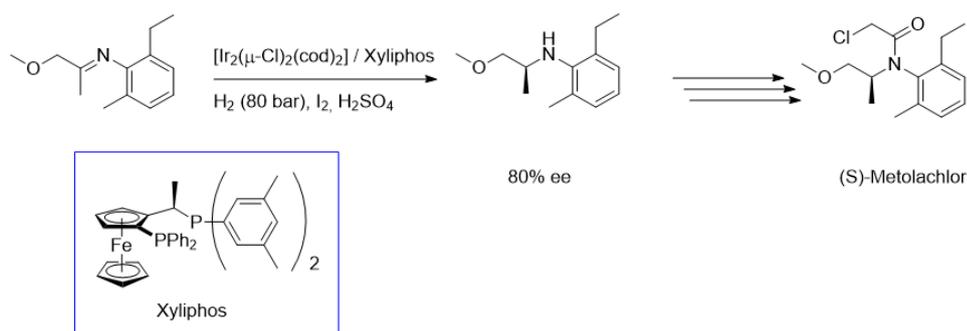


Schéma 1.IV.3 : Synthèse du (S)-Metolachlor

L'utilisation d'un complexe chiral à ligand de type JOSIPHOS dans cette synthèse permet d'effectuer une hydrogénation énantiosélective de l'imine avec un excès énantiomérique de 80%.

L'ajout d'un métal de géométrie plan-carré, pseudo tétraédrique ou octaédrique à un composé comportant une chiralité planaire induira des différences d'environnement électronique sur les ligands entourant le métal. Cela modulera les propriétés stéréochimiques dans la sphère de coordination du métal.

⁶⁴ R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, 1956 - The Specification of Asymmetric Configuration in Organic Chemistry - *Experientia*, 12, 81

⁶⁵ K. Schlägl, *Topics in Stereochem.* **1967**, 1, 39

⁶⁶ J.-P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 406

⁶⁷ H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, 19, 3

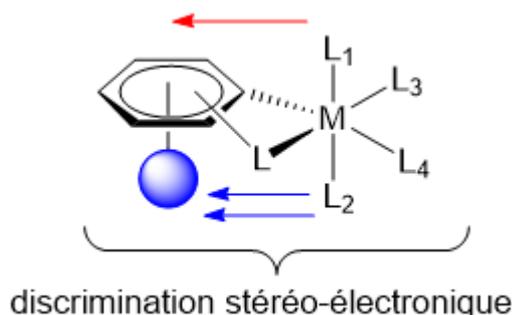


Figure 1.IV.2 : Exemple de différence d'environnement pour un complexe octaédrique métallique. Dans cet exemple, les ligands L_1 et L_2 auront des environnements différents

1.IV.2.3 Chiralité hélicoïdale

Lorsqu'un complexe métallique de géométrie octaédrique (métal placé au centre de l'octaèdre) est complexé par au moins deux ligands bidentes, celui-ci peut être chiral indépendamment de la nature des ligands. On distinguera ainsi deux énantiomères (Λ et Δ) selon leur sens de rotation autour du centre métallique.



Figure 1.IV.3 : Enantiomères Λ et Δ de complexes octaédriques

Plusieurs métaux (Pt(IV), Ru(II), Ir(III), etc.) sont susceptibles d'adopter une géométrie octaédrique. La chiralité des composés de coordination octaédriques a pu être exploitée dans de nombreux domaines tels que la catalyse homogène⁶⁸, la synthèse d'assemblages supramoléculaires et de matériaux moléculaires chiraux⁶⁹. Un autre domaine très important de cette chimie est l'étude des interactions et des impacts de complexes octaédriques sur des molécules du vivant (chirales ou non). L'ADN est une macromolécule chirale (sa forme la plus fréquente est la double hélice Δ). Barton et son équipe ont ainsi pu montrer que des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ pouvaient s'intercaler dans la double hélice d'ADN s'ils étaient de mêmes configuration (ici de configuration Δ)⁷⁰. L'énantiomère Λ n'étant pas de même configuration, les interactions résultantes Ru_Λ -ADN $_\Delta$ seront donc moins efficaces.

⁶⁸ H. Huo, C. Fu, K. Harms, E. J. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2990

⁶⁹ J. Crassous, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 38, 830

⁷⁰ J. K. Barton, A. T. Danishefsky, J. M. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2172

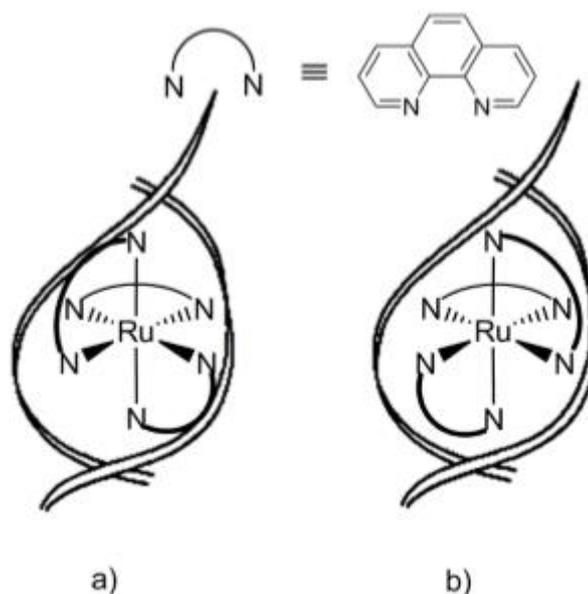
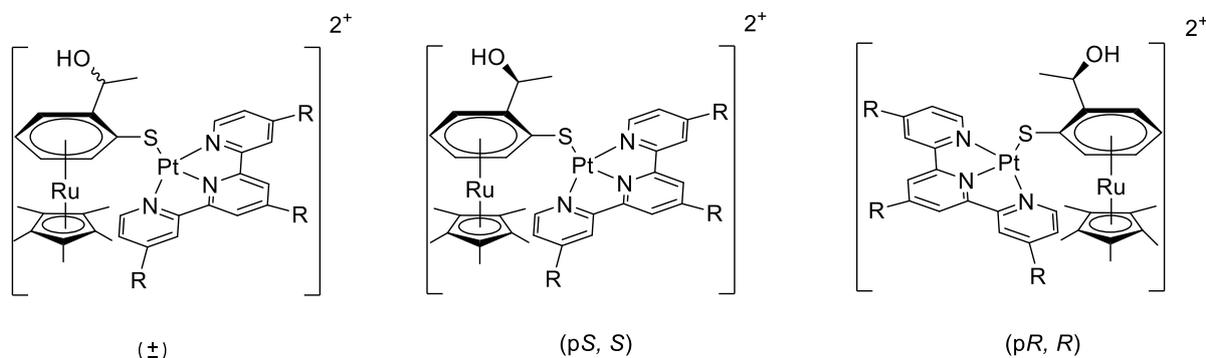


Figure 1.IV.4 : Interactions des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ avec la double hélice d'ADN (respectivement dans l'ordre $\text{Ru}_\Delta\text{-ADN}_\Delta$ puis $\text{Ru}_\Delta\text{-ADN}_\Delta$)

1.IV.3 Chiralité et luminescence

Allier luminescence et chiralité pour un assemblage de coordination ou un complexe est un sujet de recherche d'actualité, à ce jour encore peu d'exemples sont rapportés. L'équipe ARC "ARChitectures Moléculaires" s'intéresse aux assemblages supramoléculaires, à la chiralité en chimie de coordination et à l'étude des propriétés de luminescence des complexes organométalliques et inorganiques. Plus récemment nous avons fait la jonction entre deux des principales thématiques de l'équipe. Ainsi nous avons mis au point la synthèse énantiospécifique d'un chloro-arène chiral π -coordonné. Celui-ci a servi de précurseur pour obtenir les organométalloligands soufrés optiquement actifs et racémiques. Ces derniers ont ensuite été coordonnés à des briques de Pt(II). L'information chirale apportée par ces organométalloligands a un impact sur l'agrégation des composés à l'état solide. Ceux-ci forment des dimères présentant des interactions intermoléculaires différentes de type Pt...Pt et π - π selon qu'ils sont énantio purs ou racémiques.



R = H, *t*Bu

Figure 1.IV.5 : Complexes de Pt(II) de type $[\text{tBu}_3\text{-}(\text{tpy})\text{Pt}-[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCH}(\text{OH})\text{CH}_3)]^{2+}$ possédant un organométalloligand soufré chiral

Remarquablement, la présence de ce ligand organométallique chiral contrôle l'agrégation de ce luminophore plan carré Pt(tBu₃-tpy). Du fait des interactions Pt---Pt et π - π non covalentes, ce ligand impose un arrangement homo- ou hétéro-chiral à un niveau supramoléculaire. Ces complexes sont luminescents à l'état cristallin, leurs propriétés photophysiques peuvent être attribuées à leur agrégation à l'état solide. Ainsi l'assemblage racémique présente une émission décalée vers le rouge de 16 nm par rapport à l'assemblage homochiral ou énantiopur (voir figure 1.IV.6).

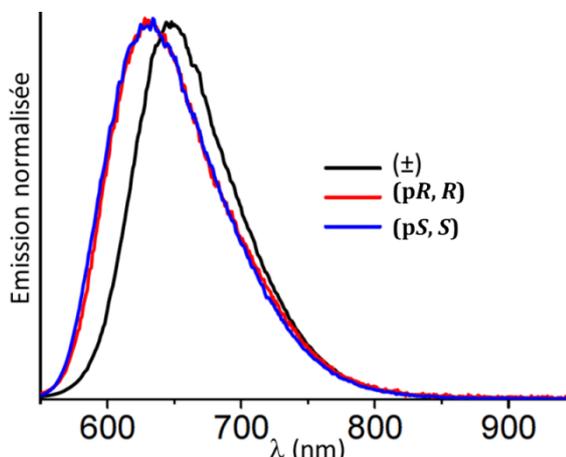


Figure 1.IV.6 : Spectre d'émission des composés bimétalliques à l'état solide à 77 K

En résumé, il est remarquable que la présence du ligand organométallique chiral contrôle l'agrégation des luminophores plans carrés et impose un arrangement homo- ou hétéro-chiral au niveau supramoléculaire, et ainsi influence leurs propriétés photophysiques⁷¹

D'autre part Ito et coll. ont étudié les propriétés photophysiques de complexes d'or(I) sous forme énantiopure et racémique⁷². Les structures DRX de ces complexes montrent des différences d'empilements et d'interactions entre les atomes d'or(I) (Figure 1.IV.7).

⁷¹ H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. Cooksy, V. W. w. Yam, H. Amouri, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (24), 8032

⁷² M. Jin, T. Seki, H. Ito, *Chem. Com.* **2016**, 52, 8083

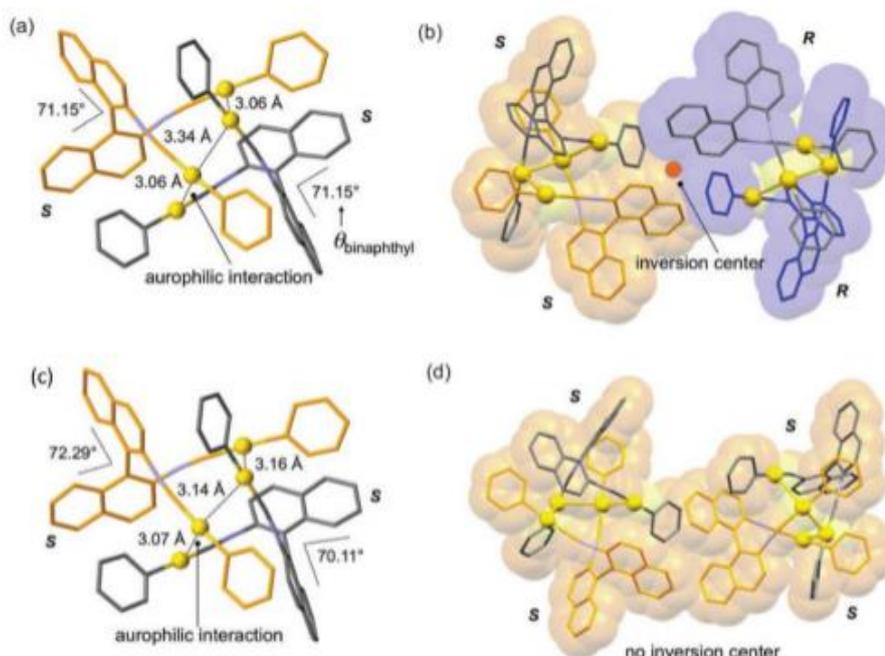


Figure 1.IV.7 : Structures monocristallines des complexes d’or(I). a) dimère du complexe d’or(I) de cristal racémique, b) tétramère du complexe d’or(I) de cristal racémique, c) dimère du complexe d’or(I) de cristal énantiopur (S), d) tétramère du complexe d’or(I) de cristal énantiopur (S)

Ito et coll. ont observé que la chiralité contrôle l’assemblage supramoléculaire à l’état cristallin. Plusieurs interactions intermoléculaires font varier les propriétés lumineuses de façon différentes selon qu’ils sont énantiomériquement purs ou racémiques. Si les cristaux sont broyés, sous forme de poudres amorphes, ils perdent toutes leurs différences dues aux interactions intermoléculaires et auront donc les mêmes propriétés photophysiques (Figure 1.IV.8).

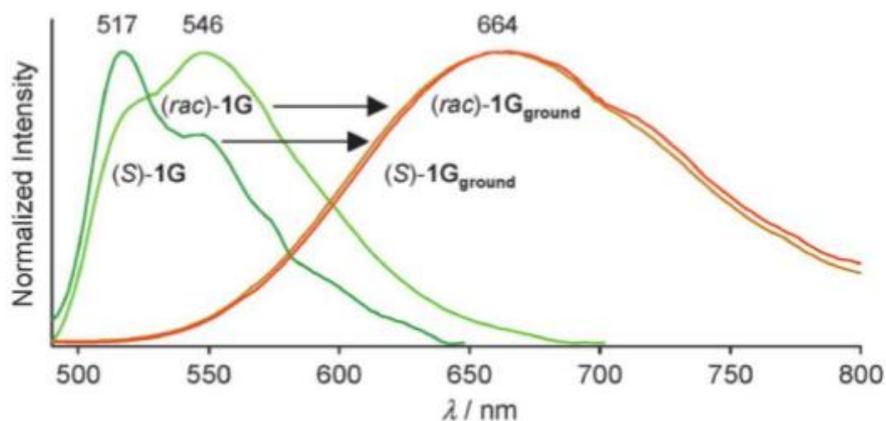


Figure 1.IV.8 : Spectre d’émission des complexes d’or(I) racémiques et énantiopurs sous forme cristalline (en vert) et sous forme de poudre amorphe (en orange).

Ce type de phénomène est également observé avec des complexes d'iridium. Zysman-Colman et coll. ont montré que les différences d'agencement à l'état solide de cristaux racémiques et énantiopurs influencent les propriétés d'émission⁷³.

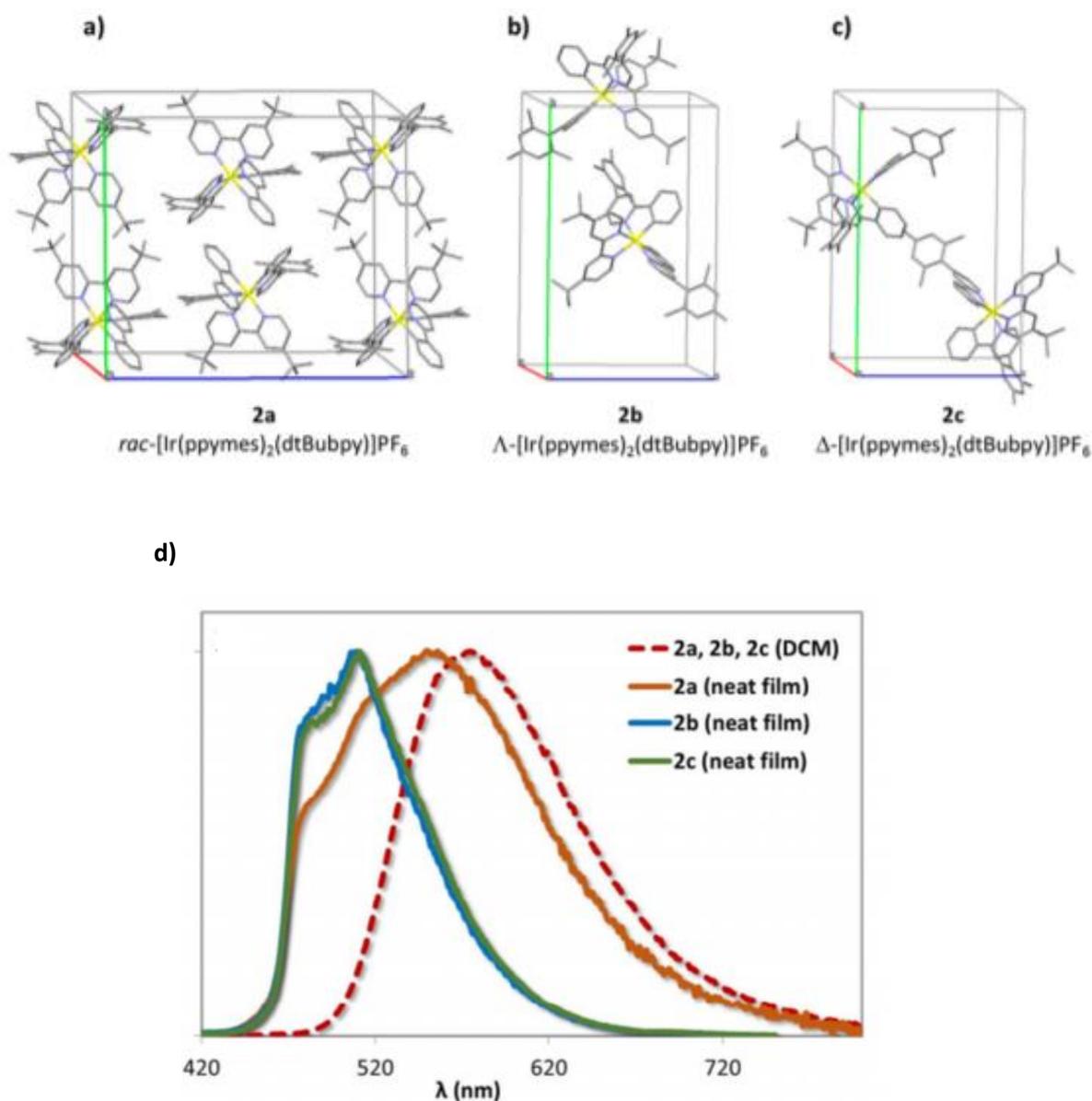


Figure 1.IV.9 : a-c) Représentation des mailles des complexes racémiques et énantiopurs par DRX, d) et différences de longueur d'onde d'émission des complexes racémiques et énantiopurs

Zysman-Colman et coll. ont clairement montré que l'arrangement des complexes au sein de la maille va significativement impacter les propriétés d'émission de ces complexes. On peut observer dans cet exemple la différence d'émission entre les complexes énantiopurs Λ et Δ avec l'analogue racémique. En effet les complexes énantiopurs émettent à haute énergie (Figure I.IV.9 courbes bleue et verte) tandis que les complexes racémiques émettent dans la zone rouge de spectre visible (Figure I.IV.9 courbes orange et rouge).

⁷³ D. Rota Martir, C. Momblona, A. Pertegas, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. J. Bolink et E. Zysman-Colman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33907

Organisation du manuscrit

Comme introduit dans le premier chapitre introductif, le travail de recherche de cette thèse est centré sur la synthèse de nouveaux complexes métalliques luminescents possédant un ligand carbène N-Hétérocyclique attaché à un chromophore organique, leurs caractérisations et l'étude de leurs propriétés photophysiques en vue d'établir un lien structure-propriété.

Le chapitre 2 traitera de la synthèse de complexes d'iridium(III) et rhodium(III) cyclométallés octaédriques de type $\{[(C^N)_2M][Cp^*Ru(Cat)]\}$ ainsi que de leurs caractérisations électrochimiques et photophysiques. Le dédoublement de complexes d'iridium(III) cyclométallés a été effectué au laboratoire par l'utilisation des acides aminés optiquement actifs comme agents chiraux auxiliaires.

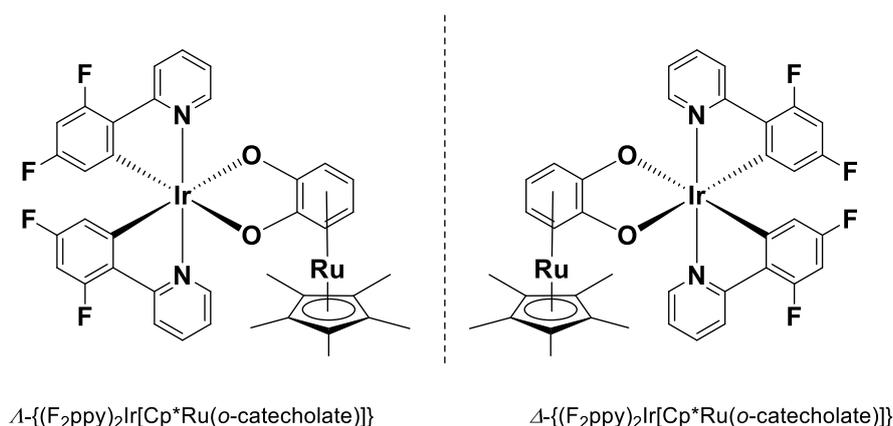
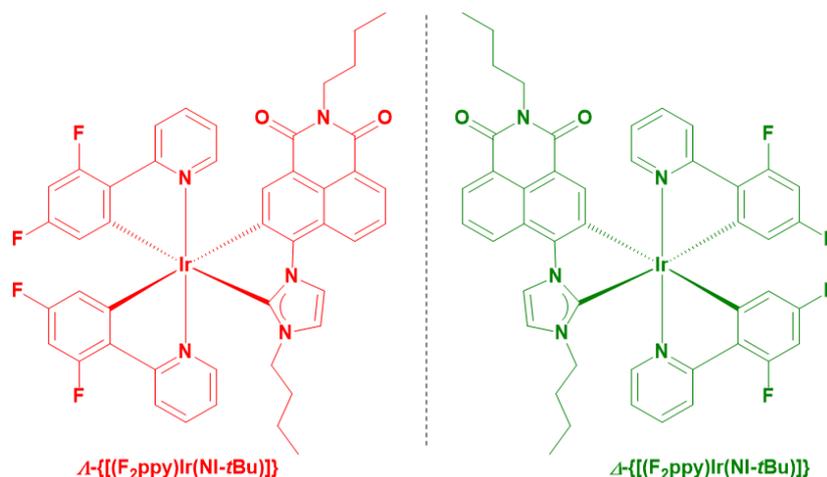


Figure 1.1 : Chapitre 2 Complexes cyclométallés octaédriques de type $\{[(C^N)_2M][Cp^*Ru(Cat)]\}$

Le chapitre 3 traitera de la synthèse de complexes d'iridium(III) cyclométallés octaédriques de type $\{[(C^N)_2Ir][NHC-NI]\}$ ainsi que de leurs caractérisations. Nous pourrions ainsi comparer ces complexes avec ceux du chapitre 2 et mettre en évidence l'apport d'un ligand de type N-hétérocyclique-naphthalimide sur leur stabilité. D'autre part en collaboration avec Dr. Nicolas Vanthuyne (université de Marseille) les complexes racémiques ont été séparés sur colonne chirale et les propriétés chiroptiques des espèces énantiopures ont été étudiées.



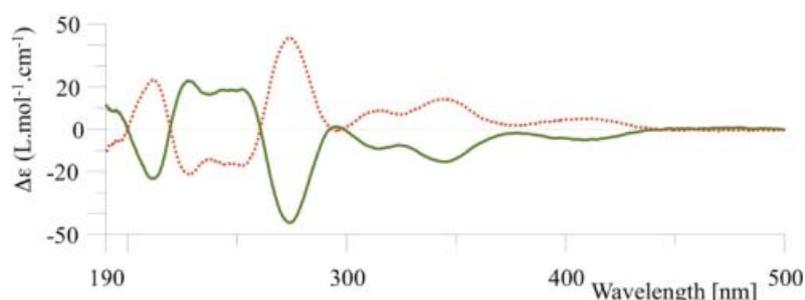


Figure 1.2 : Chapitre 3 Complexes cyclométallés octaédriques de type $\{[(C^*N)2Ir][NHC-NI]\}$. Courbes dichroïques enregistrées à une concentration de 0,19 mM dans du CH₃CN avec une cuve de 1 mm

Le quatrième chapitre sera dédié à la synthèse d'une nouvelle classe de complexes cyclométallés tétraédriques luminescents de type $[(Cp^*MI)(NHC-Naphthalimide)]$ ($M = Rh, Ir$) et $[(Cp^*IrCl)(NHC-pyrene)]$ très peu décrite dans la littérature car les complexes tétraédriques de structure semi-sandwich sont peu luminescents. Grâce à la collaboration avec l'équipe de Dr. Nicolas Vanthuyne (université de Marseille) les complexes racémiques ont été séparés sur colonne chirale. Les propriétés chiroptiques des complexes optiquement actifs seront présentées et détaillées. D'autre part les nouveaux complexes de type $[(Cp^*Ir-CCPh)(NHC-chromophore)]$ avec un groupement acétylure ont été préparés et caractérisés.

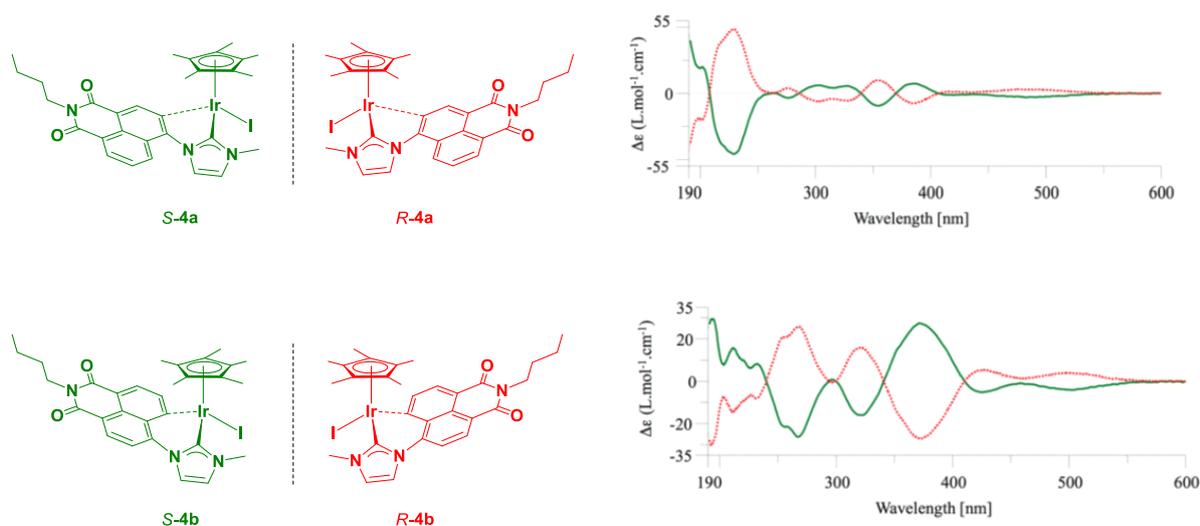


Figure 1.3 : Chapitre 4 Complexes d'iridium(III) cyclométallés tétraédriques de type $[(Cp^*Ir)(NHC-Chromophore)]$. Courbes dichroïques enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH₃CN avec une cuve de 1 mm.

Enfin, pour conclure ces résultats, une conclusion et des perspectives découlant de l'ensemble de ces travaux seront présentées.

Chapitre 2 : Complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique

2.I Travaux antérieurs	61
2.II Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique	67
2.II.1 Préparation et caractérisation de complexes bimétalliques octaédriques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ racémiques	67
2.II.2 Structure par DRX du complexe bimétallique $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et assemblage supramoléculaire	70
2.II.3 Etude des propriétés électrochimiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$	71
2.II.4 Etude préliminaires des propriétés photophysiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$	74
2.II.5 Dédoublage de composé bimétallique racémique 2b via des acides aminés optiquement actifs (<i>L</i>-proline et <i>D</i>-proline) et formation de complexes énantiopurs	75
2.III Conclusions et perspectives	78

2.1 Travaux antérieurs

Les complexes octaédriques de ruthénium, rhodium et iridium avec des ligands quinonoïdes ont été bien étudiés.^{1,2,3} Ces complexes métalliques présentent des propriétés intéressantes en absorption, par contre, ils sont connus pour être non luminescents. Au contraire des complexes de types $((L-L)_3M^{n+})$ avec ($M = Ir, Ru$ ou Rh et $L-L$ (ligand bidente) = ppy ou bpy) qui sont luminescents⁴.

Cela s'explique par la présence du ligand quinonoïde et par son rôle de quencheur (espèce capable de désactiver un état excité). La benzoquinone provoque la désexcitation non radiative et rend le complexe non luminescent (voir figure 2.1.1 cas A).

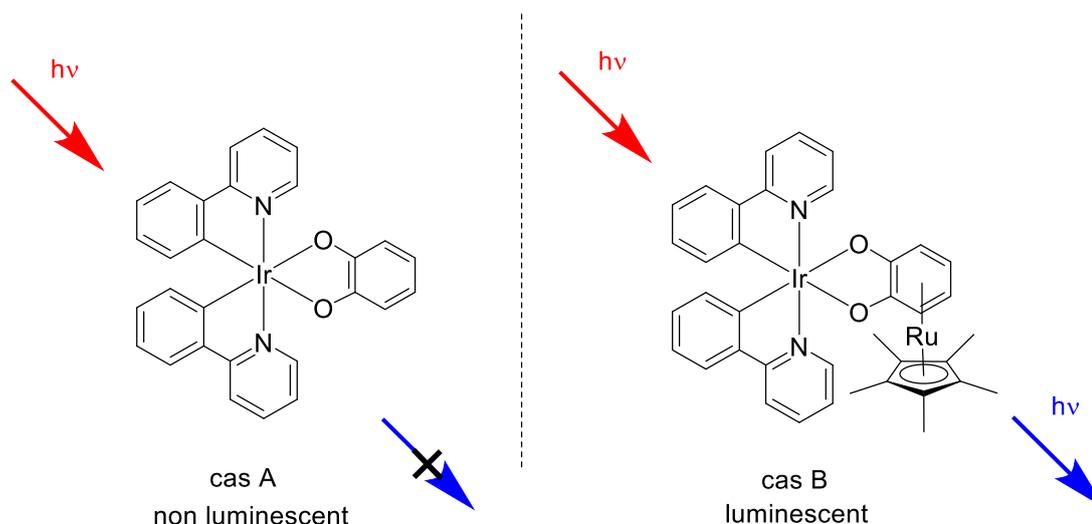


Figure 2.1.1 : Représentation du rôle de quencher de luminescence joué par la benzoquinone (cas A) et complexe luminescent (cas B)

Le cas B montre ici qu'on peut pallier à l'extinction de luminescence en ajoutant un fragment organométallique "Cp*Ru" à la benzoquinone, le complexe résultant redevient luminescent. Le chemin de désexcitation prioritaire est donc radiatif (au contraire du cas A).

Pour mieux comprendre le phénomène de quenchage de luminescence provoqué par le ligand quinonoïde libre, il faut revenir aux travaux faits par A. B. P. Lever en 1986. En effet, il est le premier à synthétiser le complexe $[(bpy)_2Ru(Cat)]$ (Cat = catécholate), puis par oxydations mono-électroniques successives, les complexes $[(bpy)_2Ru(SQ)][PF_6]$ (avec SQ = semiquinone) et $[(bpy)_2Ru(BQ)][PF_6]_2$ (avec BQ = benzoquinone) vont être obtenus³. (Schéma 2.1.1) On peut donc observer ici que le ligand quinonoïde peut être sous la forme de trois espèces différentes.

¹M. Nonoyama, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, 82 271

²C. Wu, H. F. Chen, K. T. Wong, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3133

³M. Haga, E. S. Dodsworth, A. P. B. Lever, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 447

⁴ a) S. Campagna, F. Puntiero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds : Ruthenium*, *Top Curr. Chem.*, 280, Springer **2007** ; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85

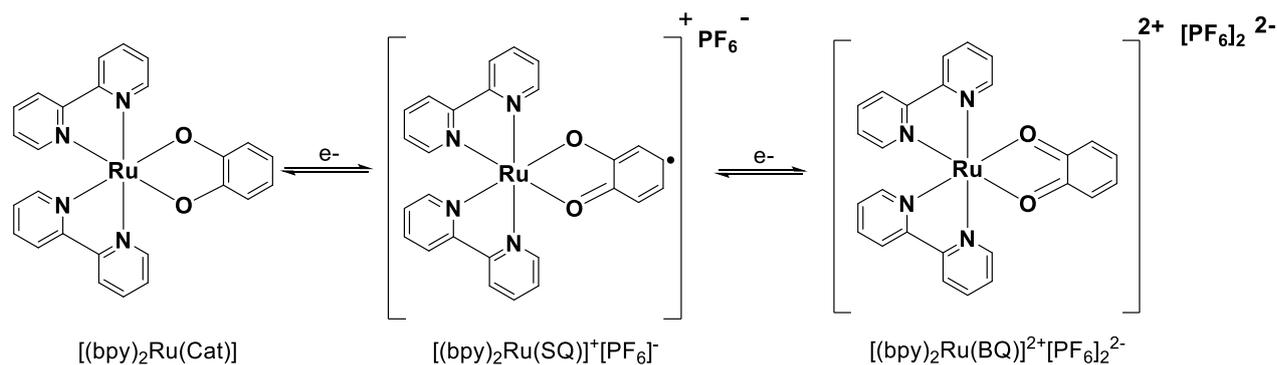


Schéma 2.1.1 : Formation du complexe $[(bpy)_2Ru(BQ)][PF_6]_2$ par oxydations mono-électroniques successives du complexe $[(bpy)_2Ru(Cat)]$

La forme benzoquinone est celle présente dans les complexes non luminescents, plusieurs recherches avec différents métaux ont été menées afin de mettre en lumière ce phénomène de quenchage de luminescence. Concernant l'iridium(III), la complexation d'une brique photoactive avec un ligand de type dioxolène, fut faite par C. Bianchini⁵ et M. E. Thompson⁶.

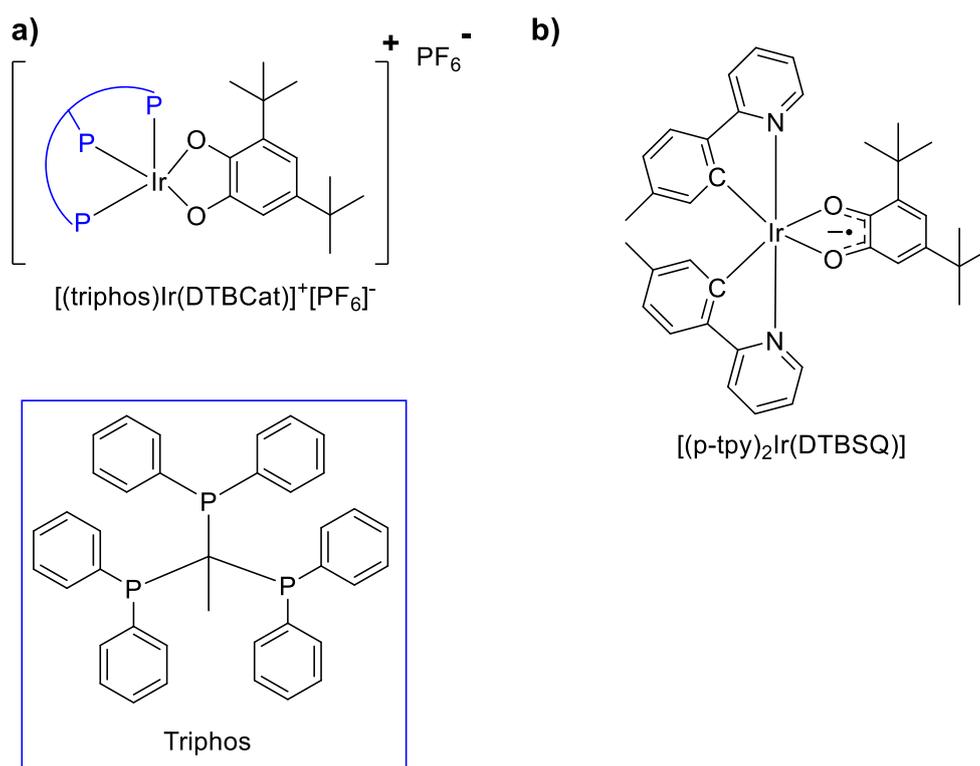


Figure 2.1.2 : a) Complexe d'iridium(III) octaédrique à ligand dioxolène obtenu par C. Bianchini, b) Complexe d'iridium(III) octaédrique à ligand di-tert-butylsemiquinone (DTBSQ) obtenu par M. E. Thompson.

⁵ P. Barbaro, C. Bianchini, P. Frediani, A. Meli, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1523

⁶ B. Hirani, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, J. Ongaard, P. Persson, S. R. Wilson, R. Bau, W. A. Goddard III, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3865

Ces complexes possèdent des propriétés électrochimiques et spectroscopiques remarquables en absorption, de très nombreuses bandes d'absorption (dues à l'activité redox très importante des dioxolènes). Cependant l'aspect photoluminescence de ces complexes est très brièvement évoqué. M. E. Thompson explique pour le complexe $[(p\text{-tpy})_2\text{Ir}(\text{DTBSQ})]$ que les propriétés redox sont un frein aux processus de désactivations radiatives. Les ligands dioxolènes ont la capacité de quencher la luminescence de la brique photoactive. De nombreux exemples de ce phénomène sont connus, notamment celui développé au sein du groupe de J. -M. Lehn. Le complexe $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpy}\text{-BQ})][\text{PF}_6]_2$ a permis de démontrer le quenchage de luminescence par transfert d'électrons depuis la brique photoactive vers l'entité *p*-benzoquinone⁷.

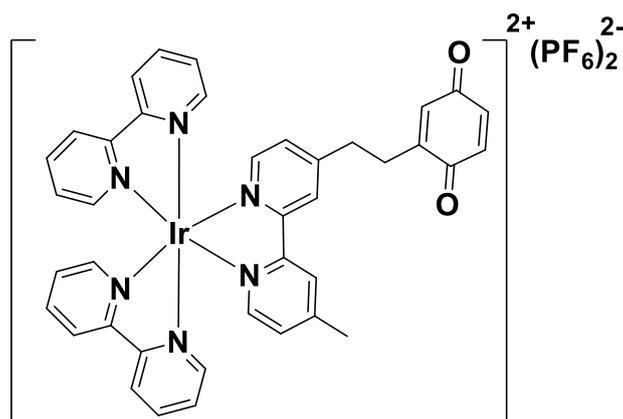


Figure 2.1.3 : Complexe $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpy}\text{-BQ})][\text{PF}_6]_2$

Comme vu sur la figure 2.1.1, pour s'affranchir de ce quenchage de luminescence, il est possible d'ajouter un fragment métallique se coordonnant par π -coordination, permettant de favoriser la voie de désexcitation radiative. Le fragment "Cp*M" (avec Cp*=1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadienyl ; M = Ir, Rh ou Ru) donne de bons résultats. En effet, en 1998 il a été possible de stabiliser l'*o*-méthylène quinone par π -coordination d'un fragment Cp*Ir⁸.

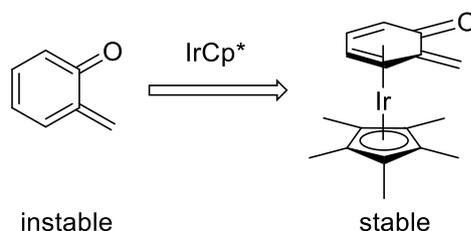


Figure 2.1.4 : Utilisation d'un fragment Cp*Ir pour stabiliser l'*o*-méthylène

A la suite de ces premiers travaux, l'équipe ARC a mis au point une méthodologie pour permettre la stabilisation par π -complexation d'un fragment "Cp*M" capable de favoriser la voie de désexcitation radiative des complexes octaédriques métalliques. Cette méthodologie est applicable aux analogues soufrés⁹ et sélénisés¹⁰ de quinones, ou encore d'une espèce comportant deux

⁷ V. Goulle, A. Harriman, J. -M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1034

⁸ a) H. Amouri, Y. Besace, J. Le Bras, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6171 ; b) H. Amouri, J. Vaissermann, M. N. Rager, D. B. Grotjahn, *Organometallics*. **2000**, 19, 1740

⁹ a) J. Moussa, D. A. Lev, K. Boubekeur, M. N. Rager, H. Amouri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3854 ; b) J. Moussa, M. N. Rager, K. Boubekeur, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 18, 2648

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

chalcogènes différents (un des quatre premiers éléments de la sixième colonne de la classification périodique)¹¹. Ces composés «quinonoïdes» sous leur forme non métallée sont tous instables.

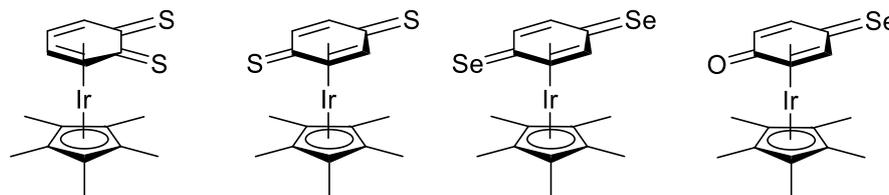


Figure 2.1.5: Exemples de thio- et séléno-quinones π -métallées

Il a été montré au sein de l'équipe ARC que les organométalloligands de type $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{benzoquinone})]$ peuvent exister sous différentes formes mésomères. En effet le ligand quinonoïde coordonné adopte soit une forme BQ, soit SQ ou CAT grâce à la présence du métal. Lors de la complexation de ce type de ligand avec une brique métallique $(\text{bpy})_2\text{Ru}^{2+}$, ou $(\text{ppy})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ir}$ ou Rh) il a été montré que c'est la forme catecholate qui est privilégiée¹².

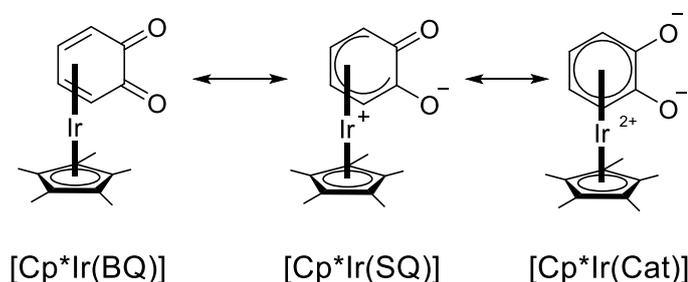


Figure 2.1.6 : Formes de résonances possibles au sein de l'organométalloligand $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]$

Plusieurs caractéristiques communes à ces molécules en font de bons candidats en tant qu'organométalloligand, permettant ainsi de préparer des complexes bimétalliques luminescents. Notamment du fait de la présence du fragment $[\text{Cp}^*\text{M}]^{n+}$ ($n=1$ pour $\text{M} = \text{Ru}$; $n=2$ pour Ir , Rh). La partie Cp^*M permet une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels. En se liant aux quatre carbones diéniques, le métal stabilise le système pour conduire à des molécules isolables. Ces ligands sont de bons donneurs d'électrons en particulier le ligand anionique $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})][\text{Cs}]$ (voir figure 2.1.7). Les systèmes π de la quinonoïde et du cycle Cp^* quant à eux peuvent intervenir via des interactions non-covalentes ($\pi \cdots \pi$ ou $\text{C-H} \cdots \pi$) dans le but de former des édifices supramoléculaires. Enfin ils stabilisent la forme catecholate du ligand quinonoïde qui empêche le phénomène de « quenching » et exalte les propriétés d'émission des complexes.

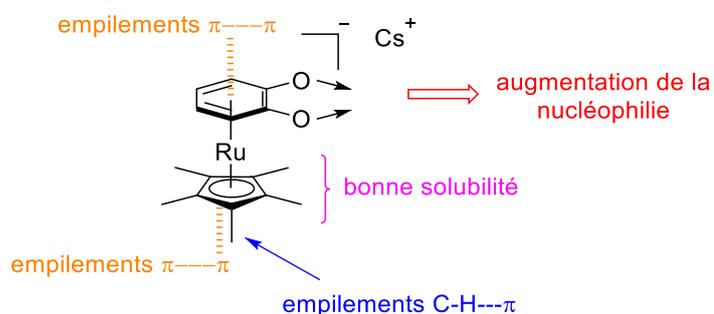


Figure 2.1.7 : Représentation des différentes propriétés du organométalloligand anionique $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})][\text{Cs}]$

¹¹ J. Dubarle-Offner, C. M. Clavel, G. Gontard, P. J. Dyson, H. Amouri, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5795

¹² J. Moussa, M. N. Rager, L. M. Chamoreau, L. Ricard, H. Amouri, *Organometallics* **2009**, 28, 397

L'équipe ARC s'est intéressée à la formation de plusieurs séries de complexes bimétalliques utilisant des briques moléculaires métalliques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ et $[\text{M}(\text{ppy})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) à organométalloligands¹³. Ces complexes (Figure 2.1.8a) montrent de remarquables propriétés d'absorption et d'émission à basse température. En effet, l'ajout d'un organométalloligand confère aux complexes un caractère d'absorbeur panchromatique (espèce capable d'absorber sur toute la gamme de spectre visible) par ajout du fragment "Cp*M". Ces complexes sont émissifs dans le rouge allant même jusqu'au proche infrarouge (λ_{em} de 600 à 770 nm avec un temps de vie allant de la μs jusqu'à 4 μs).

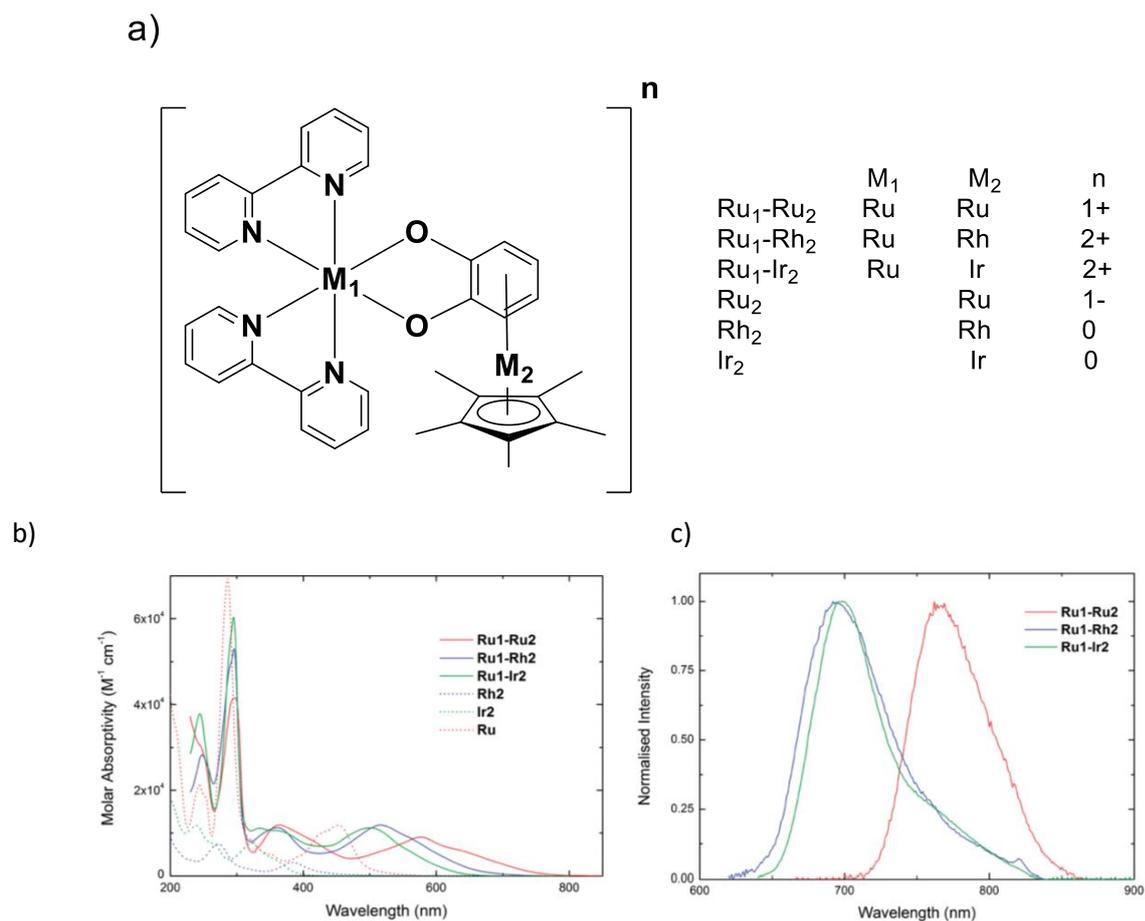


Figure 2.1.8 : a) Complexes octaédriques bimétalliques à organométalloligands ; b) Spectres d'absorption des composés bimétalliques et organométalloligands ($\text{Ru} = [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme référence) ; c) Spectres d'émission des complexes bimétalliques **Ru₁-Ru₂**, **Ru₁-Rh₂** et **Ru₁-Ir₂**

En comparant avec les données photophysiques de complexes de la littérature, comme le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ¹⁴, nous pouvons observer que l'ajout d'un organométalloligand déplace bien l'émission vers le rouge et change bien les propriétés d'absorption des complexes.

Il est à noter que les briques moléculaires métalliques de forme $(\text{L-L})_2\text{Ru}^{2+}$, $(\text{L-L})_2\text{Rh}^+$ et $(\text{L-L})_2\text{Ir}^+$ peuvent également être utilisées avec un ligand bidentate "L-L" différent des ligands polypyridines (par

¹³ A. Damas, B. Ventura, M. R. Axet, A. D. Esposti, L.-M. Chamoreau, A. Barbieri, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10762

¹⁴ a) L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium*, *Topp Curr. Chem.* 281, Springer **2007** ; b) Y. Ohsawa, S. Sprouse, K. A. King, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, R. J. Watts, *J. Phys. Chem. B* **1987**, 91 1047

exemple l'utilisation de phénylpyridine). Plusieurs exemples ont été publiés par l'équipe ARC¹⁵, notamment des complexes de formes $\{[(ppy)_2M_1][Cp^*M_2(o-C_6H_4O_2)]\}^{n+}$ avec $M_1/M_2 = Ir, Rh$ ou Ru . Ces complexes conservent des propriétés d'émission proches infrarouges et de bonnes propriétés d'absorption. Il est important de noter qu'en choisissant de façon spécifique la brique moléculaire luminescente et l'organométalloligand, il est possible d'obtenir un complexe final neutre comme avec le complexe $[(ppy)_2Ir(Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2))]$.

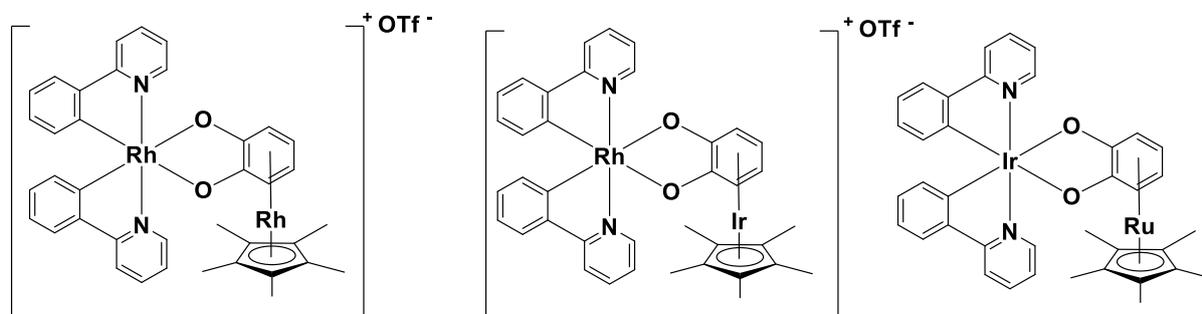


Figure 2.1.9 : Complexes de type $\{[(ppy)_2M_1][Cp^*M_2(o-C_6H_4O_2)]\}^{n+}$ présentant des propriétés d'absorption panchromatique

En 2013, l'équipe ARC a décrit de nouveaux complexes de ruthénium émettant à 950 nm à température ambiante. Ces complexes hétéroleptiques de forme $\{[(bpy)_2Ru][Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)]\}OTf$ montrent également une absorbance panchromatique.

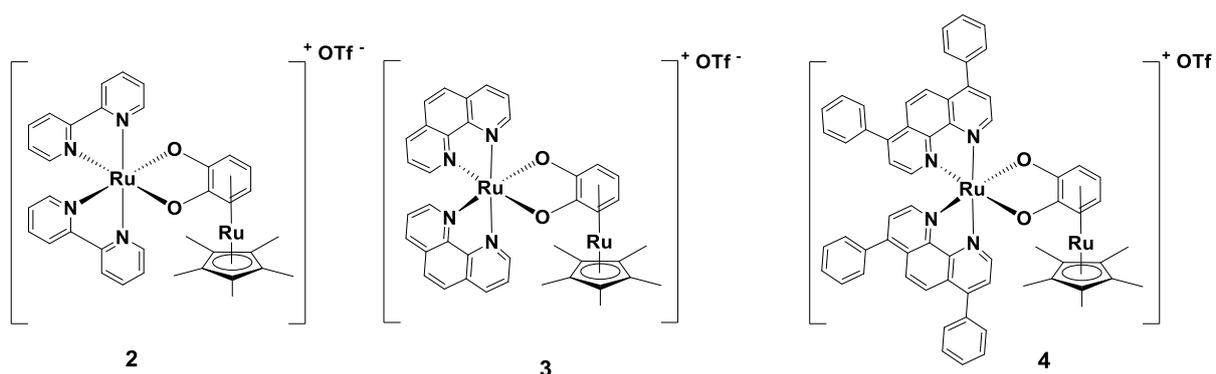


Figure 2.1.10 : Complexe de type $\{[(bpy)_2Ru][Cp^*Ru(Cat)]\}OTf$ présentant des propriétés d'absorption panchromatique

Les spectres d'émission des complexes **2**, **3** et **4** présentés ci-dessous ont été faits à température ambiante dans du dichlorométhane à la concentration de $10^{-5}M$. Nous pouvons voir plusieurs bandes d'absorption, la première à 267 – 297 nm assignée à une transition 3LC des polypyridines. La deuxième à 344- 363 nm correspondante à une transition 1MLCT et la dernière déplacée vers le rouge à 563 – 582 nm attribuée à un transfert de charge. Nous pouvons aussi voir que l'absorption s'étale jusqu'à environ 720 nm, et donc que ces complexes sont des espèces dotées d'un caractère d'absorbeur panchromatique.

¹⁵ A. Damas, B. Ventura, J. Moussa, A. D. Esposti, L.-M. Chamoreau, A. Barbieri, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1739

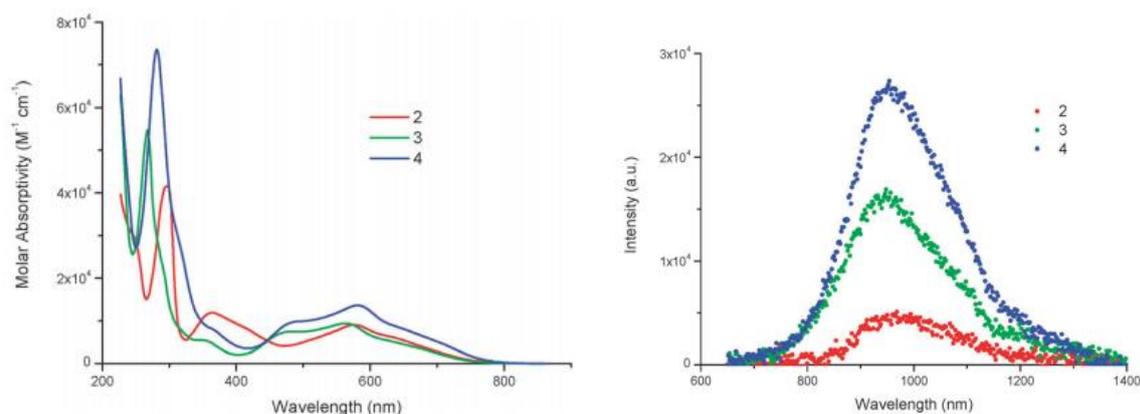


Figure 2.I.11 : Courbes d'absorption des complexes **2**, **3** et **4** à 10^{-5} M dans du dichlorométhane à température ambiante ; Courbes d'émission des complexes **2**, **3** et **4** à 10^{-5} M dans du dichlorométhane à température ambiante

Le spectre d'émission des complexes **2**, **3** et **4** montre que les trois complexes sont émissifs à respectivement 968, 948 et 954 nm. Ces valeurs dans la zone infrarouge sont peu observées dans ce genre de complexe (généralement comprises entre 650 et 750 nm). Les temps de vie sont de l'ordre de la ns et les rendements quantiques sont de l'ordre de 10^{-4} . La transition responsable de cette émission est de type ³MLCT.

Il est à noter que ces complexes développés antérieurement dans l'équipe ont été synthétisés en version racémiques, une séparation des deux énantiomères de chaque complexe a été tentée par la méthode de la métathèse d'anion pour les complexes ioniques (en remplaçant le triflate par le Δ -TRISPHAT). Une différenciation entre les deux diastéréomères par RMN ¹H a été observée. Cependant à ce jour ces dédoublements n'ont pas encore abouti.

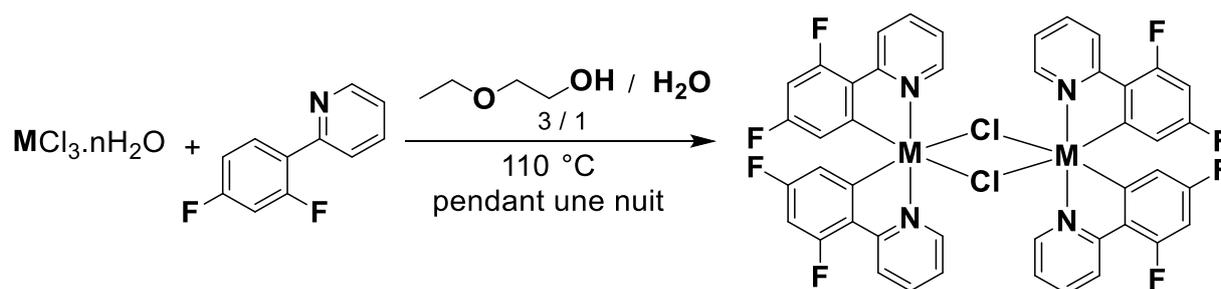
L'un des objectifs de cette thèse s'est donc porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes octaédriques bimétalliques à organométalloligand *o*-quinonoïde racémiques neutres dans un premier temps, puis dans un second temps en version énantiopure en utilisant la méthode de l'acide aminé optiquement actif. Les complexes synthétisés seront caractérisés avec les techniques usuelles puis leurs propriétés électrochimiques et photophysiques seront étudiées.

2.II Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique

2.II.1 Préparation et caractérisation de complexes bimétalliques octaédriques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ racémiques

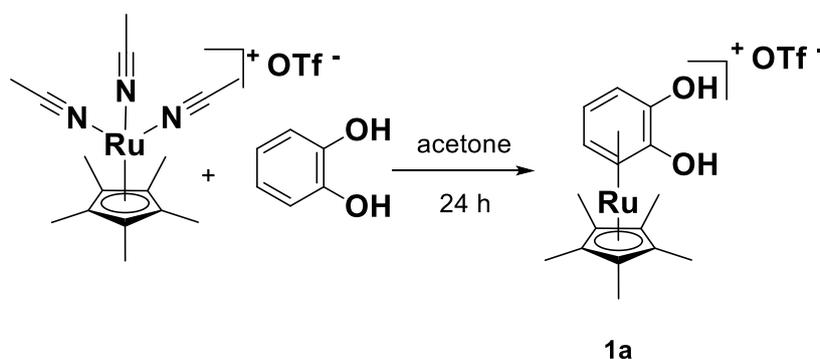
La stratégie développée afin de synthétiser les complexes $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ est présentée sur le schéma 2.II.1, c'est la méthode mise en place dans l'équipe pour les synthèses antérieures¹⁵.

La première étape est la synthèse du dimère $[(F_2ppy)_2MCl]_2$ avec M = Rh, Ir

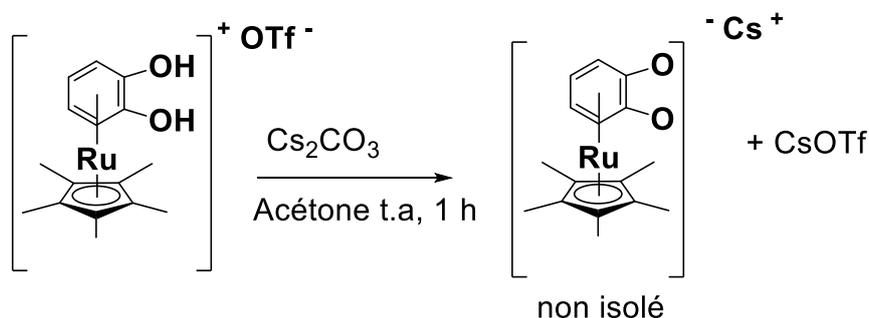
Schéma 2.II.1 : Synthèse des dimères d'iridium et de rhodium $[(F_2ppy)_2MCl]_2$

La synthèse du dimère d'iridium à partir du trichlorure métallique et du ligand F_2ppy au reflux toute une nuit dans un mélange 3/1 d'éthoxyéthanol et d'eau permet la formation du dimère d'iridium avec un rendement de 61% et le dimère de rhodium avec un rendement de 94%. Le produit d'iridium est un solide jaune, le produit de rhodium est un solide rouge foncé.

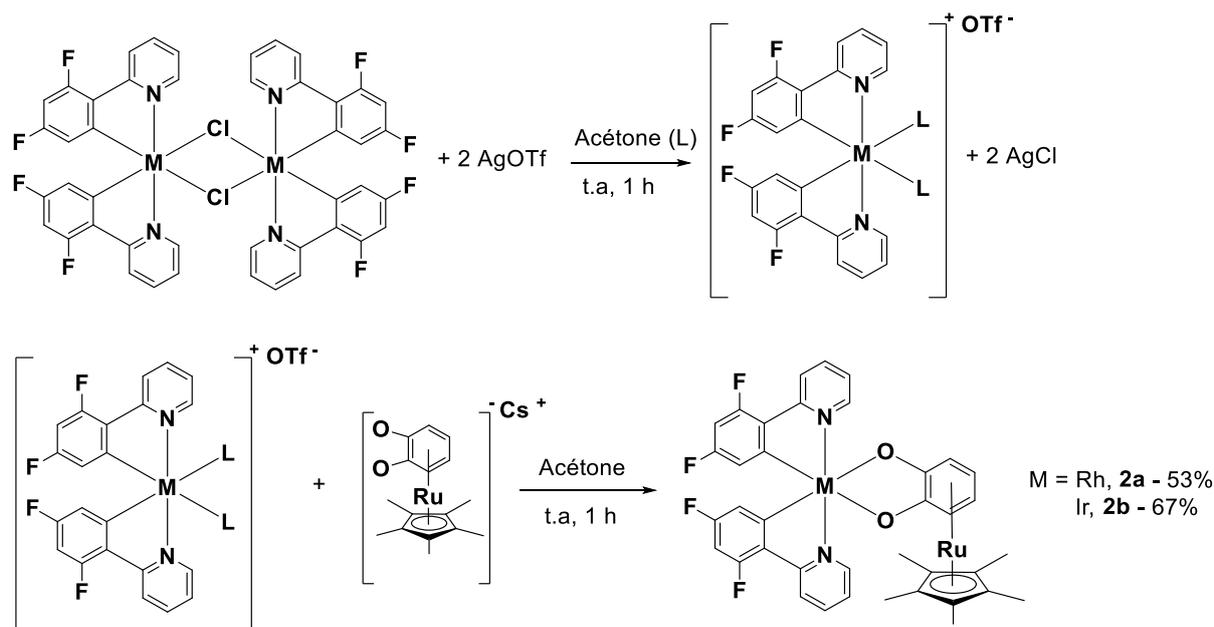
L'organométalloligand $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][Cs]$ est ensuite préparé en deux étapes. D'abord le complexe hydroquinone métallé $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][OTf]$ (**1a**) est obtenu sous forme de fine poudre grise avec un rendement de 72%. (voir schéma 2.II.2).

Schéma 2.II.2 : Synthèse du ligand organométallique $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][OTf]$

Dans une seconde étape l'organométalloligand $[Cp^*Ru(Cat)][Cs]$ (**1b**) est préparé dans l'acétone pendant 1 heure par déprotonation du complexe hydroquinone $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][OTf]$ (**1a**) (voir schéma 2.II.3).

Schéma 2.II.3 : Synthèse du ligand organométallique $[Cp^*Ru(o-C_6H_4O_2)][Cs]$

Les complexes $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2a** et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2b** peuvent ainsi être synthétisés par réaction du dimère métallique et de l'organométalloligand $[Cp^*Ru(Cat)][Cs]$ préparé *in situ*.

Schéma 2.II.4 : Synthèse des complexes $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Rh}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ **2a** et $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ **2b**

Les composés **2a** et **2b** sont stables et ont été obtenus avec des rendements de respectivement 53 et 67%. Le composé **2a** est obtenu sous forme microcristalline violette, le composé **2b** est obtenu sous forme microcristalline verte. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR et par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) ou analyse élémentaire auxquelles viennent s'ajouter la structure par DRX du composé **2b**.

En IR, les bandes fines et intenses à 1460 cm^{-1} pour le complexe **2a** et à 1467 cm^{-1} pour le complexe **2b** sont caractéristiques des vibrations des doubles liaisons carbone-oxygène de l'unité *o*-benzoquinone.

Les spectres RMN ^1H des complexes **2a** et **2b** enregistrés dans le dichlorométane- d_2 montrent un singulet à 1,63 ppm (**2a**) et 1,69 ppm (**2b**) correspondant aux quinze protons du Cp*. Les quatre multiplets entre quatre et cinq ppm correspondent aux quatre protons du catécholate. Les douze autres signaux compris entre cinq et neuf ppm correspondent aux douze protons non équivalents des ligands F_2ppy .

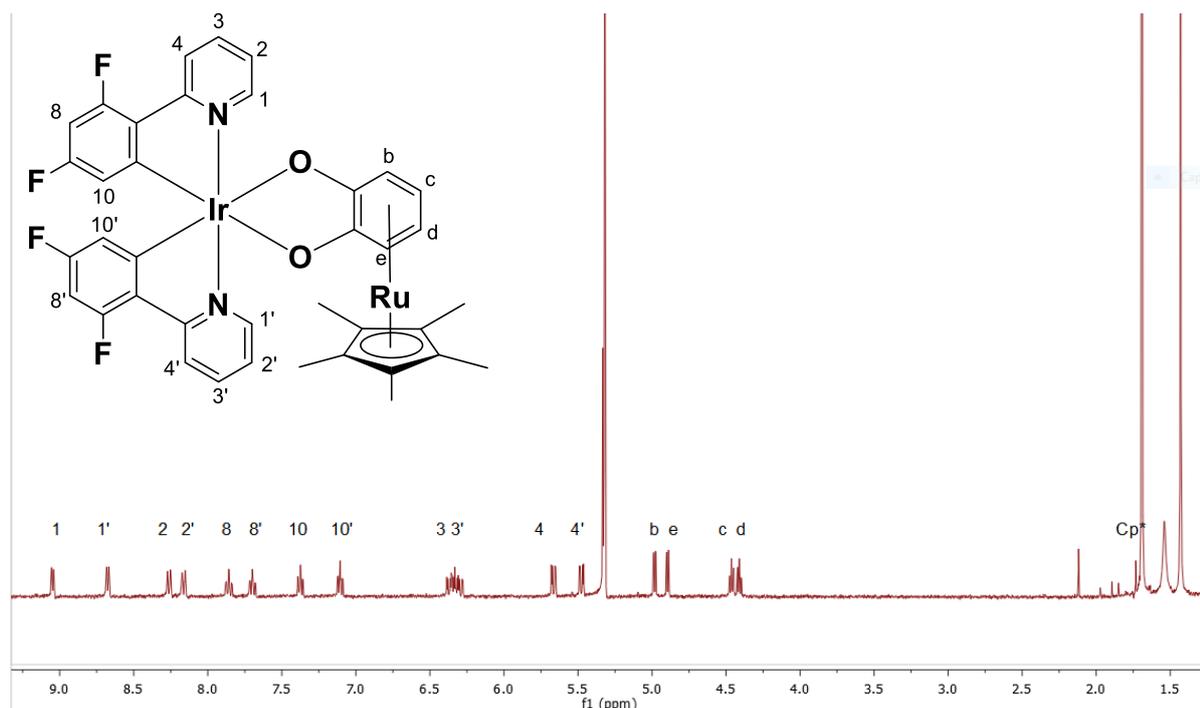


Figure 2.II.1 : Numérotation des protons de **2b** et spectre RMN ^1H de **2b** dans CD_2Cl_2

2.II.2 Structure par DRX du complexe bimétallique $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ et assemblage supramoléculaire

Les cristaux de **2b** ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe dans le THF. Les cristaux obtenus de **2b** sont de couleur jaune vert et cristallisent dans le groupe d'espace triclinique P-1. L'unité asymétrique est composée de deux molécules indépendantes. La structure moléculaire de **2b** est présentée sur la figure 2.II.4. La structure montre la façon qu'ont les oxygènes ($\text{O}^{\wedge}\text{O}$) de se chélater à partir du ligand « $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})$ » (voir Figure 2.II.5). Le centre métallique Ir(III) est coordiné à deux ligands cyclométallants F_2ppy avec des carbones en *cis* et des azotes en *trans* comme attendu, cela confirme la formation du complexe souhaité $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$. Le complexe est sous la forme d'un octaèdre distordu autour du centre métallique. Les distances Ir---N et Ir---C sont de respectivement 2,03(1) et 1,99(3) Å et sont plus faibles que les exemples de la littérature pour ces types de complexe^{12,13,15,16(a-b)}. La structure révèle que le cycle aromatique carbonylé est coordiné au Cp^*Ru via une coordination η^6 . La distance moyenne Ru---C est de 2,22(3) Å pour les C_{25} et C_{28} , celle-ci monte à 2,40(6) Å pour les C_{23} et C_{24} ce qui prouve l'interaction de cette liaison. La distance moyenne des liaisons C---O est de 1,31(2) Å, ce qui est en accord avec la représentation simple liaison. L'angle d'articulation passant par C_{25} et C_{28} est de 6,4(10)° ce qui représente une petite déviation par rapport au plan. La structure par DRX de **2b** confirme, à l'état solide, la forme de résonance catécholate peut être attribuée au ligand π -lié dioxolène.

¹⁶ a) A. Damas, M. P. Gullo, M. N. Rager, A. Jutand, A. Barbieri, H. Amouri, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 3796 ; b) A. Damas, H. Sesolis, M. N. Rager, L. M. Chamoreau, M. P. Gullo, A. Barbieri, H. Amouri, *RCS. Adv.* **2014**, 4, 23740

L'empilement du complexe **2b** à l'état solide renseigne sur la formation d'un édifice en deux dimensions en nid d'abeille à l'échelle supramoléculaire composé d'unités individuelles qui s'assemblent par deux sortes d'interactions π - π entre complexes.

- Entre les arènes de deux ligands F_2ppy (distance d'environ 3,39 Å).
- Entre les pyridines de deux ligands F_2ppy (distance d'environ 3,30 Å).
- Entre deux unités Cp^*Ru de deux molécules adjacentes (distance d'environ 3,73 Å)

Ces interactions π - π se produisent entre six molécules dans deux directions différentes et génèrent la structure supramoléculaire en nid d'abeille (voir Figure 2.II.2)

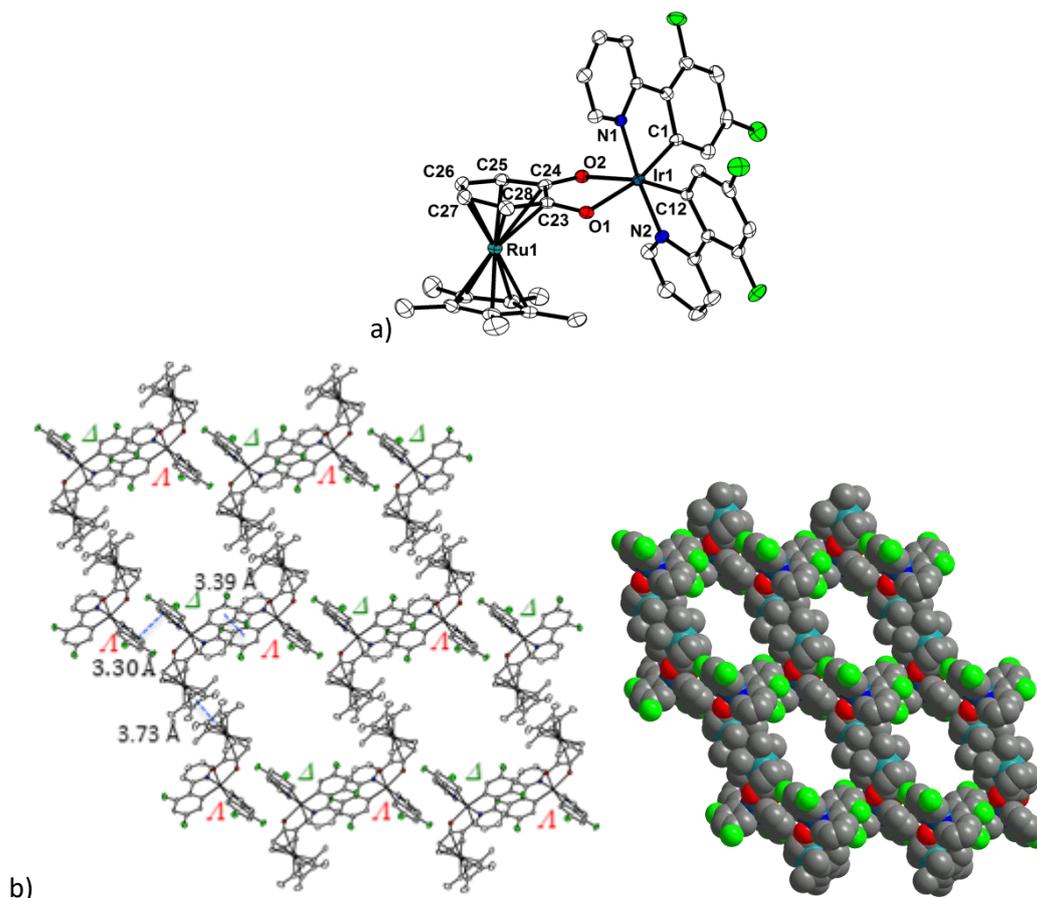


Figure 2.II.2 : a) Structure moléculaire de $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**2b**) avec numérotation partielle. b) Empilement à l'état solide de **2b** montrant les interactions responsables de la formation de la structure supramoléculaire en nid d'abeille

2.II.3 Etude des propriétés électrochimiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$

Les propriétés électrochimiques des complexes **2a** et **2b** ont été étudiées en collaboration avec Olivier Buriez, directeur de recherche à l'ENS Paris. Les études ont été faites dans du dichlorométhane distillé et en absence d'oxygène avec du nBu_4NBF_4 (0,3 M) comme électrolyte support. L'électrode de travail est une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé, avec une électrode à fil de platine avec un fil d'un cm de longueur. Toutes les expériences ont été menées sous atmosphère d'argon et à

température ambiante. Les données recueillies en oxydation et en réduction ont été compilées dans le tableau 2.II.2.

Lors du scan dans le sens anodique, le complexe **2b** subit un premier processus d'oxydation, lequel est réversible à haute vitesse de scan (50 V.s^{-1} comme montré sur la figure 2.II.4 b). Sous les mêmes conditions, une deuxième oxydation se produit à une valeur de potentiel plus positive, néanmoins, la réversibilité de cette seconde oxydation n'a pas été clairement définie. Par analogie avec les travaux reportés précédemment sur les complexes similaires, ces deux phénomènes d'oxydation peuvent être attribués respectivement aux couples redox $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ ^{16a,17a-b}. Comparé au complexe **2a**, le complexe **2b** présente un premier processus réversible à basse vitesse de scan ($0,1 \text{ V.s}^{-1}$) ce qui montre qu'en remplaçant l'atome d'iridium du centre métallique par un atome de rhodium, cela conduira à une espèce stable (on peut le voir en comparant les figures 2.II.3 (b) et 2.II.4 (b)). Ce processus peut être assigné au couple redox $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{IV}}$. Cependant, en suivant les mêmes conditions de vitesse de scan, électrodes et solvant, le deuxième phénomène d'oxydation correspondant au couple redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ n'a pas pu être observé.

Le scan dans le sens cathodique a conduit à des vagues de réduction mal définies autour de $-2,15 / -2,20 \text{ V}$ pour les deux complexes **2a** et **2b** (voir figures 2.II.4 (a) et 2.II.3 (a)). En comparant cela avec des travaux récents¹⁸ ce processus est visible seulement à basse vitesse de scan ($0,1 \text{ V.s}^{-1}$) à cause de la trop faible vitesse de transfert d'électron, ce processus est assigné à la réduction du ligand F_2ppy .

La différence d'énergie ΔE (HOMO-LUMO) qui correspond à la transition électronique de plus basse énergie peut être estimée en déterminant la différence entre le potentiel de première oxydation et celui de première réduction $|E_{\text{red}}^{\text{p}} - E_{\text{ox}}^{\text{o}}|$. Il est à noter que la valeur de $E_{\text{red}}^{\text{p}}$ (avec p pour pic potentiel) a été utilisée à la place de la valeur de $E_{\text{red}}^{\text{o}}$ car celle-ci ne pouvait pas être déterminée du fait de l'irréversibilité du processus de réduction. Les valeurs trouvées pour les complexes **2a** et **2b** sont de respectivement 2,95 et 3,06 V.

Complexes	Potentiel du pic d'oxydation	Potentiel du pic de réduction
2b (Ir / Ru)	a) $E_{\text{ox}}^{\text{o}} = +0,86$ ^[a] b) $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = +1,43$ ^[a]	$E_{\text{red}}^{\text{p}} = -2,20$ ^[b]
2a (Rh / Ru)	a) $E_{\text{ox}}^{\text{o}} = +0,80$ ^[b] b) non observé	$E_{\text{red}}^{\text{p}} = -2,15$ ^[b]

Tableau 2.II.1: Propriétés redox des complexes **2a** et **2b**

¹⁷a) H. Sesolis, G. Gontard, A. Jutand, M. P. Gullo, E. Bandini, A. Barbieri, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3804 ; b) A. Damas, L. M. Chamoreau, A. L. Cooksy, A. Jutand, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1409

¹⁸ L. M. Quan, B. D. Stringer, M. A. Haghghatbin, J. Agugiaro, G. J. Barbante, D. J. D. Wilson, C. F. Hogan, P. J. Barnard, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 653

Tous les potentiels ont été déterminés à une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre. Les complexes ont été dissous dans du dichlorométhane à une concentration de 2 mM avec ajout de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0,3 M) à température ambiante. $E^{\text{p}}_{\text{red}}$: potentiel du pic de réduction ; E^{p}_{ox} : potentiel du pic d'oxydation ; E°_{ox} : potentiel standard ; ^[a] à la vitesse de scan de $50 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; ^[b] à la vitesse de scan de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

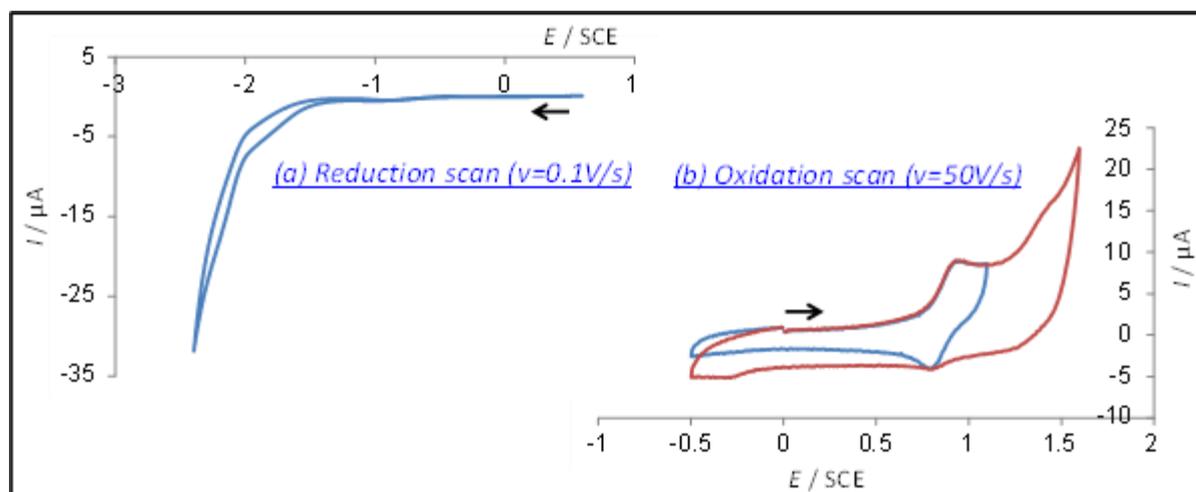


Figure 2.II.3 : Voltamétrie cyclique de **2b** (2 mM) dans du dichlorométhane contenant $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0,3 M) effectuée avec une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre. (a) scan dans le sens cathodique à la vitesse de $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) scan dans le sens anodique à la vitesse de $50 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

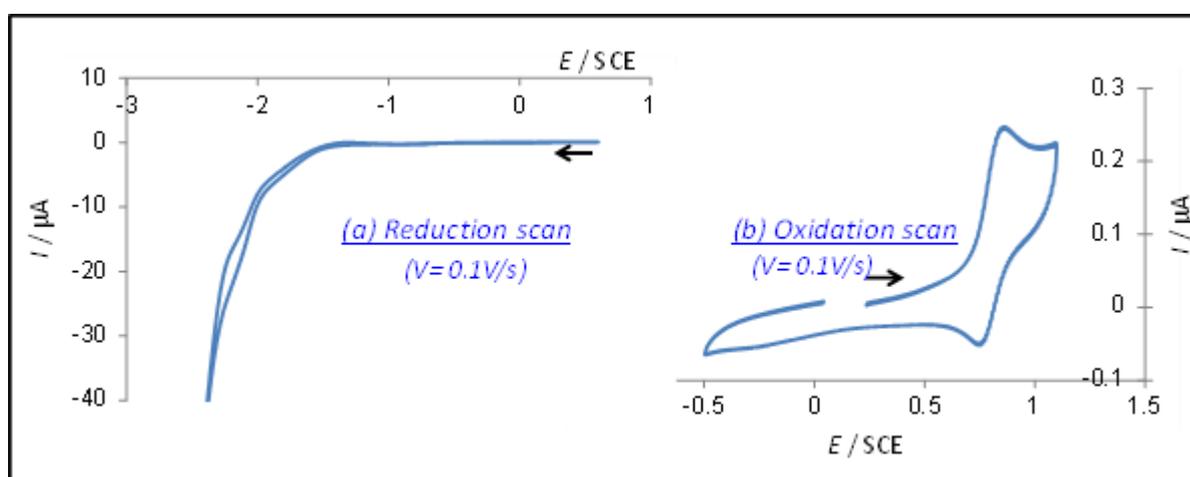


Figure 2.II.4 : Voltamétrie cyclique de **2a** (2 mM) dans du dichlorométhane contenant $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0,3 M) effectué avec une électrode à disque de platine de 0,5 mm de diamètre. (a) scan dans le sens cathodique à la vitesse de $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) scan dans le sens anodique à la vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

En résumé l'étude en électrochimie montre que ces complexes **2a** et **2b** présentent de larges écarts HOMO-LUMO autour de 3V beaucoup plus grand que ceux observés avec les complexes analogues du ruthénium décrits dans l'introduction. Ceci impacte leurs propriétés photophysiques décrits dans le paragraphe suivant.

2.II.4 Etude préliminaires des propriétés photophysiques des composés bimétalliques $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$

Les études préliminaires photophysiques des composés **2a** et **2b** sont présentées ci-dessous :

A. Absorbance UV-visible. (voir Figure 2.II.5 pour les spectres et le tableau 2.II.2 pour les paramètres photophysiques).

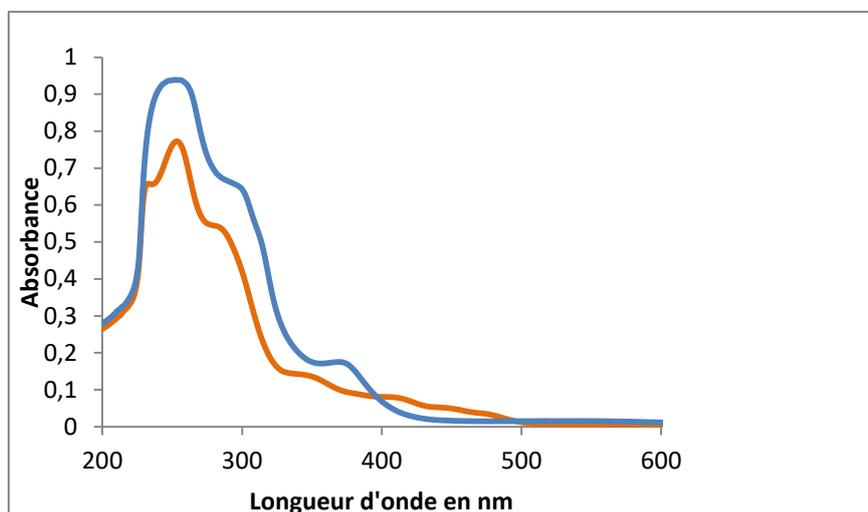


Figure 2.II.5 : Spectres d'absorption UV-visible des composés $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2a** (en bleu sur le graphique) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2b** (en orange sur le graphique) dans CH_2Cl_2 à température ambiante à une concentration de 10^{-5} M

Les spectres sont relativement similaires pour les deux complexes, les valeurs des coefficients d'extinction molaires ϵ_{max} indiquent que les deux transitions de plus forte énergie visibles sur les spectres ($220 < \lambda < 310$ nm) sont de type $\pi-\pi^*$ caractéristiques du ligand F_2ppy . Les épaulements à plus basse énergies ($370 < \lambda < 430$ nm) avec des coefficients d'extinction molaires ϵ_{max} de l'ordre de 10^3 mol⁻¹.L. cm⁻¹ sont attribués à des transferts de charge de type MLCT. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment dans l'équipe pour ces types de complexes

Complexes	Absorption t.a.	Emission t.a.
	λ_{max}/nm (ϵ_{max} en M ⁻¹ .cm ⁻¹ .10 ³)	λ_{max}/nm
2a	250 (37), 300 (25), 370 (7)	430, 560
2b	235 (26), 250 (30), 285 (21), 345 (5,4), 400 (3), 450 (2), 475 (1,3)	410, 430, 530

Tableau 2.II.2 : Paramètres photophysiques des composés $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2a** et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2b** dans CH_2Cl_2 à ta à une concentration de 10^{-5} M

B. Emissions. (voir Figure 2.II.6 pour les spectres et le tableau 2.II.2 pour les paramètres photophysiques).

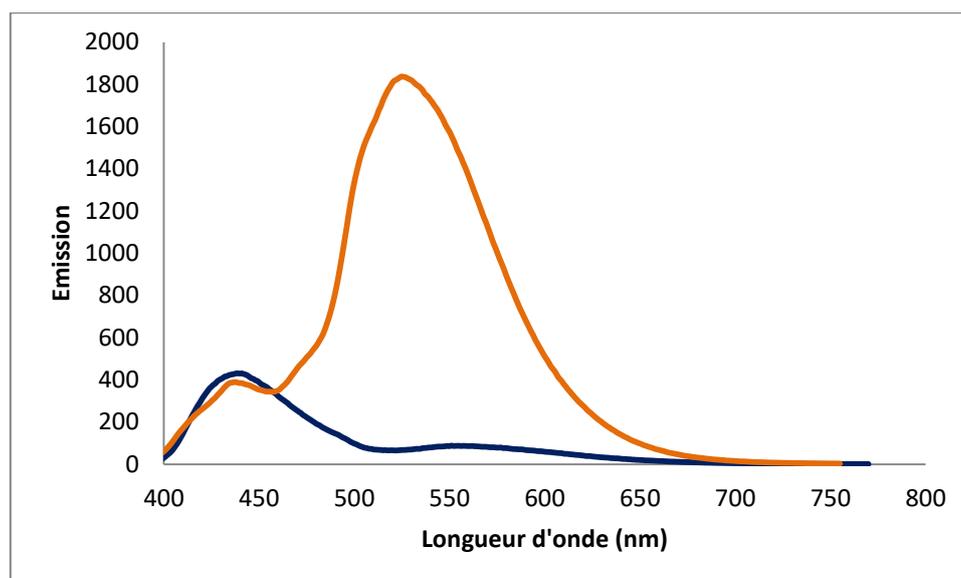


Figure 2.II.6 : Spectres d'émission des composés $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2a** (en bleu sur le graphique) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ **2b** (en orange sur le graphique) dans CH_2Cl_2 à température ambiante

On constate que le complexe **2b** émet à $\lambda = 430$ nm et ainsi qu'une forte bande d'émission à $\lambda = 530$ nm. Par contre le complexe **2a** émet principalement à $\lambda = 430$ nm. Cela s'explique probablement par le plus fort couplage spin-orbite de l'iridium et donc ce qui favorise la présence d'une bande de phosphorescence. Toutefois, des études complémentaires sont actuellement en cours pour déterminer les rendements quantiques et les durées de vie de ces émissions afin de bien comprendre les natures de ces états excités. Ces résultats sont intéressants car ils montrent que ces deux complexes sont luminescents à température ambiante, ce qui nous permettra d'étudier les propriétés des complexes analogues énantio-purs avec de la lumière polarisée.

Par conséquent, au laboratoire nous avons mis au point une méthode pour dédoubler le complexe $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**2b**). Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.II.5 Dédoublé de composé bimétallique racémique **2b** via des acides aminés optiquement actifs (*L*-proline et *D*-proline) et formation de complexes énantio-purs

Plusieurs méthodes sont possibles pour obtenir des complexes énantio-purs d'iridium octaédriques. La méthode utilisée précédemment dans l'équipe afin de dédoubler les énantiomères d'un mélange racémique de complexes d'iridium octaédriques ioniques par utilisation d'anions chiraux. A ce jour, cette méthode permet de différencier les diastéréomères par la spectroscopie de RMN. Une des autres méthodes rapportées dans la littérature pour ce type de dédoublé est l'utilisation de colonnes chirales^{19a-c}. Toutefois nos complexes bimétalliques de type **2b** décomposent sur la colonne de silice ou d'alumine, ce qui rend cette méthode inadéquate.

¹⁹ a) F. J. Coughlin, M. S. Westrol, K. D. Oylar, N. Byrne, C. Kraml, E. Zysman-Colman, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2039 ; b) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. O. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304 ; c) L.-A. Chen, W. Xu, B. Huang, J. Ma, L. Wang, J. Xi, K. Harms, L. Gong, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10598

D'autre part Ye et coll. ont reporté des exemples de synthèses asymétriques de complexes cyclométallés d'iridium(III) via l'introduction d'auxiliaires chiraux²⁰. Ye et coll. ont utilisé les briques moléculaires $[(\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl})_2]$ racémiques, qui par addition de NaOMe et d'acides aminés chiraux (*L*-Proline (*L*-Pro) ou *D*-proline (*D*-Pro)) vont mener aux paires de diastéréoisomères Λ - $[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L-Pro}))]$, Δ - $[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L-Pro}))]$ et Λ - $[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{D-Pro}))]$ et Δ - $[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{D-Pro}))]$. L'un des diastéréoisomères de chaque paire est obtenu en proportion moindre (de l'ordre de 35%). La réaction des diastéréoisomères majoritaires avec du TFA va ainsi conduire à des composés énantiopurs (voir Schéma 2.II.5).

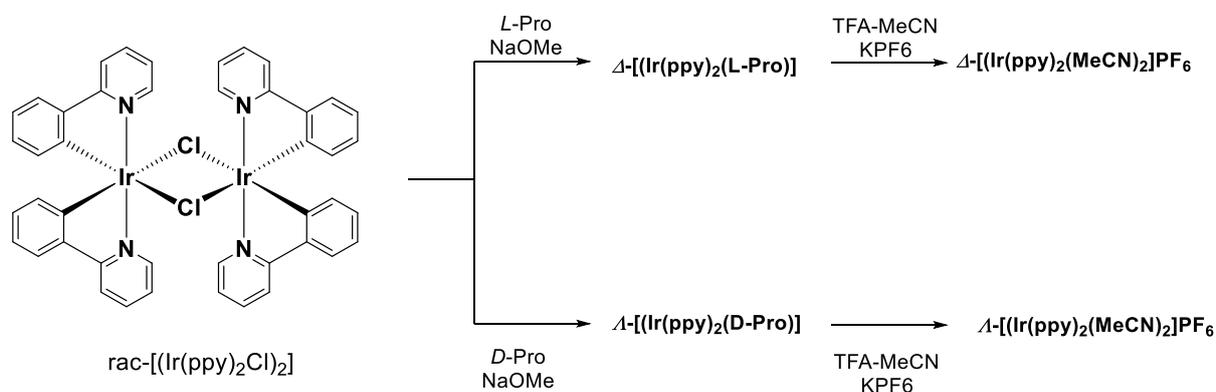


Schéma 2.II.5 : Schéma de la synthèse des complexes énantiopurs $\Delta-[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2)\text{PF}_6]$ et $\Lambda-[(\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2)\text{PF}_6]$ développé par Ye et coll.

Nous nous sommes inspirés de cette méthode et nous l'avons adaptée aux briques racémiques $[(\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Cl})_2]$ car ce dernier contient des ligands F_2ppy au lieu de ligands bpy. D'autre part nous avons utilisé un mélange de MeOH, de NaH et de *D*-Pro ou *L*-Pro en suivant le schéma réactionnel ci-dessous.

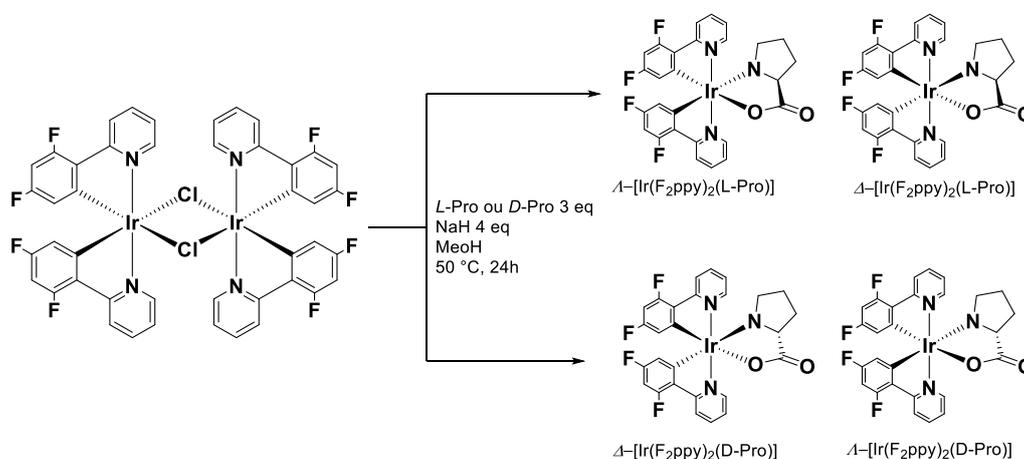


Schéma 2.II.6 : Schéma de la synthèse des complexes diastéréoisomères de forme $\Delta/\Lambda-[(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{L/D-Pro})]$

Les paires de diastéréoisomères sont ensuite séparées par cristallisation fractionnée dans du CHCl_3 . En effet, il a été observé que l'un des deux diastéréoisomères de chaque paire est plus soluble dans le CHCl_3 , on peut donc séparer les différents diastéréoisomères de chaque paire par ajout et filtration successive de CHCl_3 , les composés $\Lambda-[(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{L-Pro})]$ (**Λ -2c**) et $\Delta-[(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{D-Pro})]$ (**Δ -2c**) ont ainsi été isolés. Le suivi par RMN ¹H dans du DMSO deutéré permet de savoir lorsque le mélange ne contient plus qu'un diastéréoisomère. Les composés **Λ -2c** et **Δ -2c** sont obtenus sous forme de

²⁰ S.-Y. Yao, Y.-Li. Ou, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6018

poudre jaune avec des rendements de respectivement 55 et 41%. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR et par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS).

La réaction des complexes **A-2c** et **A-2c** avec du TFA dans CH_3CN puis l'ajout dans un second temps de l'organométalloligand $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{o-benzoquinone})]$ permet d'obtenir les complexes énantiopurs $\Delta\text{-}\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ (**A-2b**) et $\Delta\text{-}\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ (**A-2b**) selon le schéma réactionnel ci-dessous.

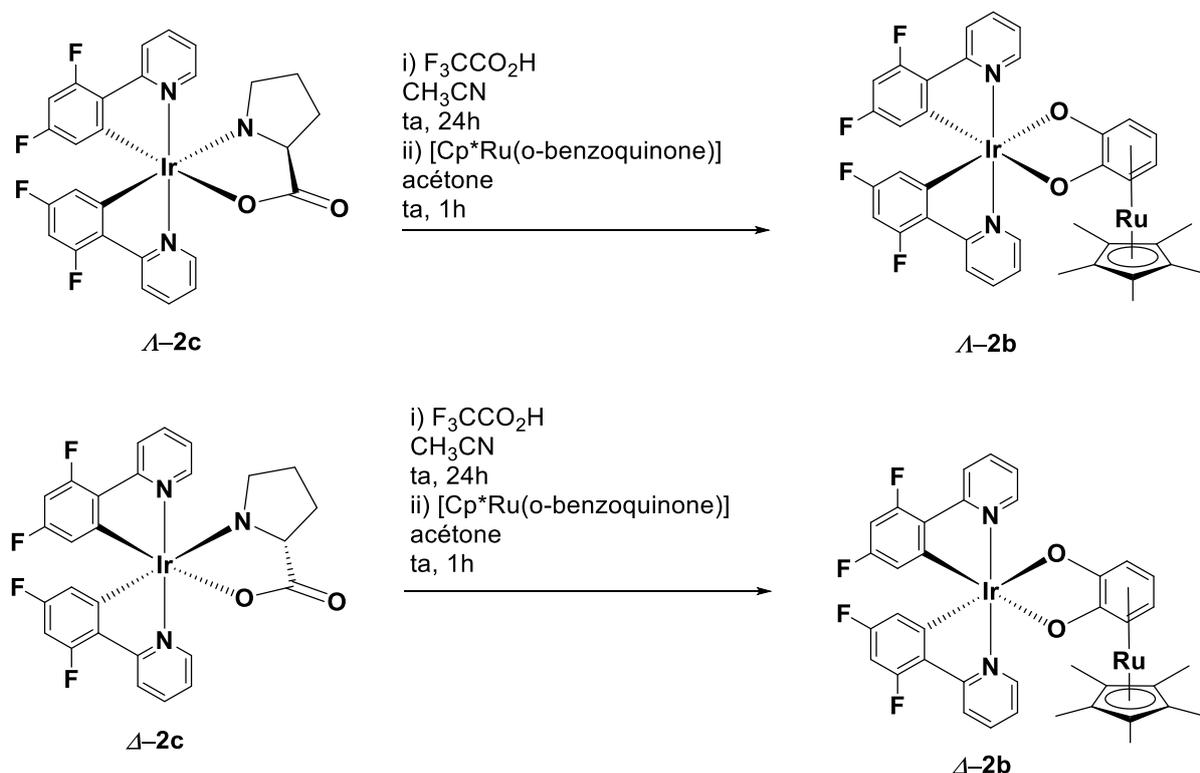


Schéma 2.II.7 : Schéma de la synthèse des complexes énantiopurs $\Delta\text{-}\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ (**A-2b**) et $\Delta\text{-}\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ (**A-2b**)

Les composés **A-2b** et **A-2b** sont obtenus sous forme microcristalline verte avec des rendements de respectivement 21 et 14%. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR et par HRMS.

L'étude chiroptique des complexes **A-2b** et **A-2b** fut menée afin de vérifier la relation d'énantiométrie. Les complexes furent analysés par dichroïsme circulaire à une concentration de 0,02 mmol dans du CH_2Cl_2 à température ambiante dans une cuve de 1 mm. Les courbes sont présentées sur la figure 2.II.7.

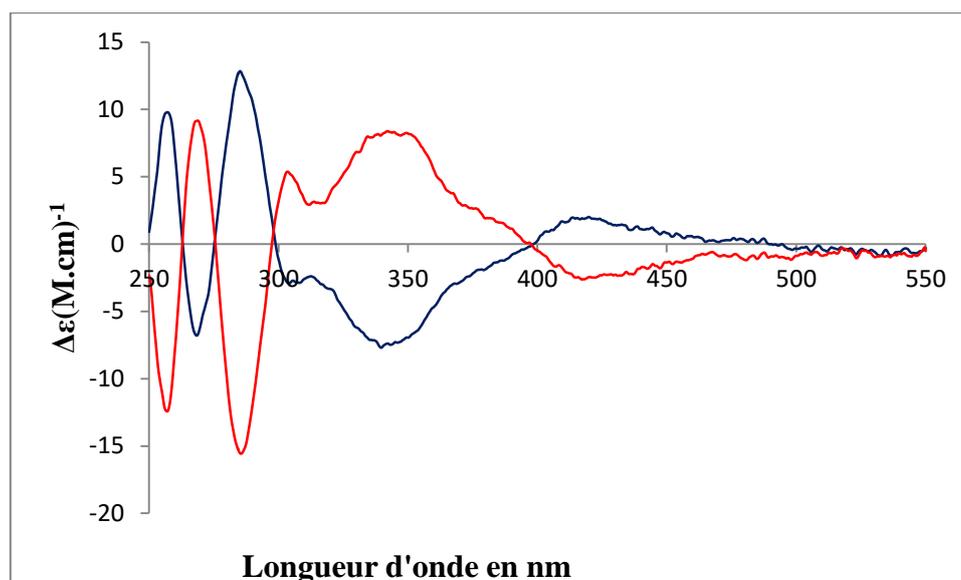


Figure 2.II.7 : Courbes dichroïques des complexes **A-2b** (en rouge) et **Δ-2b** (en bleu)

Dans chaque cas, plusieurs bandes de transition Cotton (avec des signes opposés pour chaque énantiomère) sont visibles à 257, 265, 284, 305 nm. La relation de symétrie des courbes dichroïques des complexes **A-2b** et **Δ-2b** par rapport à la ligne de base confirme la relation d'énantiomérie entre ces deux complexes. Nous pouvons observer une alternance de valeurs négatives et positives pour chacune des courbes dichroïques des complexes avec de nombreux croisements. Le maximum d'intensité dichroïque observé est de $\Delta\epsilon = 15 \text{ M}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les deux complexes.

2.III Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons synthétisé de nouveaux complexes $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**2b**) et $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**2a**) racémiques. Ces complexes sont entièrement caractérisés. L'obtention de cristaux de $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(o\text{-benzoquinone})]\}$ ont permis d'observer la formation d'édifices en nid d'abeille à l'échelle supramoléculaire. Les complexes **2a** et **2b** sont émissifs en solution à température ambiante. Les propriétés électrochimiques des complexes **2a** et **2b** ont été étudiées, l'écart d'énergie $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ se trouve autour de 3V, ce qui est beaucoup plus grand que celui observé pour les complexes du ruthénium analogues qui sont émissifs dans la zone infra-rouge.

Les complexes $\Lambda\text{-}\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**A-2b**) et $\Delta\text{-}\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**Δ-2b**) ont été synthétisés via la séparation de diastéréoisomères obtenus par la méthode de synthèse des acides aminés optiquement actifs suivi d'addition de l'organométalloligand $[Cp^*Ru(o\text{-benzoquinone})]$. Ces complexes ont été entièrement caractérisés. Les propriétés chiroptiques de ces complexes confirment la relation d'énantiomérie entre les complexes **A-2b** et **Δ-2b**.

Les perspectives pour ce chapitre seraient l'obtention de cristaux des complexes **2a**, **A-2b** et **Δ-2b**. Il serait ainsi possible de voir si le phénomène d'assemblage supramoléculaire hétérochiral à l'état solide observé dans les cristaux de **2b** se produit mais d'une manière homochirale avec les cristaux de **A-2b** ou **Δ-2b**. Des études plus poussées de luminescence sur l'ensemble de ces complexes permettraient de connaître les natures des états excités (rendement quantique et temps de vie). Une étude par CPL ("Circularly Polarized Luminescence") sur les composés énantiopurs est aussi envisagée.

Afin d'améliorer la stabilité de ces complexes ainsi que les propriétés d'émission, il est possible de remplacer l'organométalloligand $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]$ par une autre famille à base de ligands carbène *N*-hétérocycliques. En effet, les complexes de type $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{M}][\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]\}$ sont instables sur colonne chromatographique de type SiO_2 . Cela a déjà été observé auparavant sur les complexes précédemment synthétisés dans l'équipe. Une décomposition des complexes est observée lors de la purification. Un type de ligand particulièrement intéressant pour son aspect modulable et sa robustesse vis-à-vis des purifications et qui est actuellement en fort essor depuis plusieurs années tel que les ligands à carbène *N*-hétérocyclique sont de bons candidats pour la confection de nouveaux complexes octaédriques. Au sein du chapitre 3, nous allons nous intéresser à la synthèse, le dédoublement et la caractérisation de nouveaux complexes d'iridium conservant les cœurs métalliques de types $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}]^+$ que nous allons complexer avec des ligands *N*-hétérocyclique naphthalimide afin de voir l'impact qu'un changement du ligand aura sur les propriétés luminescentes, la stabilité et les propriétés physiques de ces complexes. Une autre voie de dédoublement sera utilisée, la robustesse de ce type de ligand permettant la séparation sur colonne au contraire de l'organométalloligand $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cat})]$.

Chapitre 3 : Complexes d'iridium cyclométallés octaédriques à ligands NHC-Naphthalimide (NI)

3.I Travaux antérieurs	83
3.I.1 Travaux antérieurs de l'équipe	87
3.II Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides	94
3.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes octaédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ et $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ racémiques.....	94
3.III Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides énantiopurs obtenus par chromatographie sur colonne chirale	95
3.IV Propriétés photophysiques	98
3.IV.1 Absorption.....	98
3.IV.2 Emission	100
3.V Conclusions et perspectives.....	103

3.1 Travaux antérieurs

Les complexes octaédriques luminescents d'iridium contenant un ligand N hétérocyclique Carbène (NHC) ont été un sujet de recherche majeur depuis plusieurs années. Les ligands NHC induisent une haute stabilité et permettent la préparation de complexes émissifs à haute énergie. Thompson et coll. publient en 2005 la synthèse de complexes cyclométallés d'iridium à ligands NHC de forme $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{C})_3$ émissifs dans le bleu¹. Toutefois les premiers complexes octaédriques d'iridium possédant un ligand carbène N hétérocyclique ont été préparés par Lappert et coll. en 1982 sans étudier leurs propriétés d'émission.²

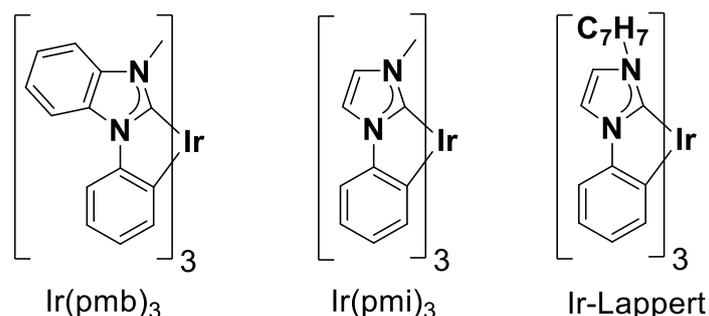


Figure 3.1.1 : Complexes octaédriques d'iridium à ligands NHC avec pmb = (1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylideneC, C 2'), pmi = (1-phenyl-3-methylimidazolin-2-ylideneC, C 2')

Thompson et coll. rapportent que les propriétés d'émission de ces complexes dépendent des énergies relatives des états émissifs et non émissifs. En augmentant la différence d'énergie entre les états émissifs et non émissifs, les désexcitations non radiatives diminuent au profit des émissions radiatives ce qui implique une augmentation du rendement quantique d'émission. Les ligands NHC ont la propriété d'accroître la robustesse et la stabilité des complexes cyclométallés d'iridium, et donc de permettre la synthèse de complexes émissifs à plus haute énergie¹.

La plupart des complexes octaédriques luminescents d'iridium à ligands NHC émettent dans le bleu³. Cela est dû aux écarts d'énergies dans les ligands carbéniques⁴.

¹ T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7992

² P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 26

³ a) F. Kessler, R. D. Costa, D. Di Censo, R. Scopelliti, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Meier, W. Sarfert, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 180 ; b) F. Zhang, D. Ma, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6596 ; c) C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-C. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 120, 4618 ; d) C.-H. Yang, J. Beltran, V. Lemaun, J. Cornil, D. Hartmann, W. Sarfert, R. Fröhlich, C. Bizzarri, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9891 ; e) C.-H. Hsieh, F.-I. Wu, C.-H. Fan, M.-J. Huang, K.-Y. Lu, P.-Y. Chou, Y.-H. O. Yang, S.-H. Wu, I.-C. Chen, S.-H. Chou, K.-T. Wong, C.-H. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9180

⁴ a) 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 ; b) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551

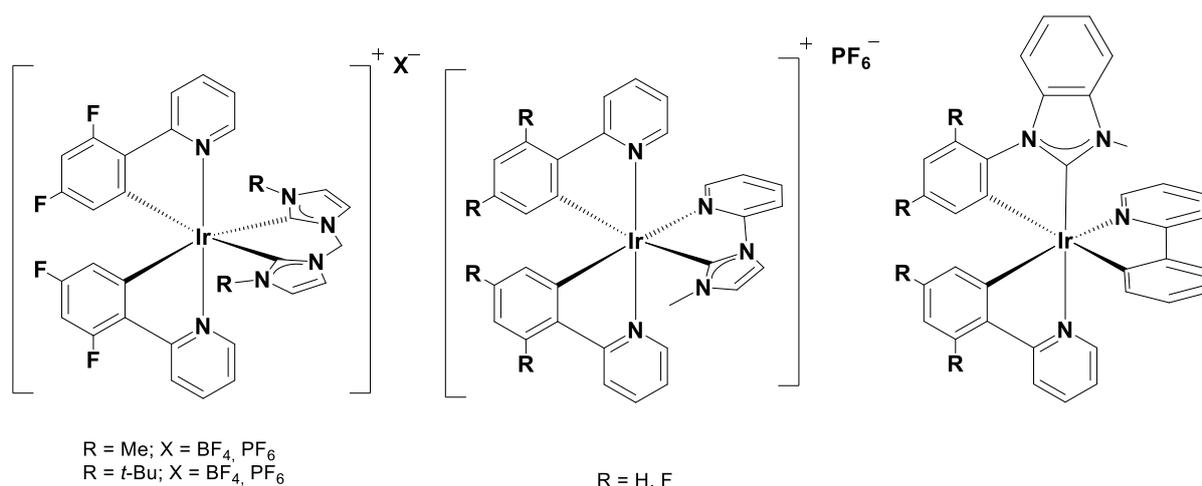


Figure 3.1.2 : Complexes octaédriques luminescents d'iridium à ligands NHC émissifs dans le bleu

A ce jour, peu d'exemples de complexes d'iridium à ligands NHC émissifs dans le rouge ont été reportés. Chen, Cheng et coll. ont publié en 2011 la synthèse de complexes d'iridium luminescents à ligands bis-carbènes et N-N'-hétéroatomiques émissifs allant du rouge au bleu⁵.

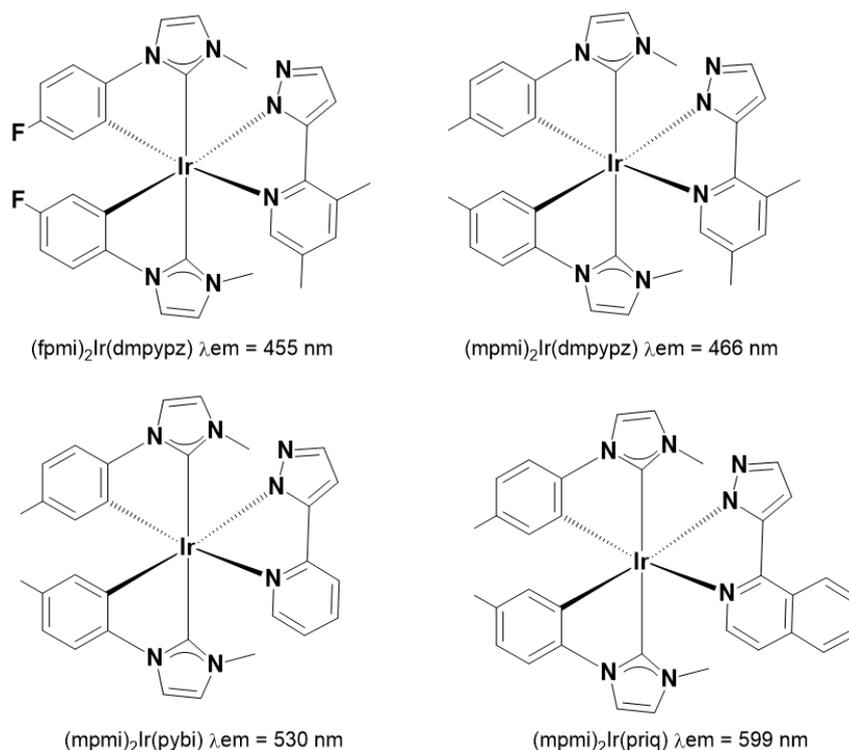


Figure 3.1.3 : Complexes d'iridium luminescents à ligands bis-carbènes et N-N'-hétéroatomiques synthétisés par Chen, Cheng et coll.

La variété de longueurs d'émission pour ces complexes allant du bleu, vert au rouge (144 nm d'écart) montre le rôle important du ligand hétéroleptique N[^]N sur la luminescence. Chen, Cheng et coll. ont montré par calcul que la LUMO de ces complexes est localisée sur le ligand N[^]N et la HOMO

⁵ K.-Y. Lu, H.-H. Chou, C.-H. Hsieh, Y.-H. O. Yang, H.-R. Tsai, H.-Y. Tsai, L.-C. Hsu, C.-Y. Chen, I. C. Chen, C.-H. Cheng, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4933

est dispersée entre le centre métallique, le ligand C[^]C et le ligand N[^]N. Ces résultats montrent que les ligands N[^]N jouent un rôle clé dans le phénomène émissif de ces complexes.

Plusieurs complexes d'iridium cyclométallés hétéroleptiques et homoleptiques contenant des ligands NHC sont luminescents^{3a-c,e,6}. Cette émission est souvent dans la zone bleue à cause de l'écart énergétique élevé de l'état triplet du ligand carbénique^{4a,b,7}. Barnard et Hogan et coll. ont publié la synthèse de complexes de type Ir(ppy)₂(C[^]C)⁸. Dans ces complexes les auteurs ont fait varier les groupements « R » sur le ligand phényle attaché au noyau carbène N-hétérocyclique et ont étudié leurs effets sur les propriétés d'émission.

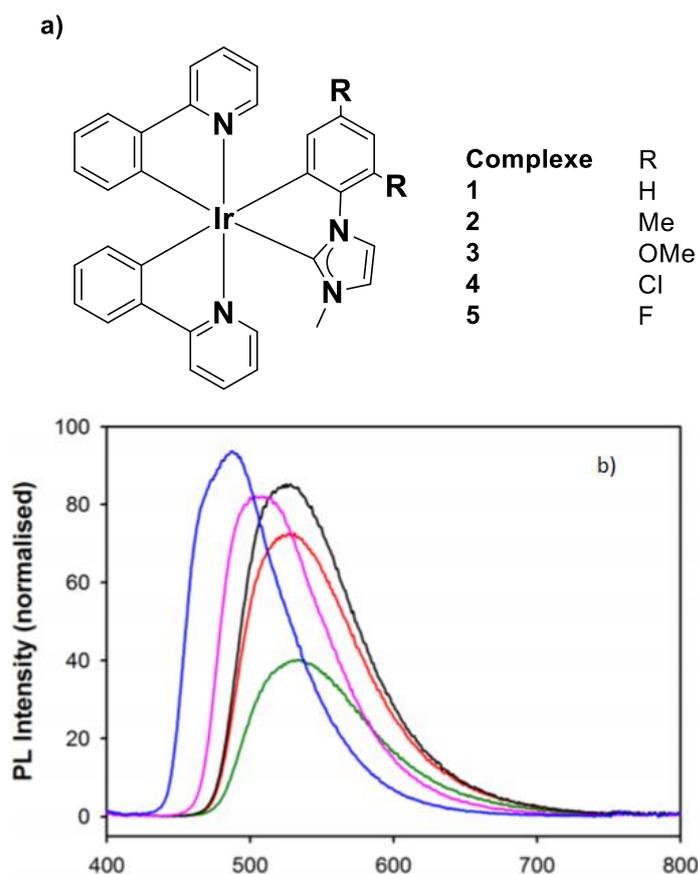


Figure 3.I.4 : a) Complexes d'iridium octaédriques à ligands NHC de type Ir(ppy)₂(C[^]C-R) ; b) Spectres d'émission des complexes **1** (rouge), **2** (vert), **3** (noir), **4** (rose) et **5** (bleu) à 1 μ M, dans l'acétonitrile à température ambiante

Tous ces complexes sont émissifs avec de bons rendements quantiques (42 à 68%) et un temps de vie τ de l'ordre de 1,6 à 2,1 μ s. Nous pouvons voir que les complexes **1** à **3** ont une émission

⁶a) H. Sasabe, J.-i. Takamatsu, T. Motoyama, S. Watanabe, G. Wagenblast, N. Langer, O. Molt, E. Fuchs, C. Lennartz, J. Kido, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5003 ; b) H. Lee, G. Noh, B. Kim, Y. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, 567, 193 ; c) F. Zhang, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Org. Electron.* **2012**, 13, 1277

⁷ F. Monti, M. G. I. La Placa, N. Armaroli, R. Scopelliti, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, F. Kessler, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3031

⁸ B. D. Stringer, L. M. Quan, P. J. Barnard, D. J. D Wilson, C. F. Hogan, *Organometallics* **2014**, 33(18), 4860

similaire. Contrairement aux complexes **4** et **5** dont les émissions sont légèrement déplacées vers le bleu (20 nm pour les chlorures et 50 nm pour les fluorures). Ceci s'explique par l'effet inductif attracteur des halogénures positionnés en *mé*ta du métal. Les halogènes vont tirer les électrons de l'iridium et ainsi stabiliser la HOMO et augmenter l'écart HOMO-LUMO et donc l'énergie de cette transition.

Une autre série de complexes cationiques contenant des ligands NHC de type $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ mais avec des ligands cyclométallants ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) au lieu de ($\text{C}^{\wedge}\text{C}$) ont été préparés par les même auteurs. En effet les auteurs ont constaté que le ligand de coordination ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) stabilise les transitions non émissives de types ^3MC ce qui rend ces complexes peu luminescents avec des rendements quantiques faible de l'ordre de 5×10^{-3} .

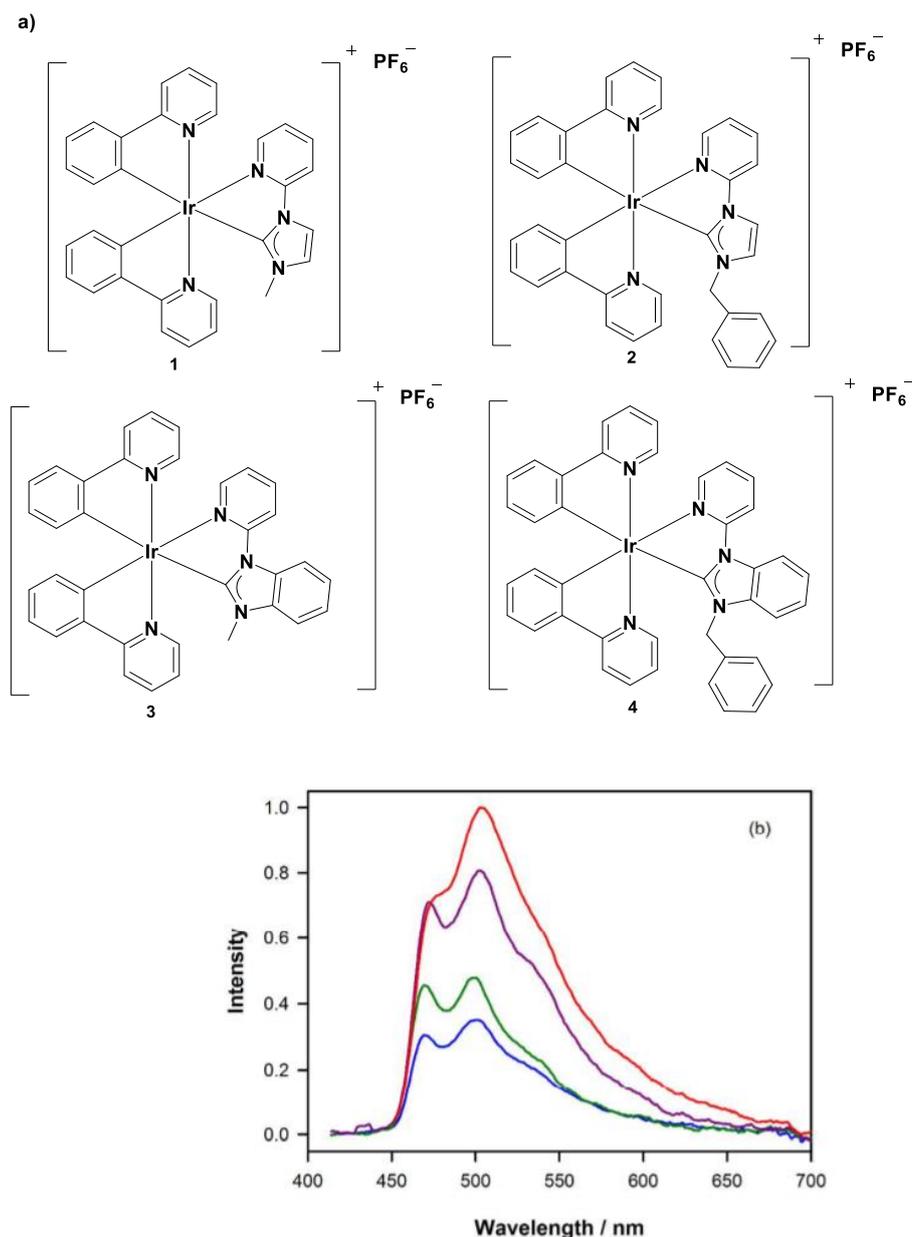


Figure 3.1.5 : a) Complexes d'iridium octaédriques à ligands NHC de Hogan, Barnard et coll. ; b) Spectres d'émission des complexes **1** (violet), **2** (rouge), **3** (vert), **4** (bleu) à 1 μM , dans l'acétonitrile à température ambiante

3.1.1 Travaux antérieurs de l'équipe

Fort de son expertise dans la synthèse de complexes luminescents métalliques, l'équipe ARC c'est intéressé à la synthèse de nouveaux complexes luminescents octaédriques métalliques de type $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}^{\wedge}\text{C})]$ ⁹.

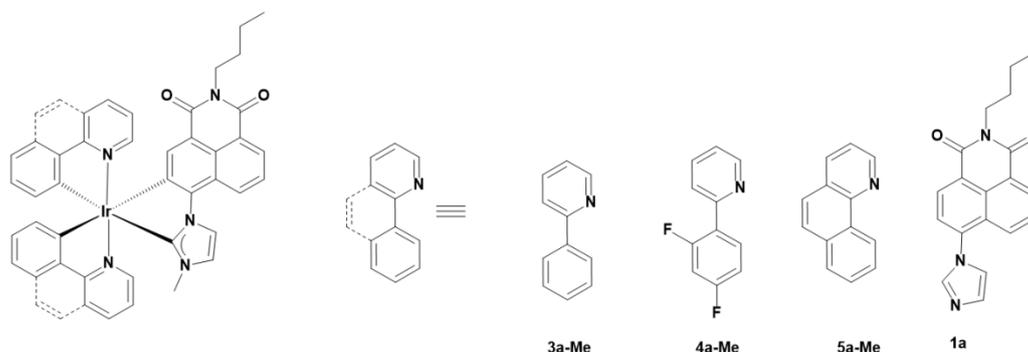


Figure 3.1.6 : Complexes cyclométallés d'iridium de forme $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}^{\wedge}\text{C})]$ (**3a-Me** - **5a-Me**) (**1a** correspondant au ligand avant méthylation)

Ces complexes ont la particularité de posséder un chromophore directement lié au centre métallique (quelques exemples de complexes plan carré contenant un naphthalimide directement lié au platine ont été reportés dans la littérature¹⁰), cela dans le but de pouvoir moduler les propriétés d'émission de ces complexes. Le fait de lier directement le chromophore (un naphthalimide dans ce cas) au métal relève d'un défi synthétique, car le métal doit activer la liaison C---H du ligand chromophore (voir Schéma 3.1.1).

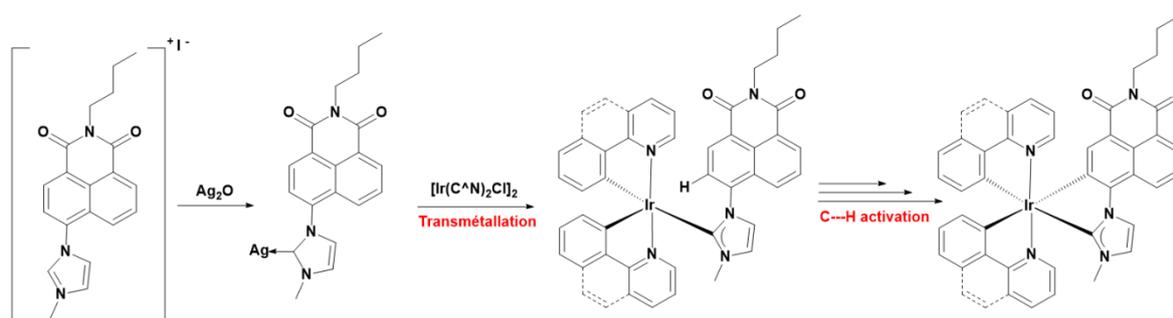


Schéma 3.1.1 : Schéma réactionnel supposé pour la formation des complexes $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}^{\wedge}\text{C})]$

L'utilisation de métaux capables d'activer la liaison C---H de façon intramoléculaire est donc primordiale. L'iridium remplit ici parfaitement son rôle pour la formation de ces complexes (rendement allant jusqu'à 80%). Ces composés possédant un naphthalimide directement lié au centre métallique ont des propriétés luminescentes encore jamais observées pour ce type de complexe.

⁹ P.-H.Lanoë, J. Chan, G. Gontard, F. Monti, N. Armaroli, A. Barbieri, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1631

¹⁰ a) H. Guo, M. L. Muro-Small, S. Ji, J. Zhao, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6802 ; b) W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, P. Song, K. Han, L. Chi, J. Shao, J. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9775 ; c) W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji, J. Zhao, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11446

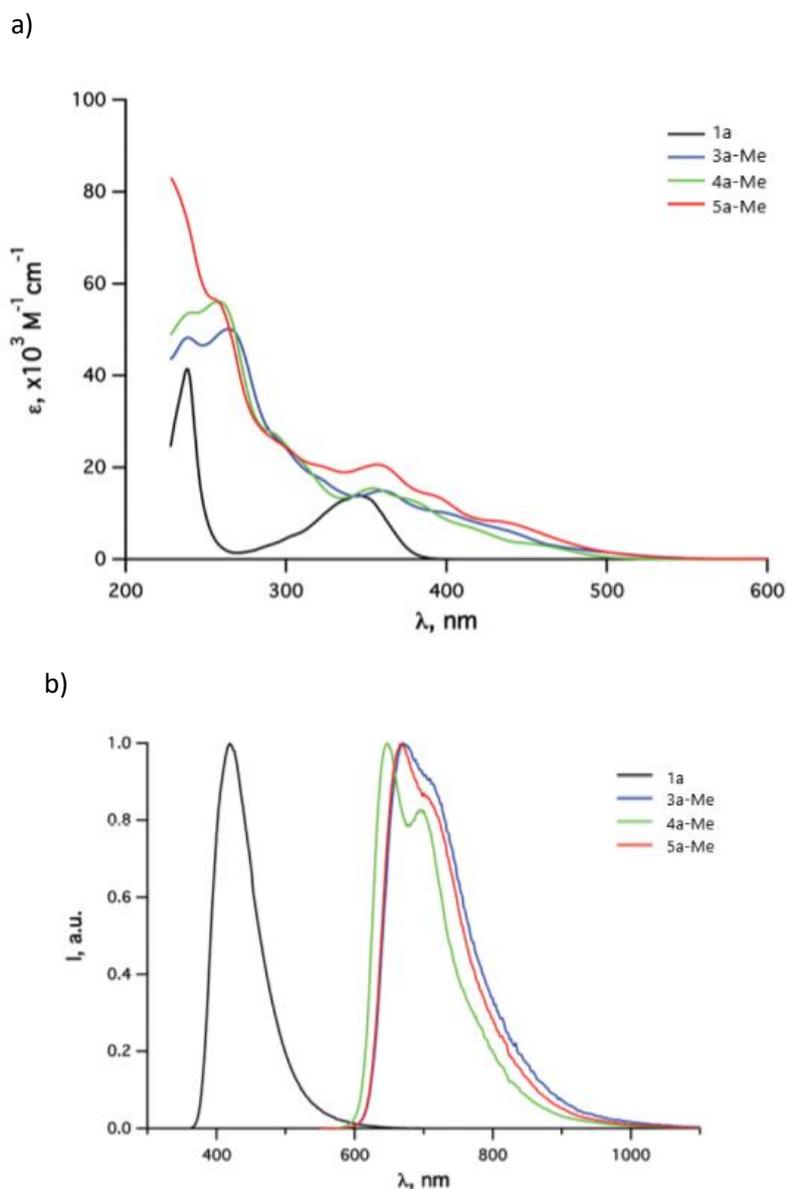


Figure 3.1.7 : a) Spectres d'absorption dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes **3a-Me**, **4a-Me** et **5a-Me** (**1a** correspondant au ligand avant méthylation). b) Spectres d'émission dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes **3a-Me**, **4a-Me** et **5a-Me** (**1a** correspondant au ligand avant méthylation)

Nous pouvons observer ici que les trois complexes possèdent des absorptions assez similaires, la gamme d'absorption de ces complexes s'étendant de 350 à 430 nm. En ce qui concerne l'émission des complexes **3a-Me**, **4a-Me** et **5a-Me** (λ_{em} allant de 645 à 670 nm) elles sont très différentes du λ_{em} de 408 nm du proligand **1a**, le centre métallique conduit à de réels changements sur les propriétés d'émission. Ces émissions sont des phosphorescences avec des rendements quantiques de l'ordre de 20% et des temps de vie de l'ordre de 10 μ s. L'étude des constantes de vitesses radiatives et les calculs DFT ont montré que contrairement aux complexes présentés précédemment dont la transition lumineuse principale était de type 3MLCT , dans notre cas cela devient des transitions de type 3LC centrées sur le naphthalimide avec une légère contribution de transition 3MLCT de l'iridium.

Cette étude menée en changeant les ligands C^N liés au métal a montré leur importance dans le phénomène de luminescence de ces complexes. Une étude récente de l'équipe ARC a confirmé l'importance du ligand NHC. En effet, il est possible de changer la base du carbène, dans notre cas en passant de l'imidazole au benzimidazole¹¹. La benzimidazole va apporter plus de contrainte stérique grâce au cycle supplémentaire, et sa plus faible capacité à donner des électrons impactera les propriétés luminescentes.

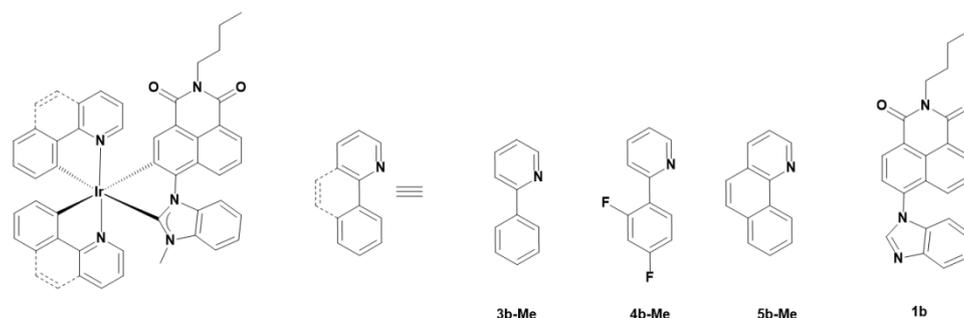


Figure 3.1.8 : Complexes cyclométallés d'iridium de forme $[\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_2(\text{C}^{\text{C}})]$ avec la benzimidazole (**3b-Me-5b-Me**) (**1b** correspondant au ligand avant méthylation)

L'étude photophysique de ces complexes montre qu'en changeant l'imidazole par un benzimidazole, les courbes d'absorptions des complexes **3b-Me**, **4b-Me** et **5b-Me** sont relativement similaires aux courbes précédentes (Figure 3.1.7 courbes des complexes **3a-Me**, **4a-Me** et **5a-Me**). L'ajout du cycle sur l'imidazole ne semble pas impacter significativement les propriétés d'absorption. Néanmoins en regardant les bandes à 400 nm, on peut voir qu'elles sont moins intenses, cela est dû à la plus faible énergie de l'état excité, qui est rattaché à la transition singulet-triplet induite par le couplage spin orbite fort de l'iridium¹².

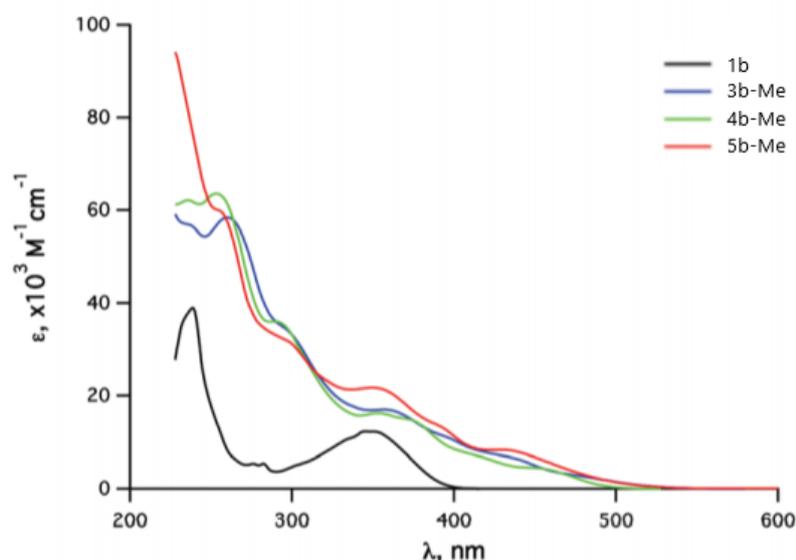


Figure 3.1.9 : Spectres d'absorption dans le dichlorométhane à température ambiante des complexes **3b-Me**, **4b-Me** et **5b-Me** (**1b** correspondant au ligand avant méthylation)

¹¹ P.-H. Lanoë, J. Chan, A. Groué, G. Gontard, A. Jutand, M.-N. Rager, N. Armaroli, F. Monti, A. Barbieri, H. Amouri, *Dalton Trans.* **2018**, 47(10), 3440

¹² M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, 3rd edn, **2006**

Les spectres d'émission des complexes **3b-Me**, **4b-Me** et **5b-Me** ont été comparés aux spectres d'émission des complexes **3a-Me**, **4a-Me** et **5a-Me** (Figure 3.I.10). On peut observer un shift minime du maximum d'émission λ_{em} de 15 à 20 nm pour chaque couple de complexes (**3b-Me** / **3a-Me** ; **4b-Me** / **4a-Me** ; **5b-Me** / **5a-Me**). Il est aussi à noter que les rendements quantiques et les temps de vie sont améliorés pour les complexes contenant une benzimidazole, cela peut être expliqué par les meilleures propriétés lumineuses et la rigidité apportée par la benzimidazole par rapport à l'imidazole. Ces données sont compilées dans le tableau 3.I.1

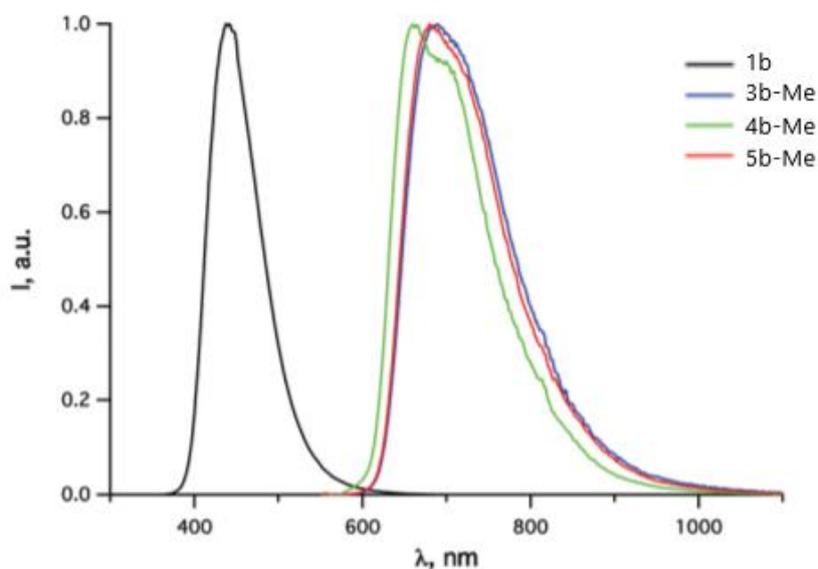


Figure 3.I.10 : Spectres d'émission dans le dichlorométhane des complexes **3b-Me**, **4b-Me** et **5b-Me** (**1b** correspondant au ligand avant méthylation)

	λ , nm	ϕ , %	τ , μ s
1a	420	21,2	3.1×10^{-3}
3a-Me	670	1,5	0,78
4a-Me	645	17,5	17,5
5a-Me	665	4,3	2,2
1b	440	61,0	5.6×10^{-3}
3b-Me	690	4,4	6,7
4b-Me	660	11,5	26,4
5b-Me	680	6,6	10,3

Tableau 3.I.1 : Données photophysiques d'émission des complexes **3a-Me**, **4a-Me**, **5a-Me**, **3b-Me**, **4b-Me** et **5b-Me** dans du dichlorométhane à température ambiante

Les complexes précédant synthétisés au sein de l'équipe ARC ont été uniquement faits en version racémique

Dans ce chapitre nous avons voulu étudier l'effet de la chiralité sur le contrôle des complexes octaédriques d'iridium homochiraux (énantiopurs) et hétérochiraux (racémiques) à l'échelle supramoléculaire et leurs impacts sur les propriétés photophysiques dans ce type de complexes. A ce jour il y a peu d'exemples décrits dans la littérature qui permettent d'allier la luminescence et chiralité dans des complexes de coordination.

L'un de ces exemples a été publié par Crassous et coll. En 2017, des complexes de type $\{[F_2ppy]_2Ir\}[NHC\text{-helicène}]$ énantiopurs. Ces derniers montrent une phosphorescence dans le vert avec un long temps de vie¹³. Ces complexes possèdent deux éléments stéréogènes, l'un centré sur le métal (configuration « Δ » ou « Λ ») et l'autre formé par l'hélicène (configuration « P » ou « M »).

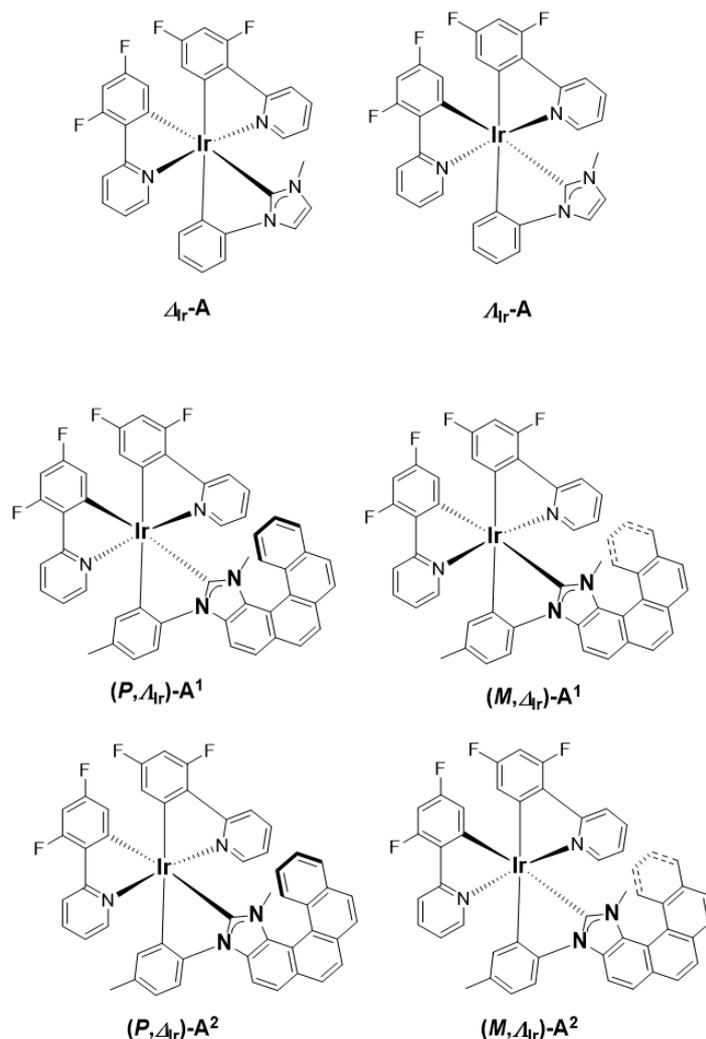


Figure 3.I.11 : Complexes de type $\{[F_2ppy]_2Ir\}[NHC]$ et $\{[F_2ppy]_2Ir\}[NHC\text{-helicène}]$ énantiopurs luminescents synthétisés par Crassous et coll.

Les différentes paires de complexes énantiomère ont été étudiés en CPL et en CD.

¹³ N. Hellou, M. Srebro-Hooper, L. Favereau, F. Zinna, E. Caytan, L. Toupet, V. Dorcet, M. Jean, N. Vanthuyne, J. A. Gareth Williams, L. Di Bari, J. Autschbach, J. Crassous, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8236

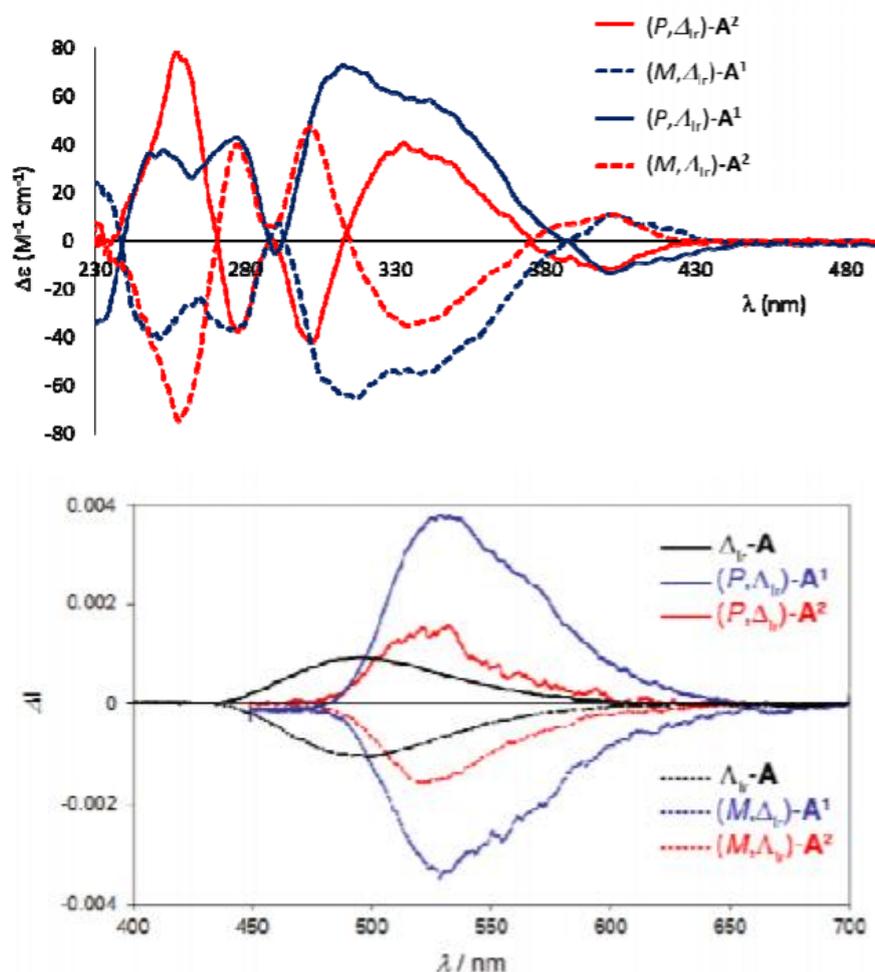


Figure 3.1.12 : a) Spectres CD dans le dichlorométhane à une concentration de $3 \cdot 10^{-5}$ M de $(P,\Delta Ir)-A^1$ / $(P,\Delta Ir)-A^2$, leur image miroir $(M,\Delta Ir)-A^1$ / $(M,\Delta Ir)-A^2$ et $\Delta Ir-A$ / $\Delta Ir-A$; b) Spectres CPL de $(P,\Delta Ir)-A^1$ / $(P,\Delta Ir)-A^2$, $(M,\Delta Ir)-A^1$ / $(M,\Delta Ir)-A^2$ et $\Delta Ir-A$ / $\Delta Ir-A$ dans du dichlorométhane dégazé à température ambiante

La stéréochimie des complexes de forme pseudo-octaédrique d'iridium induit des différences dans les bandes d'absorption des différents complexes. Le même phénomène est observé sur les spectres CPL avec des intensités supérieures pour l'épimère $(P,\Delta Ir)-A^1$ comparé au $(P,\Delta Ir)-A^2$. Les effets des deux éléments stéréogènes (centre métallique d'iridium et hélicène) influent grandement sur les propriétés luminescentes de ces complexes. Ces différences s'expliquent par l'interaction ou non selon les composés du NHC et les ligands phényles (interaction π) ou entre le NHC et l'hélicène (interaction π).

D'autre part Zysman-Colman et coll. ont montré que les différences d'agencement à l'état solide de cristaux racémiques et énantiopurs influencent les propriétés d'émission¹⁴.

¹⁴ D. Rota Martir, C. Momblona, A. Pertegas, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. J. Bolink et E. Zysman-Colman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 33907

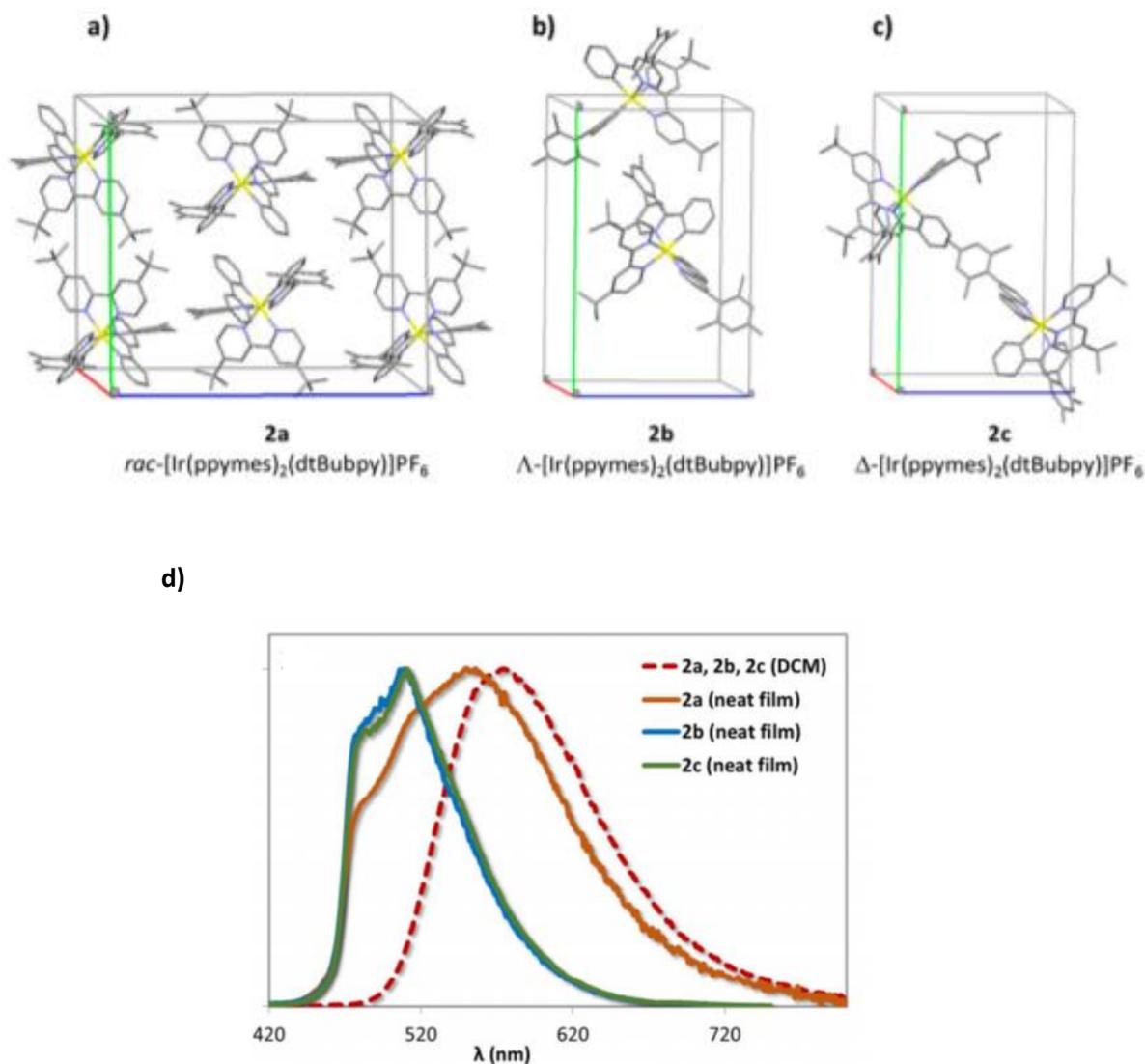


Figure 1.IV.13 : a-c) Représentation des mailles des complexes racémiques et énantiopurs par DRX ; d) et différences de longueur d'onde d'émission des complexes racémiques et énantiopurs

On peut ici clairement voir que l'arrangement des complexes au sein de la maille va significativement impacter les propriétés d'émission de ces complexes. On peut observer dans cet exemple la différence d'émission entre les complexes énantiopurs Λ et Δ avec l'analogue racémique. En effet les complexes énantiopurs émettent à haute énergie (Figure I.IV.13 courbes bleue et verte) tandis que les complexes racémiques émettent dans la zone rouge de spectre visible (Figure I.IV.13 courbes orange et rouge)

Donc nous avons préparé des nouveaux complexes octaédriques d'iridium de type $[(F_2ppy)_2Ir(nBu-NHC-NI)]$ et $[(ppy)_2Ir(nBu-NHC-NI)]$ racémique possédant une chaîne alkyle afin d'augmenter la solubilité en vue de leur dédoublement. Ces complexes racémiques seront séparés sur colonne chirale afin d'isoler les complexes énantiopurs. Ces derniers seront caractérisés par les techniques usuelles puis leurs propriétés chiroptiques seront étudiées. En plus les propriétés photophysiques des complexes racémiques et énantiopurs seront étudiées et comparées afin de sonder l'effet de la chiralité sur l'arrangement des chromophores et éventuellement sur leurs propriétés d'émission.

3.II Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides

3.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes octaédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ et $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ racémiques

La stratégie développée afin de synthétiser le ligand $[nBu-NHC-NI]^+I^-$ (**3a-nBu**) les complexes $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3b**) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3c**) est présentée sur le schéma 3.II.1. C'est la méthode mise au point dans l'équipe pour les synthèses antérieures¹².

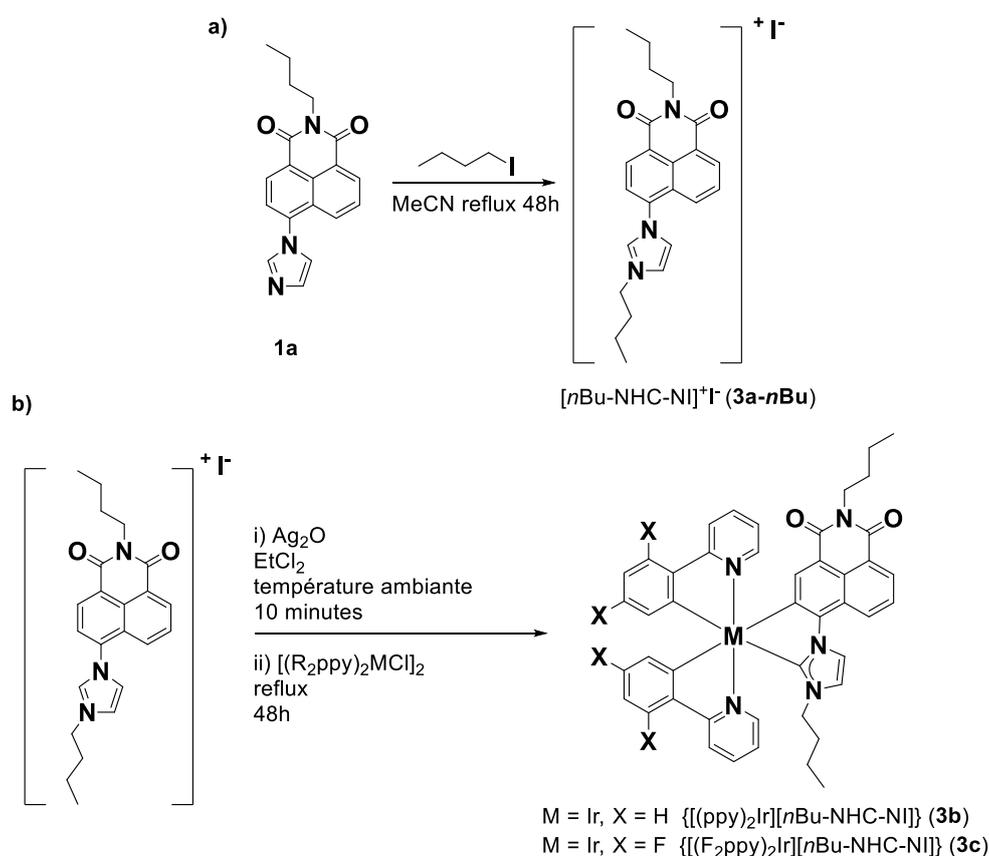


Schéma 3.II.1 : a) Synthèse du ligand $[nBu-NHC-NI]^+I^-$ (**3a-nBu**) b) synthèses des complexes $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3b**) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3c**)

Les composés **3a-nBu**, **3b** et **3c** sont stables et ont été obtenus avec des rendements de respectivement 93, 80 et 70%. Le composé **3a-nBu** est obtenu sous forme de poudre microcristalline grise, les composés **3b** et **3c** sont obtenus sous forme de poudres microcristallines rouges. Ces composés ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN 1H , RMN ^{13}C , IR et par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) ou analyse élémentaire.

En IR, les bandes fines et intenses à 1468 cm^{-1} pour le complexe **3c** et à 1472 cm^{-1} pour le complexe **3b** sont caractéristiques des vibrations des doubles liaisons carbone-oxygène de l'unité naphthalimide. Les bandes fines et de moyennes intensités à 1100 cm^{-1} pour le complexe **3c** et à 1112 cm^{-1} pour le complexe **3b** sont caractéristiques des vibrations des liaisons carbone-azote de l'unité naphthalimide. La bande à 1083 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison carbone-fluor est présente uniquement dans le complexe **3c**.

Les spectres RMN ^1H des complexes **3b** et **3c** enregistrés dans le chloroforme- d_3 sont composés de six multiplets entre 0,5 et 4,3 ppm pour **3c** et sept multiplets pour **3b** correspondants aux deux chaînes alkyles. Les seize autres signaux compris entre 5 et 9 ppm correspondent aux douze protons non équivalents des ligands F_2ppy et aux protons du naphthalimide (vingt signaux pour ppy).

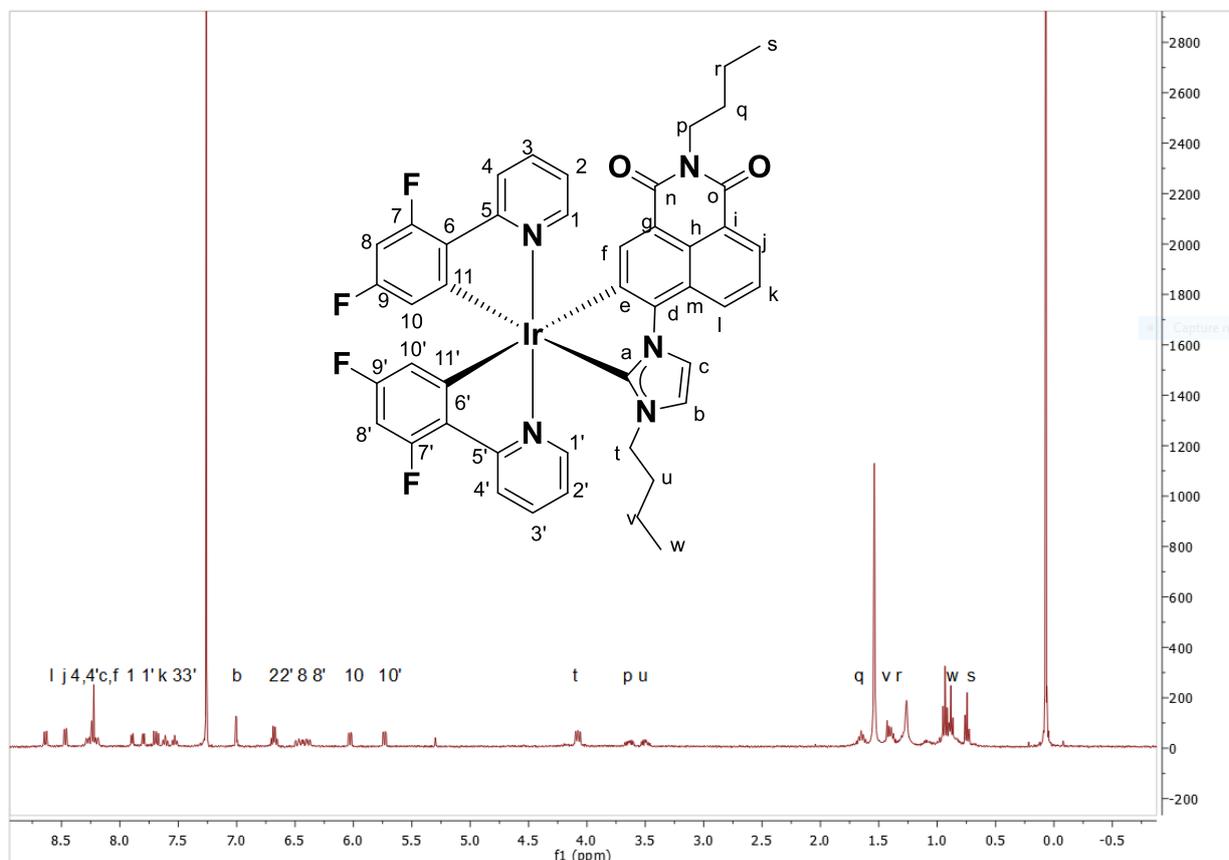
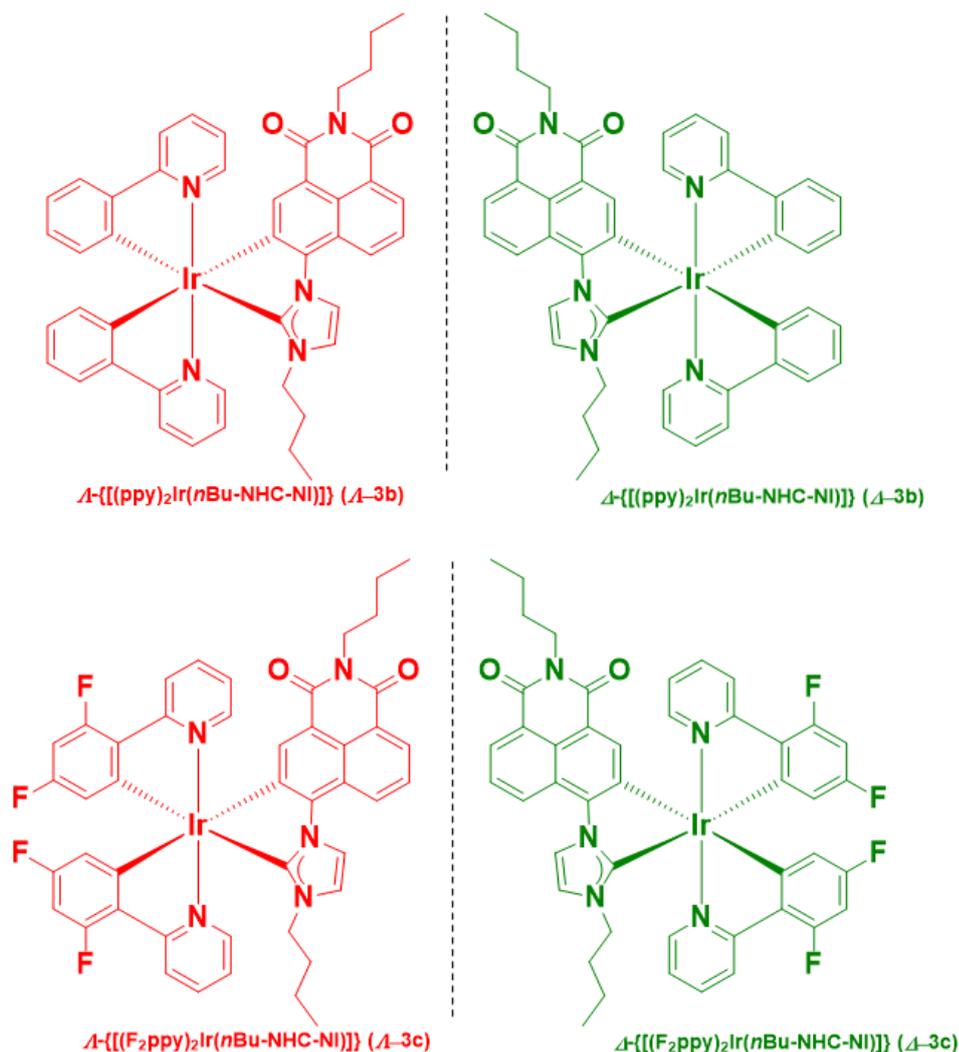


Figure 3.II.1 : Numérotation du composé **3c** et spectre RMN ^1H du composé **3c** dans le CDCl_3

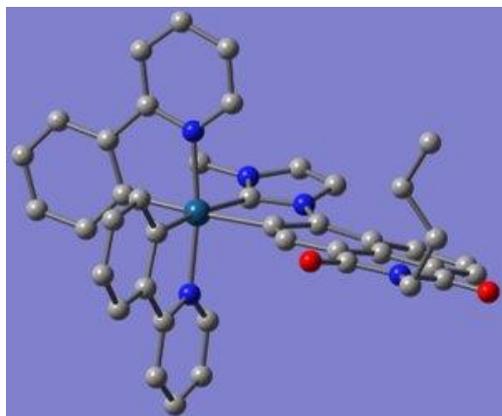
A ce jour, aucune structure DRX n'a été obtenue, cela peut être attribué à la trop grande solubilité apportée par la chaîne alkyle *n*-Butyle portée par l'azote de l'imidazole.

3.III Complexes cyclométallés octaédriques d'iridium(III) possédant des ligands NHC-Naphthalimides énantiopurs obtenus par chromatographie sur colonne chirale

Les complexes **A-3b**, **A-3b**, **A-3c** et **A-3c**, ont été obtenus par dédoublement du complexe **3b** et **3c** racémique en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. L'échantillon a été dissous dans du dichlorométhane puis injecté sur une colonne chirale à un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le matériel de détection UV est centré sur 254 nm . La phase mobile est composée d'un mélange heptane / éthanol / dichlorométhane dans des proportions 8 / 1 / 1.

Figure 3.III.1 : Représentation des complexes $\Delta\text{-3b}$, $\Delta\text{-3b}$, $\Delta\text{-3c}$ et $\Delta\text{-3c}$

Des calculs TD-DFT en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille ont permis d'attribuer les configurations absolues aux différentes espèces (en l'absence de structure DRX). On peut voir par exemple ci-dessous la courbe ECD calculée (Figure 3.III.2 a) comparée à la courbe ECD expérimentale (Figure 3.III.2 b) afin d'attribuer la configuration " Δ ".

Figure 3.III.2 : Représentation d'un complexe de type $[(\text{ppy})_2\text{Ir}][\text{Me-NHC-NI}]$ ($\mathbf{3a-Me}$) de configuration " Δ "

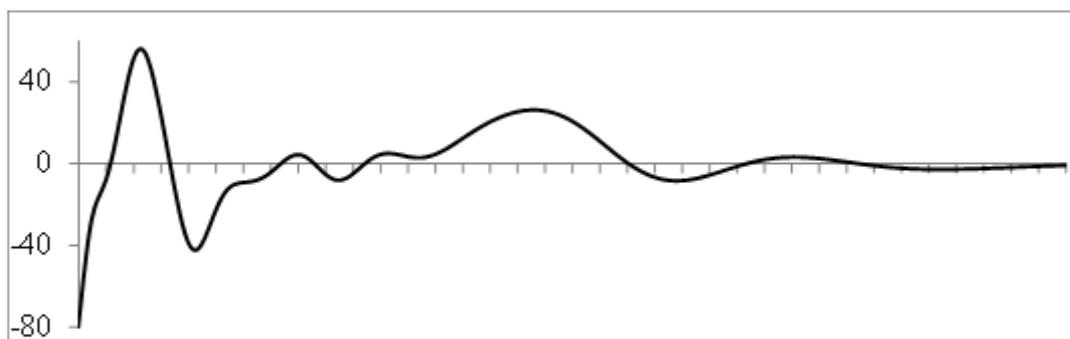


Figure 3.III.2.a : Courbe ECD calculée pour un énantiomère "A" (TD-DFT SMD(acetonitrile)/PBE0/Def2-SVPP)

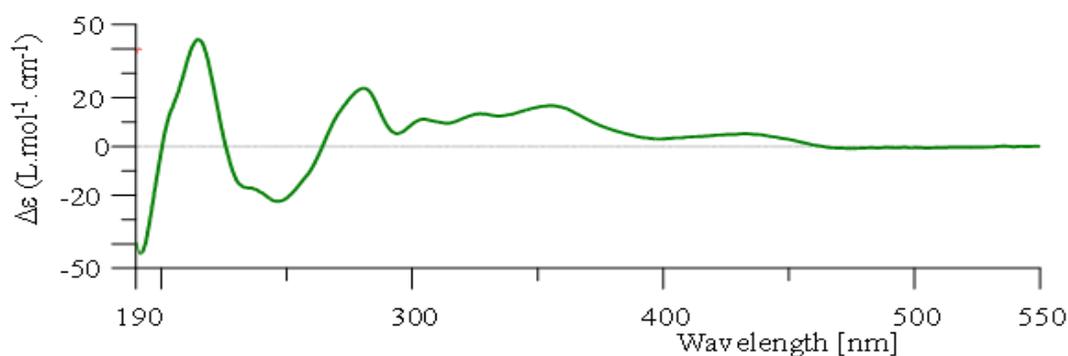


Figure 3.III.2 b : Courbe ECD expérimentale d'un énantiomère "A-3a-Me"

L'étude chiroptique des complexes **A-3c** et **A-3c** fut menée afin de vérifier la relation d'énantiométrie de ces deux complexes. Les complexes furent analysés par dichroïsme circulaire à une concentration de 0,19 mM dans du CH₃CN à température ambiante dans une cuve de 1 mm. Les courbes sont présentées sur la figure.

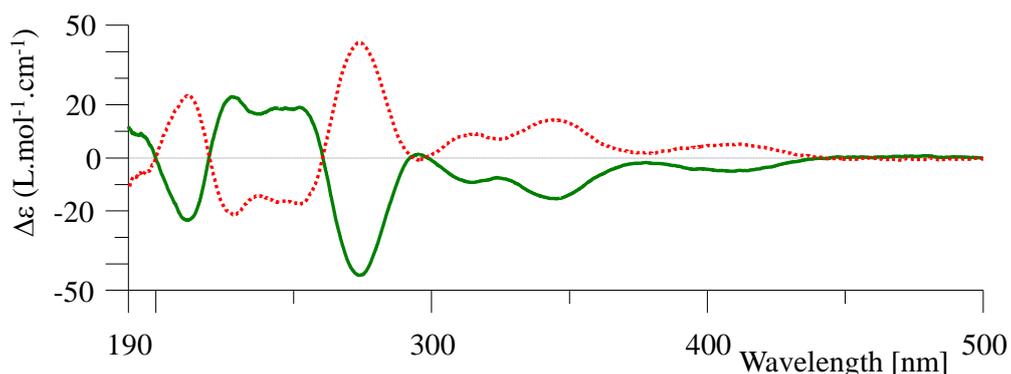


Figure 3.III.3 : Courbes dichroïques des complexes **A-3c** (en rouge) et **A-3c** (en vert) à une concentration de 0,19 mM dans du CH₃CN à température ambiante dans une cuve de 1 mm

Dans chaque cas, plusieurs pics ou transitions Cotton (avec des signes opposés pour chaque énantiomères) sont visibles à 200 et 275 nm résultant de transition de type π - π des ligands F₂ppy. Le pic à 240 nm est attribué quant à lui au ligand naphthalimide. Les pics à 350 et 420 nm sont résultants de transition de type ¹MLCT. La relation de symétrie des courbes dichroïques des complexes **A-3c** et **A-3c** par rapport à la ligne de base confirme la relation d'énantiométrie entre ces

deux complexes. Nous pouvons observer une alternance de valeurs négatives et positives pour chacune des courbes dichroïques des complexes avec de nombreux croisements. Le maximum d'intensité dichroïque observé est de $\Delta\epsilon = 45 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les deux complexes.

Le même phénomène est observé pour les complexes **1-3b** et **1-3b**.

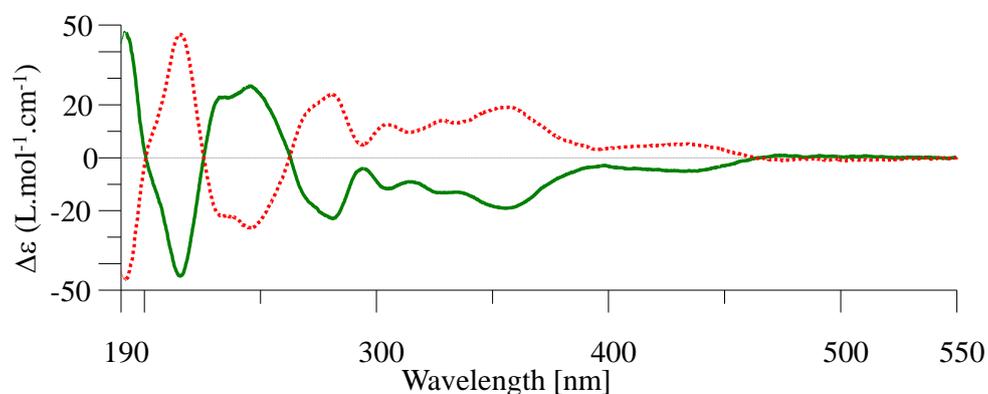


Figure 3.III.4 : Courbes dichroïques des complexes **1-3b** (en rouge) et **1-3b** (en vert) à une concentration de 0,19 mM dans du CH_3CN à température ambiante dans une cuve de 1 mm

3.IV Propriétés photophysiques

3.IV.1 Absorption

Le ligand **1a** et les composés **3b** et **3c** ont été étudiés par spectrométrie d'absorption UV-visible en collaboration avec le Pr. A. Barbieri du CNR-Bologna (voir Figure 3.IV.1 pour les spectres et le tableau 3.IV.1 pour les paramètres photophysiques).

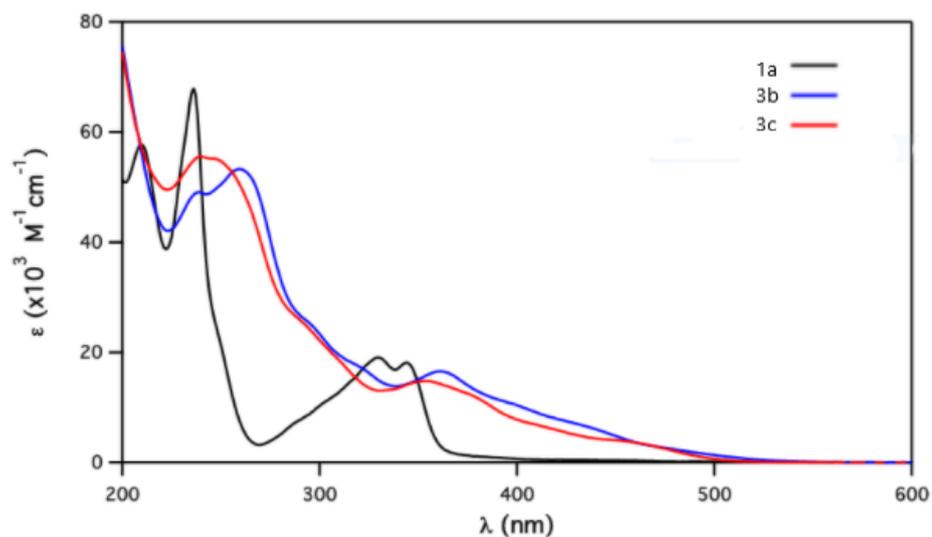


Figure 3.IV.1: Spectres d'absorption UV-visible des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3b** (en rouge), $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3c** (en bleu) et du ligand [imidazole-NI] (**1a**) (en noir) dans CH_3CN à température ambiante à une concentration de 10^{-5} M

Le spectre d'absorption du ligand **1l** présente une bande d'absorption large et intense centrée vers 340 nm $\epsilon_{\max} = 18000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette bande est attribuée à une transition de type ${}^1\pi, \pi^*$ avec un fort caractère de transfert de charge intramoléculaire (ICT). Ce phénomène est très souvent observé pour ce type de molécule¹⁵.

Les spectres d'absorptions des complexes d'iridium montrent une absorption forte dans la région des UVs associés au naphthalimide et au ligand aryl-pyridine. Ils absorbent également dans la région des 445-470 nm, cela est attribué à la transition singulet-triplet induite par le couplage spin-orbite fort de l'atome d'iridium¹³.

Complexes	Absorption ta
	λ_{\max}/nm (ϵ_{\max} en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$)
1a	236 (68,0), 330 (19,1), 344 (18,1)
3b	239 (49,1), 259 (53,3), 361 (16,6)
3c	239 (55,6), 245 (55,2), 354 (14,8)

Tableau 3.IV.1 : Paramètres photophysiques des composés $\{[(\text{ppy})_2\text{Ir}][n\text{Bu-NHC-NI}]\}$ **3b**, $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][n\text{Bu-NHC-NI}]\}$ **3c** et **1a** dans CH_3CN à température ambiante à une concentration de 10^{-5} M

Si l'on compare les spectres d'absorption des complexes racémiques **3b** et **3c** aux spectres d'absorption des complexes énantiopurs Λ -**3b**, Δ -**3b**, Λ -**3c** et Δ -**3c**, on n'observe pas de différence de maximum d'absorption ni de shift. La stéréochimie n'a donc pas d'impact sur les propriétés d'absorption de cette série de complexes (voir figure 3.IV.2).

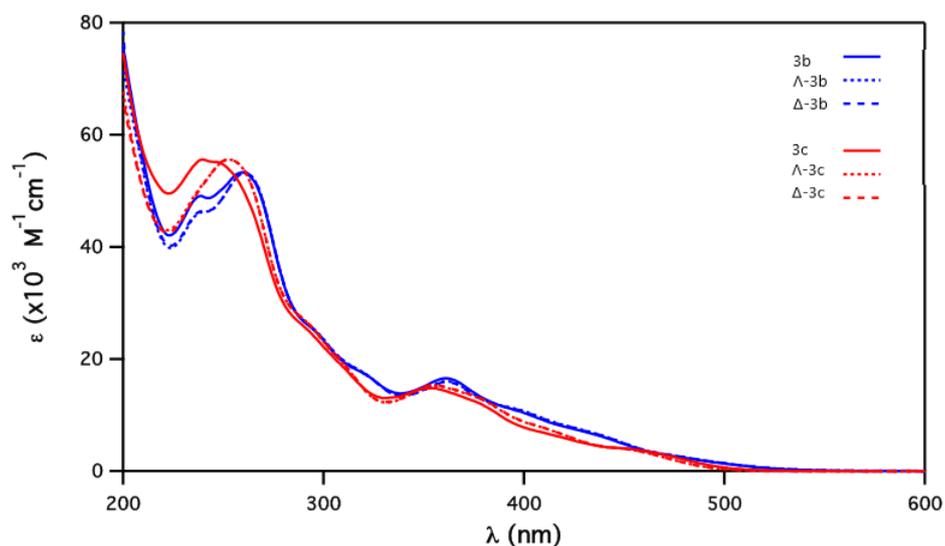


Figure 3.IV.2 : Spectres d'absorption UV-visible des composés $\{[(\text{ppy})_2\text{Ir}][n\text{Bu-NHC-NI}]\}$ **3b** (en bleu plein pour le complexe racémique et en pointillés pour les complexes énantiopures) et

¹⁵ S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2013** (42) 1601

{{(F₂ppy)₂Ir}[*n*Bu-NHC-NI]}} **3c** (en rouge plein pour le complexe racémique et pointillés pour les complexes énantiopurs), dans CH₃CN à température ambiante à une concentration de 10⁻⁵ M.

3.IV.2 Emission

Les complexes **3b** et **3c** ont aussi été étudiés par spectrométrie d'émission en collaboration avec le Pr. A. Barbieri du CNR-Bologna dans le CH₃CN à température ambiante.

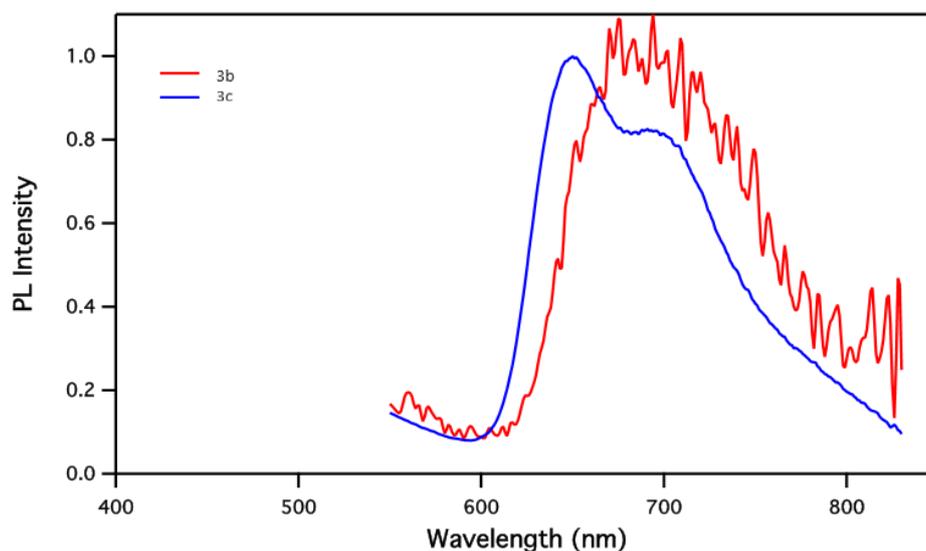


Figure 3.IV.3 : Spectres d'émission des composés {{(ppy)₂Ir}[*n*Bu-NHC-NI]}} **3b** et (en rouge) {{(F₂ppy)₂Ir}[*n*Bu-NHC-NI]}} **3c** (en bleu) dans le CH₃CN à température ambiante

Ces complexes sont luminescents à température ambiante. Leurs spectres d'émission sont semblables. Le complexe **3b** présente un léger déplacement vers le rouge par rapport au complexe **3c** (cela s'explique par la présence des fluors et de leurs effets inductifs attracteurs).

Les complexes Λ -**3b**, Δ -**3b**, Λ -**3c** et Δ -**3c** ont aussi été étudiés par spectrométrie d'émission dans le CH₃CN à température ambiante et à l'état de poudre. Si l'on compare les spectres des composés racémiques aux composés énantiopurs, on n'observe pas de changement. La stéréochimie n'a donc pas d'impact sur les propriétés d'émission de cette série de complexes (voir figure 3.IV.4 a et b pour **3b** et 3.IV.5 a et b pour **3c**).

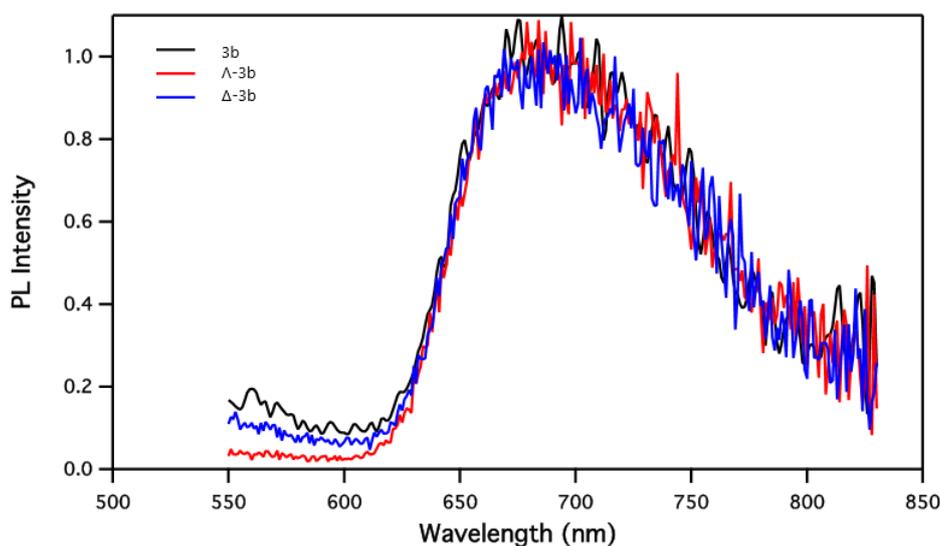


Figure 3.IV.4 a : Spectres d'émission des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3b** racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Λ et en bleu pour Δ) dans le CH_3CN à température ambiante

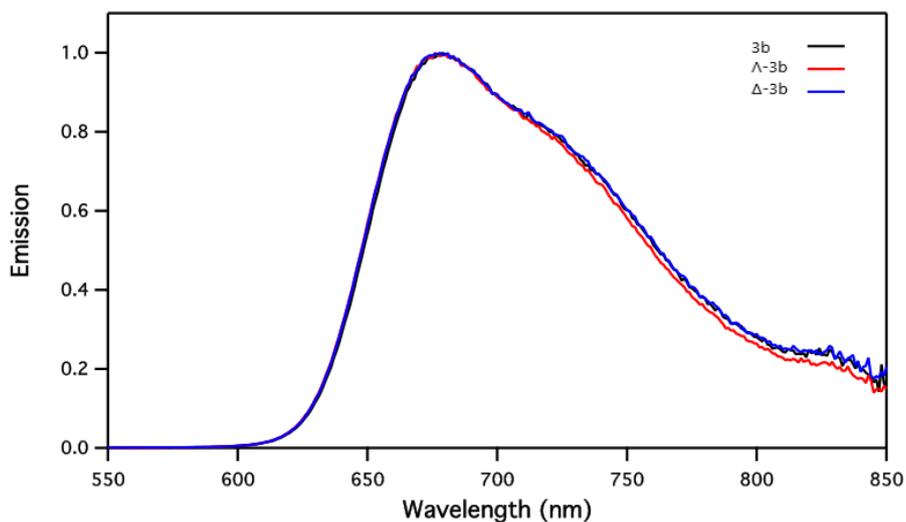


Figure 3.IV.4 b : Spectres d'émission des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3b** racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Λ et en bleu pour Δ) à l'état de poudre

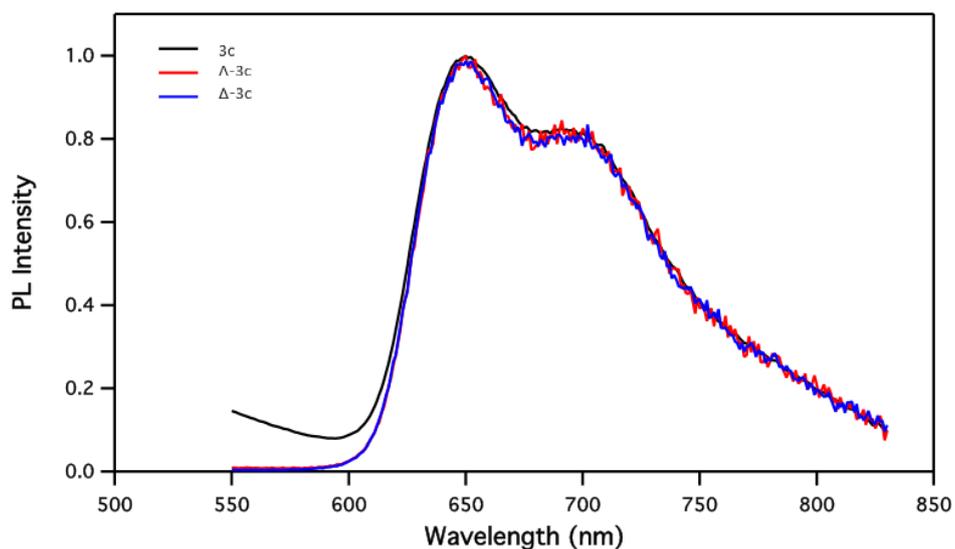


Figure 3.IV.5 a : Spectres d'émission des composés $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3c** racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Λ et en bleu pour Δ) dans le CH_3CN à température ambiante

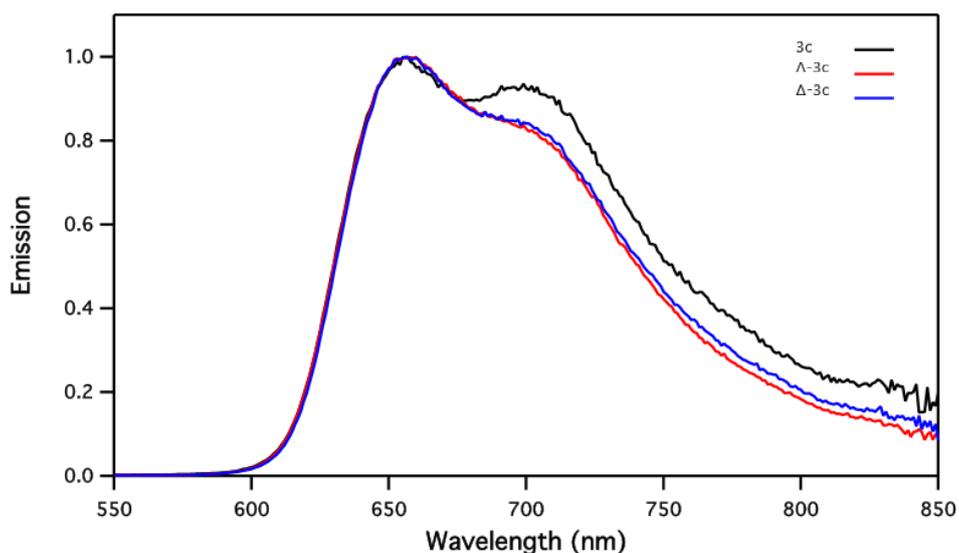


Figure 3.IV.5 b : Spectres d'émission des composés $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3c** racémique (en noir) et énantiopurs (en rouge pour Δ et en bleu pour Λ) à l'état de poudre

Les paramètres photophysiques d'émission sont compilés dans le tableau 3.IV.2 ci-dessous.

Complexe	En solution dans le CH ₃ CN à température ambiante			Poudre	
	λ (nm)	τ (μ s)	ϕ (%)	λ (nm)	τ (μ s)
1a	420	$3,2 \cdot 10^{-3}$	21		
3b	685	0,76	1,1	685	7,1
Δ - 3b	685	0,77	0,9	685	7,1
Λ - 3b	685	0,77	0,9	685	7,1
3c	650	14,5	12,0	650	7,6
Δ - 3c	650	14,5	11,8	650	7,4
Λ - 3c	650	14,6	12,4	650	7,5

Tableau 3.IV.2 : Paramètres photophysiques d'émission des composés $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3b** racémiques et énantiopurs, $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ **3c** racémiques et énantiopurs et **1a** dans CH₃CN à température ambiante et en poudre

Nous pouvons observer que les complexes racémiques et énantiopurs fluorés ont un temps de vie plus long que ceux des complexes non fluorés. De même, les rendements quantiques des complexes fluorés sont presque 10 fois supérieurs à ceux des complexes non fluorés. L'absence de différence entre les émissions et absorption des différents complexes en version racémique et énantiopur peut s'expliquer probablement par l'absence d'agrégation du chromophore naphthalimide dans les assemblages homochiraux ou heterochiraux. D'ailleurs on constate que les émissions à l'état solide et en solution sont similaires.

Pour pallier à ce problème il peut être intéressant de remplacer le chromophore naphthalimide par un autre chromophore comme le pyrène. Ce dernier est connu pour s'agréger en solution et à l'état solide¹⁶.

3.V Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons synthétisé de nouveaux complexes $\{[(ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3b**) et $\{[(F_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (**3c**) racémiques. Ces complexes furent entièrement caractérisés. Les complexes **3b** et **3c** présentent une absorption comparable aux complexes déjà synthétisés par l'équipe ARC. Ces complexes sont émissifs en solution à température ambiante. La solubilité apportée par la chaîne alkyle *n*-Bu a permis de séparer les énantiopurs, cependant elle n'a pas permis d'obtenir des cristaux de ces espèces.

Les complexes **Δ-3b**, **Λ-3b**, **Δ-3c** et **Λ-3c** ont été dédoublés sur colonne chirale en collaboration avec le docteur Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. Ces complexes ont été entièrement caractérisés. Les propriétés chiroptiques de ces complexes prouvent la relation d'énantiométrie entre les paires d'énantiomères **Δ-3b** / **Λ-3b** et **Δ-3c** / **Λ-3c**. Les propriétés lumineuses de ces complexes ont été étudiées et sont semblables aux propriétés des complexes racémiques.

Les perspectives pour ce chapitre seraient l'obtention de cristaux des complexes. Il serait intéressant d'étudier les propriétés CPL (Circularly Polarized Luminescence) des complexes optiquement actifs et déterminer le facteur dissymétrique g_{lum} . Il est également possible de rendre les propriétés photophysiques des complexes racémiques et énantiopurs différentes en changeant le chromophore (un naphthalimide dans ce chapitre) par un autre chromophore ayant de bonnes propriétés d'agrégation. Si l'on remplace le naphthalimide par un pyrène par exemple, l'agrégation des espèces racémiques et énantiopurs deviendra différente. On pourra donc observer des différences en absorption et en émission entre les complexes homochiraux et hétérochiraux^{14,17}.

Une autre famille de complexe très étudiée est la forme demi-sandwich à géométrie à tabouret de piano. Ces complexes de forme « Cp*IrX(C^C) » sont étudiés en catalyse et pas en luminescence. Le chapitre 4 traitera de la synthèse de nouveaux complexes de type $[(Cp^*Ir)(NHC-Chromophore)]$ pour explorer les propriétés photophysiques de ces nouveaux complexes. Une chaîne alkyle méthylée sera portée par l'imidazole pour favoriser leur cristallisation tout en conservant la robustesse de ces complexes qui contiennent des ligands NHC-Chromophore afin de permettre leur séparation sur colonne chirale.

¹⁶ A.Gutiérrez-Blanco, E.Peris, M. Poyatos, *Organometallics* **2018**, 37, 21, 4070

¹⁷a) L. Ravotto, P. Ceroni, *Coordination Chemistry Reviews* **2017** 346, 62 ; b) A. Gutiérrez-Blanco, E. Peris, M. Poyatos, *Organometallics* **2018**, 37, 21, 1795 ; b). H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. Cooksy, V. W. W. Yam, H. Amouri, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (24), 8032

Chapitre 4 : Complexes cyclométallés tétraédriques à ligands NHC-Chromophore

4.I Complexes chiraux demi-sandwich à géométrie en tabouret de piano	107
4.I.1 Etat de l'art des complexes demi-sandwich à géométrie tabouret de piano luminescents	111
4.II Complexes tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III) à ligands NHC-Naphthalimides .	114
4.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*Ir)(Me-NHC-NI)] obtenus sous formes de deux isomères renfermant des métallacycles à cinq et six chaînons.	114
4.II.2 Synthèse et caractérisation de complexes de rhodium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*Rh)(Me-NHC-NI)]	119
4.III Propriétés photophysiques	119
4.III.1 Absorption	119
4.III.2 Emission	120
4.IV Complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et de rhodium(III) énantiopurs possédant des ligands NHC-Naphthalimides obtenus par chromatographie sur colonne chirale	123
4.IV.1 Propriétés chiroptiques de complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III)	123
4.V Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides avec un acétylure [(Cp*Ir-C≡CPh)(Me-NHC-NI)]	128
4.V.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques à ligands NHC-Naphthalimides avec des acétylures [(Cp*Ir-C≡CPh)(Me-NHC-NI)]	129
4.VI Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes (Pyr)	131
4.VI.1 Synthèse et caractérisation de complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes [(Cp*IrCl)(Me-NHC-Pyr)] racémiques	131
4.VII Conclusions et perspectives	138

4.1 Complexes chiraux demi-sandwich à géométrie en tabouret de piano

Les complexes métalliques en forme demi-sandwich à géométrie de type tabouret de piano représentent une classe de composés importante en chimie organométallique bien étudiée dans la littérature. Cette géométrie induit une chiralité au centre métallique¹. Ces complexes de formes $[L_3MCp]$ sont pseudo-tétraédriques, il est à noter que les ligands peuvent être chiraux ou non, on peut ainsi induire de la chiralité à plusieurs endroits de la molécule comme exposé sur la figure 4.1.1.

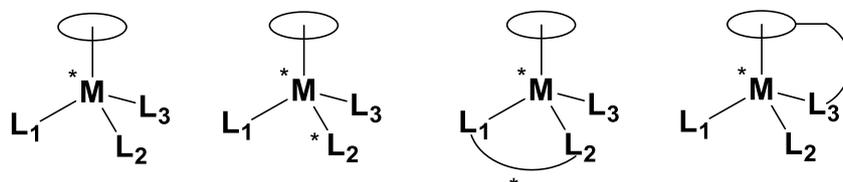


Figure 4.1.1 : Exemples de complexes chiraux demi-sandwich à géométrie tabouret de piano

Brunner puis Gladysz et coll. ont été les premiers à travailler sur cette chimie. Ils ont respectivement préparé les complexes optiquement actifs $[CpMn(CO)(NO)(PPh_3)][PF_6]^{-2}$ et $[CpRe(L)(NO)(PPh_3)][BF_4]^{-3}$ ($L = CH_2Cl_2$ ou C_6H_5Cl).

Si l'on prend l'exemple des complexes d'iridium à ligand Cp^* de forme pseudo-tétraédrique, Brunner a montré que le ligand Cp^* est pentacoordiné à l'iridium et est donc un ligand η^5 . Celui-ci occupe une face entière de l'octaèdre et donc avec trois sites de coordination, et en présence de trois ligands différents, le centre métallique est stéréogène⁴. Sa configuration absolue peut être déterminée par analogie avec les molécules organiques via les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

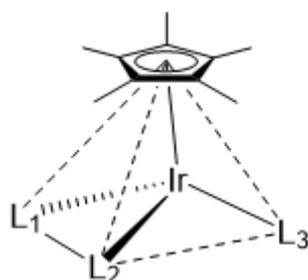


Figure 4.1.2 : Représentation de la forme pseudo-tétraédrique d'un complexe $[L_1L_2L_3IrCp^*]$

La stabilité de ce type de complexes dépend de la nature du métal et des ligands. En effet, Brunner rapporte en 2001 que des complexes de molybdène et de ruthénium sont de configuration stable alors que des complexes d'iridium et de rhodium ne le sont pas⁵.

¹ a) A. Von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley: Chichester, U.K., **1996**, 254. ; b) A. Collet, J. Crassous, J. P. Dutasta, L. Guy, *Molécules Chirales: Stéréochimie et Propriétés*, EDP Sciences, **2006** ; c) H. Amouri, M. Gruselle, *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*, Wiley: Chichester, U.K., **2008**

² H. Brunner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382

³ J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1982**, 1, 1204

⁴ E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3153

⁵ H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905

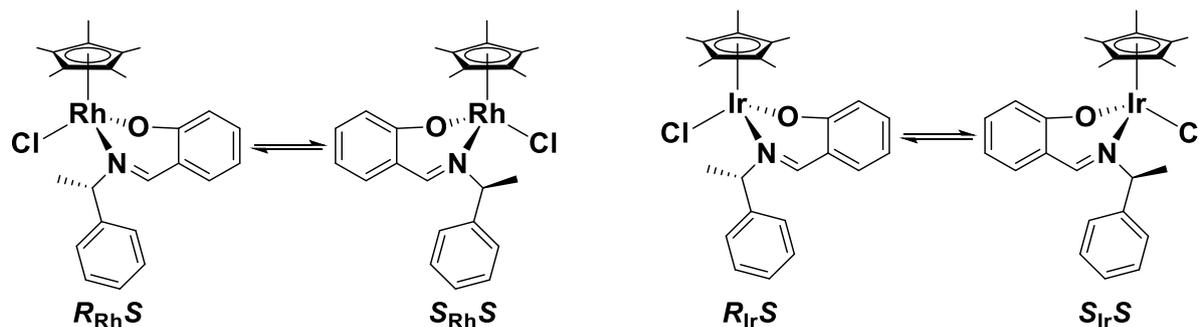


Figure 4.1.3 : Exemples de complexes chiraux demi-sandwich à géométrie tabouret de piano de rhodium et d'iridium à configurations labiles

Ces complexes ont de nombreuses utilisations, notamment pour la catalyse. Des complexes de type $[\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\kappa\text{P},\kappa\text{P}-(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]^+$ sont utilisés pour des réactions de transfert d'hydrogène⁶, des complexes de type $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuX}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-CH=N-R})]\text{PF}_6$ sont utilisés pour des réactions d'oxydation de styrène⁷.

Djukic et coll. ont publié en 2017 la synthèse de complexes d'iridium de forme $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cp}^*\text{Ir-NCMe}]^+$ associés à des anions de type BARF^- . Ces complexes permettent via une hydrosilylation, la conversion de nitrile en amine⁸.

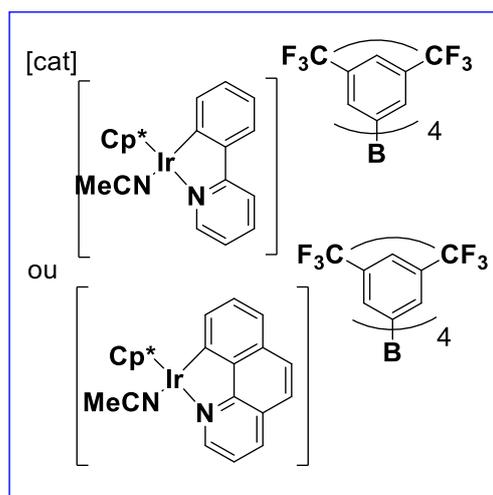
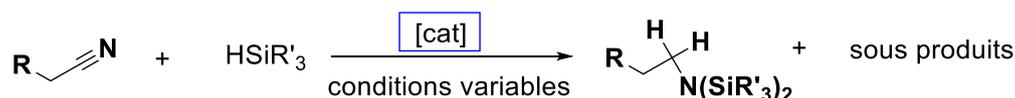


Schéma 4.1.1 : Hydrosilylation de nitrile par Djukic et coll.

La catalyse de cette réaction par les complexes d'iridium de type $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cp}^*\text{Ir-NCMe}] [\text{BARF}_{24}]$ donne de bons résultats (rendement allant jusqu'à 95% avec 95 TON pour **3b** à 1 mol % dans le dichlorométhane pendant 72 heures avec HSiEt_3). Ces complexes sont capables de se lier à des ligands donneurs et d'activer une liaison Si-H. De plus, la chiralité centrée sur le métal ouvre des perspectives pour la catalyse asymétrique utilisant ce type de complexe.

Afin de stabiliser les complexes $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{XMCP}^*]$, il est possible d'utiliser les ligands bidentés fortement coordinants tels que les NHC. Peu d'exemples de ce type de complexes sont reportés

⁶ A. Marr, G. Saunders, M. Nieuwenhuyzen, C. Pollock, *Organometallics* **2007**, 26, 10, 2659

⁷ J. M. Gichumbi, H. B. Friedrich, B. Omondi, *Organometallic Chemistry*, **2016**, 808, 87

⁸ M. Hamdaoui, C. Desrousseaux, H. Habbita, J.-P. Djukic, *Organometallics*, **2017**, 36(24), 4864

(notamment pour les complexes énantiopurs), pour les complexes d'iridium, nous pouvons noter les exemples de Peris et coll. ainsi que ceux de Crassous et coll. qui seront développés ci-dessous. Les complexes de type $[(C^*N)XIrCp^*]$ ont montré de bonnes propriétés en catalyse.

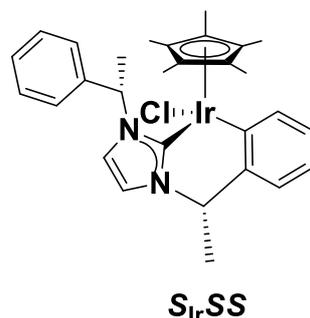
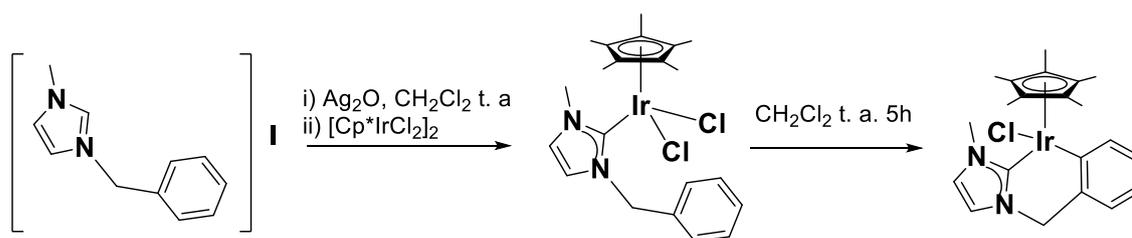


Figure 4.1.4 : Exemple de complexe chiral obtenu par Peris et coll.⁹

En 2006 Peris et Coll. rapportent l'utilisation de complexes de type $Cp^*Ir(NHC)$ pour catalyser l'activation de liaisons C-H. Cette réaction vise à deutérer une grande variété de molécules organiques¹⁰. Peris et coll. ont observé une orthoméallation spontanée se produisant à température ambiante pour un de leurs complexes (voir schéma 4.1.2 a). Ils ont ainsi pu mettre en évidence un équilibre dynamique de métallation / démétallation opérant lors d'un reflux dans le méthanol deutéré (schéma 4.1.2 b). Le complexe orthométalé $[NHClrCp^*Cl_2]$ est utilisé comme catalyseur pour des réactions d'échange H / D par utilisation de CD_3OD avec de bons résultats.

a)



b)

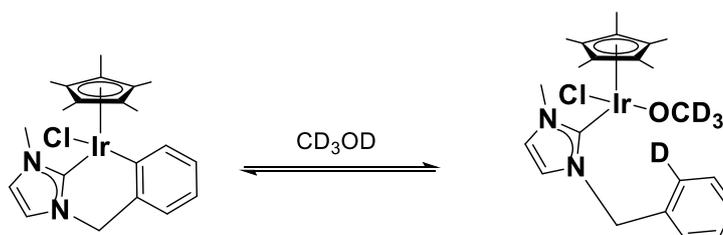
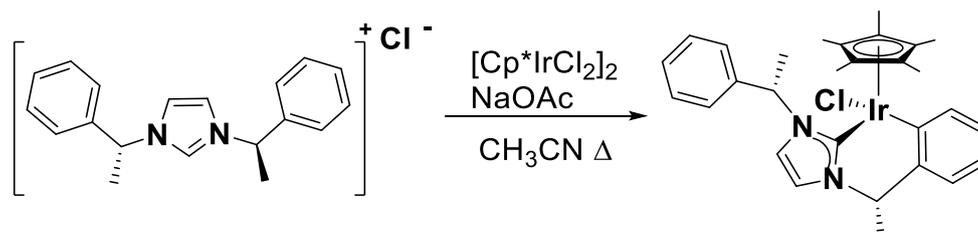


Schéma 4.1.2 : a) Synthèse du complexe $[NHClrCp^*Cl_2]$; b) équilibre de métallation / démétallation

En 2007, Peris et coll. ont publié l'utilisation de complexe d'iridium de type $Cp^*Ir(NHC)$ en tant que catalyseur des réactions de diboration d'oléfine⁶. Le complexe utilisé ici est un complexe chiral présentant trois centres stéréogènes (présenté en figure 4.1.4). Ce complexe est obtenu de façon diastéréoisomériquement pur (configuration S_IrSS) par réaction du (S,S) -1,3-di(méthylbenzyl)imidazolium avec le dimère d'iridium $[Cp^*IrCl_2]_2$. Son utilisation en tant que catalyseur permet des bonnes conversions avec différents substrats, néanmoins l'excès énantiomérique est très faible ($ee = 10\%$).

⁹ R. Corberán, V. Lillo, J. A. Mata, E. Fernandez, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 4350

¹⁰ R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3974

Schéma 4.1.3 : Synthèse du complexe de type Cp*Ir(NHC) de configuration absolue $S_{Ir,SS}$

Un autre exemple de l'utilisation de complexes de type Cp*Ir(NHC) est reporté en 2014 par Zhu et coll. Ces complexes possédant un centre stéréogène centré sur l'iridium permettent de catalyser des réactions de transfert d'hydrogène¹¹. La transformation en complexe cyclométallé se fait par activation C-H intramoléculaire, cependant l'énantiosélectivité de la cyclométallation n'est pas évaluée dans cette publication.

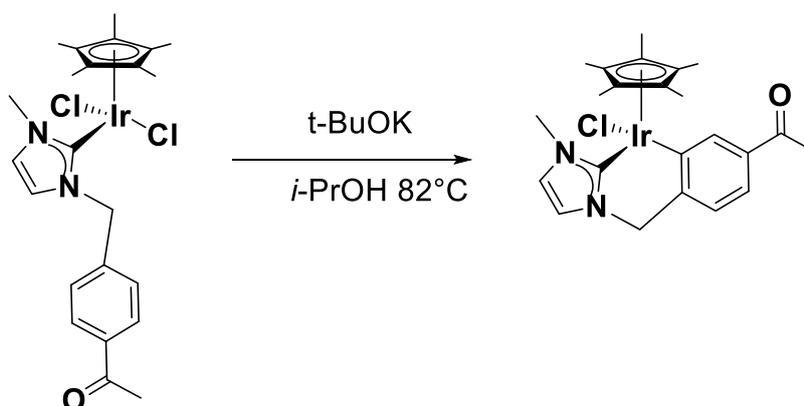


Schéma 4.1.4 : Cyclométallation par activation C-H observée par Zhu et coll

Crassous et coll. ont publié en 2016 la synthèse de complexe de type Cp*Ir(NHC) énantio purs¹². Ces complexes sont composés d'un ligand bidentate de type imidazolium-hélicène. Ces complexes possèdent deux éléments stéréogènes, un centré sur l'iridium et un centré sur l'hélicène (voir figure 4.1.5). Crassous et coll. ont réussi à séparer les énantiomères en utilisant une colonne chirale. Les énantiopurs ont été obtenus avec de bons excès énantiomériques (> à 93 %). Les complexes énantio purs ont une barrière de racémisation autour des 110 kJ.mol⁻¹ et un demi-temps de vie de deux heures à 62 °C.

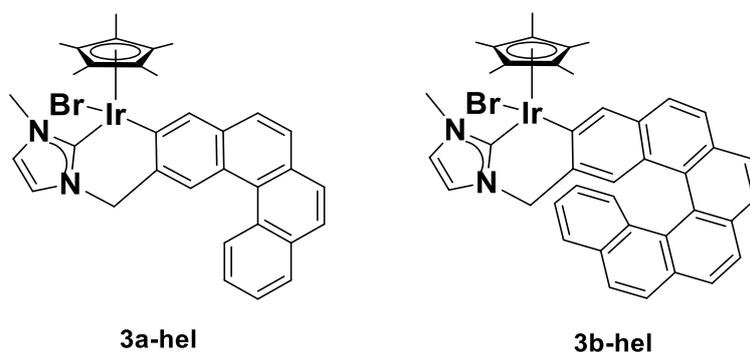


Figure 4.1.5 : Complexes chiraux de forme [Cp*Ir(NHC-hélicène)] synthétisés par Crassous et coll

¹¹ X. -H. Zhu, L. - H. Cai, C. -X. Wang, Y. -N. Wang, X. -Q. Guo, X. -F. Hou, *J. Mol. Cat. A* **2014**, 393, 134

¹² N. Hellou, C. Jahier-Diallo, O. Baslé, M. Srebro-Hooper, L. Toupet, T. Roisnel, E. Caytan, C. Roussel, N. Vanthuyne, J. Autschbach, M. Mauduit, J. Crassous, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9243

Les études dichroïques des complexes énantiopurs montrent bien la relation d'énantiométrie entre les paires d'énantiomères. Les courbes dichroïques obtenues par ECD (dichroïsme circulaire électronique) de ces composés sont présentées sur la figure 4.1.6.

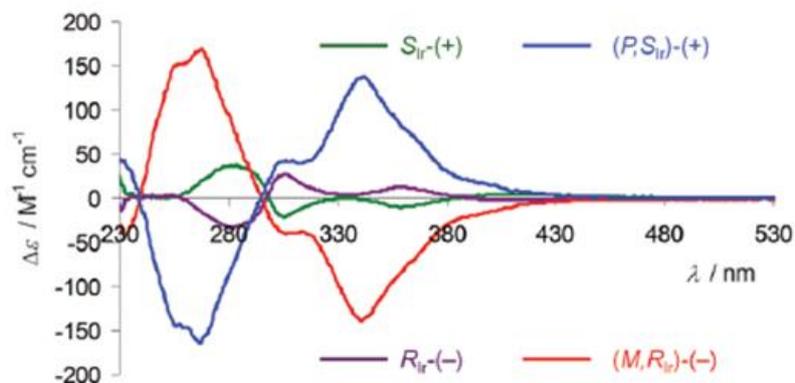


Figure 4.1.6 : Spectres ECD des complexes **3a-hel** (S_{ir} et R_{ir}) et **3b-hel** ((P,S_{ir}) et (M,R_{ir})) à 20 °C dans le dichlorométhane ($10^{-5} < C < 2.10^{-4}$ M)

4.1.1 Etat de l'art des complexes demi-sandwich à géométrie tabouret de piano luminescents

Aucune étude de luminescence n'est reportée dans les travaux présentés en 4.1, cependant, l'étude des propriétés luminescentes des complexes de type $Cp^*Ir(N^N)^+$ est reportée dans deux articles. Le premier exemple est celui des travaux de Ziessel et coll. publiés en 1989. Cet article présente la synthèse de quatre complexes tétraédriques d'iridium de forme $[Cp^*IrX(N^N)]^+$ (avec X = H ou Cl)¹³.

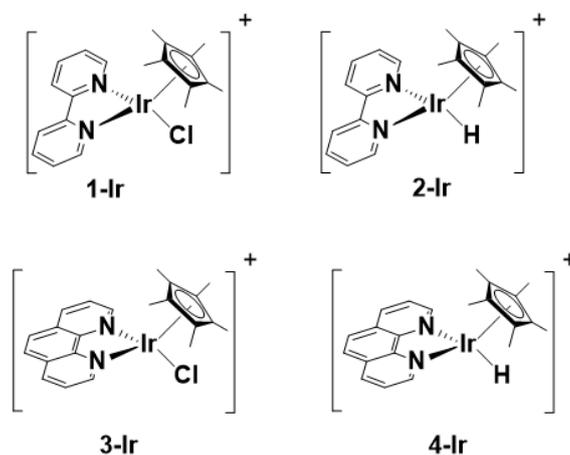


Figure 4.1.7 : Complexes de forme $[Cp^*IrX(N^N)]^+$ synthétisés par Ziessel et coll.

Ziessel et coll. ont étudié les propriétés luminescentes de cette série de complexes (voir Figure 4.1.8 a) pour les spectres d'absorption de **1-Ir** et **2-Ir** et 4.1.8 b) pour **3-Ir** et **4-Ir**).

¹³ D. Sandrini, M. Maestri, R. Ziessel, *Inorganica Chimica Acta*, **1989**, 163, 177

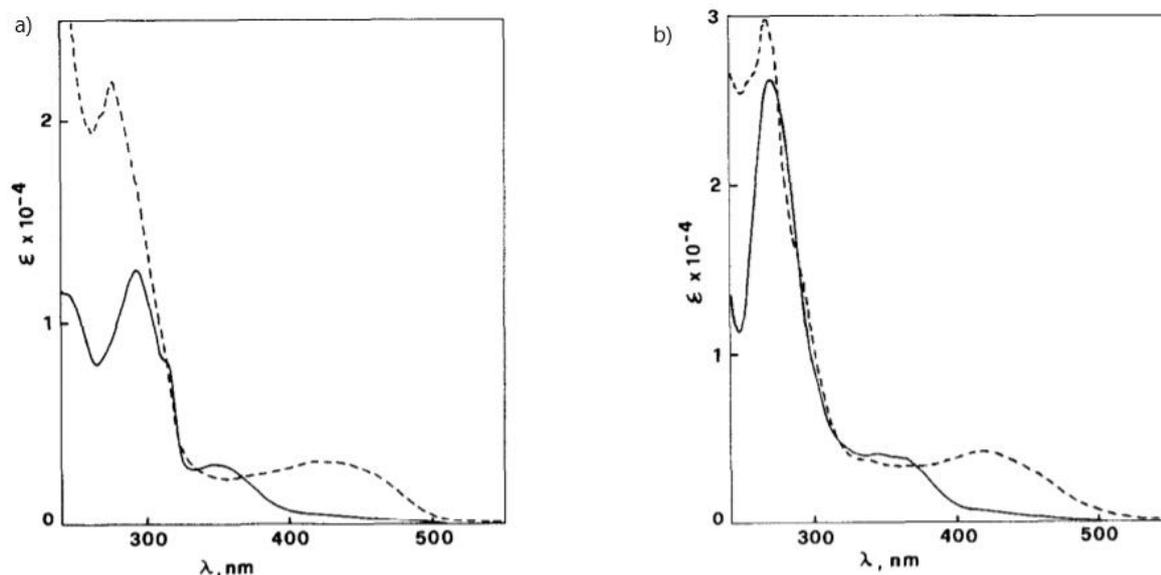


Figure 4.1.8 : a) Spectres d'absorption de **1-Ir** (en trait plein) et **2-Ir** (en trait pointillé) dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte à 15°C ; b) Spectres d'absorption de **3-Ir** (en trait plein) et **4-Ir** (en trait pointillé) dans l'acétonitrile à 15°C sous atmosphère inerte

Nous pouvons observer que les deux complexes possédant un chlore (**1-Ir** et **3-Ir**) présentent une forte absorption dans la région proche infrarouge. Par comparaison avec des exemples connus de la littérature tel que $[\text{Ir}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ¹⁴ et $[\text{Ir}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ ¹⁵ (avec (bpy) = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline), ces transitions peuvent être attribuées à des transitions de type $\pi-\pi^*$ des diimines. Les bandes d'absorption intenses après 330 nm sont attribuées à des transitions de type MLCT impliquant le ligand diimine. Les spectres d'absorption de **2-Ir** et **4-Ir** (complexes possédant un ligand hydrure) sont relativement similaires à ceux des complexes possédant un ligand chlore. Cependant il est à noter un déplacement de l'absorption vers le rouge ($\lambda_{\text{abs}} = 500 \text{ nm}$). Ce phénomène est attribué au plus fort caractère σ -donneur d'un hydrure par rapport à un chlorure.

Si l'on s'intéresse aux propriétés d'émission, Ziessel et coll. ont observé que les complexes possédant un ligand chlore ne présentaient aucune propriété d'émission à température ambiante ou à basse température, ce phénomène peut être expliqué par un état excité le plus bas déformé qui subit rapidement une désexcitation non radiative même à 77 K. A contrario, les complexes à ligand hydrure fortement σ -donneur montrent une luminescence à 600 nm dans l'acétonitrile avec un temps de vie de 18 μs pour **2-Ir** et de 27 μs pour **4-Ir**.

¹⁴ M. K. DeArmond, J. E. Hillis, *J. Chem. Phys.*, **1971** 54 2247

¹⁵ R. Ballardini, G. Varani, L. Moggi, V. Balzani, K. R. Olson, F. Scandola, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 128



Figure 4.1.9 : Spectres d'émission de **4-Ir** dans une matrice de butyronitrile à 77 K (en trait plein) et dans l'acétonitrile à température ambiante (en trait pointillé)

La forme et l'énergie des spectres d'émission permet d'assigner l'émission du complexe **4-Ir** à une transition de type $^3\text{MLCT}$ impliquant l'iridium et ligand diimine.

Le deuxième exemple présentant les propriétés luminescentes des complexes de forme $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ est décrit par Miller et coll. en 2017¹⁶ avec la production d'éthane par utilisation du complexe tétraédrique d'iridium $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{CH}_3)]^+$.

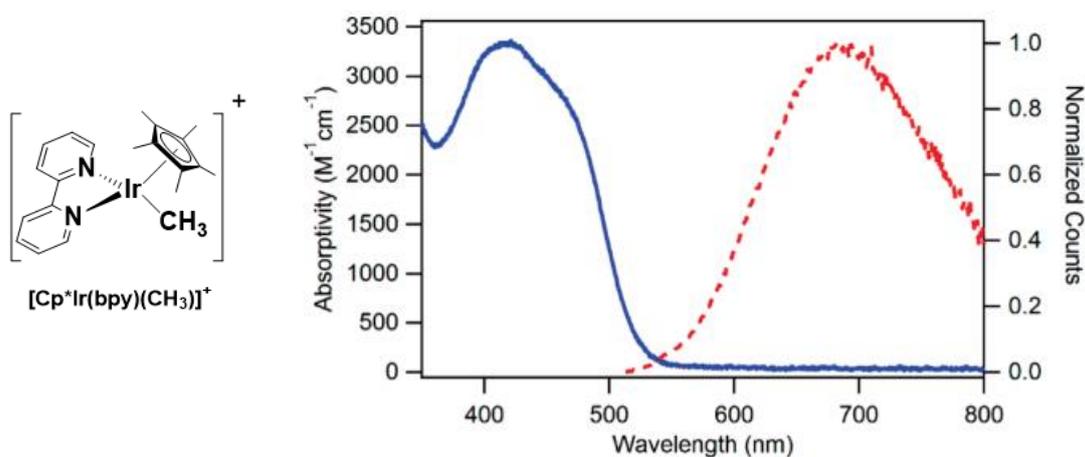


Figure 4.1.10 : Complexe tétraédrique d'iridium $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{CH}_3)]^+$ synthétisé par Miller et coll. ; Spectre d'absorption (en bleu) et spectre d'émission (en rouge) dans l'acétonitrile

¹⁶ C. L. Pitman, Alexander J. M. Miller, *Organometallics* **2017**, 36, 1906

Ce complexe présente une large bande d'absorption à 418 nm ($\epsilon_{\max} = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Des calculs TD-DFT ont permis d'attribuer cette transition à une transition de type MLCT (d'un mélange de la HOMO/HOMO⁻¹ à la LUMO). Concernant les propriétés d'émission de ce complexe, nous pouvons observer une bande d'émission à 702 nm avec un rendement quantique d'émission de 0,04%. Cette transition est attribuée à une transition de type ³MLCT.

Au vu de ces exemples de la littérature, les objectifs de ce chapitre 4 vont se focaliser sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes tétraédriques à ligand NHC-Chromophore racémiques neutres avec un chromophore directement lié au centre métallique dans un premier temps. L'ajout d'un chromophore directement lié au carbène influera sur les propriétés luminescentes de cette famille de composés connue pour être peu luminescente (faible rendement quantique). Dans un second temps les complexes sous forme énantiopure seront isolés en séparant les énantiomères sur colonne chirale en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. Les complexes synthétisés seront caractérisés avec les techniques usuelles puis leurs propriétés photophysiques seront étudiées.

4.II Complexes tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III) à ligands NHC-Naphthalimides

4.II.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)] obtenus sous formes de deux isomères renfermant des metallacycles à cinq et six chaînons.

La stratégie développée afin de synthétiser les complexes [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)] est présentée ci-dessous.

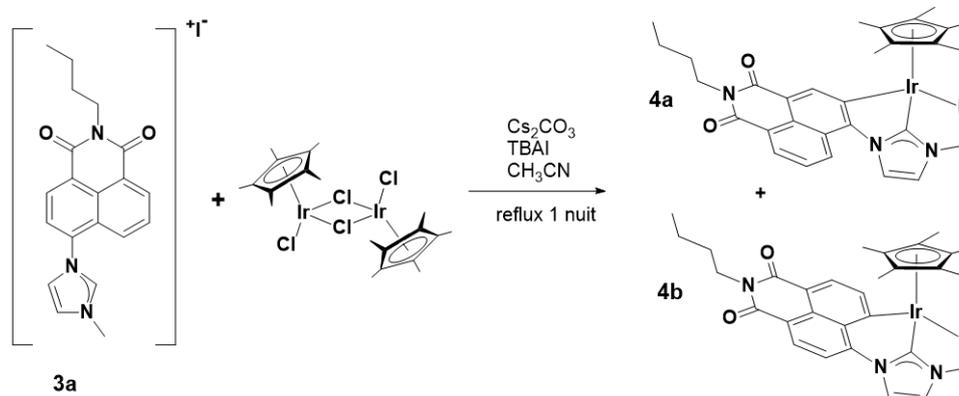


Schéma 4.II.1 : synthèses des complexes [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)]

La réaction de $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ avec le proligand $[\text{Me-NHC-NI}]^+\text{I}^-$ conduit à la formation d'un mélange de deux produits **4a** et **4b** dans des proportions proches de 1 / 1. Ces deux metallacycles (metallacycle à cinq chaînons pour **4a** et à six chaînons pour **4b**) ont des spectres RMN ¹H différents (voir figure 4.II.1). Le mélange de deux produits a été séparé sur colonne SiO₂ afin d'obtenir les deux produits purs **4a** et **4b** sous forme de poudres microcristallines rouges avec des rendements de respectivement 33 et 39%. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et par analyse élémentaire.

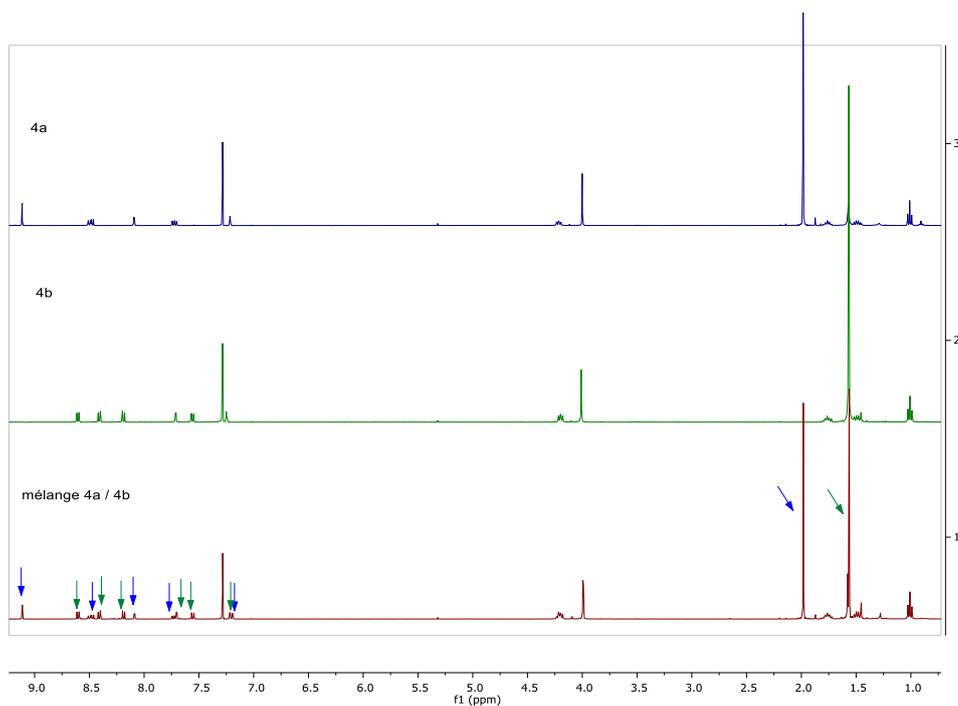


Figure 4.II.1 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 des composés **4a**, **4b** et du mélange de produits obtenus à la fin de la synthèse

L'identification des deux métallacycles à cinq et six chaîons **4a** et **4b** a été possible par analyse RMN ^1H - ^1H ROESY (interactions entre hydrogènes dans l'espace). Ces expériences faites en collaboration avec la Dr Marie-Noëlle Rager de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris a permis en observant les interactions entre les hydrogènes du naphthalimide, de l'imidazole et du Cp^* d'identifier les métallacycles à cinq et six chaîons.

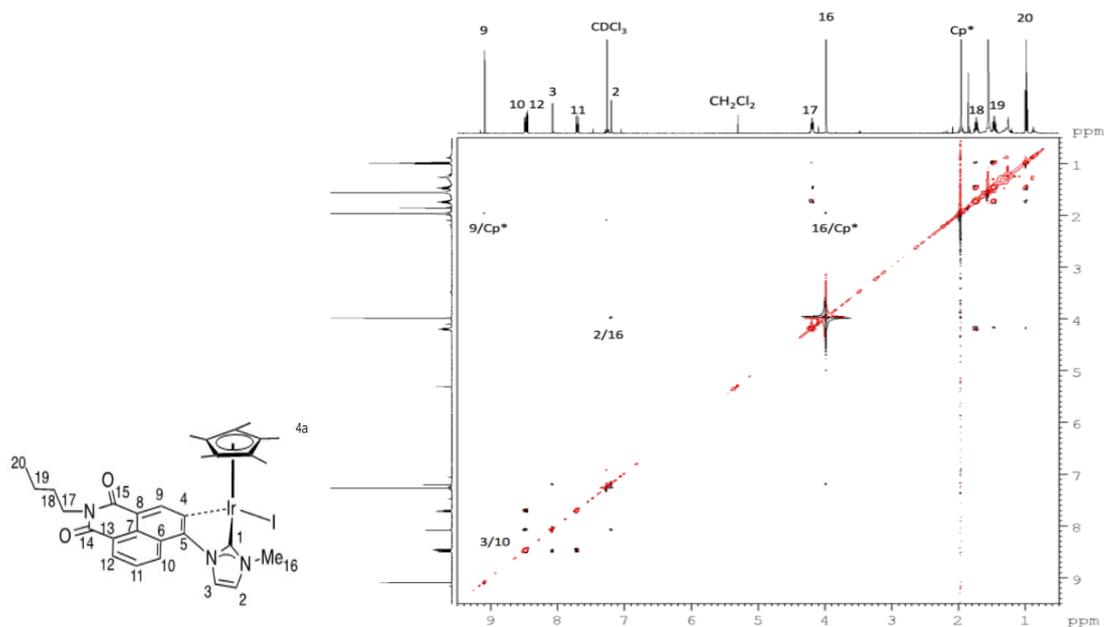


Figure 4.II.2 : Numérotation et spectre RMN ROESY ^1H 2D de **4a** dans le CDCl_3

Les interactions entre les protons H3 / H10, H9 / H-Cp* et H2 / H16 prouvent que le métallacycle à cinq chaînons **4a** est bien formé lors de la réaction.

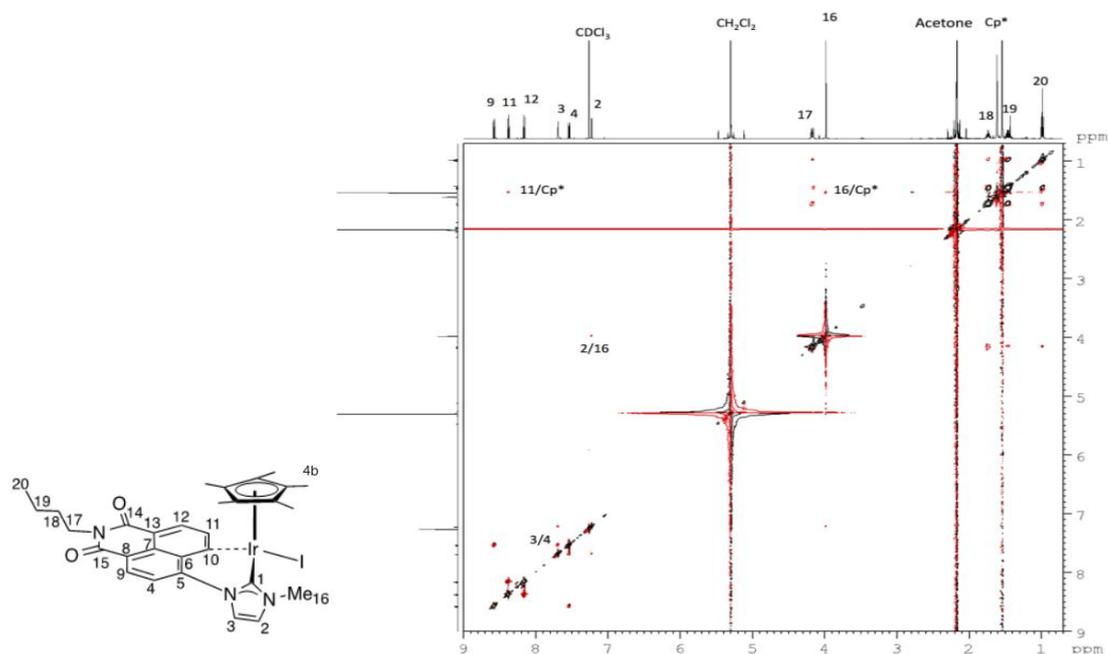


Figure 4.II.3 : Numérotation et spectre RMN ROESY ^1H 2D de **4b** dans le CDCl_3

Les interactions entre les protons H3 / H4, H11 / H-Cp* et H2 / H16 prouvent que le métallacycle à six chaînons **4b** est bien formé lors de la réaction.

L'expérience de RMN ^1H - ^1H ROESY a permis de mettre en lumière la formation de deux métallacycles. L'un à cinq chaînons (**4a**) et l'autre à six chaînons (**4b**).

Afin d'étudier la stabilité des isomères **4a** et **4b**, des calculs DFT ont été faits en collaboration avec le Pr. Andrew L. Cooksy de San Diego State University. Les calculs montrent que les complexes **4a** et **4b** ont quasi la même stabilité énergétique avec une différence d'énergie libre de seulement 2,2 kcal/mol. Par ailleurs, les analyses obtenues par la méthode B3LYP¹⁷, Truhlar's M06¹⁸ et pc-2¹⁹/cc-pVDZ²⁰ fonctions de base, montrent que la différence d'énergie libre entre les deux complexes se réduit à 0,1 kcal/mol ce qui est dans la limite d'erreur de la méthode. En effet les calculs indiquent pour le régioisomère **4a** une plus forte déstabilisation du métallacycle via contraintes stériques, i.e. l'angle C-Ir-C est de 76° pour **4a**, alors qu'il est de 86° pour **4b** (donc plus grand). D'autre part il y a une absence de conjugaison du système arénique dans **4b** dû à une torsion de l'unité imidazole par rapport au naphthalimide (25°). Cette torsion est de seulement de 8° dans **4a**. Par conséquent les deux complexes sont de même stabilité énergétique et cela explique leur formation.

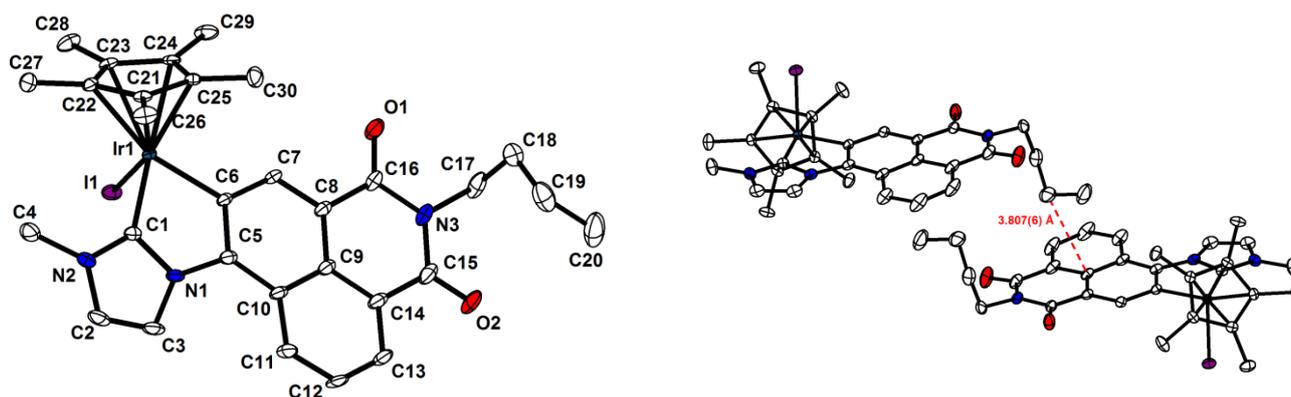
¹⁷ a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098 ; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785 ; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372

¹⁸ Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215

¹⁹ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 9113

²⁰ a) T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (2), 1007 ; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796 ; c) K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 124101

Des cristaux de **4a** et **4b** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. Les cristaux obtenus de **4a** sont de couleur rouge et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_1/n$. La structure confirme la formation du métallacycle à cinq chaînons (voir figure 4.II.4). Les cristaux obtenus de **4b** sont de couleur rouge et cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique $P c c n$. La structure confirme la formation du métallacycle à six chaînons (voir figure 4.II.5). D'autre part si on observe l'empilement des molécules dans le cristal on constate que les deux structures montrent un arrangement de type « tête-bêche » pour ces deux complexes.

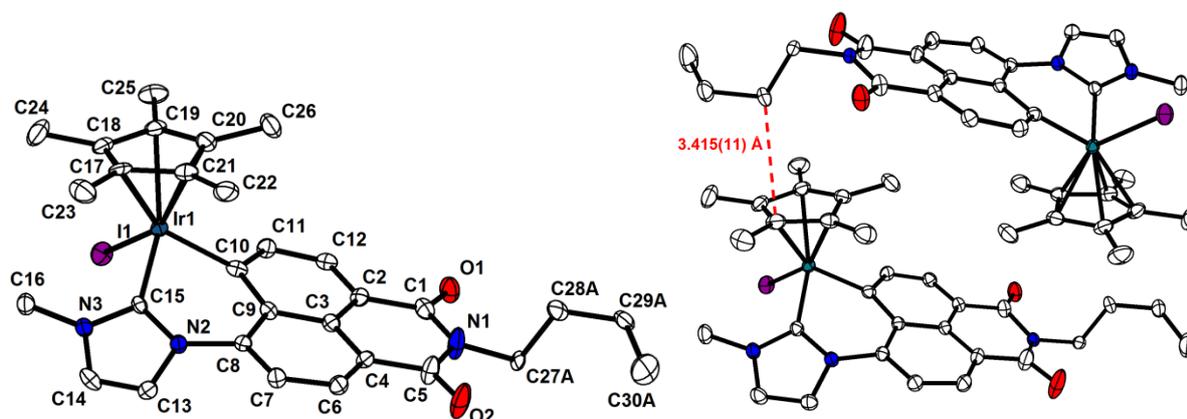


Ir-C6	2,039(3) Å	N2-C1-Ir	135,9(2)°
Ir-C1	2,003(4) Å	N1-C1-Ir	118,8(2)°
Ir-I	2,6899(4) Å	C1-Ir-C23	153,1(3)°
Ir-C21	2,184(3) Å	C1-Ir-C24	142,5(1)°
Ir-C22	2,297(3) Å	C1-Ir-C6	76,6(1)°
Ir-C23	2,284(3) Å	C1-Ir-I	88,89(9)°
Ir-C24	2,234(3) Å		
Ir-C25	2,189(3) Å		
N2-C1	1,346(4) Å		
N1-C1	1,368(4) Å		
C2-C3	1,329(6) Å		

Figure 4.II.4 : Numérotation de la structure de **4a** ; Structure DRX de **4a** montrant l'arrangement « tête-bêche » ; sélection de distances et angles de la structure de **4a**

La distance Ir---Cp* moyenne est de 2,237 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,329(6) Å. La distance entre le centre métallique et le carbone du NHC (C1) est de 2,003(4) Å. Nous pouvons observer une interaction non covalente de type C-H---π de 3,807(6) Å

entre le groupement *n*Bu et le naphthalimide. La structure confirme la formation du produit souhaité **4a**.



Ir-C10	2,039(3) Å	N2-C15-Ir	128,9(8)°
Ir-C15	2,047(1) Å	N1-C15-Ir	127,4(8)°
Ir-I	2,702(1) Å	C15-Ir-C23	156,3(4)°
Ir-C21	2,263(1) Å	C15-Ir-C24	139,8(4)°
Ir-C22	2,274(1) Å	C15-Ir-C10	86,0(4)°
Ir-C23	2,292(2) Å	C15-Ir-I	95,0(3)°
Ir-C24	2,451(2) Å		
Ir-C25	2,241(2) Å		
N2-C1	1,368(1) Å		
N1-C1	1,374(1) Å		
C2-C3	1,401(2) Å		

Figure 4.II.5 : Numérotation de la structure de **4b** ; structure DRX de **4b** montrant l'arrangement « tête-bêche » ; sélection de distances et angles de la structure de **4b**

La distance Ir---Cp* moyenne est de 2,304 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,401(2) Å. La distance entre le centre métallique et le carbone du NHC (C15) est de 2,047(1) Å. Nous pouvons observer une interaction non covalente de type C-H--- π de 3,415(11) Å entre le groupement *n*Bu et le Cp*. La structure confirme la formation du produit souhaité **4b**.

4.II.2 Synthèse et caractérisation de complexes de rhodium(III) tétraédriques racémiques à ligands NHC-Naphthalimides [(Cp*RhI)(Me-NHC-NI)]

La stratégie développée afin de synthétiser les complexes [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)] a été adaptée en remplaçant le complexe précurseur [Cp*IrCl₂]₂ par [Cp*RhCl₂]₂.

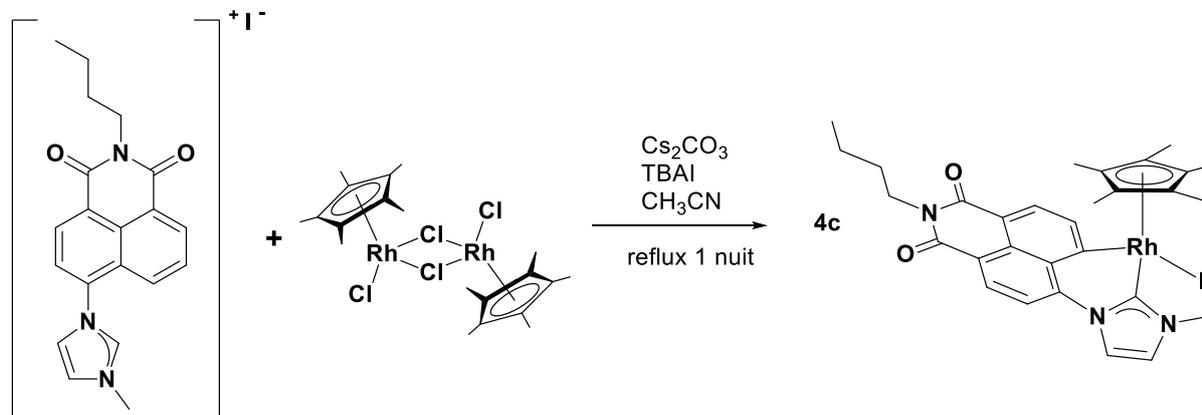


Schéma 4.II.2 : synthèse du complexe [(Cp*RhI)(NHC-NI)]

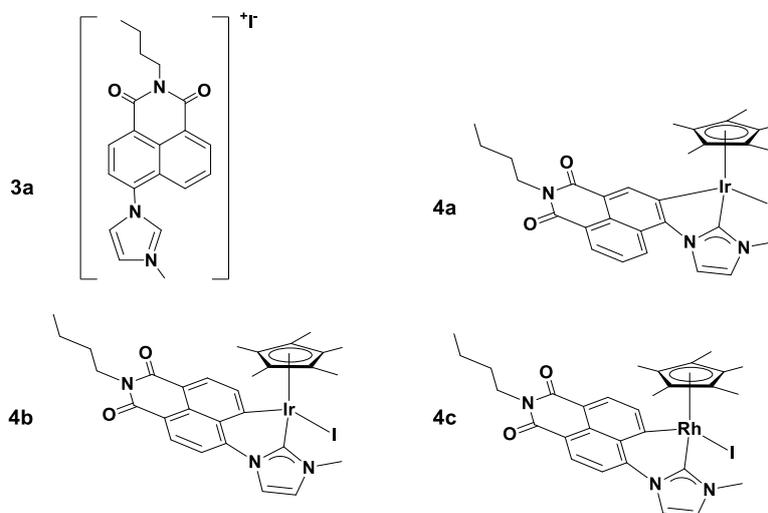
La réaction de [Cp*RhCl₂]₂ avec le proligand [Me-NHC-NI]⁺I⁻ conduit à la formation du produit **4c** sous la forme de poudre microcristalline rouge orangée avec un rendement de 65%. Ce complexe a été caractérisé par les techniques usuelles : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et par analyse élémentaire. Contrairement à la synthèse des complexes d'iridium, seul le métallacycle à six chaînons est observé.

4.III Propriétés photophysiques

4.III.1 Absorption

Les études photophysiques du ligand **3a** et des composés **4a**, **4b** et **4c** ont été faites en collaboration avec le Pr Andrea Barbieri de l'Institute for Organic Syntheses and Photoreactivity « ISOF ». Elles sont présentées ci-dessous :

Absorbance UV-visible. (voir Figure 4.III.1) pour les spectres et le tableau 4.III.1 pour les paramètres photophysiques).



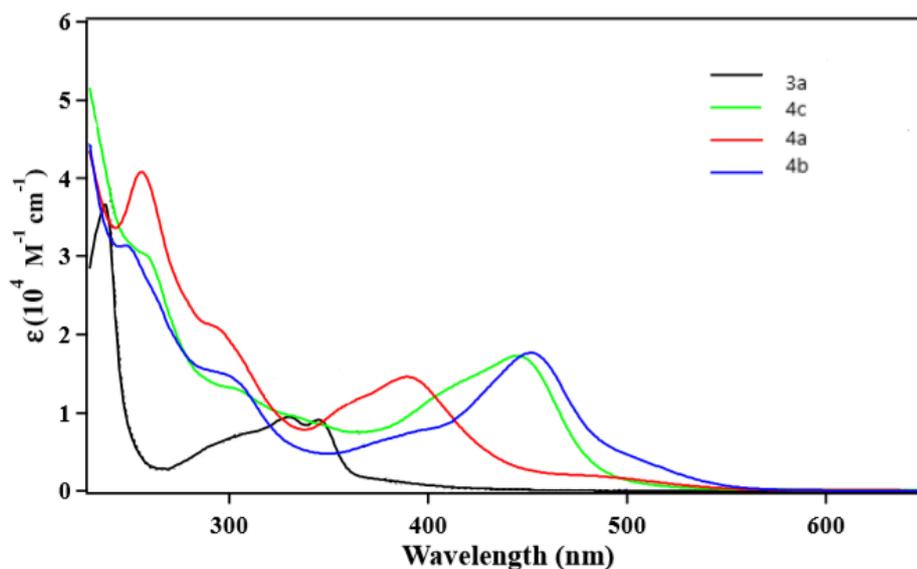


Figure 4.III.1 : Représentation des complexes étudiés ; Spectres d'absorption UV-visible des composés $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$ **4a** (en rouge), **4b** (en bleu), $[(Cp^*Rh)(Me-NHC-Ni)]$ **4c** (en vert) et $[Me-NHC-Ni]^+I^-$ **3a** (en noir) dans CH_2Cl_2 à ta à une concentration de 10^{-5} M

Nous pouvons observer que la complexation au métal du proligand déplace l'absorbance des complexes vers les plus hautes longueurs d'ondes. Les spectres des métallacycles à six chaînons (**4b** et **4c**) sont relativement similaires. Pour ces deux complexes on observe des bandes d'absorption à 300, 400 et 450 nm. Le métallacycle à cinq chaînons absorbe sur une gamme plus réduite (300, 230 et 290 nm), la taille du métallacycle semble influencer donc sur les propriétés photophysiques des complexes. Les transitions à basse énergie peuvent être attribuées à des transferts de charge de type MLCT.

Complexes	Absorption t.a.
	λ_{max}/nm (ϵ_{max} en $M^{-1}.cm^{-1}.10^3$)
4a	300 (12), 360 (10), 390 (9)
4b	305 (18), 390 (12), 450 (13)
4c	290 (8), 400 (8), 450 (9)

Tableau 4.III.1 : Paramètres photophysiques des composés $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-Ni)]$ **4a** et **4b** et $[(Cp^*Rh)(Me-NHC-Ni)]$ **4c** dans CH_2Cl_2 à ta à une concentration de 10^{-5} M

4.III.2 Emission

L'étude des propriétés d'émission des complexes **4a**, **4b** et **4c** a été faite en collaboration avec le Pr Andrea Barbieri de l'Institute for Organic Syntheses and Photoreactivity « ISOF ». (voir Figures 4.III.2 à 4.III.4 pour les spectres et tableaux 4.III.2 à 4.III.4 pour les paramètres photophysiques).

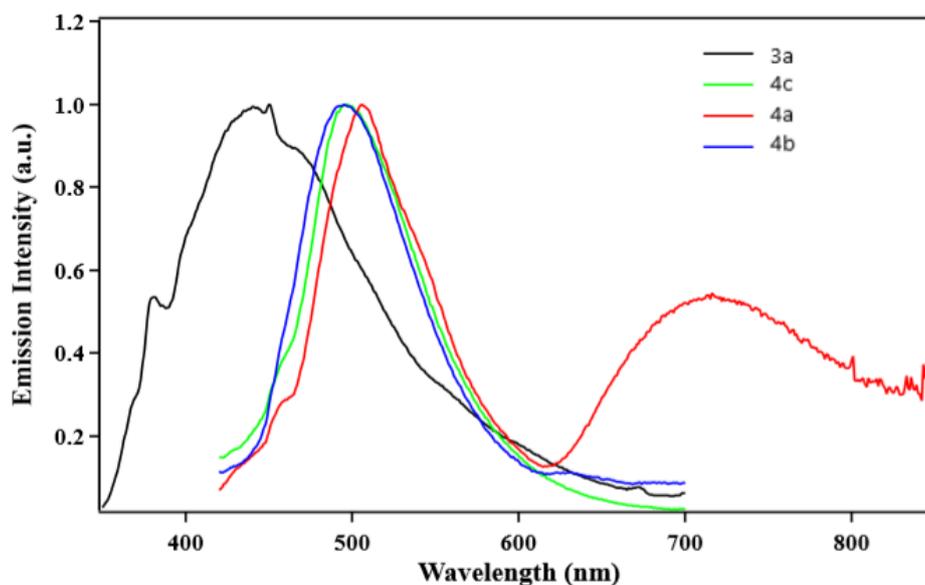


Figure 4.III.2 : Spectres d'émission des composés des complexes $[\text{Me-NHC-Ni}]^+\text{I}$ **3a** (en noir), $[(\text{Cp}^*\text{Irl})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4a** (en rouge), **4b** (en bleu) et $[(\text{Cp}^*\text{Rhl})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4c** (en vert) à température ambiante dans CH_2Cl_2 à l'air

En regardant la figure 4.III.2, on constate à température ambiante, que le ligand **3a** émet une bande large à 440 nm avec une durée de vie courte (de l'ordre de nanoseconde) (voir tableau 4.III.2). Ce que nous attribuons à une fluorescence centrée sur le chromophore. D'autre part, à température ambiante, les complexes **4a**, **4b** et **4c** émettent des bandes larges similaires à celle du ligand libre déplacées vers le rouge à respectivement 495 nm et 497 nm pour **4b** et **4c**, par contre **4a** émet à 506 nm. Ces émissions ont des durées de vie courtes, de l'ordre de la nanoseconde donc attribuable à de la fluorescence. Remarquablement le complexe **4a** émet également une deuxième bande large à 716 nm avec une durée de vie longue de l'ordre de la microseconde (voir tableau 4.III.2). Cette émission est de nature phosphorescente. Ce résultat intéressant met en lumière la différence des propriétés photophysiques entre les deux regioisomères **4a** et **4b**. A ce stade une étude par calculs TD-DFT est nécessaire afin de comprendre si les effets stériques (taille de metallacycle) ou les interactions électroniques entre le chromophore organique et l'iridium sont à l'origine de ce comportement.

Complexes	λ_{em} (nm)	Φ_{em} (%)	τ (ns / μs)
3a	440 ^f	0,4 ^f	6,4 ns ^f
4a	506 ^f , 716 ^{ph}	0,09 ^f ; 0,09 ^{ph}	7,9 ns ^f ; 8,8 μs ^{ph}
4b	495 ^f	0,3 ^f	9,0 ns ^f
4c	497 ^f	0,3 ^f	7,8 ns ^f

Tableau 4.III.2 : Paramètres photophysiques d'émission des complexes $[(\text{Cp}^*\text{Irl})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4a** et **4b** et $[(\text{Cp}^*\text{Rhl})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4c** dans CH_2Cl_2 à l'air (f = fluorescence ; ph = phosphorescence)

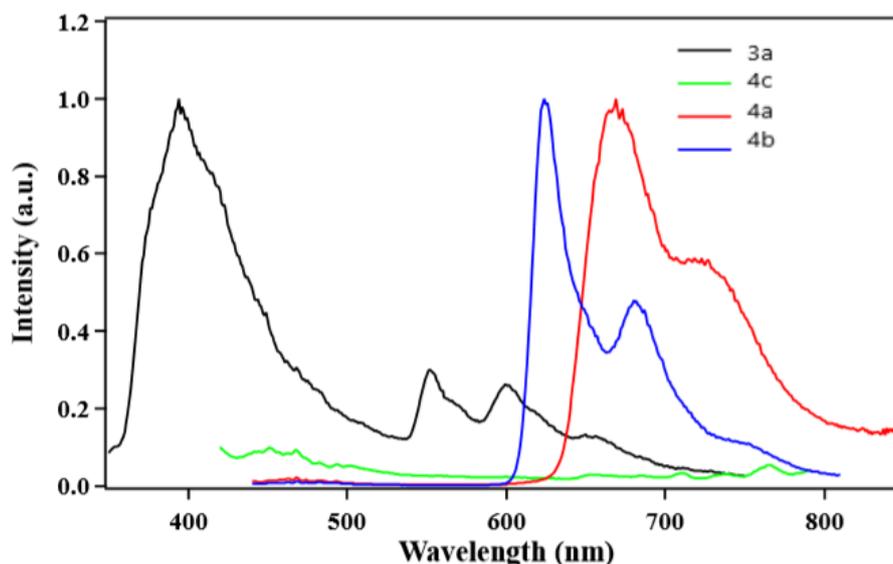


Figure 4.III.3 : Spectres d'émission des composés des complexes $[\text{Me-NHC-Ni}]^+\text{I}^-$ **3a** (en noir), $[(\text{Cp}^*\text{Iri})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4a** (en rouge), **4b** (en bleu) et $[(\text{Cp}^*\text{RhI})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4c** (en vert) dans CH_2Cl_2 à 77 K

En regardant la figure 4.III.3, on constate qu'à 77 K, ligand **3a** présente plusieurs bandes d'émission ; une bande forte à 394 nm (fluorescence) et d'autres de plus faible intensité de nature phosphorescente avec une longue durée de vie. Ce type d'émission a déjà été observé pour ce chromophore auparavant. D'autre part, à 77 K, les complexes **4a**, **4b** voient leurs émissions déplacées vers les plus basses énergies (respectivement de 506, 716 et 495 nm à 669, 723 et 750 nm) avec une longue durée de vie de l'ordre de la microseconde (voir tableau 4.III.3). On constate aussi que les formes des bandes sont similaires aux bandes de phosphorescence du ligand libre **3a**. Ces émissions sont de nature phosphorescente. Grâce à l'effet spin-orbite de l'iridium cela permet d'accéder aux états triplets émissifs du chromophore, par conséquent les complexes **4a** et **4b** sont phosphorescents. Au contraire le complexe du rhodium **4c** qui possède un faible spin-orbite est non-émissif.

Complexes	λ_{em} (nm)	τ (ns / μs)
[NHC-Ni]I	394 ^f , 552 ^{ph} , 599 ^{ph} , 650 ^{ph}	3,6 ns ^f ; 9,2 μs ^{ph}
4a	669 ^{ph} , 723 ^{ph}	14,1 μs ^{ph}
4b	624 ^{ph} , 680 ^{ph} , 750 ^{ph}	48,7 μs ^{ph}
4c	Pas d'émission	

Tableau 4.III.3 : Paramètres photophysiques d'émission des complexes $[(\text{Cp}^*\text{Iri})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4a** et **4b** et $[(\text{Cp}^*\text{RhI})(\text{Me-NHC-Ni})]$ **4c** dans CH_2Cl_2 à l'air (f = fluorescence ; ph = phosphorescence).

Ces résultats sont intéressants car ils montrent que nos complexes tétraédriques à chromophore organique Ni sont luminescents à température ambiante. De plus le complexe d'iridium **4a** présente une double émission à température ambiante (fluorescence et phosphorescence). Donc le type de complexes $[(\text{Cp}^*\text{Iri})(\text{Me-NHC-Ni})]$ permet d'obtenir une nouvelle famille de complexes luminescents. Cependant il faudra moduler la nature du ligand voir utiliser d'autre chromophores afin d'augmenter le rendement quantique qui reste actuellement faible.

4.IV Complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et de rhodium(III) énantiopurs possédant des ligands NHC-Naphthalimides obtenus par chromatographie sur colonne chirale

4.IV.1 Propriétés chiroptiques de complexes cyclométallés tétraédriques d'iridium(III) et rhodium(III)

Les complexes **R-4a**, **S-4a**, **R-4b**, **S-4b**, **R-4c** et **S-4c**, ont été obtenus par dédoublement des complexes **4a**, **4b** et **4c** racémiques en collaboration avec le Docteur Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (voir figure 4.IV.1). L'échantillon a été dissous dans du dichlorométhane puis injecté sur une colonne chirale à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le matériel de détection UV est centré sur 254 nm. La phase mobile est composée d'un mélange heptane / éthanol / dichlorométhane dans des proportions 5 / 3 / 2.

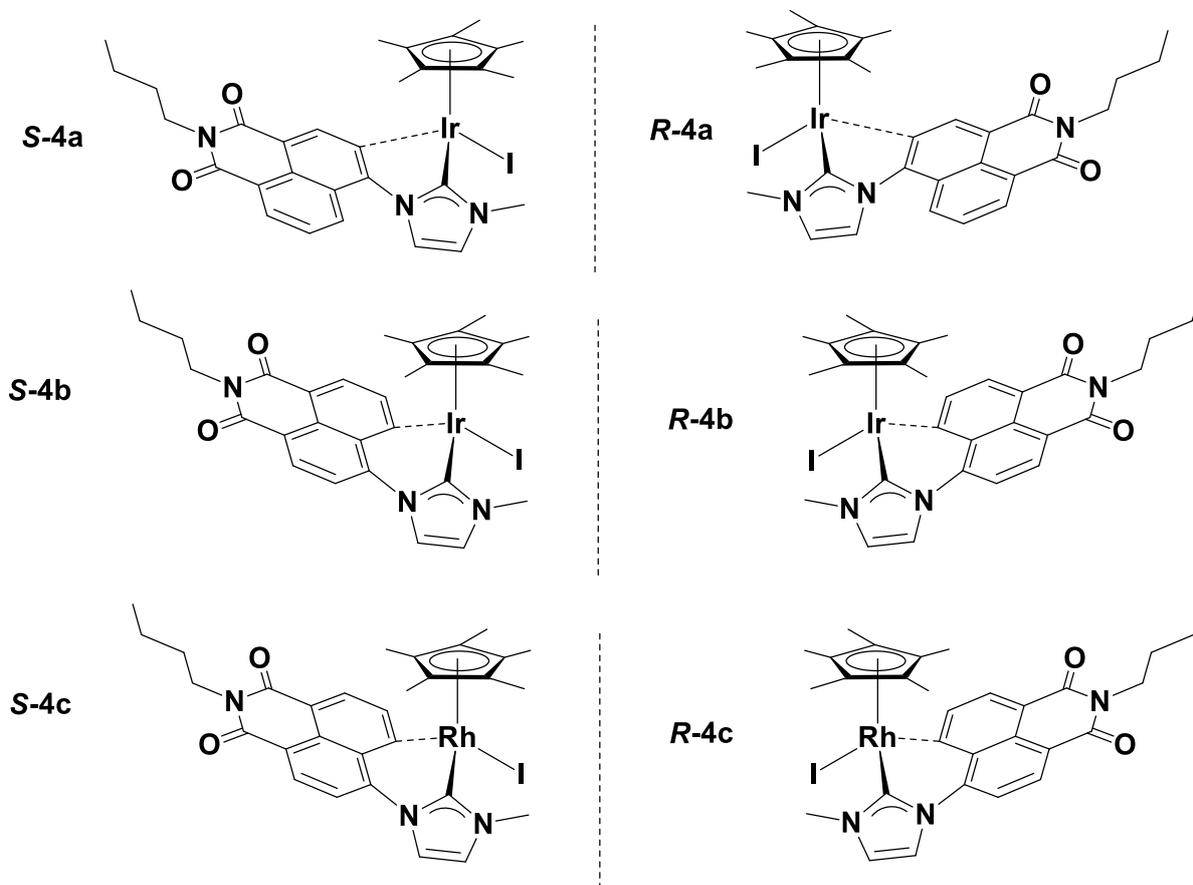
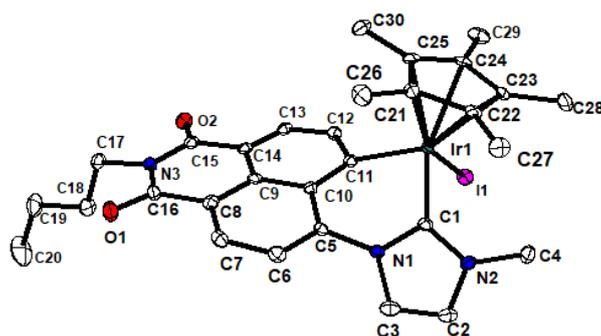


Figure 4.IV.1 : Représentation des complexes **R-4a**, **S-4a**, **R-4b**, **S-4b**, **R-4c** et **S-4c** (avec pour ordre de priorité : I > Cp* > NHC > C-arène)

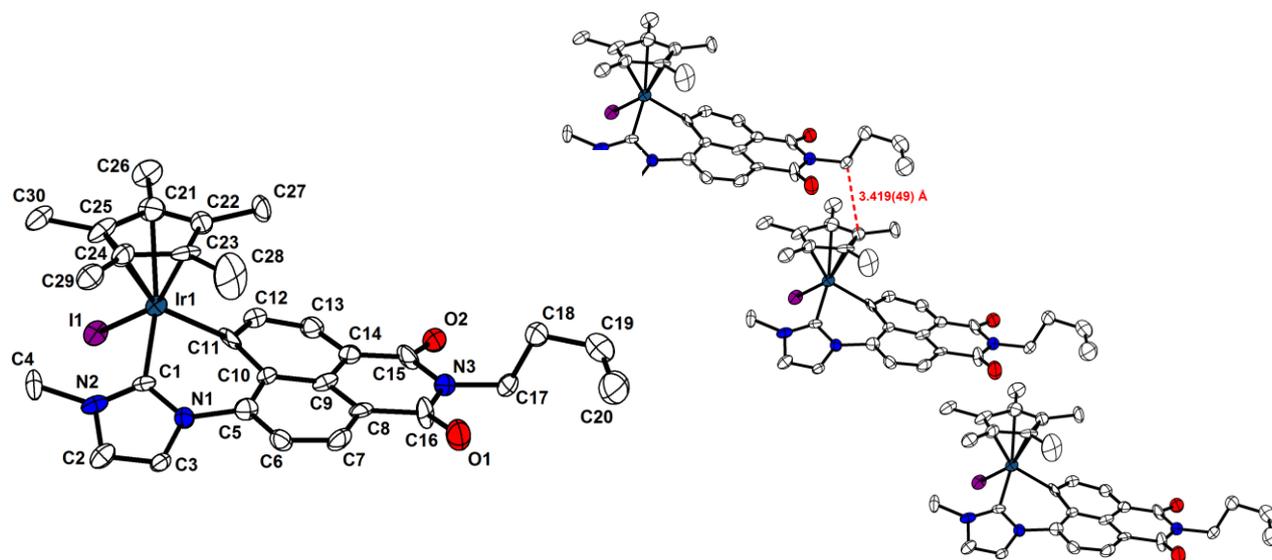
Des cristaux de **R-4b** et **S-4b** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. Les cristaux obtenus de **R-4b** et **S-4b** sont de couleur rouge et cristallisent respectivement dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$ et $P2_12_12_1$. La structure confirme la formation du métallacycle à six chaînons. Les cristaux obtenus permettent d'attribuer les configurations absolues aux deux complexes. Il est à noter que l'arrangement dans l'espace des complexes énantiopurs est totalement différent des racémiques. Ici on observe un arrangement « tête à tête » des complexes.



Ir-C11	2,053(5) Å	N2-C1-Ir	130,60(2)°
Ir-C1	1,983(5) Å	N1-C1-Ir	124,98(2)°
Ir-I	2,7016(4) Å	C1-Ir-C23	153,17(4)°
Ir-C21	2,168(5) Å	C1-Ir-C24	115,90(4)°
Ir-C22	2,231(5) Å	C1-Ir-C11	86,60(3)°
Ir-C23	2,271(5) Å	C1-Ir-I	92,86(1)°
Ir-C24	2,279(4) Å		
Ir-C25	2,246(4) Å		
N2-C1	1,348(6) Å		
N1-C1	1,367(6) Å		
C2-C3	1,335(7) Å		

Figure 4.IV.2 : Structure DRX et numérotation de **S-4b** ; sélection de distances et angles de la structure de **S-4b**

La distance Ir---Cp* moyenne est de 2,239 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,335(7) Å. La distance entre le centre métallique et le carbone du NHC C1 est de 1,983(5) Å ce qui est similaire avec les valeurs trouvées pour les complexes racémiques. La structure absolue a été déterminée par le raffinement du paramètre de Flack x , qui est égal à 0,001(3) et confirme la configuration absolue du complexe. La structure confirme la formation du produit souhaité **S-4b**.



Ir-C11	2,053(3) Å	N2-C1-Ir	130,6(1)°
Ir-C1	2,031(2) Å	N1-C1-Ir	124,9(2)°
Ir-I	2,706(3) Å	C1-Ir-C23	153,1(7)°
Ir-C21	2,168(3) Å	C1-Ir-C24	115,9(1)°
Ir-C22	2,231(3) Å	C1-Ir-C11	86,6(1)°
Ir-C23	2,271(4) Å	C1-Ir-I	92,8(4)°
Ir-C24	2,279(4) Å		
Ir-C25	2,246(3) Å		
N2-C1	1,348(3) Å		
N1-C1	1,367(4) Å		
C2-C3	1,335(4) Å		

Figure 4.IV.3 : Numérotation de la structure de **R-4b** ; structure DRX de **R-4b** montrant l'arrangement « tête à tête » ; sélection de distances et angles de la structure de **R-4b**

La distance Ir---Cp* moyenne est de 2,239 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,335(4) Å. La distance entre le centre métallique et le carbone du NHC C1 est de 2,031(2) Å ce qui est similaire avec les valeurs trouvées pour les complexes racémiques. Nous pouvons observer une interaction non covalente de type C-H--- π de 3,419(49) Å entre le groupement *n*Bu et le Cp*. La structure absolue a été déterminée par le raffinement du paramètre de Flack *x*, qui est égal à 0,033(10) et confirme la configuration absolue du complexe. La structure confirme la formation du produit souhaité **R-4b**.

Les paires d'énantiomères **R-4a**, **S-4a** et **R-4b**, **S-4b** ont présenté une très bonne stabilité configurationnelle dans un solvant fortement coordonnant (acétonitrile), ainsi que dans le dichlorométhane comme le montrent les courbes dichroïques.

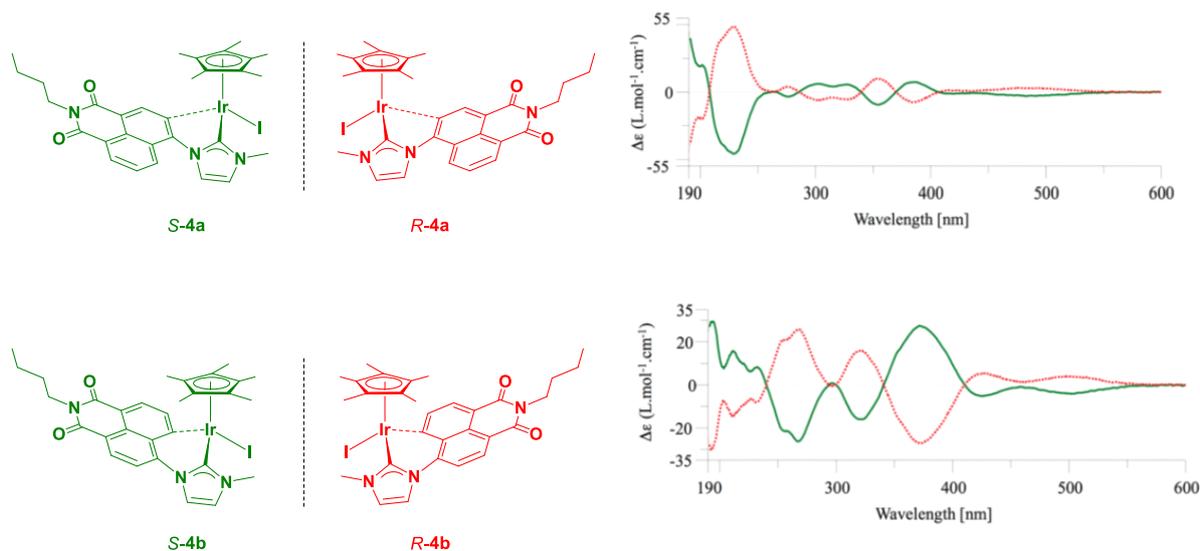
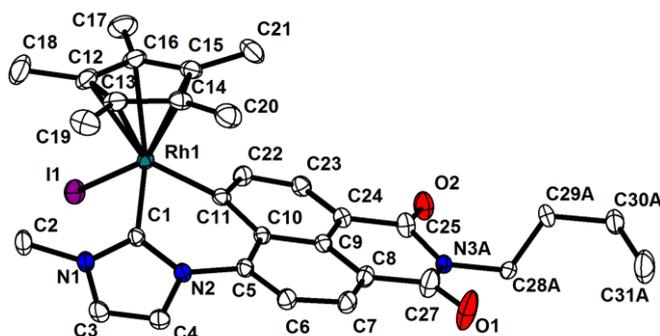


Figure 4.IV.4 : Complexes d'iridium cyclométallés tétraédriques de type $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-NI)]$ énantiopurs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH_3CN avec une cuve de 1 mm.

Dans le cas de la paire **R-4a** / **S-4a**, plusieurs pics de signes opposés pour chaque énantiomère sont visibles à 240, 260, 290 et 320 nm. Ces pics sont associés à des transitions de type $\pi-\pi^*$ intervenant dans le naphthalimide. Des bandes de plus faibles intensités attribuées à un transfert de charge de type MLCT sont visibles à 350, 390 et 480 nm.

Dans le cas de la paire **R-4b** / **S-4b**, plusieurs pics de signes opposés pour chaque énantiomère sont visibles à 240, 260, 290 et 320 nm. Ces pics sont associés à des transitions de type $\pi-\pi^*$ intervenant dans le naphthalimide. Des bandes plus prononcées et plus déplacées vers les basses énergies que celles observées pour la paire **R-4a** / **S-4a** sont attribuées à un transfert de charge de type MLCT visibles à 370, 420 et 520 nm.

Des cristaux de **S-4c** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution du complexe dissous dans le dichlorométhane. Les cristaux obtenus de **S-4c** sont de couleur orange et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_12_12_1$. La structure confirme la formation du métallacycle à six chaînons. Les cristaux obtenus permettent d'attribuer les configurations absolues aux deux complexes.



Rh-C11	2,030(5) Å	N2-C1-Rh	129,4(4)°
Rh-C1	1,983(4) Å	N1-C1-Rh	125,7(4)°
Rh-I	2,6974(6) Å	C1-Rh-C23	120,1(2)°
Rh-C21	2,154(6) Å	C1-Rh-C24	122,9(1)°
Rh-C22	2,253(6) Å	C1-Rh-C11	86,7(2)°
Rh-C23	2,290(5) Å	C1-Rh-I	93,9(2)°
Rh-C24	2,247(5) Å		
Rh-C25	2,277(5) Å		
N2-C1	1,373(8) Å		
N1-C1	1,353(6) Å		
C2-C3	1,339(8) Å		

Figure 4.IV.5 : Structure DRX et numérotation de **S-4c** ; sélection de distances et angles de la structure de **S-4c**

La distance Rh---Cp* moyenne est de 2,244 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,339(8) Å. La distance entre le centre métallique et le carbone du NHC C1 est de 1,983(4) Å ce qui est similaire avec les valeurs trouvées pour les complexes racémiques. La structure absolue a été déterminée par le raffinement du paramètre de Flack x , qui est égal à -0,015(2) et confirme la configuration absolue du complexe. La structure confirme la formation du produit souhaité **S-4c**.

L'étude dichroïque de la paire **R-4c** / **S-4c** révèle plusieurs pics de signes opposés pour chaque énantiomère visible à 200, 220, 260 et 330 nm. Ces pics sont associés à des transitions de type π - π^* intervenant dans le naphthalimide. Des bandes de plus faibles intensités attribuées à un transfert de charge de type MLCT sont visibles à 400 et 450 nm.

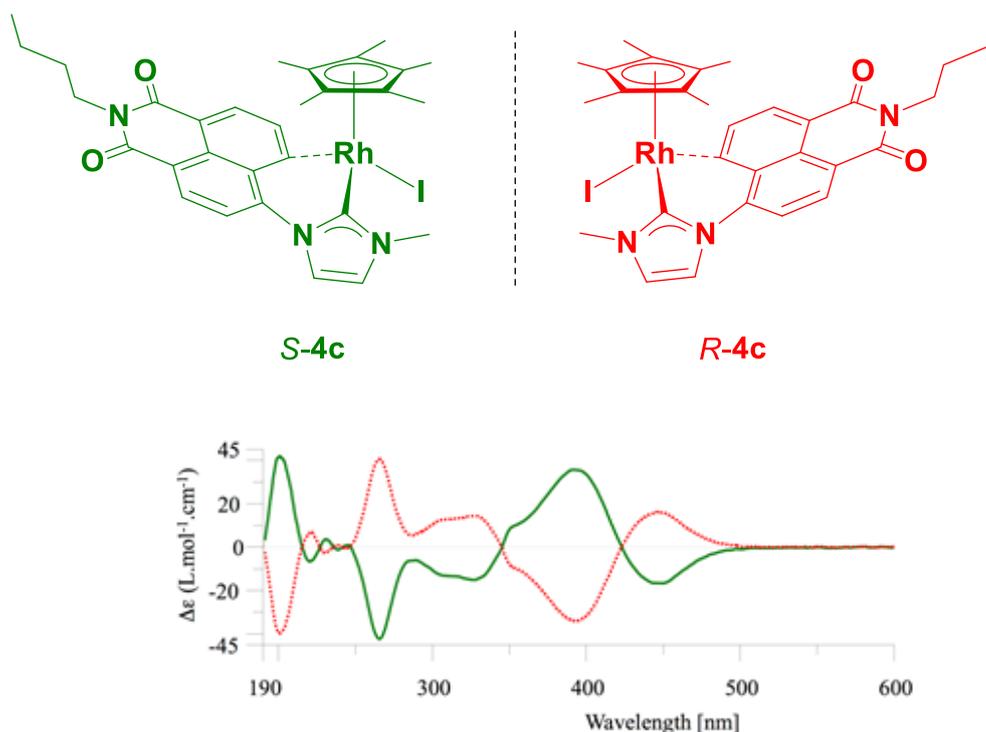


Figure 4.IV.6 : Complexes de rhodium cyclométallés tétraédriques de type $[(\text{Cp}^*\text{Rh})(\text{NHC-NI})]$ énantiopurs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH_3CN avec une cuve de 1 mm.

4.V Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Naphthalimides avec un acétylure $[(\text{Cp}^*\text{Ir-C}\equiv\text{CPh})(\text{Me-NHC-NI})]$

Afin d'exalter les propriétés luminescentes de ces complexes, il est possible de remplacer le ligand halogénure (iodure dans notre cas) par un autre ligand fortement σ donneur. Les acétylures présentent toutes les caractéristiques nécessaires. Yam et coll. ont publié en 2001 la synthèse de nouveaux complexes de platine de type $[(\text{N}^-\text{N}^-\text{N})\text{Pt-C}\equiv\text{CR}]$. En ajoutant la partie acétylure, ils ont transformé des complexes non luminescents de platine en complexes partiellement luminescents²¹. Ce phénomène s'explique par un éclatement des orbitales moléculaires, la ${}^3\text{MLCT}/\text{LLCT}$ est stabilisée et la transition d-d est déstabilisée vers la haute énergie²².

²¹ V. W.-W. Yam, R. P.-L. Tang, K. M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2001**, 20, 4476

²² V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11579

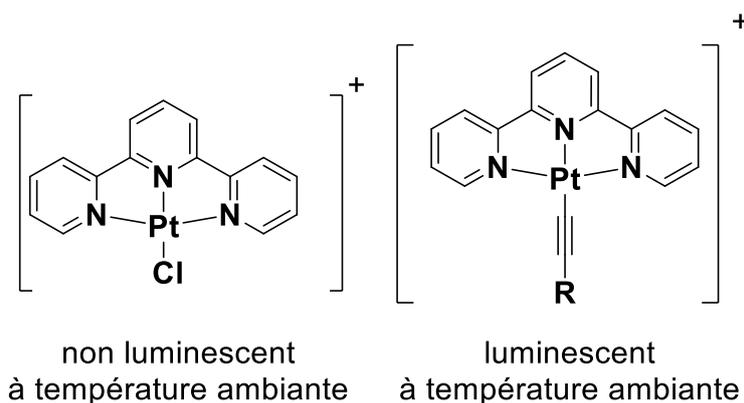


Figure 4.V.1 : Complexes de platine synthétisés par Yam et coll.

Il existe également des exemples de ce type de procédé appliqué aux complexes d'iridium octaédriques. Lalinde et coll. ont publié en 2015 la synthèse de complexes de type $[(ppy)_2Ir-C\equiv CR]$ luminescents. Les propriétés photophysiques de ces complexes viennent d'une part du cœur métallique luminescent « $(ppy)_2Ir$ » et également de l'interaction de la chaîne acétylure avec les centres métalliques d'iridium²³.

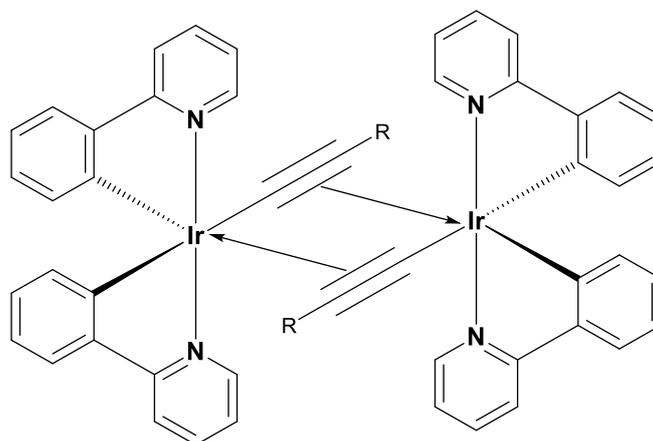


Figure 4.V.2 : Complexes luminescents d'iridium synthétisés par Lalinde et coll. présentant des interactions intermoléculaires entre un acétylure et un iridium.

Ces types de procédés peuvent être appliqués aux complexes de type $[(Cp^*IrI)(Me-NHC-NI)]$ en remplaçant l'iodure par un acétylure.

4.V.1 Synthèse et caractérisation de complexes d'iridium(III) tétraédriques à ligands NHC-Naphthalimides avec des acétylures $[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]$

La stratégie de synthèse développée par l'équipe est présentée ci-dessous

²³ J. Fernandez-Cestau, N. Gimenez, E. Lalinde, P. Montaño, M. T. Moreno, S. Sanchez, *Organometallics* **2015**, 34, 1766

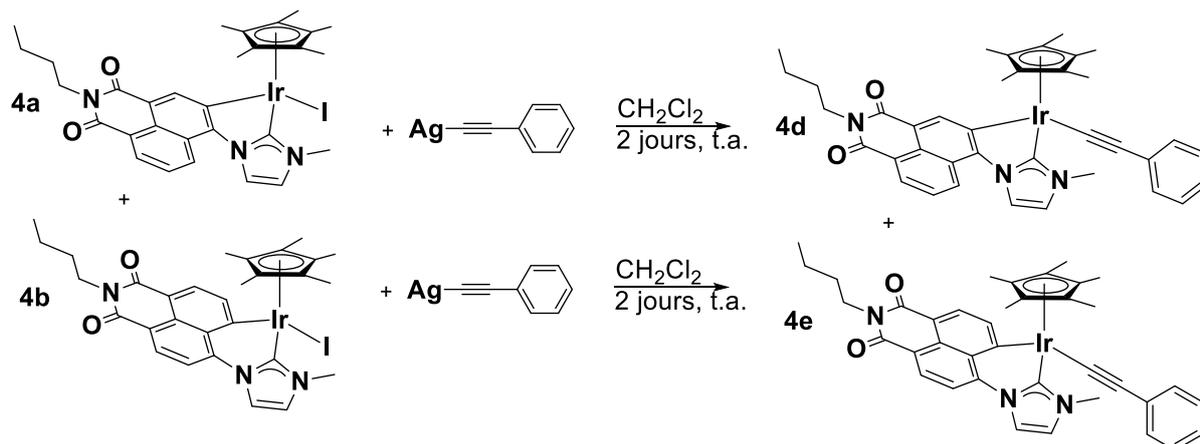


Schéma 4.V.1 : Schéma réactionnel de la synthèse des composés de type [(Cp*Ir-C≡CPh)(Me-NHC-NI)]

La réaction consiste en une transmétallation d'un complexe d' Ag-C≡CPh aux complexes **4a** et **4b** dans le dichlorométhane à température ambiante pendant deux jours. Les deux produits **4d** et **4e** ont été obtenus sous forme de poudres microcristallines rouges avec des rendements de respectivement 38 et 44%. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et par HRMS.

Le spectre RMN ¹H du complexe **4d** enregistré dans le dichlorométhane-d₂ est composé de cinq multiplets entre 0,5 et 4,5 ppm correspondant aux deux chaînes alkyles. Le singulet à 1,97 ppm correspond aux quinze protons des CH₃ du Cp*. Les sept autres signaux compris entre 6,5 et 9 ppm correspondent aux protons non équivalents du ligand naphthalimide et aux protons du ligand acétylure.

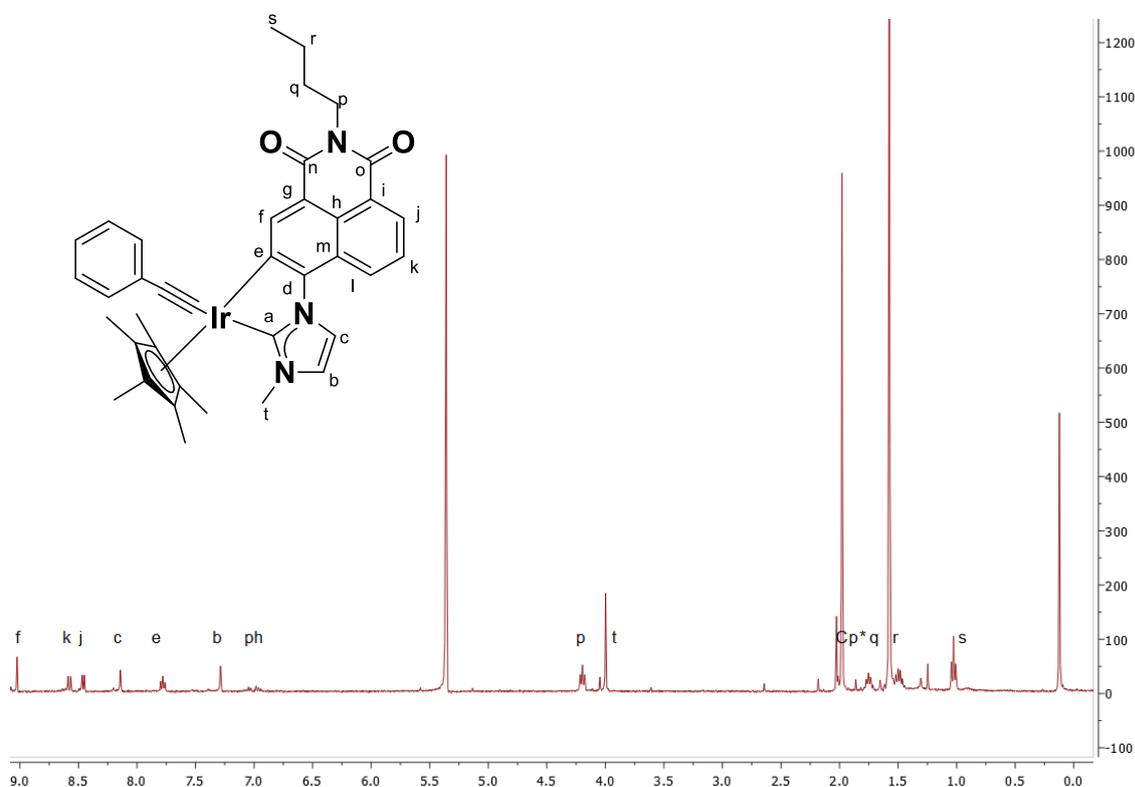


Figure 4.V.3 : Numérotation de **4d** et spectre RMN ¹H du composé **4d** dans le CD₂Cl₂

Nous avons réussi à obtenir ce nouveau type de complexe avec un ligand fortement σ -donneur, il conviendra à l'avenir d'étudier les propriétés luminescentes afin de sonder l'effet de ce ligand sur le rendement quantique ainsi que la nature des émissions. Le prochain paragraphe décrit les résultats obtenus avec des complexes tétraédriques mais possédant un autre chromophore que le naphthalimide.

4.VI Complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes (Pyr)

Les résultats obtenus sur la série des complexes de type $[(Cp^*IrCl)(NHC-NI)]$ nous ont incité à continuer la recherche sur ce type de composé. Il est possible de remplacer le naphthalimide par un autre chromophore ayant des propriétés différentes. Le pyrène est le candidat idéal de par sa capacité à former des interactions π - π intermoléculaires entre différents arènes.

4.VI.1 Synthèse et caractérisation de complexes tétraédriques d'iridium(III) à ligands NHC-Pyrènes $[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]$ racémiques

La stratégie développée afin de synthétiser les complexes $[(Cp^*IrI)(Me-NHC-Pyr)]$ est présentée ci-dessous.

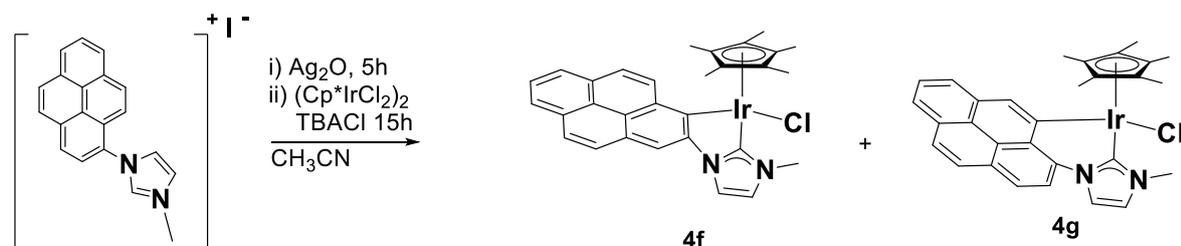
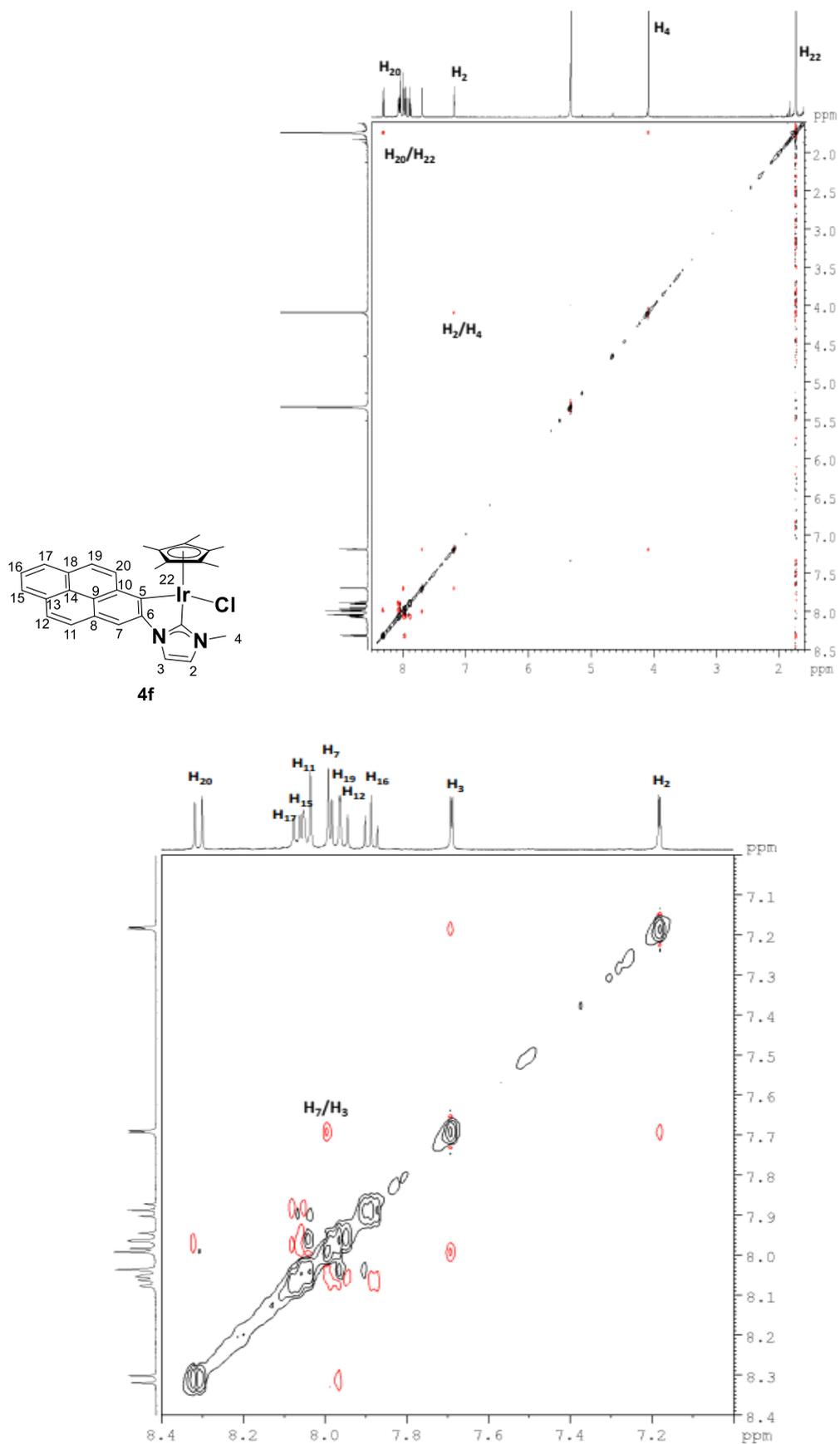


Schéma 4.VI.1 : synthèses des complexes $[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]$ **4f** et **4g**

La réaction de $[Cp^*IrCl_2]_2$ avec le proligand $[Me-NHC-NI]^+I^-$ conduit à la formation d'un mélange de deux produits **4f** / **4g**. Ces deux métallacycles (métallacycle à cinq chaînons pour **4f** et à six chaînons pour **4g**) ont été séparés sur colonne SiO_2 afin d'obtenir les deux produits purs **4f** et **4g** sous forme de poudres microcristallines jaunes avec des rendements de respectivement 15 et 18 %. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN 1H , RMN ^{13}C , IR et par analyse élémentaire.

L'identification des deux métallacycles à cinq et six chaînons **4f** et **4g** a été possible par analyse RMN 1H - 1H ROESY. Ces expériences faites en collaboration avec la Dr Marie-Nöelle Rager de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris a permis en observant les interactions entre les hydrogènes du pyrène, de l'imidazole et du Cp^* d'identifier les métallacycles à cinq et six chaînons. Ce phénomène (déjà observé pour les complexes à ligand naphthalimide) n'a à notre connaissance jamais été observé pour des complexes similaires.

Figure 4.VI.2 : Numérotation et spectre RMN ROESY ^1H 2D de **4f** dans le CD_2Cl_2

Les interactions entre les protons H20 / H22, H2 / H4 et H7 / H3 prouvent que le métallacycle à six chaînons **4b** est bien formé lors de la réaction.

En suivant la même voie de synthèse mais en remplaçant le proligand méthylé par le proligand $[iPr-NHC-Ni]^+I^-$, nous avons pu former deux autres complexes de forme $[(Cp^*IrCl)(iPr-NHC-Pyr)]$. Les deux produits purs **4h** et **4i** sont obtenus sous forme de poudres microcristallines rouges avec des rendements de respectivement 20 et 22 %. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques usuelles : RMN 1H , RMN ^{13}C , IR et par analyse élémentaire. Les complexes **4h** et **4i** sont obtenus sous la forme de respectivement deux métallacycles à cinq et six chaînons.

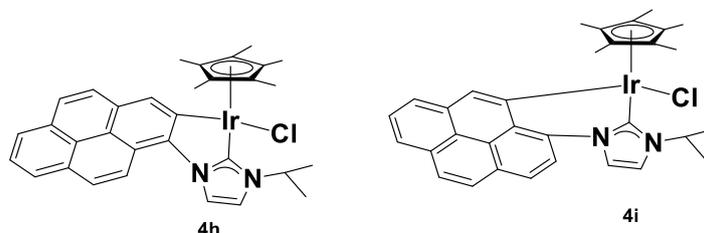
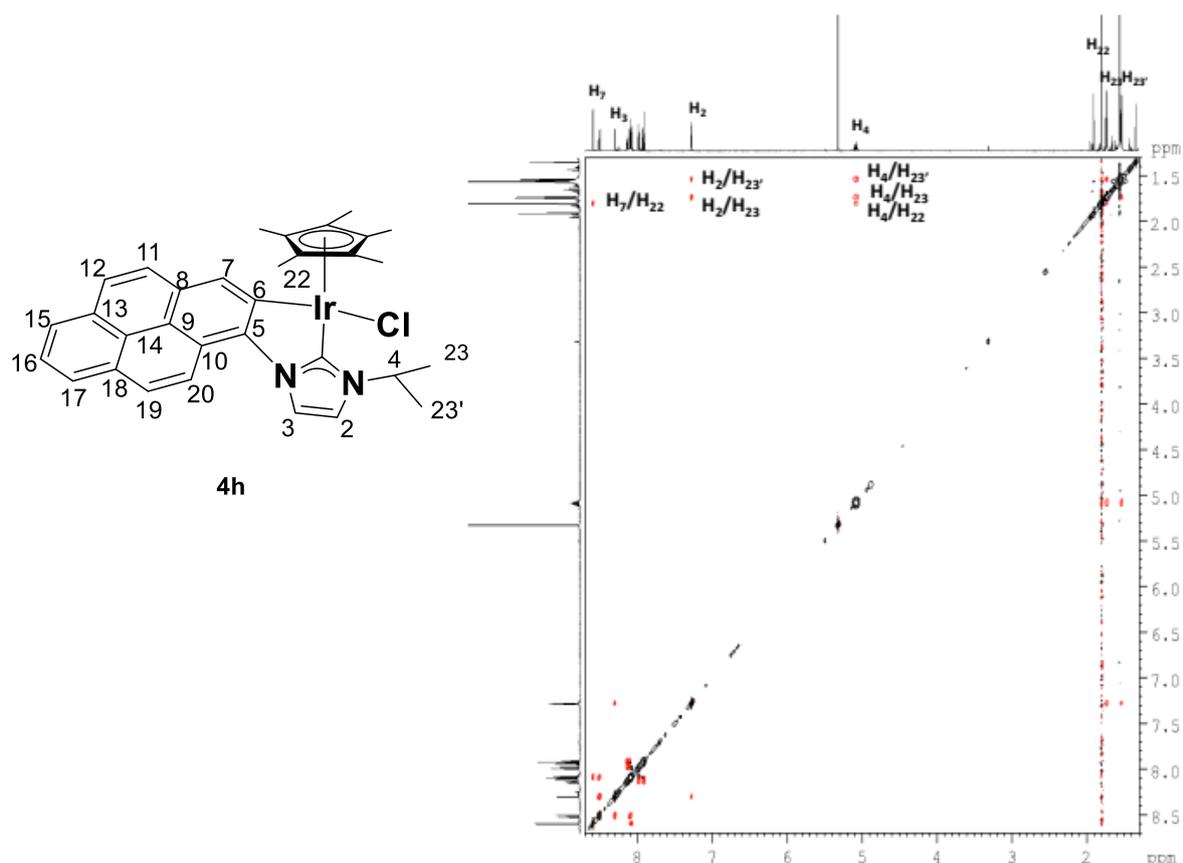


Figure 4.VI.3 : Complexes de forme $[(Cp^*IrCl)(iPr-NHC-Pyr)]$ **4h** et **4i**

Les regioisomères **4h** et **4i** ont pu être déterminée là encore grâce à une expérience RMN 1H - 1H ROESY faites en collaboration avec la Dr Marie-Nöelle Rager de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.



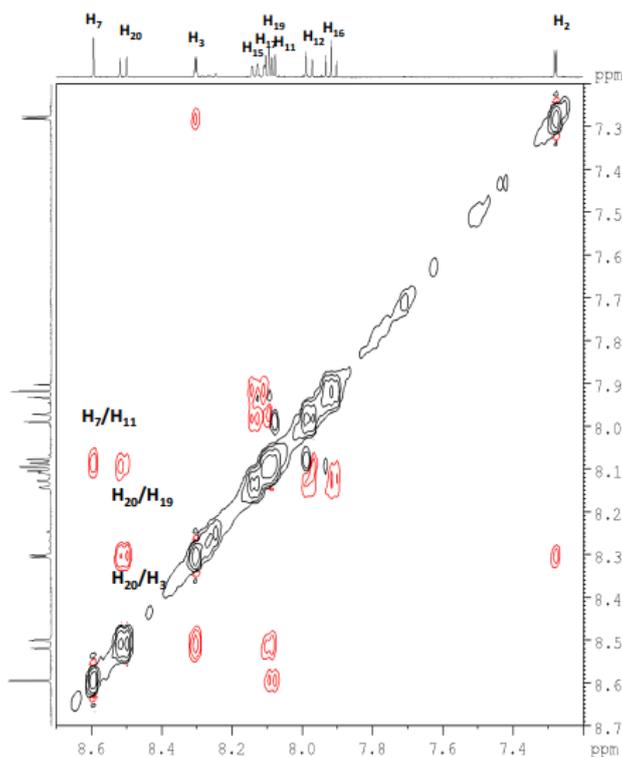
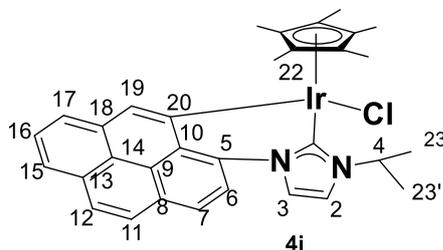


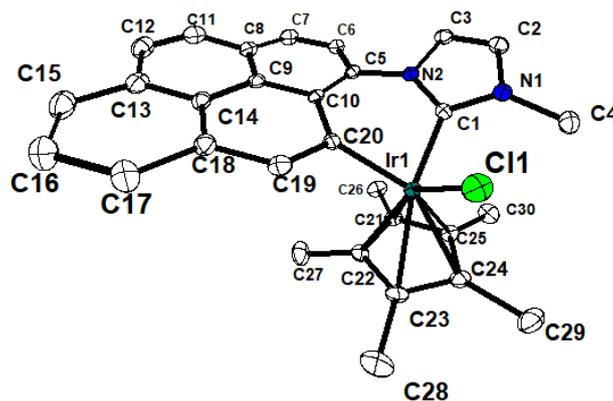
Figure 4.VI.4 : Numérotation et spectre RMN ROESY ^1H 2D de **4h** dans le CD_2Cl_2

Les interactions entre les protons H20 / H19, H20 / H3, H7 / H11 et H7 / H22 prouvent que le métallacycle à cinq chaînons **4h** est bien formé lors de la réaction.



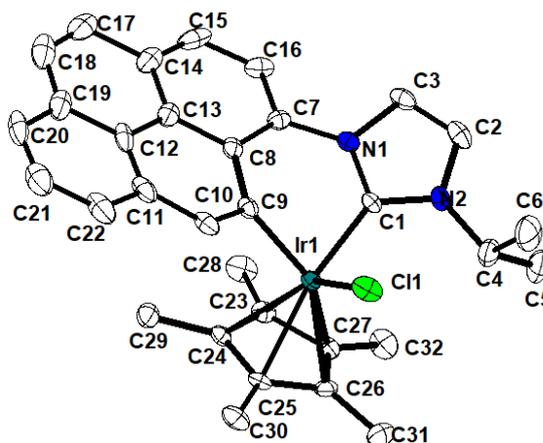
D'une manière similaire l'isomère **4i** a été identifié (voir spectres ROESY dans la partie expérimentale).

Des cristaux de **4g** et **4i** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. Les cristaux de **4g** sont de couleur jaune et cristallisent dans le groupe d'espace $I b a_2$. Les cristaux obtenus de **4i** sont de couleur jaune et cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique $P 2_12_12_1$. Les complexes sont sous la forme d'un tétraèdre distordu autour du centre métallique. La distance Ir---Cp* moyenne est de 2,231 Å. La distance entre les deux carbones de l'unité NHC (C2 et C3) est de 1,326(8) Å. La distance Ir---C du NHC est de 1,987(4) Å ce qui correspond avec les distances obtenues sur les précédents complexes, la distance Ir---C du pyrène est de 2,045(4) Å. Aucune interaction π - π n'est observée entre les différents pyrènes des structures. Les structures obtenues (voir ci-dessous) confirment la formation des métallacycles à cinq et six chaînons [(Cp*IrCl)(iPr-NHC-Me)] et [(Cp*IrCl)(iPr-NHC-Pyr)].



Ir-C20	2,045(4) Å	N2-C1-Ir	125,8(3)°
Ir-C1	1,987(4) Å	N1-C1-Ir	129,2(3)°
Ir-Cl	2,422(1) Å	C1-Ir-C23	159,5(2)°
Ir-C21	2,163(5) Å	C1-Ir-C24	123,9(2)°
Ir-C22	2,225(5) Å	C1-Ir-C20	86,0(2)°
Ir-C23	2,248(5) Å	C1-Ir-Cl	92,7(1)°
Ir-C24	2,263(5) Å		
Ir-C25	2,256(5) Å		
N2-C1	1,360(5) Å		
N1-C1	1,349(6) Å		
C2-C3	1,326(8) Å		

Figure 4.VI.5 : Structure DRX et numérotation de **4g** ; sélection de distances et angles de la structure de **4g**



Ir-C9	2,038(4) Å	N2-C1-Ir	130,4(3)°
Ir-C1	2,007(4) Å	N1-C1-Ir	124,2(3)°
Ir-Cl	2,407(1) Å	C1-Ir-C23	104,9(2)°
Ir-C21	2,154(4) Å	C1-Ir-C24	139,3(2)°
Ir-C22	2,222(5) Å	C1-Ir-9	85,3(2)°
Ir-C23	2,248(4) Å	C1-Ir-Cl	91,0(1)°
Ir-C24	2,257(5) Å		
Ir-C25	2,241(4) Å		
N2-C1	1,350(6) Å		
N1-C1	1,354(6) Å		
C2-C3	1,326(8) Å		

Figure 4.VI.6 : Structure DRX et numérotation de **4i** ; sélection de distances et angles de la structure de **4i**

Les complexes **S-4g**, **R-4g**, **S-4i** et **R-4i**, ont été obtenus par dédoublement des complexes **4g** et **4i** racémiques en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. L'échantillon a été dissous dans du dichlorométhane puis injecté sur une colonne chirale à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le matériel de détection UV est centré sur 254 nm. La phase mobile est composée d'un mélange heptane / éthanol / dichlorométhane dans des proportions 5 / 3 / 2 pour **4g** et 2 / 4 / 4 pour **4i**.

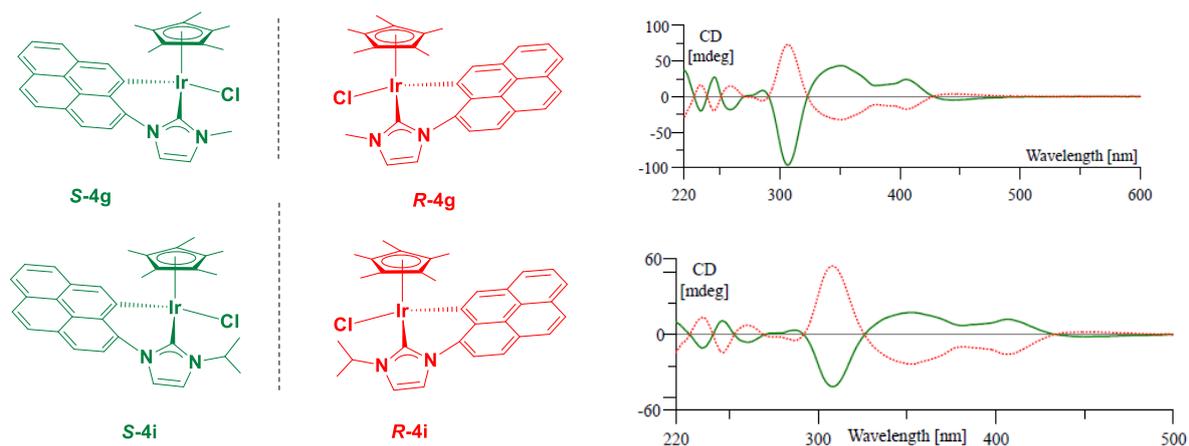


Figure 4.VI.7 : Complexes d'iridium cyclométallés tétraédriques de type $[(Cp^*IrCl)(R-NHC-Pyr)]$ (avec $R = Me$ pour **4g** et $R = CH(CH_3)_2$ pour **4i**) énantio-purs et les courbes dichroïques associées enregistrées à une concentration de 0,25 mM dans du CH_3CN avec une cuve de 1 mm. (avec pour ordre de priorité : $Cp^* > Cl > NHC > C$ -arène)

Ces complexes présentent une configuration labile à température ambiante. Afin de pouvoir réaliser l'expérience de dichroïsme circulaire, il est nécessaire d'être à basse température.

Dans le cas de la paire **R-4g** / **S-4g**, plusieurs pics de signes opposés pour chaque énantiomère sont visibles à 230, 250, 270 et 290 nm. Ces pics peuvent être associés à des transitions de type $\pi-\pi^*$ intervenant dans le pyrène. Des bandes de plus fortes intensités pouvant être attribuées à un transfert de charge de type MLCT sont visibles à 320, 350 et 400 nm.

Dans le cas de la paire **R-4i** / **S-4i**, plusieurs pics de signes opposés pour chaque énantiomère sont visibles à 240, 250, 270 et 290 nm. Ces pics peuvent être associés à des transitions de type $\pi-\pi^*$ intervenant dans le pyrène. Des bandes visibles à 320, 350 et 410 nm plus prononcées et plus déplacées vers les basses énergies que celles observées pour la paire **R-4g** / **S-4g** peuvent être attribuées à un transfert de charge de type MLCT.

Les barrières d'énantiomérisation des deux paires d'isomères ont été déterminées. Ces résultats montrent que les quantités d'un isomère donné décroissent au cours du temps significativement (près de 20% d'énantiomérisation après 160 minutes. L'étude de la barrière d'énantiomérisation de **4g** donne $k_{\text{énantiomérisation}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $\Delta G^\ddagger = 100,8 \text{ kJ/mol}$ et $t_{1/2} = 213$ minutes (à 30°C dans un mélange hexane / éthanol / dichlorométhane 5/3/2).

De manière analogue, les résultats de l'étude de la barrière d'énantiomérisation de **4i** donnent $k_{\text{énantiomérisation}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $\Delta G^\ddagger = 94,4 \text{ kJ/mol}$ et $t_{1/2} = 63$ minutes (à 30°C dans un mélange hexane / éthanol / dichlorométhane 2/4/4). Ces études ont été faites en collaboration avec Dr. Nicolas Vanthuyne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille

Les études photophysiques des composés **4g** et **4i** seront étudiés dans un avenir proche.

4.VII Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons synthétisé de nouveaux complexes de type $[(Cp^*MI)(Me-NHC-NI)]$ (**4a** et **4b** pour $M = Ir$ et **4c** pour $M = Rh$) racémiques. Ces complexes sont entièrement caractérisés. Les complexes **4a** et **4b** sont des régioisomères, **4a** étant un métallacycle à cinq chaînons et **4b** étant un métallacycle à six chaînons. Des cristaux de la plupart des complexes ont été obtenus, il a donc été possible de voir les différents arrangements à l'état solide (« tête-bêche » et « tête-tête »). Ces complexes sont émissifs en solution à température ambiante. **4a** à la différence de **4b** présente une double émission à température ambiante en solution (fluorescence et phosphorescence). Une étude par calculs TD-DFT est nécessaire afin de comprendre si les effets stériques (taille de métallacycle) ou les interactions électroniques entre le chromophore organique et l'iridium sont à l'origine de ce comportement. Ainsi des complexes de type $[(Cp^*MI)(Me-NHC-NI)]$ (**4a** et **4b** pour $M = Ir$ et **4c** pour $M = Rh$) luminescents ont donc été synthétisés, néanmoins ces complexes montrent des rendements quantiques faibles (de l'ordre de 0,4%).

Les complexes **R-4a**, **S-4a**, **R-4b**, **S-4b**, **R-4c** et **S-4c** ont été dédoublés sur colonne chirale en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuynne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. Ces complexes ont été entièrement caractérisés. Les propriétés chiroptiques de ces complexes prouvent la relation d'énantiomérisation entre les paires d'énantiomères **R-4a** / **S-4a**, **R-4b** / **S-4b** et **R-4c** / **S-4c**.

Afin d'augmenter les propriétés luminescentes de ce type de complexe, une nouvelle série de complexes à ligand fortement σ donneur (acétylure) a été synthétisée. Les complexes de type $[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]$ **4d** et **4e** ont été entièrement caractérisés.

Afin de moduler les propriétés luminescentes des complexes de type $[(Cp^*MCl)(R-NHC-Pyrène)]$, les complexes **4f**, **4g**, **4h** et **4i** ont été synthétisés. Ces métallacycles à cinq et six chaînons possèdent un pyrène comme chromophore, celui-ci est connu pour s'agréger, impactant ainsi les propriétés luminescentes. Les complexes **R-4g**, **S-4g**, **R-4i**, **S-4i** ont été dédoublés sur colonne chirale en collaboration avec le Dr. Nicolas Vanthuynne de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille. Les propriétés chiroptiques de ces complexes prouvent la relation d'énantiomérisation entre les paires d'énantiomères **R-4g** / **S-4g** et **R-4i** / **S-4i**. Contrairement aux complexes avec le naphthalimide ce dernier présente une configuration labile et les barrières d'énantiomérisation ont été expérimentalement déterminées.

Les perspectives pour ce chapitre seraient l'obtention de cristaux des complexes possédant un acétylure **4d** et **4e** ainsi que des complexes à chromophore pyrène. L'étude poussée de leurs propriétés luminescentes permettrait de voir l'impact d'un ligand fortement σ donneur (acétylure) ou chromophore permettant l'agrégation (pyrène) sur l'absorption et l'émission de cette famille de composés.

Chapitre 5: Conclusions générales et Perspectives

V – Conclusions générales..... 141

VI – Perspectives 145

V – Conclusions générales

Les travaux exposés dans le présent manuscrit intitulé “*Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores*” sont le fruit de trois années de recherches doctorales financées par le Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. Ils ont été réalisés au sein de l’équipe ARCHitectures Moléculaires : *chiralité, coordination et luminescence* de l’Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM). L’objectif de cette thèse est de préparer de nouveaux complexes chiraux et luminescents possédant des ligands carbènes N-hétérocycliques-chromophores et de sonder l’effet de la chiralité sur le contrôle des chromophores homochiraux et hétérochiraux à l’échelle supramoléculaire et leurs impacts sur les propriétés photophysiques dans ce type de complexes.

Au cours du premier chapitre, nous avons exposé les principes qui régissent le phénomène de luminescence moléculaire et ainsi montré l’intérêt des complexes de coordination pour obtenir ces propriétés. Nous avons par ailleurs suivi plusieurs voies de synthèse, l’une utilisant un ligand singulier précédemment étudié dans l’équipe : l’organométalloligand. Dans un second temps nous avons remplacé cette organométalloligand par un ligand plus robuste, les NHC-Chromophore. Ces derniers ont été utilisés pour la formation de complexes octaédriques et tétraédriques.

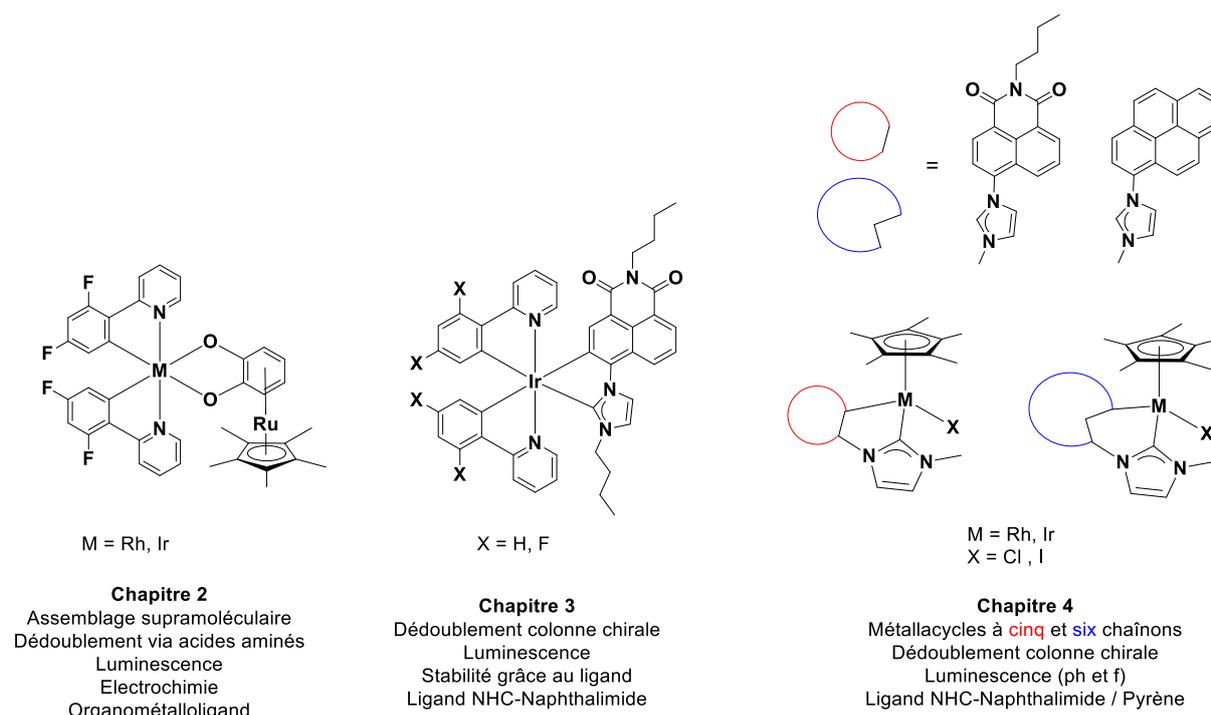


Figure V.1: Résumé schématique des travaux doctoraux

Au cours des travaux présentés dans le chapitre 2, nous avons présenté la synthèse de nouveaux complexes de coordination octaédrique à ligand organométallique $\{[(F_2ppy)_2M][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (avec $M = Rh, Ir$). Ces complexes neutres entièrement caractérisés associent des briques inorganiques moléculaires luminophores $(F_2ppy)Ir^+$ ou $(ppy)Ir^+$ à un organométalloligand iridio-catécholate.

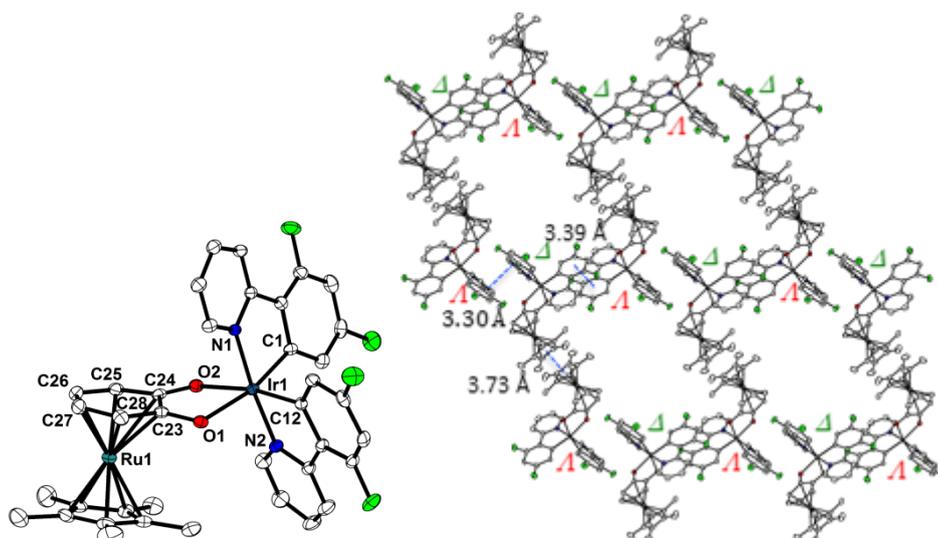


Figure V.2 : Structure moléculaire de $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (**2b**) avec numérotation partielle. b) Empilement à l'état solide de **2b** montrant les interactions responsables de la formation de la structure supramoléculaire en deux dimensions en nid d'abeille

Nous avons remarqué que le complexe **2b** s'auto assemble à l'état solide (arrangement supramoléculaire). Cet assemblage se fait grâce à des interactions faibles de type π - π pour générer un réseau en 2D en forme de nid d'abeille. Ces complexes présentent un phénomène de photoluminescence à température ambiante en solution. Le fort couplage spin orbite de l'iridium influence les propriétés d'émission du complexe **2b** (par rapport au spectre d'émission de l'analogue de rhodium). Les propriétés électrochimiques de ces composés ont été étudiées.

Des complexes énantiopurs ont été synthétisés par utilisation d'acides aminés chiraux puis dédoublés. Les propriétés photophysiques et chiroptiques de ces complexes énantiopurs ont été étudiées.

Dans un deuxième temps, nous avons décidé de remplacer l'organométalloligand par un ligand de type NHC-Naphthalimide. Ce ligand organique plus robuste que le ligand organométallique permet des séparations d'énantiomères sur colonne chirale (l'organométalloligand étant instable sur silice). Une nouvelle famille de complexes a été synthétisée et étudiée.

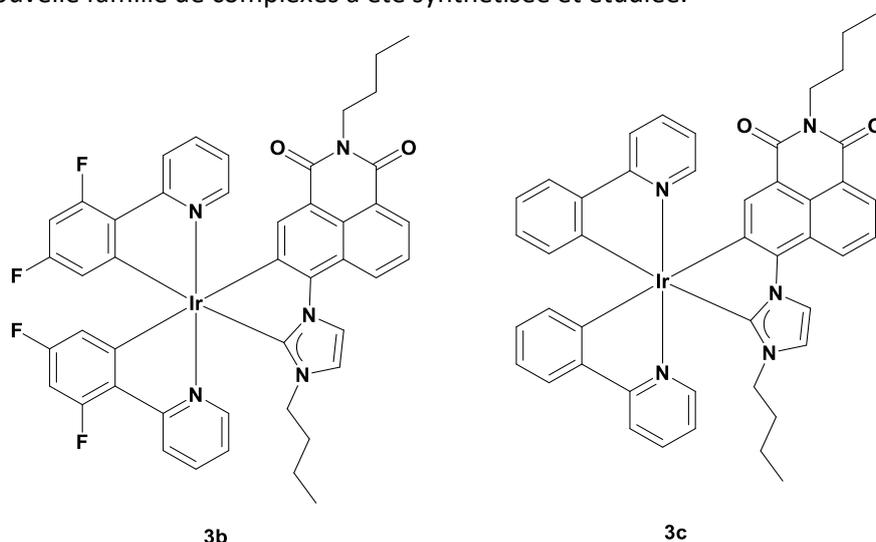
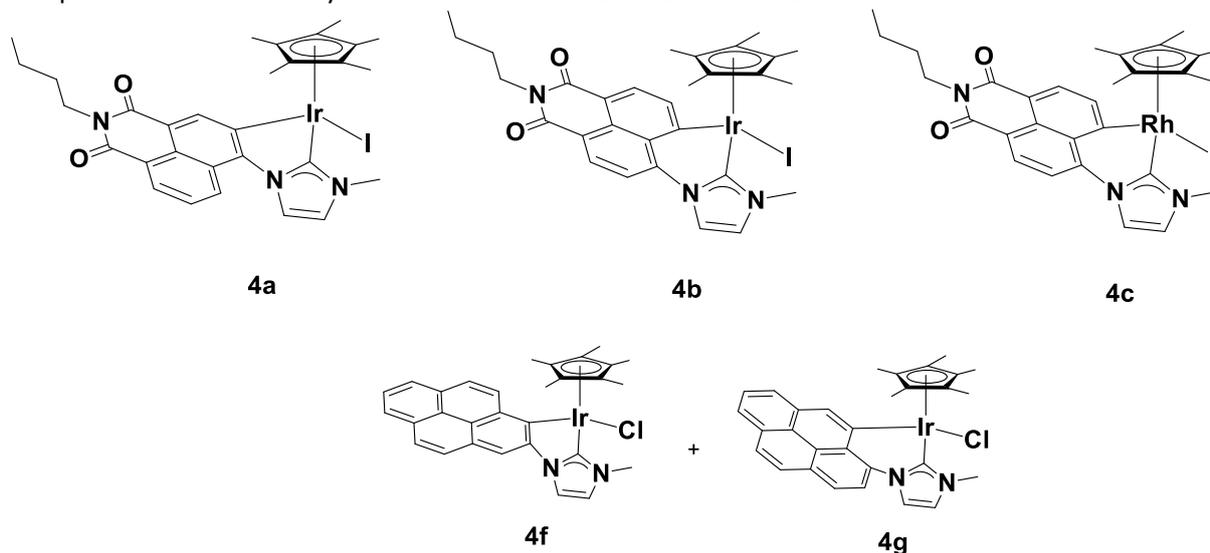


Figure V.3 : Complexes octaédriques de forme $\{[(X_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (X = H ou F)

L'étude des propriétés photophysiques des complexes racémiques a montré que ces complexes sont émissifs à température ambiante et à l'état solide. Dans un second temps, des complexes racémiques ont été dédoublés sur colonne chirale, puis les propriétés photophysiques des complexes énantiopurs ont été comparées à celles des versions racémiques. Il en ressort qu'il n'y a pas de différence significative entre les spectres d'émission des composés racémiques et énantiopurs. Ce phénomène peut être attribué au fait qu'il n'y a pas d'agrégation en solution. La chaîne butyle ajoutée afin d'augmenter les propriétés de solubilisation des complexes a malheureusement été un frein en ce qui concerne l'obtention de cristaux. Des études TD-DFT ont permis d'attribuer les configurations absolues des composés énantiopurs.

Suite aux résultats obtenus avec les complexes octaédriques, nous avons envisagé utiliser les ligands de forme NHC-Chromophore pour synthétiser des complexes de géométries différentes. L'utilisation de complexes tétraédriques d'iridium à géométrie tabouret de piano a été retenue. Une nouvelle série de complexes tétraédriques à ligand NHC-Chromophore a été synthétisée (Chromophore = Naphthalimide ou Pyrène). Nous avons observé la formation de métallacycles à cinq et six chaînons pour les séries d'iridium NHC-Pyr et NHC-NI jamais observées pour ce type de complexe. Seul le métallacycle à six chaînons a été observé avec le rhodium.



Ces complexes ont tous été étudiés par spectroscopies d'absorption ainsi que d'émission. Parmi ces derniers, le complexe **4a** en solution a révélé une émission de phosphorescence et fluorescence à température ambiante, **4b** et **4c** ont révélé une émission de fluorescence en solution. Il est à noter que cette famille de composés à géométrie « tabouret de piano » est connue pour être non-luminescente à température ambiante. Dans un second temps, un acétylure a été utilisé afin de remplacer le groupement halogénure faiblement σ -donneur. Les propriétés photophysiques sont toujours en cours d'étude à ce jour.

VI – Perspectives

Les perspectives ouvertes de par les résultats obtenus lors de ces travaux de recherches doctorales sont nombreuses. Voici alors quelques pistes qu'il pourrait être intéressant de développer.

Tout d'abord en ce qui concerne les complexes octaédriques bimétalliques, il serait envisageable de les utiliser pour la conception d'OLEDs (en films minces dopés) ou de cellules photovoltaïques (greffage sur une surface semi-conductrice au sein de cellule photovoltaïque). Leurs propriétés photophysiques intéressantes en font de parfaits candidats pour être greffés sur une surface semi-conductrice au sein d'une cellule photovoltaïque. Cela permettrait alors d'étudier leur efficacité en tant que photosensibilisateurs. Il est à noter que les propriétés photophysiques de ces complexes corréleraient parfaitement avec leurs comportements électrochimiques.

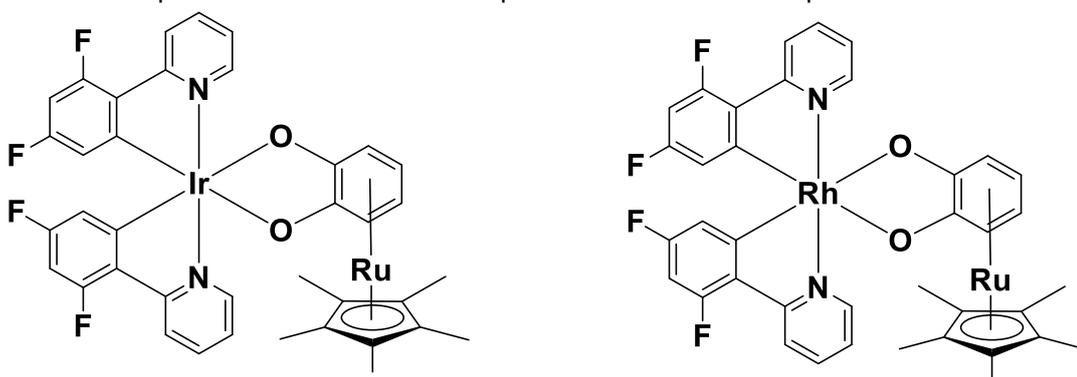


Figure VI.1 : Complexes octaédriques de forme $\{[(F_2ppy)_2M][Cp^*Ru(Cat)]\}$

Il est également envisageable de préparer de nouveaux édifices à ligands organométalliques bidentes hétéroleptiques. L'introduction de deux briques moléculaires luminophores et/ou l'introduction d'un nouvel organométalloligand judicieusement sélectionnés pourrait entraîner la formation d'édifices aux propriétés nouvelles.

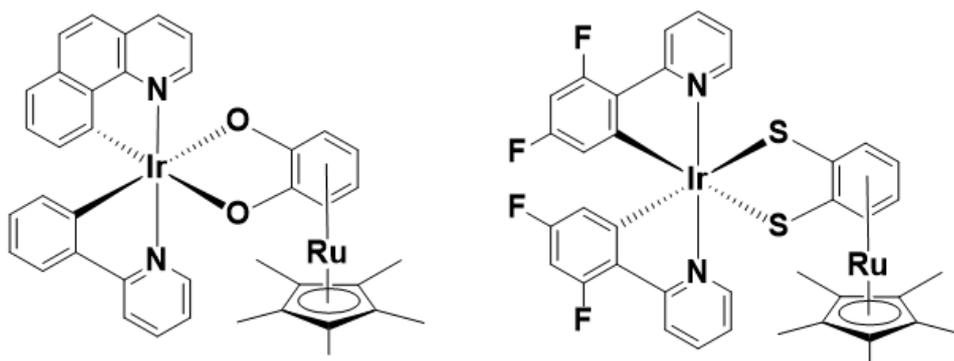


Figure VI.2 : Exemples de complexes octaédriques permettant la modulation de propriétés photophysiques

L'étude poussée des propriétés photophysiques des complexes énantiopurs serait une suite logique des résultats obtenus à ce jour. Une étude CPL (Circularly Polarized Luminescence) de ces complexes optiquement actifs sera appropriée pour déterminer le facteur dissymétrique g_{lum} . On pourrait également étudier les propriétés CPL à l'échelle supramoléculaire si la formation de réseaux observés dans les complexes racémiques est également présente au sein des cristaux des complexes

énantiopurs. Il est donc envisageable d'étudier les propriétés CPL de ces composés énantiopurs à l'état solide et en solution.

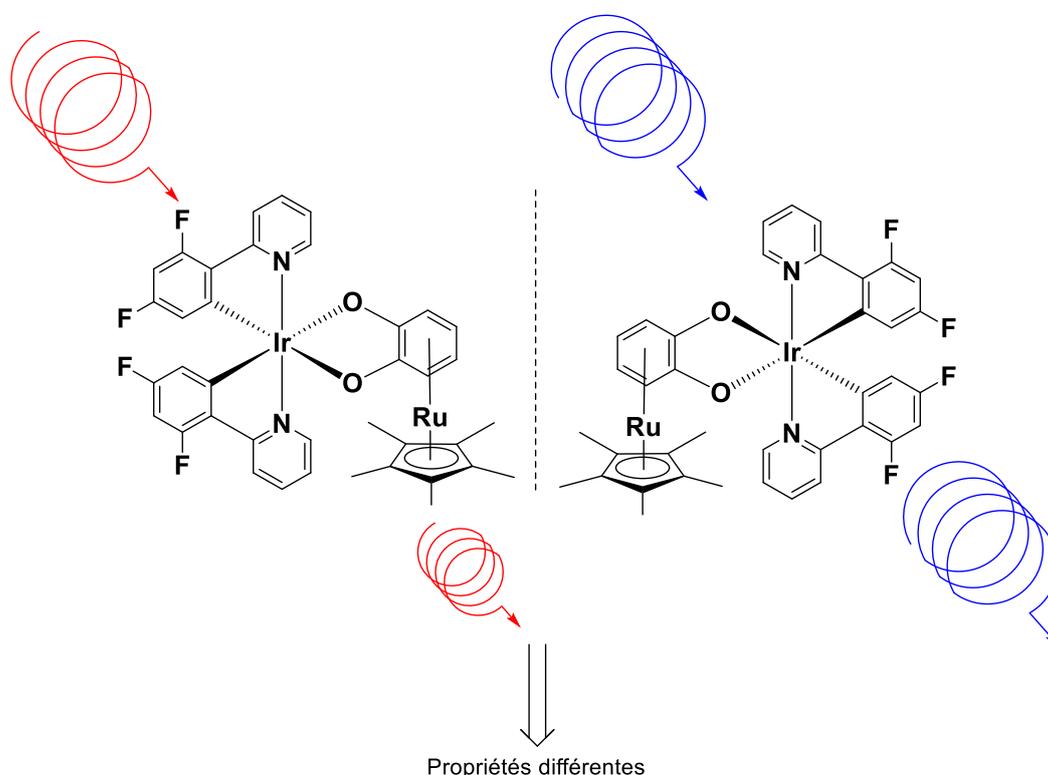


Figure VI.3 : Complexes octaédriques présentant des propriétés différentes en CPL

Les complexes octaédriques à ligand NHC-NI présentent de bonnes propriétés photophysiques. On pourrait remplacer ainsi le naphthalimide par un pyrène afin d'augmenter le pouvoir d'agrégation et ainsi influencer sur les propriétés photophysiques de cette série de complexes. L'absence d'agrégation étant en cause dans la non différenciation des spectres d'émission de complexes racémiques et énantiopurs.

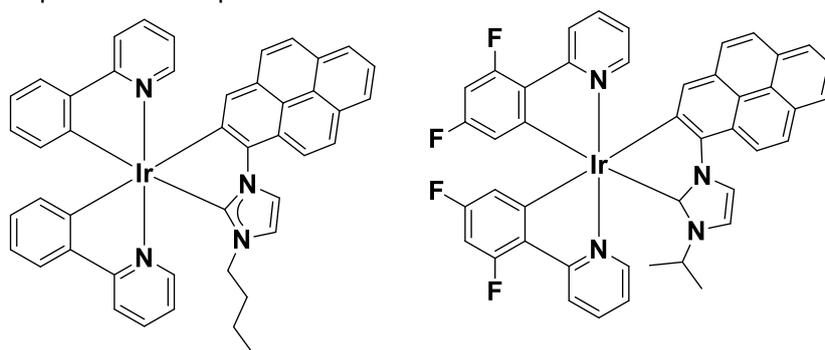


Figure VI.4 : Complexes de forme $\{[(ppy)_2Ir][R-NHC-Pyr]\}$ ($R = nBu$ ou iPr) à fort pouvoir d'agrégation

On peut voir sur la figure ci-dessus qu'en remplaçant un ligand naphthalimide par un pyrène ayant une forte propension à s'agréger par des interactions π - π on augmentera le nombre d'interactions faibles intermoléculaires. En augmentant le pouvoir agrégeant de nos complexes on peut ainsi augmenter les différences entre les propriétés photophysiques des complexes racémiques et énantiopurs. En effet on espère que les entités racémiques et énantiopurs ne s'agrégeront pas de

la même façon en solution, ce qui devraient entrainer des différences d'émission entre racémiques et énantiopurs.

Les propriétés photophysiques remarquables des complexes tétraédriques invitent à continuer à chercher dans la direction des métallacycles d'iridium, la forme métallacycle à cinq chaînons semblent être la plus prometteuse (phosphorescence et fluorescence à température ambiante). Il serait intéressant de synthétiser d'autres complexes dans la continuation des séries déjà réalisées en changeant de chromophore. Nous pourrions ainsi étudier l'impact du chromophore sur les propriétés photophysiques et si la formation de métallacycles à cinq et six chaînons est observée. Une autre voie encourageante concerne l'utilisation d'acétylure comme ligand fortement σ -donneur. Afin d'étudier plus en profondeur les propriétés photophysiques de ces séries de complexes, il est possible d'introduire des acétylures fonctionnalisés. On peut ainsi d'étudier l'influence que peut avoir un groupement mésomère ou inductif conjugué au centre métallique sur les propriétés photophysiques.

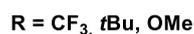
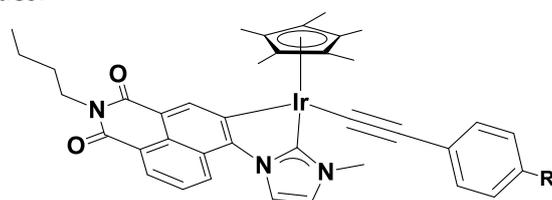


Figure VI.5 : Complexes de forme ([Cp*IrC≡CR][Me-NHC-NI])

L'utilisation d'acétylures fonctionnalisés en para peut permettre d'augmenter le nombre de conjugaison à l'intérieur des complexes. On peut envisager la synthèse de complexes tétraédrique reliant deux métaux par un ligand pontant.

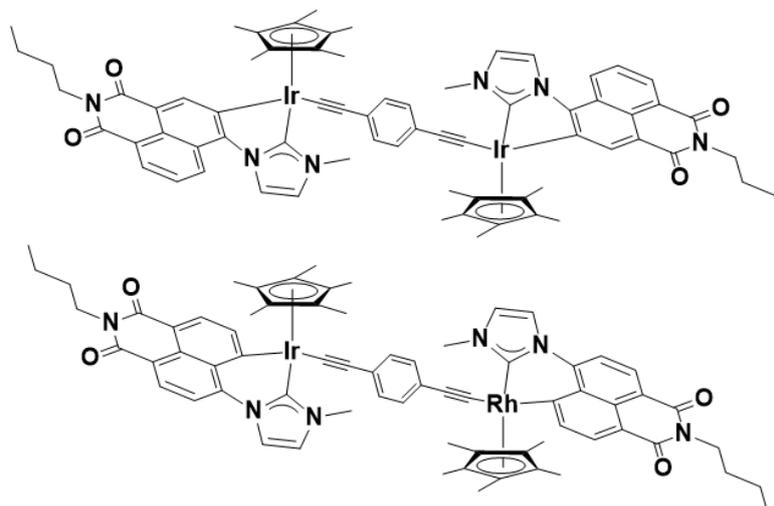


Figure VI.6 : Exemples de complexes à conjugaison augmenté homobimétallique et hétérobimétallique

L'extension de conjugaison apportée par un acétylure pontant influera sur les propriétés luminescentes des complexes d'iridium. Il est également envisageable de synthétiser des complexes hétérobimétalliques combinant les propriétés luminescentes de deux complexes différents. L'étude des propriétés de ces nouveaux complexes homobimétalliques et hétérobimétalliques pourrait conduire à des propriétés photophysiques nouvelles telles que des émissions multiples au sein du

même complexe (émission d'un complexe d'iridium conjugué à celle d'un complexe de rhodium) par exemple).

Il y a beaucoup d'exemples d'utilisation de ligand NHC dans la chimie des complexes d'or(I) linéaires¹³⁴. Suite aux résultats obtenus pour les séries octaédriques et tétraédriques, il est envisageable d'associer nos ligands NHC-Pyrène à des précurseurs d'or afin de créer de nouveaux complexes d'or luminescents.

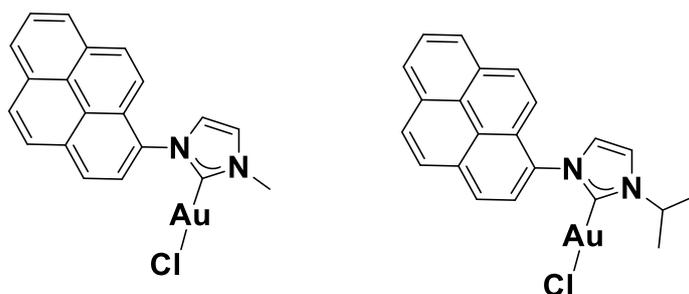


Figure VI.7 : Complexes linéaires d'or(I) de forme $[\text{IAuC}\equiv\text{CR}][\text{Me-NHC-Pyr}]$

Plusieurs exemples de la littérature montrent que ce type de complexe a des prédispositions pour les interactions aurophiles de type Au---Au. Ces interactions (en supplément des interactions π - π faibles des pyrènes) permettent d'enrichir l'émission des complexes à ligand NHC-Pyr. On peut ainsi envisager de synthétiser des complexes possédant une double émission provenant d'interactions Au---Au et de transitions π - π^* du chromophore.

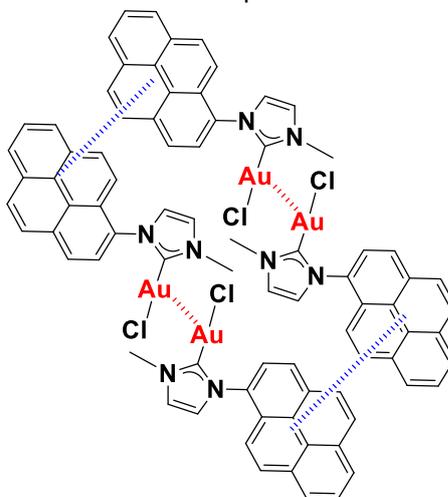
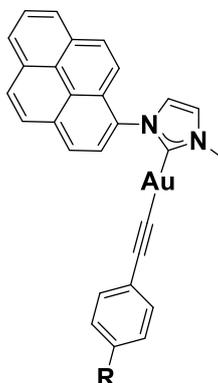


Figure VI.8 : Représentation des interactions Au---Au (en rouge) et π --- π (en bleu) probables entre des complexes d'or(I) linéaires

¹³⁴ a) I. Unger, D. Meyer, O. Molt, C. Schildknecht, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 10214 ; b) M. Baron, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff, A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli, G. Accorsi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1778 c) W. Liu and R. Gust, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 755 ; d) R. Hamze, M. Idris, D. S. M. Ravinson, M. Chul Jung, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Front Chem.* **2020** 8, 401 ; e) P.-H. Lanoë, B. Najjari, F. Hallez, G. Gontard, H. Amouri, *Inorganics* **2017**, 5(3), 58

Pour aller plus loin, il serait également intéressant de substituer les ligands iodures par des ligands fortement σ -donneur tel que les acétylures comme il a été fait sur nos complexes tétraédriques. Là encore, il sera possible de fonctionnaliser l'acétylure pour influencer les propriétés photophysiques en fonction d'un groupement mésomère ou inductif.



R = CF₃, *t*Bu, OMe

Figure VI.9 : Complexes de forme ([AuC≡CR][Me-NHC-Pyr])

Il est aussi envisageable de changer la chaîne alkyle par un autre chromophore afin d'augmenter le nombre d'interactions supramoléculaires et ainsi augmenter les propriétés d'agrégation du complexe. Il est ainsi possible d'imaginer des complexes homoligands NHC ainsi que des complexes hétéroligands afin de varier les interactions et propriétés lumineuses.

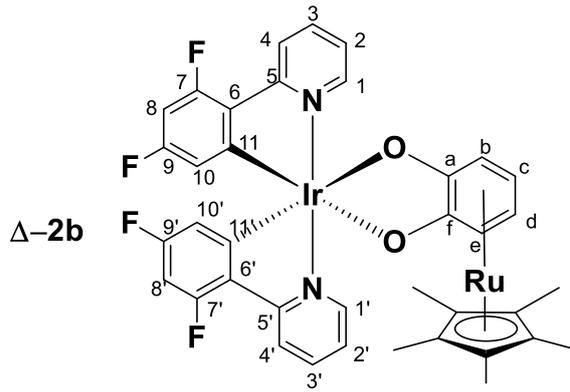
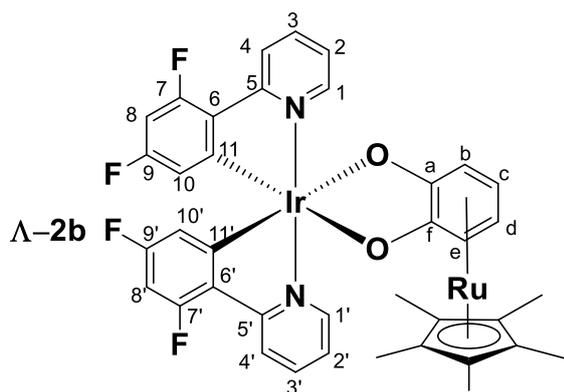
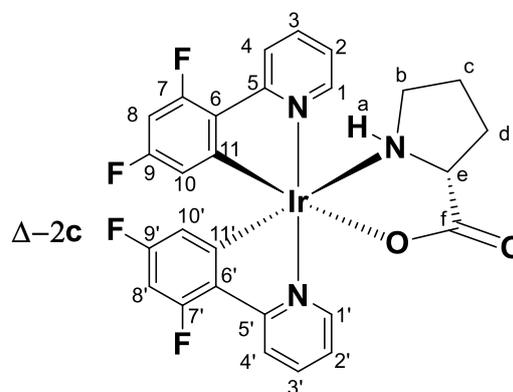
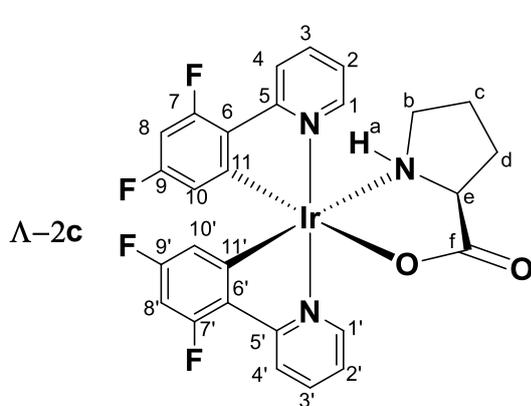
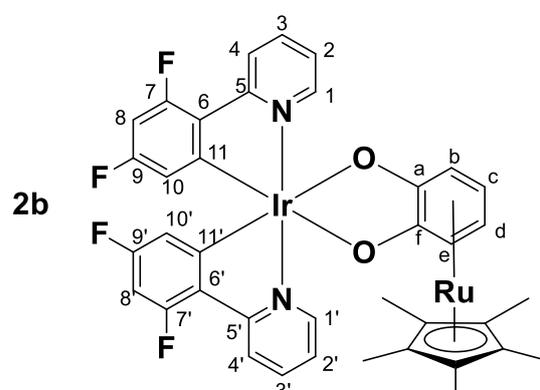
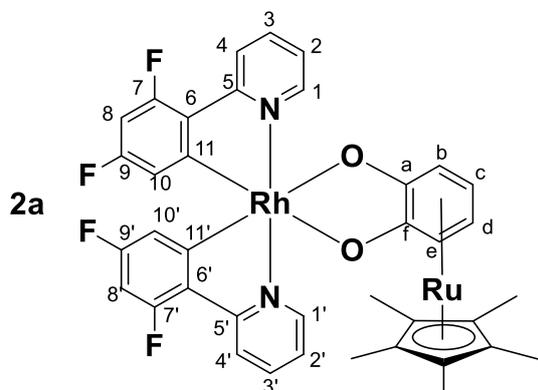
Annexes

Sommaire des Annexes :

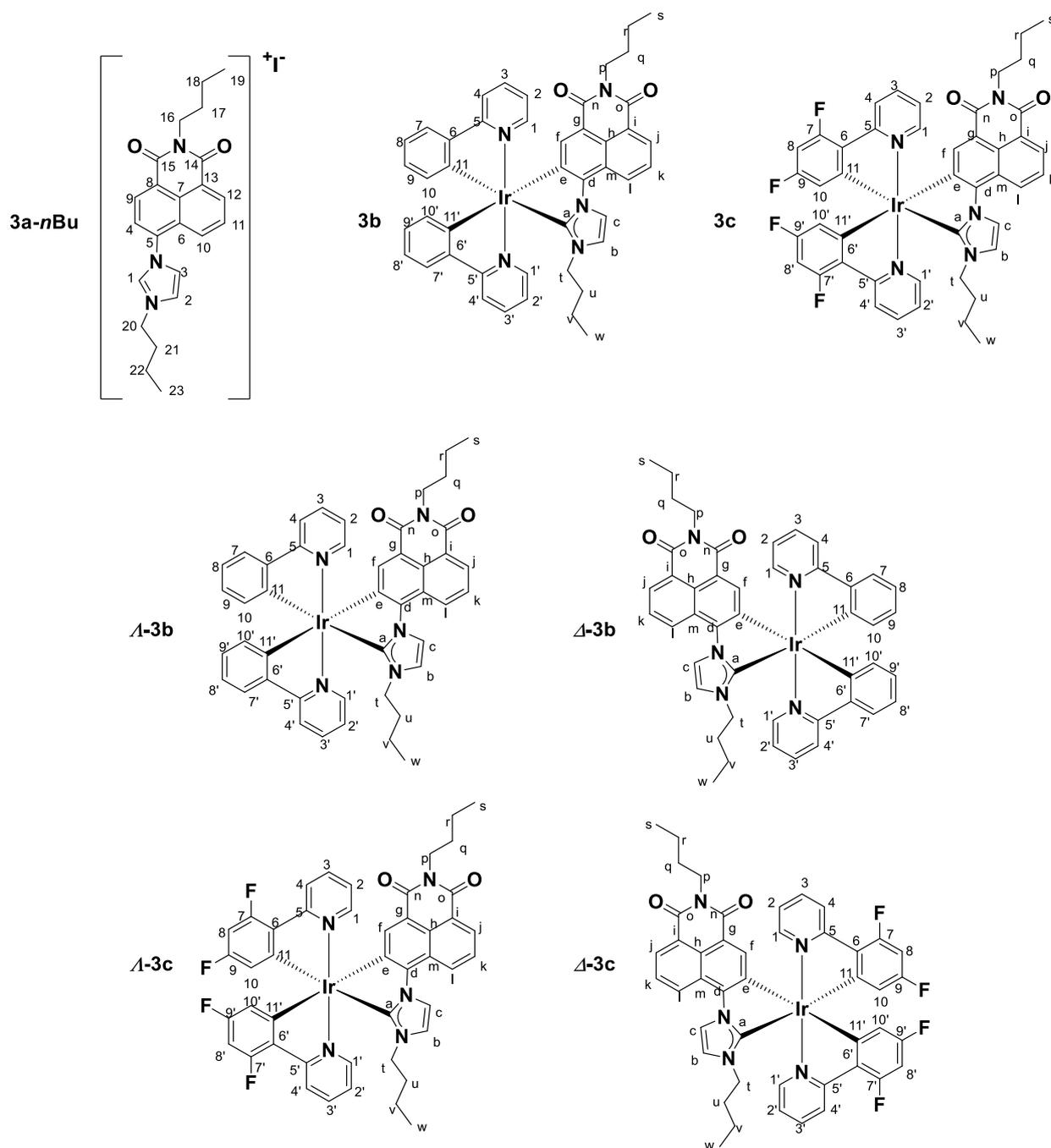
Liste des molécules et numérotation pour les attributions en RMN.....	CLV
Procédures générales :	CLIX
Précurseurs et complexes de références :	CLX
Chapitre 2 Complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique	CLXII
Chapitre 3 Complexes d'iridium cyclométallés octaédriques à ligand NHC	CLXIV
Chapitre 4 Complexes cyclométallés tétraédriques à ligands NHC-Chromophore	CLXVI
Données cristallographiques.....	CLXXI
General procedures for XRD crystal structure determination	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 2b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4a XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for S-4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for R-4b XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for S-4c XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4g XRD Structure	CLXXI
Data collection and refinement parameters for 4i XRD Structure	CLXXI
Données électrochimiques.....	CLXXXI
HPLC separations.....	CLXXXII
Données spectroscopiques	CLXXXIII
Calculs Théoriques.....	CLXXXIV

Liste des molécules et numérotation pour les attributions en RMN

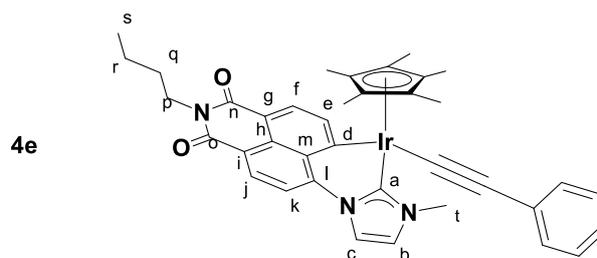
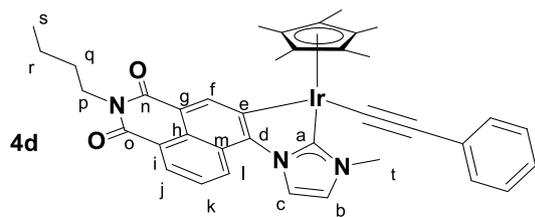
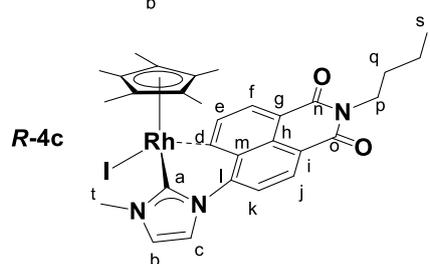
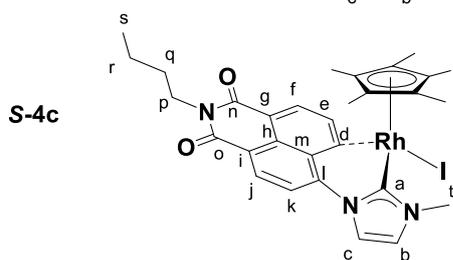
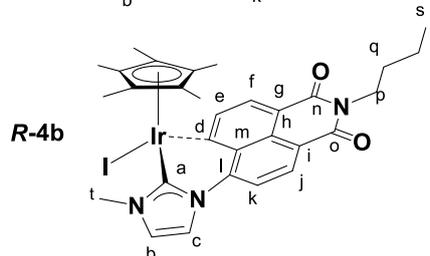
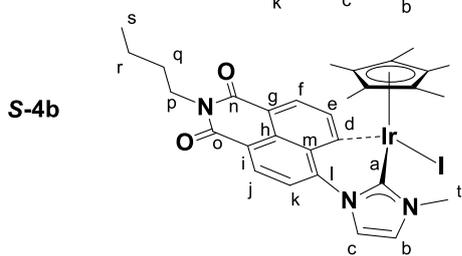
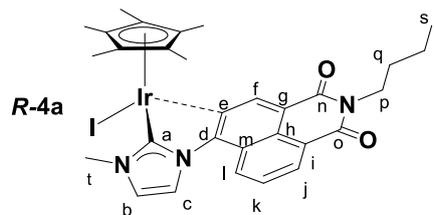
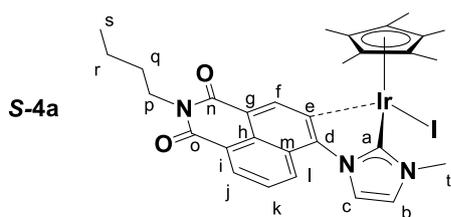
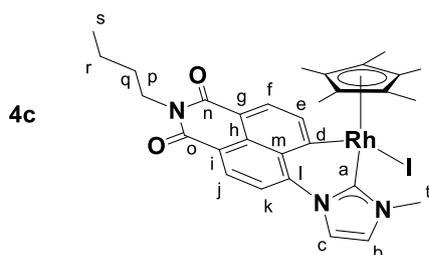
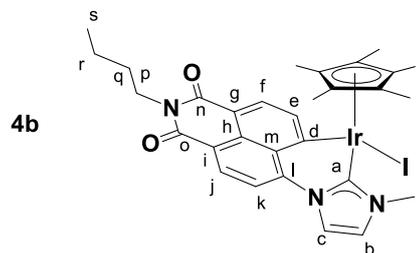
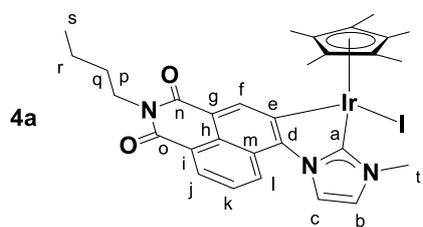
Complexes octaédriques bimétalliques chapitre 2 :

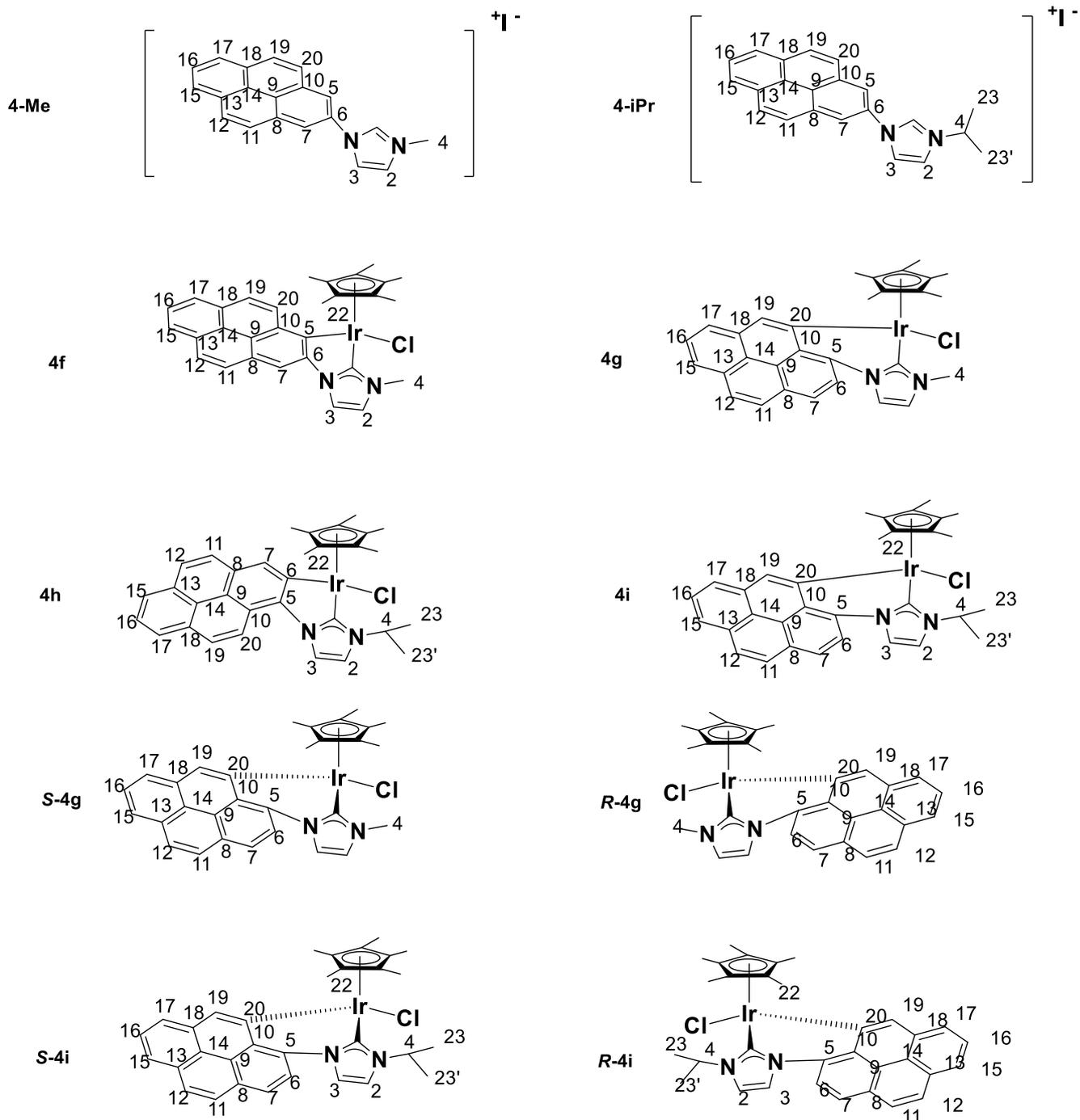


Complexes octaédriques à ligand NHC naphthalimide chapitre 3 :



Complexes tétraédriques à ligand NHC chromophore chapitre 4 :





Procédures générales :

Sauf précision contraire, les synthèses ont été menées à température ambiante et sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques en tubes de Schlenk. Les solvants suivants ont été distillés sous atmosphère d'azote en présence d'agents desséchants selon les procédures standards : Na/benzophénone pour Et₂O et THF, K₂CO₃ pour l'acétone et CaH₂ pour DCM et MeCN. Les autres solvants et produits commerciaux ont été utilisés sans purification préalable.

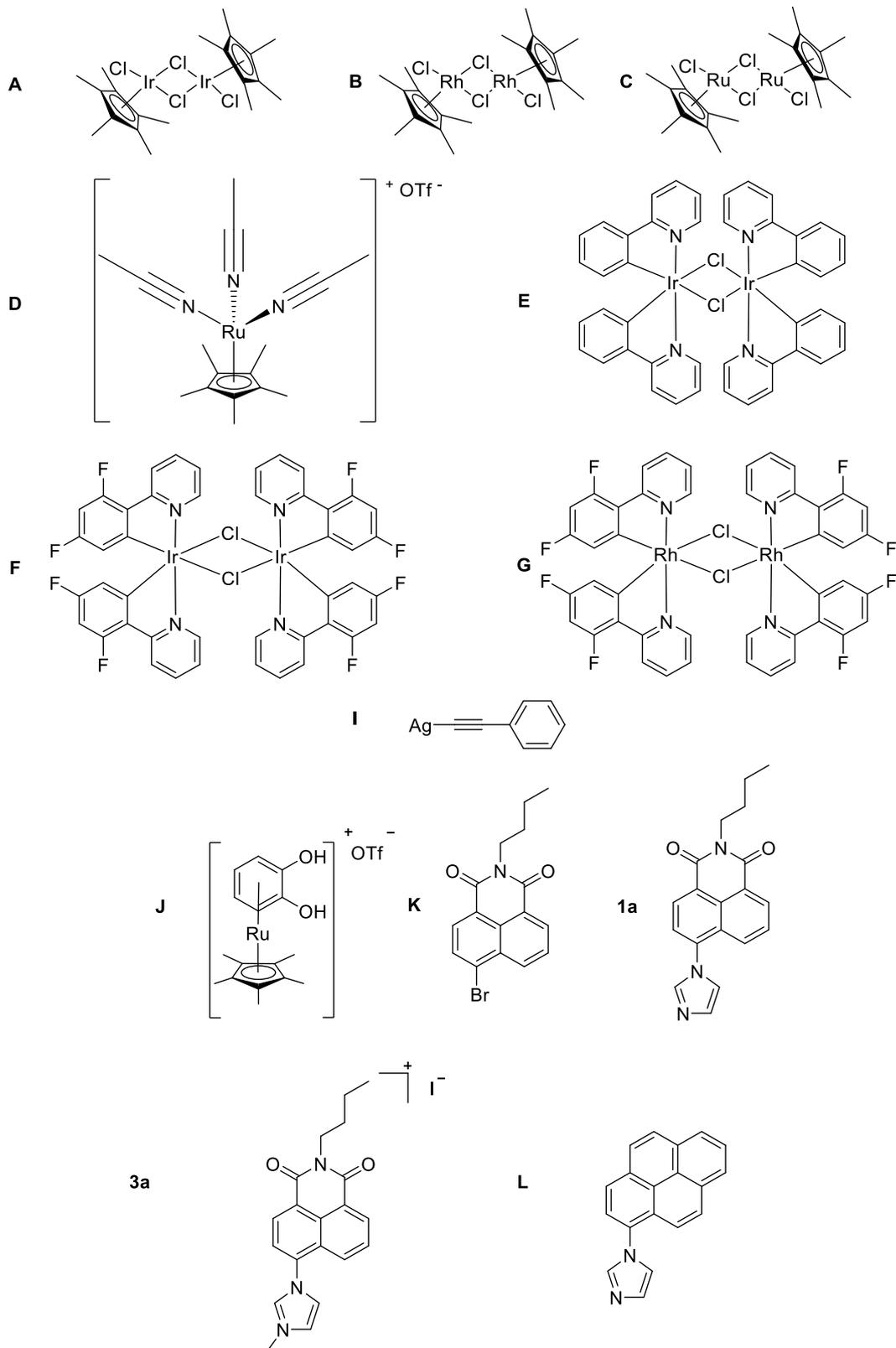
Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de micro-analyse de l'ICSN de Gif-sur-Yvette sur un appareillage Perkin-Elmer 2400.

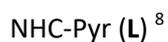
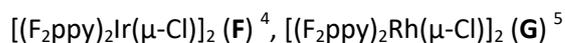
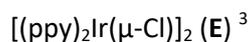
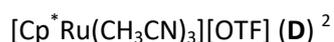
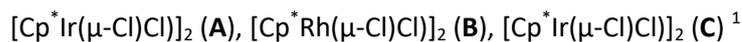
Les spectres RMN ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance 400 (400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm en référence au signal du TMS ($\delta = 0$ ppm). Les spectres sont calibrés sur le signal résiduel du solvant deutéré utilisé pour chaque analyse.

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 200 et 4000 cm⁻¹ sur un spectromètre Bruker Tensor 27 équipé d'un dispositif ATR Harrick.

Précurseurs et complexes de références :

Les complexes précurseurs et les ligands suivants ont été synthétisés selon les données de la littérature :





¹ C. White, A. Yates and P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 228

² J. M. O'Connor, S. J. Friese, B. L. Rodgers, A. L. Rheingold and L. Zakharov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9346

³ S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6647

⁴ F. Dumur, M. Lepeltier, H. Z. Siboni, D. Gimes and H. Aziz, *Synth. Met.*, **2014**, 198, 131

⁵ D. L. Ma, L. J. Liu, K. H. Leung, Y. T. Chen, H. J. Zhong, D. S. H. Chan, H. M. D. Wang and C. H. Leung, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2014**, 53, 9178

⁶ A. Damas, B. Ventura, J. Moussa, A. D. Esposti, L. M. Chamoreau, A. Barbieri and H. Amouri, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1739

⁷ P. H. Lanoë, J. Chan, G. Gontard, F. Monti, N. Armaroli, A. Barbieri and H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 1631

⁸ S. Karthik and T. Gandhi, *Org. Lett.*, **2017**, 19, 5486

⁹ L. Zhao, W. Y. Wong and T. C. W. Mak, *Chem. - A Eur. J.*, **2006**, 12, 4865

Chapitre 2 Complexes bimétalliques octaédriques cyclométallés possédant un ligand organométallique

2a $\{[(F_2ppy)_2Rh][Cp^*Ru(Cat)]\}$: Une solution incolore d'AgOTf (84 mg, 0,32 mmol) dans 18 mL d'acétone est ajoutée à une solution jaune du complexe $[(F_2ppy)_2Rh(\mu-Cl)]_2$ (**G**) (170 mg, 0,16 mmol) dans 18 mL d'acétone. Dans un même temps, un excès de Cs_2CO_3 (215 mg, 0,64 mmol) est ajouté à une solution de $[Cp^*Ru(\eta^6\text{-catechol})][OTf]$ (**J**) (160 mg, 0,32 mmol) dans 35 mL d'acétone. Après 1h d'agitation respective, l'AgCl formé est éliminé par filtration sur célite et le filtrat jaune est additionné au mélange contenant l'organométalloligand formé. Le nouveau mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1 heure puis concentré sous vide. Le résidu obtenu est ensuite dissout dans 40 mL de CH_2Cl_2 , filtré sur alumine neutre et évaporé sous vide. Après séchage sous vide, le complexe **2a** est obtenu sous forme de poudre microcristalline violette foncée (130 mg, 0,17 mmol).

Rendement : 53 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $C_{39}H_{35}F_4RhN_2O_2RuNa [M+Na^+]$: 829,0493 – Trouvé : 829,0496.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.15 – 9.09 (m, 1H, H1), 8.74 – 8.67 (m, 1H, H1'), 8.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H2), 8.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H2'), 8.02 (td, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1H, H8), 7.86 (dd, $J = 8.5, 6.9$ Hz, 1H, H8'), 7.48 (ddd, $J = 7.2, 5.5, 1.3$ Hz, 1H, H10), 7.21 (ddd, $J = 7.3, 5.7, 1.3$ Hz, 1H, H10'), 6.50 – 6.34 (m, 1H, H3), 5.72 (dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, 1H, h3'), 5.53 (dt, $J = 8.8, 1.9$ Hz, 1H, H4), 5.37 (s, 1H, H4'), 5.00 (dd, $J = 5.6, 1.1$ Hz, 1H, Hb), 4.90 (dd, $J = 5.7, 1.1$ Hz, 1H, He), 4.55 – 4.42 (m, 2H, Hc,d), 1.63 (s, 15H, $CH_3\text{-Cp}^*$).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.7 (C5), 167.3 (C5'), 166.0 (Ca), 158.1 (Cf), 147.2 (C1'), 147.0 (C1), 144.2 (C6'), 143.9 (C6), 139.8 (C11,11'), 135.4 (C9), 134.9 (C9'), 130.9 (C10), 130.5 (C10'), 130.7 (C3), 129.5 (C3'), 120.4 (C7), 120.2 (C7'), 118.3 (C2'), 118.0 (C2), 117.6 (C8), 117.1 (C8') 116.5 (C4,4'), 96.1 (Cq-Cp*), 80.8 (Cc), 80.1 (Cd), 77.4 (Ce) 76.2 (Cb), 10.3 ($CH_3\text{-Cp}^*$)

IR (ATR, cm^{-1}) : ν C-H aromatique : 3030 ; 2981 ; 2939 ; 2890 ; 1715 ; ν C=C aromatique : 1602 ; ν C-O : 1590 ; ν C=C aromatique : 1564 ; 1460 ; 1380 ; 1290 ; 1275 ; 1239 ; 1152 ; 1102 ; 1063 ; ν C-F : 1042 ; 988 ; 841 ; 829 ; 819 ; 810 ; 754 ; 711 ; 596 ; 592 ; 521 ; 512 ; 488 ; 407.

2b $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$: Ce composé est préparé de manière analogue au composé **2a** en utilisant les quantités de réactifs suivantes : AgOTf (185 mg, 0,72 mmol), Cs_2CO_3 (215 mg, 0,64 mmol) $[(F_2ppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (**F**) (300 mg, 0,35 mmol) $[Cp^*Ru(\eta^6\text{-catechol})][OTf]$ (**J**) (350 mg, 0,32 mmol). Le composé **2b** est alors obtenu sous forme de poudre microcristalline verte foncé (442 mg, 0,47 mmol).

Rendement : 67 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour $C_{39}H_{35}F_4IrN_2O_2Ru$: C 50,56 ; H 3,98 ; N 2,91 – Trouvé : C 50,53 ; H 3,91 ; N 2,86.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.08 – 9.01 (m, 1H, H1), 8.71 – 8.64 (m, 1H, H1'), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H2), 8.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H2'), 7.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H8), 7.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H8'), 7.42 – 7.33 (m, 1H, H10), 7.15 – 7.07 (m, 1H, H10'), 6.41 – 6.25 (m, 1H, H3), 5.67 (dd, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 1H, H3'), 5.48 (dd, $J = 9.3, 2.4$ Hz, 1H, H4'), 5.33 (s, 1H, H4'), 4.98 (dd, $J = 5.6, 1.1$ Hz, 1H, Hb), 4.89 (dd, $J = 5.7, 1.1$ Hz, 1H, He), 4.48 – 4.44 (m, 1H, Hc), 4.41 (td, $J = 5.3, 1.1$ Hz, 1H, Hd), 1.69 (s, 15H, $CH_3\text{-Cp}^*$).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164.2 (C5), 164.1 (C5'), 162.0 (Ca), 158.7 (Cf), 149.3 (C1'), 149.1 (C1), 144.7 (C6'), 142.6 (C6), 141.4 (C11,11'), 135.1 (C9), 133.9 (C9'), 130.1 (C10), 129.7 (C10'), 129.6 (C3), 129.4 (C3'), 121.4 (C7), 120.0 (C7'), 117.4 (C2'), 117.0 (C2), 116.4 (C8), 116.1 (C8') 115.8 (C4,4'), 94.2 (Cq-Cp*), 81.8 (Cc), 79.1 (Cd), 75.4 (Ce) 71.2 (Cb), 9.5 ($CH_3\text{-Cp}^*$)

IR (ATR, cm^{-1}) : ν C-H aromatique : 3037 ; 2979 ; 2943 ; 2894 ; 1712 ; ν C=C aromatique : 1600 ; ν C-O : 1587 ; ν C=C aromatique : 1566 ; 1467 ; 1377 ; 1292 ; 1274 ; 1245 ; 1161 ; 1153 ; 1099 ; 1066 ; ν C-F : 1039 ; 985 ; 847 ; 827 ; 810 ; 757 ; 713 ; 603 ; 599 ; 592 ; 524 ; 514 ; 482 ; 410.

A-2c Δ -[Ir(F₂ppy)₂(L-Pro)] Une solution de **F** (178 mg, 0,147 mmol) en présence de L-Proline (50,7 mg, 0,441 mmol) dans du MeOH (8 mL) a été ajoutée à une solution de NaH (14 mg, 0,58 mmol) dans du MeOH (4 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 55°C pendant 24h puis concentré sous vide. Le résidu a été repris dans 30 mL de CH₂Cl₂ puis filtré sur fritté. La phase organique a été lavée avec de l'eau distillée (3 x 10 mL). La phase organique a été séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée à sec. Les deux énantiomères ont été dédoublés par cristallisation fractionnée dans du DMSO afin de donner le produit **A-2c** sous la forme d'une poudre jaune (112 mg, 0,078 mmol).

Rendement : 55 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. Pour C₂₇H₂₀F₄IrN₃O₂Na [M+Na⁺] : 710,1013 – trouvé 710,1014.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.07 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Ha), 8.70 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, H1), 8.29 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, H1'), 8.11 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, H2), 7.59 (dt, *J* = 21.8, 6.6 Hz, 1H, H2'), 6.72 (s, 2H, H8,8'), 6.15 (s, 2H, H10,10'), 5.82 – 5.73 (m, 2H, H3,3'), 5.30 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 2H, H4,4'), 3.85 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H, He), 3.35 – 3.26 (m, 2H, Hd,b), 2.02 (s, 1H, Hc).

RMN ¹³C (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 151.15 (Cf), 149.56 (C11,11'), 148.91 (Ce), 143.67 (C5,5'), 139.18 (Co), 138.55 (Cn), 129.98 (C9,9'), 123.37 (C7,7'), 123.26 (C1), 123.05 (Ca), 122.09 (C1'), 115.01 (Cb), 114.98 (C3,3'), 114.04 (C6), 113.86 (C6'), 97.80 (Cb), 97.54 (C4), 97.20 (C4'), 96.93 (Cc), 62.93 (C2,2'), 50.75 (C10,10'), 30.89 (C8'), 26.68 (C8).

IR (ATR, cm⁻¹) : ν N-H amine : 3135, ν C-H aromatique : 3024, 2854, 2327, 2085, ν C=O ester : 1716, ν N-H amine : 1626, 1599, 1568, ν C=C aromatique : 1556, 1477, 1425, 1400, 1364, 1291, 1267, 1258, 1146, 1112, 1100, 1066, ν C-F : 1041, 984, 945, 878, 846, 828, 784, 751, 730, 616, 586, 527, 461.

A-2c Δ -[Ir(F₂ppy)₂(D-Pro)] Ce composé est préparé de manière analogue au composé **A-2c** en utilisant de la D-Proline (50,7 mg, 0,441 mmol). Le produit **A-2c** est obtenu sous la forme d'un solide jaune (74 mg, 0,06 mmol).

Rendement : 41 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. Pour C₂₇H₂₀F₄IrN₃O₂H [M+H⁺] : 688,1194 – trouvé 688,1195.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.07 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ha), 8.70 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, H1), 8.29 (d, *J* = 18.0 Hz, 2H, H1'), 8.11 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, H2), 7.59 (dt, *J* = 21.9, 6.3 Hz, 1H, H2'), 6.72 (t, *J* = 11.1 Hz, 2H, H8,8'), 6.15 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H10,10'), 5.78 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 2H, H3,3'), 5.30 (dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 2H, H4,4'), 3.90 – 3.82 (m, 1H, He), 3.49 – 3.30 (m, 2H, Hd), 3.32 (s, 2H, Hb), 2.02 (s, 2H, Hc).

RMN ¹³C (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 151.15 (Cf), 149.56 (C11,11'), 148.90 (Ce), 143.67 (C5,5'), 139.17 (Co), 138.55 (Cn), 129.98 (C9,9'), 123.36 (C7,7'), 123.25 (C1), 123.04 (Ca), 122.09 (C1'), 115.01 (Cb), 114.81 (C3,3'), 114.03 (C6), 113.89 (C6'), 97.79 (Cb), 97.46 (C4), 97.25 (C4'), 96.92 (Cc), 62.92 (C2,2'), 50.75 (C10,10'), 30.89 (C8'), 26.67 (C8).

IR (ATR, cm⁻¹) : ν N-H amine : 31347, ν C-H aromatique : 3019, 2853, 2085, ν C=O ester : 1724, ν N-H amine : 1624, 1597, 1578, ν C=C aromatique : 1560, 1428, 1402, 1366, 1289, 1263, 1258, 1151, 1101, 1066, ν C-F : 1040, 979, 944, 878, 843, 827, 780, 731, 614, 588, 519, 441.

A-2b Δ -{[(F₂ppy)₂Ir][Cp*Ru(Cat)]} : A une solution jaune du complexe **A-2c** (100 mg, 0,15 mmol) dilué dans CH₃CN (5 mL) est ajouté du TFA (22 μ L, 0,3 mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 24h puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu a été lavé par 15 mL d'une solution de KPF₆ saturé. La phase aqueuse a été extraite au CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées au MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide. Dans un second temps, deux équivalents de Cs₂CO₃ (60 mg, 0,18 mmol) sont ajoutés à une solution de **J** (45mg, 0,09 mmol) dans l'acétone (5 mL). Après 1h d'agitation, la solution jaune du complexe d'iridium est additionnée au mélange contenant l'organométalloligand formé. Le nouveau mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 1h puis concentré sous vide. Le résidu obtenu est ensuite dissout dans un minimum de CH₂Cl₂ (40 mL), filtré sur alumine neutre et évaporé sous vide. Après séchage sous vide, le complexe **A-2b** est obtenu sous forme de poudre microcristalline verte foncée (21 mg, 0,021 mmol).

Rendement : 14 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $C_{39}H_{35}F_4IrN_2O_2RuNa$ [$M+Na^+$] : 941,0887 – Trouvé : 941,0891

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.08 – 9.01 (m, 1H, H8), 8.71 – 8.64 (m, 1H, H8'), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H10), 8.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H10'), 7.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H1), 7.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H1'), 7.42 – 7.33 (m, 1H, H2), 7.15 – 7.07 (m, 1H, H2'), 6.41 – 6.25 (m, 1H, H3), 5.67 (dd, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 1H, H3'), 5.48 (dd, $J = 9.3, 2.4$ Hz, 1H, H4'), 5.33 (s, 1H, H4'), 4.98 (dd, $J = 5.6, 1.1$ Hz, 1H, Hb), 4.89 (dd, $J = 5.7, 1.1$ Hz, 1H, He), 4.48 – 4.44 (m, 1H, Hc), 4.41 (td, $J = 5.3, 1.1$ Hz, 1H, Hd), 1.69 (s, 15H, CH_3-Cp^*).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164.2 (C5), 164.1 (C5'), 162.0 (Ca), 158.7 (Cf), 149.3 (C1'), 149.1 (C1), 144.7 (C6'), 142.6 (C6), 141.4 (C11,11'), 135.1 (C9), 133.9 (C9'), 130.1 (C10), 129.7 (C10'), 129.6 (C3), 129.4 (C3'), 121.4 (C7), 120.0 (C7'), 117.4 (C2'), 117.0 (C2), 116.4 (C8), 116.1 (C8') 115.8 (C4,4'), 94.2 (Cq-Cp*), 81.8 (Cc), 79.1 (Cd), 75.4 (Ce) 71.2 (Cb), 9.5 (CH_3-Cp^*)

IR (ATR, cm^{-1}) : ν_{C-H} aromatique : 3040 ; 2959 ; 2953 ; 2891 ; 1710 ; $\nu_{C=C}$ aromatique : 1600 M ; ν_{C-O} : 1590 ; $\nu_{C=C}$ aromatique : 1564 ; 1367 ; 1290 ; 1276 ; 1235 ; 1162 ; 1143 ; 1100 ; 1062 ; ν_{C-F} : 1058 ; 983 ; 841 ; 812 ; 780 ; 711 ; 603 ; 599 ; 592 ; 524 ; 512 ; 472 ; 419.

4-2b $\Delta\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$: Ce composé est préparé de manière analogue au composé **4-2c** en utilisant les quantités de réactifs suivantes : TFA (22 μ L, 0,3 mmol), Cs_2CO_3 (90 mg, 0,27 mmol) **4-2c** (90 mg, 0,135 mmol) et **2a** (67 mg, 0,135 mmol). Le composé **4-2b** est alors obtenu sous forme de poudre microcristalline vert foncé (31 mg, 0,028 mmol).

Rendement : 21 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $C_{39}H_{35}F_4IrN_2O_2RuNa$ [$M+Na^+$] : 941,0887 – Trouvé : 941,0893

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.08 – 9.01 (m, 1H, H8), 8.71 – 8.64 (m, 1H, H8'), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H10), 8.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H10'), 7.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H1), 7.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H1'), 7.42 – 7.33 (m, 1H, H2), 7.15 – 7.07 (m, 1H, H2'), 6.41 – 6.25 (m, 1H, H3), 5.67 (dd, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 1H, H3'), 5.48 (dd, $J = 9.3, 2.4$ Hz, 1H, H4'), 5.33 (s, 1H, H4'), 4.98 (dd, $J = 5.6, 1.1$ Hz, 1H, Hb), 4.89 (dd, $J = 5.7, 1.1$ Hz, 1H, He), 4.48 – 4.44 (m, 1H, Hc), 4.41 (td, $J = 5.3, 1.1$ Hz, 1H, Hd), 1.69 (s, 15H, CH_3-Cp^*).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164.2 (C5), 164.1 (C5'), 162.0 (Ca), 158.7 (Cf), 149.3 (C1'), 149.1 (C1), 144.7 (C6'), 142.6 (C6), 141.4 (C11,11'), 135.1 (C9), 133.9 (C9'), 130.1 (C10), 129.7 (C10'), 129.6 (C3), 129.4 (C3'), 121.4 (C7), 120.0 (C7'), 117.4 (C2'), 117.0 (C2), 116.4 (C8), 116.1 (C8') 115.8 (C4,4'), 94.2 (Cq-Cp*), 81.8 (Cc), 79.1 (Cd), 75.4 (Ce) 71.2 (Cb), 9.5 (CH_3-Cp^*)

IR (ATR, cm^{-1}) : ν_{C-H} aromatique : 3037 ; 2979 ; 2943 ; 2894 ; 1712 ; $\nu_{C=C}$ aromatique : 1600 ; ν_{C-O} : 1587 ; $\nu_{C=C}$ aromatique : 1566 ; 1467 ; 1377 ; 1292 ; 1274 ; 1245 ; 1161 ; 1153 ; 1099 ; 1066 ; ν_{C-F} : 1039 ; 985 ; 847 ; 827 ; 810 ; 757 ; 713 ; 599 ; 592 ; 524 ; 514 ; 410.

Chapitre 3 Complexes d'iridium cyclométallés octaédriques à ligand NHC

3a-nBu [$nBu-NHC-Ni$] $^+I^-$: Une solution brune de **1a** (200 mg, 0,66 mmol) dans 2 mL de MeCN est ajoutée du 1-iodobutane (2,4 mL, 19,8 mmol). La solution résultante est agitée au reflux pendant 48 heures. La solution est ensuite concentrée à sec puis le produit est précipité par ajout de 30 mL d' Et_2O . Le produit **3a** est obtenu après filtration sur fritté sous la forme d'un solide jaune (310 mg, 0,61 mmol).

Rendement : 93 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. Pour $C_{23}H_{26}IN_3O_2$: C 54,88; H 5,21; N 8,35 – Trouvé : C 54,62; H 5,27; N 8,22.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.53 (s, 1H, H1), 8.70 – 8.58 (dd, $J = 15.8, 7.4$ Hz, 2H, H9,12), 8.21 – 8.05 (m, 2H, H4,11), 7.91 (dd, $J = 8.5, 7.3$ Hz, 1H, H10), 7.80 – 7.75 (m, 1H, H3), 7.67 (s, 1H, H2), 4.66 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H17), 4.23 – 4.10 (m, 2H, H21), 2.08 (dd, $J = 8.5, 6.3$ Hz, 2H, H18), 1.78 – 1.63 (m, 2H, H22), 1.54 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, H19), 1.47 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, H23), 1.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H 4), 1.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H20).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.09 (C1), 162.54 (C15), 137.67 (C14), 134.87 (C8,13), 129.58 (C3), 128.85 (C5), 127.37 (C9), 126.19 (C7), 125.40 (C6), 123.89 (C2), 123.51 (C12,9), 123.11 (C4,10,11), 51.04 (C21), 40.42 (C17), 31.82 (C22), 30.02 (C18), 20.30 (C23), 19.60 (C19), 13.55 (C24), 13.29 (C20).
IR (ATR, cm^{-1}) : $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2970; 1705; $\nu\text{C=O}$ amides : 1658; $\nu\text{C=C}$: 1585; 1572; 1472; 1345; 1230; $\nu\text{C-N}$: 1081; 869; 782; 740; 581; 432; 425; 361; 242; 201.

3b $\{[(\text{ppy})_2\text{Ir}][n\text{Bu-NHC-Ni}]\}$: Une solution de **3a-nBu** (64 mg, 0,128 mmol) et Ag_2O (115,5 mg, 0,501 mmol) dans 15 mL d' EtCl_2 et agitée pendant 10 minutes à température ambiante. A cette solution est ensuite ajoutée $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**E**) (66 mg, 0,075 mmol), La solution résultante est maintenue sous agitation pendant 48 heures à reflux. La solution résultante est mise à température ambiante, filtrée sur célite puis après évaporation du solvant, le produit obtenu est purifié sur colonne de SiO_2 . Le produit **3d** est obtenu sous forme de poudre microcristalline rouge (90 mg, 0,102 mmol)

Rendement : 80 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{IrN}_5\text{O}_2\text{H}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 876,2884– Trouvé : 876,2888

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.68 – 8.60 (m, 1H, Hl), 8.43 (dd, $J = 7.3, 1.1$ Hz, 1H, Hj), 8.24 (s, 2H, H4,4'), 8.21 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, Hf), 7.93 – 7.81 (m, 3H, Hc,1,1'), 7.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H3,3',b,k), 7.71 – 7.62 (m, 3H, H2,2'), 7.59 – 7.50 (m, 2H, H8,8'), 7.50 – 7.43 (m, 2H, H10,10'), 7.02 – 6.92 (m, 1H, H9), 6.85 (dtd, $J = 18.6, 7.1, 1.4$ Hz, 1H, H9'), 6.63 (qdd, $J = 7.3, 5.9, 1.5$ Hz, 1H, H7), 6.47 – 6.30 (m, 1H, H7'), 4.10 – 4.01 (m, 2H, Ht), 3.56 (dddd, $J = 80.2, 13.2, 10.4, 5.6$ Hz, 2H, Hp), 1.63 (p, $J = 7.8$ Hz, 2H, Hu), 1.37 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz, 2H, Hq), 1.11 – 0.95 (m, 4H, Hv,r), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Hw), 0.75 – 0.65 (m, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 180.98 (Ca), 171.37 (C11), 171.23 (C11'), 169.67 (C5), 168.63 (C5'), 164.66 (Co), 164.30 (n, 157.74 (C9'), 153.32 (C9), 152.63 (C7), 144.22 (C7'), 142.86 (C1), 135.04 (C1'), 134.67 (Cd), 132.55 (Cf), 131.72 (C3), 130.39 (C3'), 129.89 (Cj), 129.18 (Cn), 127.36 (C6), 125.78 (C6'), 125.34 (Ck), 124.25 (Cl), 123.49 (Ci), 122.03 (C4,4',10,10'), 121.75 (C2,2',7,7'), 120.41 (Cb), 120.15 (Cm), 119.05 (Cc), 118.76 (Cg), 117.78 (C10,10'), 50.15 (Cp), 39.72 (Ct), 34.26 (Cu), 30.17 (Cp), 29.66 (Cv), 20.36 (Cq), 13.59 (Cw), 13.41 (Cs).

IR (ATR, v cm^{-1}): $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2954, 1688, $\nu\text{C-O}$ amide : 1643, 1609, 1560, 1472, 1389, 1352, 1301, 1259, 1233, 1154, $\nu\text{C-N}$: 1112, 1051, 940, 897, 779, 759, 738, 724, 692, 629, 584, 409, 372.

3c $\{[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}][n\text{Bu-NHC-Ni}]\}$: Une solution de **3a-nBu** (43 mg, 0,086 mmol) et Ag_2O (77 mg, 0,336 mmol) dans 15 mL d' EtCl_2 et agitée pendant 10 minutes à température ambiante. A cette solution est ensuite ajoutée $[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**F**) (50 mg, 0,041 mmol), La solution résultante est maintenue sous agitation pendant 48 heures à reflux. La solution résultante est mise à température ambiante, filtrée sur célite puis après évaporation du solvant, le produit obtenu est purifié sur colonne de SiO_2 . Le produit **3c** est obtenu sous forme de poudre microcristalline rouge (110 mg, 0,0574 mmol)

Rendement : 70 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{IrN}_5\text{O}_2\text{H}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 948,2507 – Trouvé : 948,2518

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.66 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Hl), 8.49 (dd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 1H, Hj), 8.30 (d, $J = 9.9$ Hz, 5H, H4,4',c,f), 8.26 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H1), 8.25 (s, 1H, H1'), 8.22 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Hk), 7.92 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H3), 7.82 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, H3'), 7.71 (dd, $J = 8.7, 7.3$ Hz, 1H, Hb), 7.64 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, H2), 7.59 – 7.52 (m, 1H, H2'), 7.03 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H8), 6.70 (q, $J = 7.1, 6.6$ Hz, 2H, H8'), 6.55 – 6.37 (m, 1H, H10), 6.05 (dd, $J = 7.9, 2.3$ Hz, 1H, H10'), 4.10– 4.03 (m, 2H, Ht), 3.71 – 3.48 (m, 2H, Hp), 1.67 (q, $J = 7.9$ Hz, 2H, Hu), 1.43 (dd, $J = 14.7, 6.9$ Hz, 2H, Hq), 1.29 (t, 4H, Hv,r), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Hw), 0.77 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 178.97 (Ca), 177.33 (C11), 175.97 (C11'), 166.14 (C5), 165.09 (C5'), 164.53 (Co), 164.07 (Cn), 155.31 (C9'), 153.36 (C9), 152.58 (C7), 148.26 (C7'), 142.20 (C1), 136.14 (C1'), 135.76 (Cd), 127.71 (Cf), 127.56 (C3), 125.72 (C3'), 125.63 (Cj), 123.57 (Cn), 123.19 (C6), 122.99 (C6'), 122.80 (Ck), 122.40 (Cl), 122.14 (Ci), 120.35 (C4'), 118.27 (C4), 113.39 (C2,2'), 111.77 (Cb), 111.62 (Cm), 111.60 (Cc), 96.87 (Cg), 96.60 (C10), 96.33 (C10'), 96.07 (C8'), 50.22 (C8), 39.82 (Ct), 34.24 (Cp,t), 30.17 (Cu), 20.38 (Cq), 19.56 (Cv), 13.59 (Cr), 13.33 (Cs,w).

IR (ATR, cm^{-1}) : $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2960; 1693; $\nu\text{C-O}$ amide : 1645; 1593; 1468; 1384; 1310; 1290; 1227; 1192; 1163; $\nu\text{C-N}$: 1100; $\nu\text{C-F}$: 1083; 972; 934; 862; 810; 779; 740; 624; 562; 441; 342; 311.

Chapitre 4 Complexes cyclométallés tétraédriques à ligands NHC-Chromophore

4a et 4b [Cp^*Ir][Me-NHC-Ni] : Une solution de [Me-NHC-Ni] $^+\text{I}^-$ (**3a**) (88 mg, 0,185 mmol), [$\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}$] $_2$ (**A**) (50 mg, 0,061 mmol), Cs_2CO_3 (46 mg, 0,14 mmol) et NBu_4I (167 mg, 0,37 mmol) dans 15 mL de MeCN a été mise au reflux pendant une nuit. La solution résultante a été mise à température ambiante, filtrée sur celite puis lavée avec 20 mL de MeCN. Après évaporation des solvants, le produit brut a été purifié sur colonne de SiO_2 . Les produits **4a** et **4b** ont été obtenus sous forme de poudre microcristallines rouges avec un ratio proche de 1/1. **4a** (32 mg, 0,040 mmol), **4b** (38 mg, 0,047 mmol).

4a métallacycle à 5 chaînons

Rendement : 33 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{IrN}_3\text{O}_2$: C 45,74, H 4,35, N 5,21 – Trouvé : C 45,71; H 4,39; N 5,08.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 9.09 (s, 1H, Hf), 8.48 (dd, $J = 8.7$; 0.9 Hz, 1H, Hl), 8.45 (dd, $J = 7.3$; 0.9 Hz, 1H, Hj), 8.07 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, Hc), 7.71 (dd, $J = 8.7$, 7.3 Hz, 1H, Hk), 7.19 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, Hb), 4.23 – 4.15 (m, 2H, Hp), 3.98 (s, 3H, Ht), 1.96 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.76–1.70 (m, 2H, Hq), 1.50 – 1.42 (m, 2H, Hr), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 169.4 (Ca), 165.0 (Co), 164.3 (Cn), 145.9 (Cd), 143.4 (Cf), 142.3 (Ce), 128.0 (Cj), 127.0 (Cn), 125.8 (Ck), 125.3 (Cl), 123.5 (Ci), 122.2 (Cb), 120.0 (Cm), 118.8 (Cc), 117.9 (Cg), 93.0 (Cq–Cp*), 40.3 (Cp), 38.4 (Ct), 30.4 (Cq), 20.6 (Cr), 14.0 (Cs), 10.5 (CH_3 –Cp*).

IR (ATR, v cm^{-1}): 3181, 3150, $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2961, 2912, 2860, 1684, $\nu\text{C-O}$ amide : 1635, 1573, 1547, 1508, 1444, 1391, 1361, 1257, 1238, 1179, 1155, $\nu\text{C-N}$: 1131, 1075, 1027, 979, 947, 918, 883, 854, 845, 814, 781, 753, 725, 697, 654, 630, 615, 576, 537, 512, 491, 472.

4b métallacycle à 6 chaînons

Rendement : 39 %

Analyse élémentaire (%) : Calc pour $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{IrN}_3\text{O}_2$ C 45,74; H 4,35; N 5,2136 – Trouvé : C 45,65; H 4,30; N 5.09.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Hf), 8.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hk), 8.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hj), 7.69 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, Hc), 7.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, He), 7.22 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, Hb), 4.18 – 4.14 (m, 2H, Hp), 3.98 (s, 3H, Ht), 1.76–1.70 (m, 2H, Hq), 1.54 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.50 – 1.42 (m, 2H, Hr), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 165.4 (Co), 163.8 (Cn), 158.5 (Ca), 158.4 (Cl), 145.5 (Ck), 141.6 (Cd), 130.2 (Cj), 129.8 (Cf), 128.5 (Cm), 128.3 (Cn), 124.0 (Cb), 122.2 (Cg), 118.8 (Cc), 116.5 (Ci), 112.8 (Cd), 93.7 (Cq–Cp*), 40.9 (Ct), 40.1 (Cp), 30.4 (Cq), 20.6 (Cr), 14.0 (Cs), 9.4 (CH_3 –Cp*).

IR (ATR, v cm^{-1}): 3178, 3152, $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2960, 2915, 2854, 1682, $\nu\text{C-O}$ amide : 1634, 1573, 1547, 1510, 1445, 1390, 1361, 1238, 1180, 1154, $\nu\text{C-N}$: 1132, 1075, 1042, 1024, 980, 947, 916, 910, 853, 834, 815, 781, 750, 725, 712, 675, 653, 630, 574, 537, 511, 490, 462.

4c [Cp^*Rh][Me-NHC-Ni] : Ce composé est préparé de manière analogue aux composés **4a** et **4b** en utilisant les quantités de réactifs suivantes : [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}$] $_2$ (**B**) (60 mg, 0,11 mmol), [Me-NHC-Ni] $^+\text{I}^-$ (**3a**) (150 mg, 0,33 mmol) Cs_2CO_3 (82 mg, 0,253 mmol), TBAI (243 mg, 0,66 mmol) et 15 mL de MeCN. Le composé **4c** est alors obtenu sous forme de poudre microcristalline rouge orangée (102 mg, 0,143 mmol).

Rendement : 65 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour $C_{30}H_{33}RhN_3O_2$: C 51,67; H 4,77; N 6,03 – Trouvé : C 51,99; H 4,77; N 5,72.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.61 (dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, 2H, Hf,k), 8.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hj), 7.78 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Hc), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, He), 7.28 (q, $J = 2.3$ Hz, 1H, Hb), 4.20 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hp), 4.06 (d, $J = 2.2$ Hz, 3H, Ht), 1.76 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, Hq), 1.51 (s, 15H, CH_3 -Cp*), 1.28 (s, 2H, Hr), 1.01 (td, $J = 6.4, 5.7, 3.8$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 178.02 (Co), 177.58 (Cn), 165.12 (Ca), 163.22 (Cl), 144.34 (Ck), 141.09 (Cd), 129.84 (Cj), 128.66 (Cf), 128.28 (Cn), 125.07 (Cb), 122.44 (Cg), 119.86 (Cc), 116.92 (Ci), 112.96 (Cd), 99.55 (Cq-Cp*), 41.29 (Ct), 39.85 (Cp), 30.27 (Cq), 20.43 (Cr), 13.65 (Cs), 9.37 (CH_3 -Cp*).

IR (ATR, ν cm^{-1}): 3182, ν C-H aromatique : 2963, 2914, 2860, 1682, ν C-O amide : 1640, 1572, 1541, 1508, 1391, 1361, 1230, 1154, ν C-N : 1131, 1112, 1074, 1040, 1030, 944, 912, 908, 852, 831, 820, 781, 752, 734, 653, 630, 611, 574, 532, 529, 472, 441.

4d [(Cp*Ir-C \equiv CPh)(Me-NHC-NI)] : Une solution de **4a** (70 mg, 0,093 mmol) et **I** (71 mg, 0,37 mmol) dans 10 mL de MeCN a été mise sous agitation à température ambiante pendant 2 jours. La solution résultante a été filtrée sur celite. Après évaporation des solvants le produit **4d** a été obtenu sous forme de poudre microcristallines rouges (26 mg, 0,035 mmol).

Rendement : 38 %

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $C_{38}H_{39}IrN_3O_2H$ [$M+H^+$] : 762,2672 – Trouvé : 762,2452.

RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.02 (s, 1H, Hf), 8.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Hl), 8.46 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Hj), 8.14 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H, Hc), 7.78 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, Hk), 7.29 (s, 1H, Hb), 7.01 (dd, $J = 7.7$ Hz, 5H, H ϕ), 4.19 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Hp), 4.02 (d, $J = 19.5$ Hz, 3H, Ht), 1.98 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.75 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, Hq), 1.49 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, Hr), 1.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 173.05 (Ca), 164.2 (Co), 160.59 (Cn), 155.93 (Cu), 154.75 (Cv), 151.73 (Cd), 142.91 (Cf,e), 129.98 (Cj), 127.62 (Cw), 125.72 (Cn,k), 125.28 (Cl), 122.17 (Ci), 120.3 (Cb), 119.4 (Cm), 118.7 (Cc), 117.9 (Cg), 92.88 (Cq-Cp*), 90,3 (Cx,x'), 87.8 (Cy,y',z), 39.91 (Cp), 38.29 (Ct), 30.24 (Cq), 20.43 (Cr), 13.64 (Cs), 10.05 (CH_3 -Cp*).

IR (ATR, ν cm^{-1}): ν C-H aromatique : 2963, 2921, 2863, ν C \equiv C 2182, 1685, ν C-O amide : 1633, 1575, 1550, 1509, 1442, 1393, 1362, 1254, 1235, 1177, 1154, ν C-N : 1129, 1077, 979, 942, 923, 887, 860, 834, 812, 778, 750, 724, 697, 668, 630, 615, 574, 530, 482, 460.

4e [(Cp*Ir-C \equiv CPh)(Me-NHC-NI)] : Ce composé est préparé de manière analogue aux composés **4d** en utilisant les quantités de réactifs suivantes : **4b** (30 mg, 0,04 mmol), **I** (31 mg, 0,15 mmol) et 10 mL de MeCN. Le composé **4e** est alors obtenu sous forme de poudre microcristalline rouge (13 mg, 0,018 mmol).

Rendement : 44%

HRMS (ESI, m/z) : Calc. pour $C_{38}H_{39}IrN_3O_2H$ [$M+H^+$] : 762,2672 – Trouvé : 762,2678.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.18 (s, 1H), 8.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Hk), 8.50 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, Hf), 8.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, He), 8.29 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Hb), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Hj), 8.10 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Hc), 7.70 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H, H ϕ), 7.63 – 7.51 (m, 2H, H ϕ), 7.35 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H ϕ), 7.23 (s, 1H, H ϕ), 4.28 – 4.14 (m, 2H, Hp), 4.10 (s, 3H, Ht), 1.87 (s, 2H, Hq), 1.82 – 1.68 (m, 2H, Hr), 1.46 (s, 15H, C_3 Cp*), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, Hs).

RMN ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 166.05 (Ca), 164.2 (Co), 162.59 (Cn), 153.82 (Cu), 152.71 (Cv), 149.62 (Cd,f), 140.78 (Ce), 132.81 (Cj), 124.61 (Cw), 123.70 (Cn), 122.90 (Ck,l), 122.10 (Ci), 119.70 (Cb), 119.4 (Cm), 117.7 (Cc), 116.4 (Cg), 92.71 (Cq-Cp*), 89,12 (Cx,x'), 87.8 (Cy,y',z), 40.82 (Cp), 37.32 (Ct), 31.72 (Cq), 21.17 (Cr), 12.98 (Cs), 10.12 (CH_3 -Cp*).

IR (ATR, ν cm^{-1}): ν C-H aromatique : 2964, 2918, 2860, ν C \equiv C : 2193, 1678, ν C-O amide : 1641, 1574, 1560, 1512, 1440, 1389, 1358, 1253, 1238, 1171, 1149, ν C-N : 1131, 1075, 942, 925, 887, 881, 857, 841, 809, 775, 751, 732, 698, 661, 619, 613, 569, 531, 478, 441.

4-Me [Me-NHC-Pyr]I : Une solution brune de **L** (100 mg, 0,37 mmol) dans 1 mL de 1-iodométhane (2,9 mmol) est agitée pendant 12 heures. La solution est ensuite concentrée à sec puis le produit est

précipité par ajout de 30 mL d'Et₂O. Le produit **4-Me** est obtenu après filtration sous la forme d'un solide brun (110 mg, 0,27 mmol).

Rendement : 72 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour C₂₀H₁₅IN₂ : C 58,55; H 3,69; N 6,83 – Trouvé : C 58,42; H 3,77; N 6,75.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 10.25 (s, 1H, H1), 8.39 – 8.29 (m, 3H, H4,9,10), 8.32 – 8.09 (m, 6H, H11,15,16,17,18,19), 7.81 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H2), 7.62 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, H3), 4.45 (s, 3H, H20).

RMN ¹³C (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 133.17 (C5), 131.08 (C1), 130.87 (C10), 129.98 (C9), 129.68 (C4), 127.21 (C3), 127.13 (C2), 126.88 (C16), 126.68 (C19), 125.93 (C18), 125.12 (C15,17), 123.85 (C12,14), 119.34 (C13), 118.94 (C6), 112.53 (C7), 110.58 (C11), 37.83 (C20),

IR (ATR, cm⁻¹) : 3104, 3057, 3022, νC-H aromatique: 2978, 1694, 1602, νC=C : 1545, 1509, 1460, 1419, 1375, 1300, 1262, 1249, 1188, 1178, 1142, 1074, 1049, 978, 958, 921, 871, 850, 823, 803, 773, 740, 713, 680, 656, 632, 611, 558, 487, 468, 457.

4-*i*Pr [*i*Pr-NHC-Pyr]I : Une solution brune de **L** (350 mg, 1,30 mmol) dans 1 mL de 1-iodopropane (2,9 mmol) est agitée pendant 12 heures à 85°C. La solution est ensuite concentrée à sec puis le produit est précipité par ajout de 30 mL d'Et₂O. Le produit **4-*i*Pr** est obtenu après filtration sous la forme d'un solide brun (455,8 mg, 1,04 mmol).

Rendement : 80 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour C₂₁H₁₉IN₂ : C 60,29; H 4,37; N 6,39 – Trouvé : C 60,32; H 4,47; N 6,45.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 10.24 (s, 1H, H1), 8.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H4,10), 8.33 – 8.19 (m, 4H, H9,11,16,19), 8.21 – 8.07 (m, 3H, H15,17,18), 8.06 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, H2), 7.61 (s, 1H, H3), 5.50 (p, *J* = 6.7 Hz, 1H, H20), 1.81 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, H21,21').

RMN ¹³C (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 133.07 (C5), 131.06 (C1), 130.77 (C10), 130.39 (C9), 129.59 (C4), 127.16 (C31), 127.09 (C2), 126.90 (C16), 126.61 (C19), 125.80 (C18), 125.11 (C15,17), 124.94 (C12), 124.84 (C14), 124.05 (C13), 123.83 (C6), 120.36 (C7), 119.30 (C11), 54.16 (C20), 22.89 (C21,21').

IR (ATR, cm⁻¹) : 3058, 3021, νC-H aromatique: 2978, 1692, 1610, νC=C : 1542, 1509, 1442, 1372, 1298, 1260, 1244, 1172, 1138, 1072, 1055, 989, 950, 923, 873, 848, 821, 794, 771, 740, 713, 702, 678, 654, 630, 620, 554, 507, 481, 462, 446.

4f et **4g** [Cp*IrI][Pyr-NHC-*N*-Me] : Une solution brune de **4-Me** (112,5 mg, 0,25 eq) et Ag₂O (58,5 mg, 0,25 eq) dans 5 mL de MeCN est agitée pendant 5 heures à température ambiante dans un Schlenk protégé de la lumière. Une solution de [Cp*Ir(μ-Cl)Cl]₂ (**A**) (100 mg, 0,125 eq) et TBACl (695 mg, 2,5 mmol) dans 5 mL de MeCN a ensuite été ajoutée à cette solution. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures. Après évaporation des solvants, le produit brut a été extrait par 10 mL de DCM, filtré sur Celite et concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par colonne chromatographique sur SiO₂ pour donner les produits souhaités sous la forme de solides jaunes. (61,5 mg, 0,85 mmol).

Rendement : 15 et 18 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour C₃₀H₂₈ClIrN₂ : C 55,93; H 4,38; N 4,35 – Trouvé : C 55,84; H 4,21; N 4,42.

4f métallacycle à 5 chaînons

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.31 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H20), 8.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H17), 8.03-8.05 (m, 1H, H15), 8.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H11), 7.99 (s, 1H, H7), 7.97 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H19), 7.95 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H12), 7.89 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H16), 7.69 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H3), 7.18 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H2), 4.08 (s, 3H, H4), 1.73 (s, 15H, HCp*).

RMN ¹³C (125 MHz, CD₂Cl₂) δ 167.9 (C1), 147.3 (C5), 145.0 (C6), 136.7 (C10), 134.5 (C20), 132.0 (C18), 131.3 (C13), 127.8 (C8), 127.2 (C11), 125.4 (C14), 125.3 (C12), 125.2 (C19), 125.0 (C16), 123.5 (C9), 123.4 (C17), 123.3 (C15), 122.0 (C2), 116.1 (C3), 106.3 (C7), 92.1 (C21), 36.7 (C4), 9.4 (C22).

IR (ATR, ν cm^{-1}): ν C-H aromatique : ν C-H aromatique : 2969, 2913, 1619, 1599, 1579, 1535, 1504, 1441, 1396, 1372, 1275, 1243, 1229, 1206, 1177, 1150, ν C-N : 1124, 1080, 1027, 959, 903, 871, 843, 833, 807, 768, 739, 716, 681, 621, 521, 507, 480.

4g métallacycle à 6 chaînons

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.25 (s, 1H, H19), 8.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H7), 8.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H11), 7.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H12), 7.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H6), 7.92 – 7.96 (m, 3H, H15, H16, H17), 7.70 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H3), 7.23 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H2), 4.10 (s, 3H, H4), 1.39 (s, 15H, HCp*).

RMN ^{13}C (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 157.8 (C1), 138.5 (C19), 136.8 (C20), 134.1 (C5), 133.8 (C18), 131.2 (C13), 130.3 (C8), 127.7 (C10), 127.2 (C12), 126.4 (C11), 125.8 (C16), 124.4 (C9), 123.8 (C2), 123.1 (C7), 122.7 (C17), 122.6 (C14), 122.5 (C15), 118.9 (C3), 114.7 (C6), 92.0 (C21), 37.6 (C4), 8.5 (C22).

IR (ATR, ν cm^{-1}): ν C-H aromatique : ν C-H aromatique : 2969, 2913, 1619, 1599, 1579, 1535, 1504, 1441, 1396, 1372, 1275, 1243, 1229, 1206, 1177, 1150, ν C-N : 1124, 1080, 1027, 959, 903, 871, 843, 833, 807, 768, 739, 716, 681, 621, 521, 507, 480.

4h et 4i [Cp^*Ir][Pyr-NHC-*l*pr] : Une solution brune de **4-*i*Pr** (200 mg, 0,45 eq) et Ag_2O (105,3 mg, 0,45 eq) dans 10 mL de MeCN est agitée pendant 5 heures à température ambiante dans un Schlenk protégé de la lumière. Une solution de [$\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}$] $_2$ (**A**) (180 mg, 0,225 eq) et TBACl (1,2 g, 4,5 mmol) dans 10 mL de MeCN a ensuite été ajoutée à cette solution. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures. Après évaporation des solvants, le produit brut a été extrait par 10 mL de DCM, filtré sur Celite et concentré à l'évaporateur rotatif, purifié par colonne chromatographique sur SiO_2 pour donner les produits souhaités sous la forme de solides jaunes. (80 mg, 0,12 mmol).

Rendement : 20 et 22 %

Analyse élémentaire (%) : Calc. pour $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClIrN}_2$: C 57,17; H 4,80; N 4,17 – Trouvé : C 57,24; H 4,91; N 4,36.

4h métallacycle à 5 chaînons

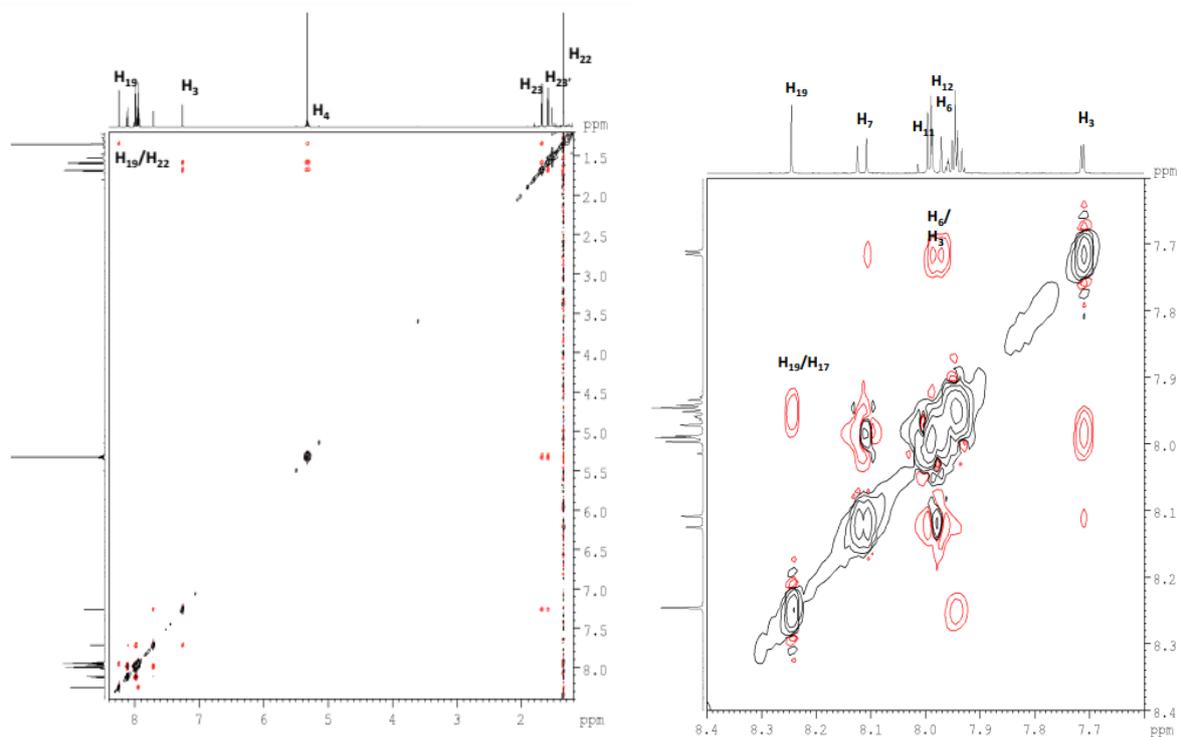
RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.59 (s, 1H, H7), 8.51 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H20), 8.30 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H3), 8.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H15), 8.09-8.11 (m, 1H, H17), 8.09 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H19), 8.08 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H11), 7.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H12), 7.92 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H16), 7.27 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H2), 5.08 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, H4), 1.80 (s, 15H, HCp*), 1.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H23), 1.54 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H23').

RMN ^{13}C (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.2 (C1), 143.6 (C6), 140.8 (C5), 134.3 (C7), 131.0 (C13), 129.8 (C18), 129.1 (C8), 127.1 (C11 and C19), 125.6 (C14), 125.5 (C12), 124.9 (C15), 124.8 (C16), 124.0 (C17), 122.5 (C9), 120.3 (C20), 119.6 (C3), 116.6 (C2), 116.5 (C10), 91.7 (C21), 52.4 (C4), 25.2 (C23'), 23.1 (C23), 9.4 (C22).

IR (ATR, ν cm^{-1}): ν C-H aromatique : 2967, 2915, 1621, 1582, 1535, 1500, 1441, 1397, 1370, 1275, 1269, 1240, 1221, 1205, 1171, 1152, ν C-N : 1124, 1081, 1027, 959, 904, 870, 839, 837, 801, 768, 738, 720, 683, 624, 520, 503, 478.

4i métallacycle à 6 chaînons

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.25 (s, 1H, H19), 8.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H7), 8.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H11), 7.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H12), 7.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H6), 7.93 – 7.96 (m, 3H, H15, H16, H17), 7.71 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H3), 7.26 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H2), 5.28-5.36 (m, 1H, H4), 1.68 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H23), 1.58 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, H23'), 1.35 (s, 15H, HCp*).

Spectres RMN ROESY ^1H 2D de **4i** dans le CD_2Cl_2

RMN ^{13}C (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 168.2 (C1), 143.6 (C6), 140.8 (C5), 134.3 (C7), 131.0 (C13), 129.8 (C18), 129.1 (C8), 127.1 (C11 and C19), 125.6 (C14), 125.5 (C12), 124.9 (C15), 124.8 (C16), 124.0 (C17), 122.5 (C9), 120.3 (C20), 119.6 (C3), 116.6 (C2), 116.5 (C10), 91.7 (C21), 52.4 (C4), 25.2 (C23'), 23.1 (C23), 9.4 (C22).

IR (ATR, v cm^{-1}): $\nu\text{C-H}$ aromatique : 2967, 2915, 1621, 1582, 1535, 1500, 1441, 1397, 1370, 1275, 1269, 1240, 1221, 1205, 1171, 1152, $\nu\text{C-N}$: 1124, 1081, 1027, 959, 904, 870, 839, 837, 801, 768, 738, 720, 683, 624, 520, 503, 478.

Données cristallographiques

General procedures for XRD crystal structure determination	CLXXII
Data collection and refinement parameters for 2b XRD Structure	CLXXIII
Data collection and refinement parameters for 4a XRD Structure	CLXXIV
Data collection and refinement parameters for 4b XRD Structure	CLXXV
Data collection and refinement parameters for S-4b XRD Structure	CLXXVI
Data collection and refinement parameters for R-4b XRD Structure	CLXXVII
Data collection and refinement parameters for S-4c XRD Structure	CLXXVIII
Data collection and refinement parameters for 4g XRD Structure	CLXXIX
Data collection and refinement parameters for 4i XRD Structure	CLXXX

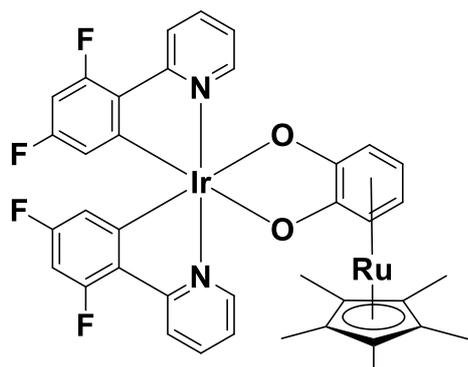
General procedures for XRD crystal structure determination

A single crystal of compound **2b**, **4a**, **4b**, **S-4b**, **R-4b**, **S-4c**, **4g** or **4i** was selected, mounted onto a glass fibre in a cryoloop, and transferred in a coldnitrogen gas stream. Intensity data were collected with a Bruker Kappa-CCD or Kappa-APEX2 with graphite-monochromated Mo K α radiation. Unit-celle parameter determination, data collection strategy and integration were carried out with the EVAL-14 or APEX2 suite of programs. Multiscan absorption correction was applied¹. The structures were solved by direct methods using the Sir92 or SUPERFLIP programs and refined with full-matrix least-squares with SHELXL software².

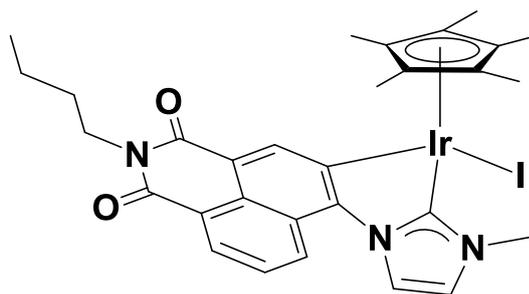
Almost all non-H atoms were refined anisotropically. Most H atoms were placed at calculated position. Almost all of these data can be obtained free of charge from

¹ a) A. J. M. Duisenberg, L. M. J Kroon-Batenburg, A. M. M Schreurs, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 220 ; b) R. H. Blessing, *Acta. Cryst. A*, **1995**, 51, 33

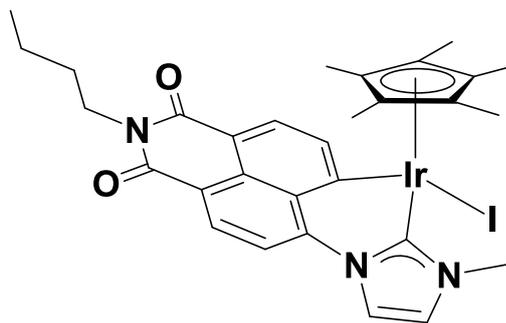
² a)A. Altomare, G. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.*,**1994**, 27, 435 ; b) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 786 ; c) G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.A*, **2008**, 64, 112

Structure par DRX de **2b** {[F₂ppy]₂Ir}[Cp*Ru(Cat)]}

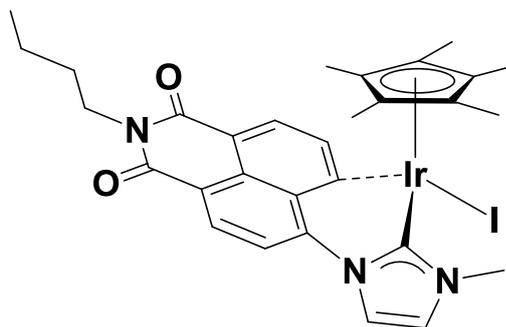
- Empirical formula $C_{38}H_{31}F_4IrN_2O_2Ru$
 - Formula weight 970.99
 - Crystal system triclinic
 - Space group P_{-1}
 - Unit cell dimensions
- $a = 15.0724(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 78.5980(10)^\circ$
 $b = 15.0906(4) \text{ \AA} \quad \beta = 74.2080(10)^\circ$
 $c = 17.0709(5) \text{ \AA} \quad \gamma = 74.2390(10)^\circ$
- Volume $3563.52(17) \text{ \AA}^3$
 - Z 4
 - Crystal description yellow prism
 - Crystal size $0.2 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$
 - Density (calculated) 1.810 Mg/m^3
 - Absorption coefficient 4.217 mm^{-1}
 - Temperature 200(1) K
 - Wavelength 0.71073 \AA
 - θ range for data collection 2.010 to 28.369° .
 - Index ranges - $20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$
 - Reflections collected 58770
 - [R(int) = 0.0620]
 - Completeness to theta = 99.5 %
 - Data / restraints / parameters 17755 / 105 / 1010
 - Goodness-of-fit on F^2 1.008
 - Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0358, wR2 = 0.0658$
 - R indices (all data) $R1 = 0.0701, wR2 = 0.0742$
 - Largest diff. peak and hole 1.194 and $-1.552 \text{ e.\AA}^{-3}$

Structure par DRX de **4a** [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)]

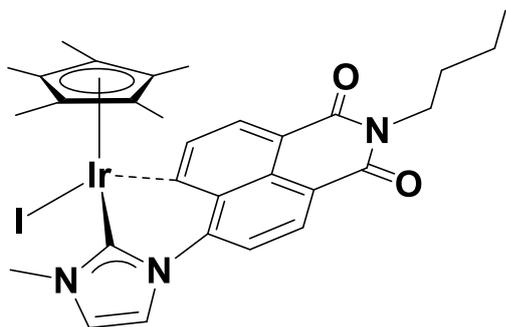
- Empirical formula C₃₀H₃₃IIrN₂O₃
 - Formula weight 786.69
 - Crystal system monoclinic
 - Space group P 2₁/n
 - Unit cell dimensions
- a = 8.5794(2) Å α = 90°
- b = 13.8611(3) Å β = 99.6730(10) °
- c = 23.2109(5) Å γ = 90°
- Volume 2721.00(10) Å³
 - Z 4
 - Crystal description red prism
 - Crystal size 0.45 x 0.25 x 0.1 mm³
 - Density (calculated) 1.920 Mg/m³
 - Absorption coefficient 18.662 mm⁻¹
 - Temperature 200(1) K
 - Wavelength 1.54178 Å
 - θ range for data collection 3.728 to 66.629°.
 - Index ranges -10<=h<=6, -16<=k<=16, -27<=l<=27
 - Reflections collected 4808
 - [R(int) = 0.0280]
 - Completeness to theta = 66.629 %
 - Data / restraints / parameters 4808 / 0 / 341
 - Goodness-of-fit on F² 1.174
 - Final R indices [I>2σ(I)] R1 = 0.0223, wR2 = 0.0571
 - R indices (all data) R1 = 0.0224, wR2 = 0.0572
 - Largest diff. peak and hole 1.590 and -0.930 e.Å⁻³

Structure par DRX de **4b** [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)]

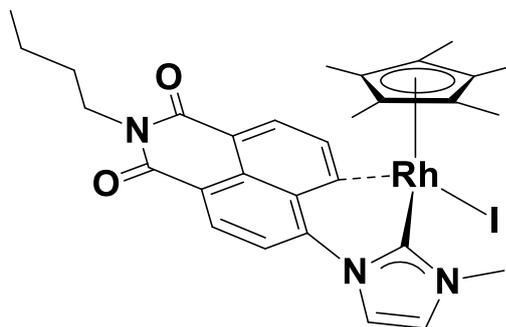
- Empirical formula C₃₀H₃₃IrN₃O₂
 - Formula weight 970.99
 - Crystal system orthorhombic
 - Space group P c c n
 - Unit cell dimensions
- a = 15.2087(7) Å α = 90°
- b = 31.1754(17) Å β = 90°
- c = 12.2708(6) Å γ = 90°
- Volume 5818.0(5) Å³
 - Z 8
 - Crystal description orange needle
 - Crystal size 0.33 x 0.08 x 0.07 mm³
 - Density (calculated) 1.861 Mg/m³
 - Absorption coefficient 5.684 mm⁻¹
 - Temperature 200(1) K
 - Wavelength 1.54178 Å
 - θ range for data collection 1.31 to 25.69°.
 - Index ranges -9 ≤ h ≤ 8, -19 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 23
 - Reflections collected 5528
 - [R(int) = 0.0704]
 - Completeness to theta = 99.8 %
 - Data / restraints / parameters 4959 / 0 / 340
 - Goodness-of-fit on F² 1.267
 - Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0179, wR2 = 0.0455
 - R indices (all data) R1 = 0.0180, wR2 = 0.0455
 - Largest diff. peak and hole 1.87 and -2.75 e.Å⁻³

Structure par DRX de **5-4b** [(Cp*Ir)(Me-NHC-NI)]

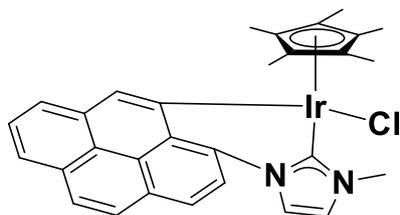
- Empirical formula C₃₀H₃₃IrN₃O₂
 - Formula weight 786.69
 - Crystal system orthorhombic
 - Space group P 2₁
 - Unit cell dimensions
- a = 8.0943(2) Å α = 90°
- b = 16.2456(4) Å β = 90°
- c = 21.3531(5) Å γ = 90°
- Volume 2807.86(12) Å³
 - Z 4
 - Crystal description red needle
 - Crystal size 0.15 x 0.08 x 0.05 mm³
 - Density (calculated) 1.861 Mg/m³
 - Absorption coefficient 18.084 mm⁻¹
 - Temperature 200(1) K
 - Wavelength 1.54178 Å
 - θ range for data collection 4.957 to 66.641°.
 - Index ranges -9<=h<=8, -19<=k<=16, -25<=l<=23
 - Reflections collected 28998
 - [R(int) = 0.0228]
 - Completeness to theta = 99.8%
 - Data / restraints / parameters 4959 / 0 / 340
 - Flack x = 0.001(3)
 - Goodness-of-fit on F² 1.133
 - Final R indices [I>2σ(I)] R1 = 0.0179, wR2 = 0.0455
 - R indices (all data) R1 = 0.0180, wR2 = 0.0455
 - Largest diff. peak and hole 1.25 and -0.91 e.Å⁻³

Structure par DRX de **R-4b** [(Cp*IrI)(Me-NHC-NI)]

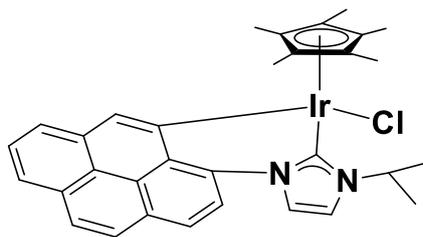
• Empirical formula	$C_{30}H_{33}IrN_3O_2$
• Formula weight	786.69
• Crystal system	monoclinic
• Space group	$P 2_1$
• Unit cell dimensions	
	$a = 17.2067(4) \text{ \AA} \alpha = 90^\circ$
	$b = 10.6774(2) \text{ \AA} \beta = 119.556(2)^\circ$
	$c = 17.2207(4) \text{ \AA} \gamma = 90^\circ$
• Volume	$2752.14(11) \text{ \AA}^3$
• Z	4
• Crystal description	red needle
• Crystal size	$0.31 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$
• Density (calculated)	1.861 Mg/m^3
• Absorption coefficient	18.45 mm^{-1}
• Temperature	200(1) K
• Wavelength	1.54178 \AA
• θ range for data collection	2.95 to 58.95° .
• Index ranges	$-9 \leq h \leq 8$, $-19 \leq k \leq 16$, $-25 \leq l \leq 23$
• Reflections collected	28998
• [R(int) =	0.0639]
• Completeness to theta =	99.9%
• Data / restraints / parameters	4959 / 0 / 340
• Flack x =	0.033(10)
• Goodness-of-fit on F^2	1.267
• Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0179$, $wR2 = 0.0455$
• R indices (all data)	$R1 = 0.0180$, $wR2 = 0.0455$
• Largest diff. peak and hole	1.25 and -0.91 e.\AA^{-3}

Structure par DRX de **S-4c** [(Cp*RhI)(Me-NHC-NI)]

- Empirical formula C₃₀H₃₃IN₃O₂Rh
 - Formula weight 697.40
 - Crystal system monoclinic
 - Space group P 2₁
 - Unit cell dimensions
- a = 17.2315(4) Å α = 90°
- b = 10.6098(2) Å β = 119.6160(10) °
- c = 17.2604(4) Å γ = 90°
- Volume 2743.34(11) Å³
 - Z 4
 - Crystal description red prism
 - Crystal size 0.10 x 0.07 x 0.04 mm³
 - Density (calculated) 1.689 Mg/m³
 - Absorption coefficient 14.121 mm⁻¹
 - Temperature 200(1) K
 - Wavelength 1.54178 Å
 - θ range for data collection 5.099 to 66.625°.
 - Index ranges -20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 20
 - Reflections collected 9689
 - [R(int) = 0.0254]
 - Completeness to theta = 99.9%
 - Data / restraints / parameters 9689 / 1 / 679
 - Flack x = -0.015(2)
 - Goodness-of-fit on F² 1.028
 - Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0208, wR2 = 0.0525
 - R indices (all data) R1 = 0.0220, wR2 = 0.0531
 - Largest diff. peak and hole 0.606 and -0.362 e.Å⁻³

Structure par DRX de **4g** [(Cp*IrCl)(iPro-NHC-Me)]

• Empirical formula	$C_{30}H_{28}ClIrN_2$
• Formula weight	681.25
• Crystal system	orthorhombic
• Space group	$I b a_2$
• Unit cell dimensions	
	$a = 23.4174(5) \text{ \AA} \alpha = 90^\circ$
	$b = 28.1555(6) \text{ \AA} \beta = 90^\circ$
	$c = 8.5230(2) \text{ \AA} \gamma = 90^\circ$
• Volume	$5619.5(2) \text{ \AA}^3$
• Z	8
• Crystal description	yellow needle
• Crystal size	$0.44 \times 0.04 \times 0.02 \text{ mm}^3$
• Density (calculated)	1.610 Mg/m^3
• Absorption coefficient	10.255 mm^{-1}
• Temperature	200(1) K
• Wavelength	1.54178 \AA
• θ range for data collection	3.775 to 66.606° .
• Index ranges	$-27 \leq h \leq 27, -33 \leq k \leq 33, -7 \leq l \leq 10$
• Reflections collected	4419
• [R(int) =	0.0213]
• Completeness to theta =	99.9%
• Data / restraints / parameters	4419 / 22 / 358
• Goodness-of-fit on F^2	1.043
• Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0180, wR2 = 0.0458$
• R indices (all data)	$R1 = 0.0193, wR2 = 0.0465$
• Largest diff. peak and hole	0.811 and $-0.452 \text{ e.\AA}^{-3}$

Structure par DRX de **4i** [(Cp*IrCl)(*i*Pro-NHC-Pyr)]

• Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ ClIrN ₂
• Formula weight	672.24
• Crystal system	orthorhombic
• Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
• Unit cell dimensions	
	a = 8.6064(5) Å α = 90°
	b = 14.9027(8) Å β = 90°
	c = 20.9454(12) Å γ = 90°
• Volume	2686.4(3) Å ³
• Z	4
• Crystal description	yellow prism
• Crystal size	0.55 x 0.10 x 0.05 mm ³
• Density (calculated)	1.662 Mg/m ³
• Absorption coefficient	10.703 mm ⁻¹
• Temperature	150(1) K
• Wavelength	1.54178 Å
• θ range for data collection	4.23 to 68.29°.
• Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25
• Reflections collected	26846
• [R(int) =	0.0196]
• Completeness to theta =	99.9%
• Data / restraints / parameters	4930 / 0 / 331
• Goodness-of-fit on F ²	1.091
• Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0468
• R indices (all data)	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0468
• Largest diff. peak and hole	0.907 and -0.672 e.Å ⁻³

Données électrochimiques

Toutes les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'une cellule composée de trois électrodes maintenue sous atmosphère d'azote. Pour ces mesures, ont été utilisées une contre électrode en fil de platine ($A_{\text{surface}} = 1 \text{ cm}^2$) ainsi qu'une électrode de référence au calomel saturé (ECS, Radiometer Analytical) séparée des solutions d'échantillons par un pont salin de TBABF_4 (0,3 M) contenant 3 mL de solvant (CH_3CN ou CH_2Cl_2). L'électrode de travail est une électrode à disque de platine ($d = 0,5 \text{ mm}$). Les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage pour des solutions de complexes à 2 mM contenant 15 mL de solvant (CH_3CN ou CH_2Cl_2) ainsi que l'électrolyte support TBABF_4 (0,3 M)

HPLC separations

The chiral HPLC analyses were performed using Agilent 1260 Infinity unit (pump G1311B, autosampler G1329B, DAD G1315D), with Igloo-Cil ovens, monitored by SRA Instruments Seleccol software (Version 1.2.3.0), Agilent OpenLAB CDS Chemstation LC and CE Drivers (A.02.08SP1) and Agilent OpenLAB Intelligent reporting (A.01.06.111).

Chiroptical detection was used with Jasco OR-1590 and CD-2095, polarimetric and circular dichroism detectors. The sign given by the on-line circular dichroism at 254 nm is the sign of the compound in the solvent used for the chromatographic separation. The sign given by the on-line polarimeter is the sign of the compound in the solvent used for the chromatographic separation.

The analytical (250x4.6 mm) and preparative (250x10 mm) columns used are IE from Chiral Technologies Europe (Illkirch, France and (S,S)-Whelk-O1 from Regis Technologies (Morton Grove, USA)..

Chiralpak IE (250 x 4.6, 5 µm): Amylose tris(3,5-dichlorophenylcarbamate) immobilized on silica

(S,S)-Whelk-O1 (250 x 4.6, 55 µm) (3R,4S)-4-(3,5-Dinitrobenzamido)-3-[3-(dimethylsilyloxy)propyl]-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene

Données spectroscopiques

Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant des solvants commerciaux de grade spectroscopique, sans autre purification préalable.

Les études photophysiques en absorption ont été menées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-Visible-NIR. Les coefficients d'absorption molaire ont été calculés selon la loi de Beer-Lambert appliquée aux spectres d'absorption pour $A < 1$.

Les études photophysiques en émission ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Spex Fluorolog II équipé d'un phototube Hamamatsu R928, pour des échantillons en solution respectant $A < 0,1$.

Les autres études photophysiques en absorption ont été menées au sein du laboratoire sur un spectrophotomètre Jasco V670 équipé d'un module pelletier. Les coefficients d'absorption molaire ont été calculés selon la loi de Beer-Lambert appliquée aux spectres d'absorption pour $A < 1$.

Calculs Théoriques

Les études TD-DFT ont été effectuées en utilisant le programme de calcul GAUSSIAN 09. La figure CT.1 représente les densités électroniques orbitales des complexes **4a** et **4b** calculées d'après ce programme.

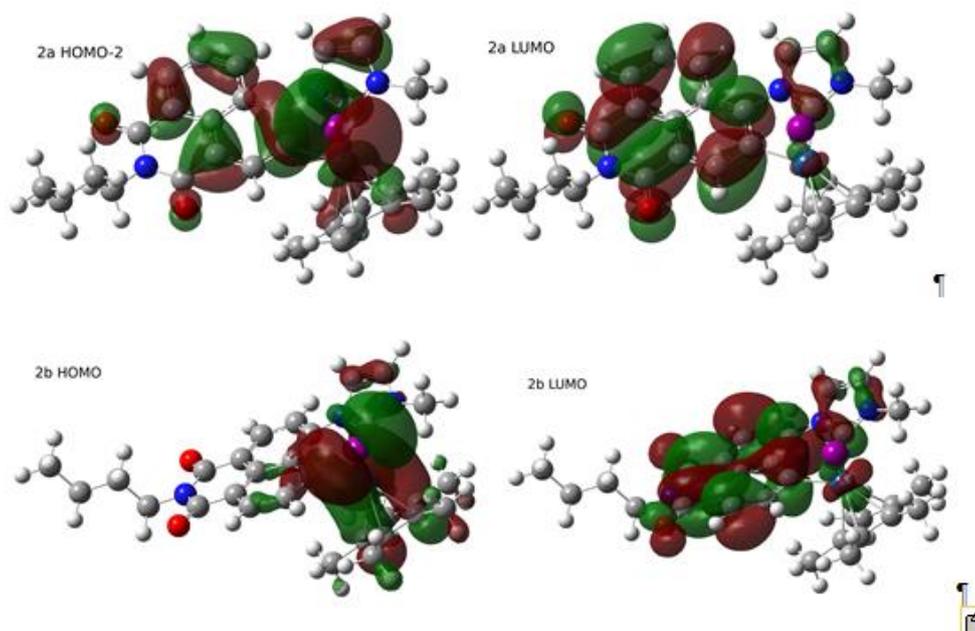


Figure CT.1 : Densités électroniques orbitales de **4a** et **4b**

Complexes phosphorescents chiraux de métaux nobles à ligands carbènes *N*-hétérocycliques-chromophores

Résumé :

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit traitent de la synthèse de complexes métalliques luminescents racémiques et énantiopurs. Fort du savoir-faire de l'équipe ARC " *ARCHitectures Moléculaires: chiralité, coordination et luminescence*" dans le domaine de la synthèse et de l'étude des complexes de coordination luminescents, trois séries de nouveaux complexes de coordination ont été synthétisées : (i) Des complexes octaédriques métalliques à ligand organométallique. Les propriétés d'absorption et d'émission de ces complexes ont été étudiées. De plus, le complexe $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Cat = Catecholate) a montré des propriétés nouvelles et intéressantes à l'état solide par création d'édifices supramoléculaires. Des complexes énantiopurs ont été synthétisés via l'utilisation d'acides aminés optiquement actifs. Les propriétés photophysiques et chiroptiques des complexes énantiopurs ont été étudiées. (ii) Dans une seconde approche, le ligand organométallique a été remplacé par un ligand carbène *N*-hétérocyclique-chromophore de type NHC-Naphthalimide. Les complexes synthétisés de forme $\{[(X_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (X = H ou F) présentent de bonnes propriétés photophysiques et une augmentation de stabilité grâce au ligand carbénique par rapport aux complexes de la série (i). Dans un second temps, des complexes racémiques ont été dédoublés via une colonne chirale. Leurs propriétés photophysiques et chiroptiques ont été étudiées. (iii) Une série de complexes tétraédriques de géométrie "tabouret de piano" de formule $[(Cp^*M)(Me-NHC-NI)]$ (M = Ir ou Rh) a été obtenue sous la forme de métallacycles à cinq et six chaînons. Ces complexes possèdent des propriétés photophysiques remarquables, notamment le complexe $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-NI)]$ présentant une double émission à température ambiante en solution (phosphorescence et fluorescence). Dans une démarche de modulation raisonnée des propriétés photophysiques, deux nouvelles séries de complexes de forme tétraédrique à ligand acétylure $\{[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]\}$ ainsi qu'à ligand NHC-Pyrène $\{[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]\}$ ont été synthétisées et étudiées.

Mots clés : luminescence, chiralité, énantiopur, émission, carbène *N*-hétérocyclique, chimie de coordination

Abstract:

The research work presented in this manuscript deals with the synthesis of novel class of racemic and enantiopure luminescent complexes. Owing to the expertise of the ARC team " *ARCHitectures Moléculaires: chiralité, coordination et luminescence* " in the field of luminescent coordination complexes; Three series of new coordination complexes were synthesized: (i) Octahedral complexes displaying an organometallic ligand. The absorption and emission properties of these complexes have been studied. Moreover the solid state x-ray molecular structure of complex $\{[(F_2ppy)_2Ir][Cp^*Ru(Cat)]\}$ (Cat = Catecholate) showed the formation of a honey-comb assembly at the supramolecular level. Enantiopure complexes have been synthesized using optically active amino acids. The photophysical and chiroptic properties of the enantiopure complexes have been studied. (ii) In a second approach, the organometallic ligand was replaced by an *N*-heterocyclic-chromophore carbene ligand of the type "NHC-Naphthalimide". The complexes $\{[(X_2ppy)_2Ir][nBu-NHC-NI]\}$ (X = H or F) were emissive and exhibited an increase in stability thanks to the carbene ligand when compared to the complexes of series (i). In addition the racemic complexes were separated via chiral column chromatography. Their photophysical and chiroptic properties have been studied. (iii) Finally a series of tetrahedral complexes $[(Cp^*M)(Me-NHC-NI)]$ (M = Ir or Rh) with "piano stool" geometry were obtained displaying five and six membered metallacycles. These complexes have shown interesting photophysical properties, in particular the iridium complex $[(Cp^*Ir)(Me-NHC-NI)]$ exhibited a double emission at room temperature in solution (phosphorescence and fluorescence). In order to probe the photophysical properties of this type of complexes, two new series with acetylide ligand $\{[(Cp^*Ir-C\equiv CPh)(Me-NHC-NI)]\}$ as well as with NHC-Pyrene ligand $\{[(Cp^*IrCl)(Me-NHC-Pyr)]\}$ were synthesized and studied.

Keywords : luminescence, chirality, enantiopure, emission, *N*-heterocyclic carbene, coordination chemistry