



**HAL**  
open science

# Complexes de rhénium luminescents et photo-actifs : développements en vue d'applications en imagerie biologique et en photothérapie

Alexandre Poirot

► **To cite this version:**

Alexandre Poirot. Complexes de rhénium luminescents et photo-actifs : développements en vue d'applications en imagerie biologique et en photothérapie. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30192 . tel-03934670

**HAL Id: tel-03934670**

**<https://theses.hal.science/tel-03934670v1>**

Submitted on 11 Jan 2023

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

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



# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

---

**Présentée et soutenue par**

**Alexandre POIROT**

Le 1 décembre 2021

**Complexes de rhénium luminescents et photo-actifs  
Développements en vue d'applications en imagerie biologique  
et en photothérapie**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

**SPCMIB - Laboratoire de Synthèse et PhysicoChimie de Molécules d'Intérêt  
Biologique UMR 5068**

Thèse dirigée par

**Suzanne FERY-FORGUES et Eric BENOIST**

Jury

**M. Gilles GASSER**, Professeur, Chimie Paris Tech, Rapporteur

**M. Federico CISNETTI**, Maître de conférence, Université Clermont Auvergne, Rapporteur

**Mme Fabienne ALARY**, Professeure, Université Paul Sabatier Toulouse III, Examinatrice

**Mme Hélène BERTRAND**, Maître de conférence, Sorbonne Université, Examinatrice

**M. Pierre SUTRA**, Maître de conférence, LCC, Examineur

**Mme Suzanne FERY-FORGUES**, Directrice de recherche, Université Paul Sabatier Toulouse III,  
Directrice de thèse







"I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics"

Richard Feynman (1918-1988), prix Nobel de physique (1965)



À mes parents, Thierry et Brigitte,  
qui m'ont permis de faire des études et  
me construire un avenir  
À Mimôzà qui, je l'espère, partagera ce dernier....



# Remerciements

Je souhaiterais remercier en premier lieu les rapporteurs, Gilles Gasser et Federico Cisnetti, qui ont accepté de prendre de leur temps pour relire et examiner mon travail. J'espère que ces 300 pages ne leur donneront pas trop de fil à retordre... Je souhaite également remercier les examinateurs, Fabienne Alary, Hélène Bertrand et Pierre Sutra pour avoir accepté d'assister et de juger ma soutenance.

À l'attention de ma directrice de thèse, Suzanne Fery-Forgues, je souhaiterais adresser mes plus sincères remerciements pour ces trois années. Suzanne, avant la recherche et tout autre intérêt, tu as mis un point d'honneur à toujours faire passer le bien être de tes thésards en priorité. Mon seul regret sera de ne pas avoir l'occasion de continuer à travailler plus longtemps en collaboration avec toi. Je remercie également mon co-directeur de thèse, Eric Benoist qui, malgré un emploi du temps très chargé et de nombreuses responsabilités, a toujours fait son maximum pour être présent et m'accompagner dans ce projet.

Je souhaite également remercier Nadine Leygue pour son aide et sa gentillesse tout au long de ce travail. Si je devais avoir un objectif professionnel, c'est de devenir au moins aussi compétent que toi en chimie organique. Ce n'est malheureusement pas possible administrativement, mais l'investissement et le suivi de Nadine dans ce travail lui vaut amplement le titre de co-directrice de thèse à mes yeux.

Un grand merci à Fabienne Alary pour m'avoir initié à la chimie théorique. Je pèse mes mots et je pense que cette initiation a totalement bouleversé le cours de ma thèse. Une part des résultats obtenus n'aurait jamais vu le jour sans le modèle prédictif que tu m'as aidé à développer. Je remercie également Martial Boggio-Pasqua, Isabelle Dixon et Elise pour leur aide et leurs conseils dans ce domaine. Merci à Thierry Leninger et David Sanchez pour m'avoir donné accès, sans contrepartie aucune, au cluster de calcul du LCPQ qui m'a permis de réaliser mon travail. Merci également aux autres thésards du LCPQ pour votre accueil très chaleureux, j'ai vraiment apprécié votre compagnie.

Merci à Isabelle Fabing du service HPLC pour son aide avec les techniques de purifications. J'ai beaucoup apprécié ton franc parler, ton dynamisme et ton envie de transmettre ta passion pour ces techniques. Je voudrais également remercier Caroline Toppan pour son aide et ses explications. Caroline, grâce à toi, j'en sais beaucoup plus sur deux domaines fondamentaux, le fonctionnement d'un appareil RMN et la diversité des films bollywoodiens. Merci également à Stéphane Massou, qui a développé ni plus ni moins qu'un nouvel outil statistique pour exploiter certaines de nos données.

Un grand merci à Charles Louis Serpentine pour ton aide en spectroscopie et ton humour. Tu as littéralement ramené à la vie une machine qui était essentielle pour nous. J'ai beaucoup appris et ri en ta compagnie. Merci également à Nathalie Saffon pour son travail sur mes cristaux. Je n'ai pas toujours eu des demandes très simple et Nathalie a accompli un travail de grande qualité. Merci à Jean Michel pour son aide en électronique et en bricolage divers. J'ai trouvé nos échanges très intéressants.

J'ai également une pensée toute particulière pour Lucie, avec qui j'ai passé six mois d'exception, ponctués de blagues douteuses et de spatules qui tombent. Il est évident que les difficultés de la recherche deviennent beaucoup plus supportables lorsque le laboratoire résonne de nos rires. Je voudrais également remercier Marie et Clarisse pour leur travail sur le projet. J'espère que mon encadrement vous a appris et je vous souhaite le meilleur pour la suite de votre carrière.

Je remercie également tous les membres du laboratoire SPCMIB pour leur aide et leur bonne humeur. Je pense très franchement que le SPCMIB est un très bon laboratoire pour effectuer sa thèse. Il y fait bon vivre.

Enfin, je remercie sincèrement mes parents pour leur éducation et leur aide pendant mes études. Je me sens réellement privilégié et tous n'ont pas cette chance. J'espère vous rendre fier de votre fils et vous communique toute ma gratitude.

Merci à toi Mimôzà, pour ton sourire et ton soutien pendant ces trois années et ton aide pour la relecture. Tu es une personne réellement exceptionnelle et c'est un euphémisme.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I

### État de l'art

I. Introduction .....	6
II. Les propriétés photophysiques du rhénium .....	7
A. La luminescence des complexes $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{N}\curvearrowright\text{N})]$ .....	7
B. Moduler la luminescence des complexes de rhénium tricarbonylés .....	8
C. Capteurs optiques .....	10
III. Applications en imagerie biologique.....	11
A. Optimiser l'absorption par les cellules ciblées .....	11
B. Marquage covalent et non-covalent des biomolécules .....	12
C. L'imagerie infrarouge des fonctions carbonyle.....	13
D. Quels développements pour l'imagerie <i>in vivo</i> ?.....	14
E. Le rhénium et la médecine nucléaire .....	17
1. Le rhénium, l'équivalent "froid" du technétium-99m pour le développement de radiopharmaceutique .....	17
2. Le développement de radiopharmaceutique en laboratoire et les applications en imagerie bimodale .....	18
IV. La réactivité photochimique des complexes de rhénium tricarbonylés.....	20
A. Génération d'oxygène singulet.....	20
B. Photo-production de dihydrogène .....	22
C. Photoréduction du $\text{CO}_2$ .....	22
D. La génération de monoxyde de carbone .....	24
1. L'intérêt médical et thérapeutique.....	24
2. Des CORMs aux PhotoCORMs .....	26
V. Nanoparticules et vectorisation .....	32
A. Augmentation des performances d'un photoCORM.....	32
B. Augmentation de l'intensité de luminescence : l'effet SLE (Solid-state Luminescence Enhancement).....	33
C. Avantage dans le milieu biologique .....	36
VI. L'utilisation de la chimie théorique.....	37
A. Introduction et généralités .....	37
1. Le fondement de la mécanique quantique : l'équation de Schrödinger.....	37
2. De l'atome d'hydrogène à la molécule.....	38
3. Les bases d'orbitales .....	39
B. Les méthodes de calculs .....	40



1.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	40
2.	Les fonctionnelles.....	40
3.	La TD-DFT (Time-dependent density functional theory).....	41
C.	Représentations et principes de chimie computationnel.....	41
1.	Les états d'énergie.....	41
2.	Puits et surface d'énergie potentielle.....	43
D.	La chimie théorique, en pratique.....	43
1.	Trouver et optimiser un état.....	44
2.	La convergence et ses critères.....	45
3.	Spectre d'absorption et TD-DFT.....	45
VII.	Conclusion.....	47
VIII.	Bibliographie.....	48

## Chapitre II

### **Complexes de rhénium(I) tricarbonylés issus d'un dérivé PBO-Pyta : de la genèse du projet à la mise en évidence d'effets AIPE et de mécanochromisme**

I.	Genèse du projet : quand les complexes de rhénium(I) à base Pyta rencontrent l'entité phénylbenzoxazole (PBO).....	60
A.	Première approche pour la conception de chélatants de type pyridine-triazole (Pyta).....	60
B.	Introduction du groupement phénylbenzoxazole dans nos complexes.....	61
C.	Encombrement et inversion et du PBO.....	64
II.	Etudes complémentaires sur ReL3 et ReL4.....	65
A.	Optimisation de la synthèse de ReL4.....	65
B.	Etude des propriétés de mécanochromisme sur ReL3 et ReL4.....	67
1.	Résumé des travaux effectués.....	67
2.	Publication.....	69
III.	Bibliographie.....	70

## Chapitre III

### **Complexes de rhénium tricarbonylé avec semi-blocage stérique de la rotation du PBO : synthèse, étude théorique et spectroscopique**

I.	Objectif : Faire varier l'angle phényl-pyta et ralentir la rotation du PBO.....	72
A.	Synthèse des trois complexes méthylés.....	74
1.	Mode opératoire général.....	74
2.	Préparation des complexes ReL5, ReL6 et ReL7.....	75
B.	Caractérisation par diffraction des RX.....	78
1.	Structure cristalline des ligands.....	78
2.	Structure cristalline des complexes.....	79
C.	Etude en solution par spectrométrie RMN.....	81

1.	L'effet de la complexation sur les signaux RMN.....	81
2.	Visualisation du blocage de la rotation du PBO dans les complexes .....	83
II.	Etude spectroscopique et théorique .....	88
A.	Etude spectroscopique .....	88
1.	Spectroscopie en solution dans le dichlorométhane .....	88
2.	Spectroscopie à l'état solide .....	89
B.	Etude théorique et comparaison avec l'expérience .....	90
1.	TD-DFT et absorption .....	91
2.	Etats fondamentaux et triplets .....	92
3.	Simulation à état solide .....	94
III.	Conclusion.....	95
IV.	Bibliographie .....	96
V.	Partie expérimentale et informations supplémentaires .....	97
A.	Données sur la synthèse.....	97
B.	Données cristallographiques.....	105
C.	Données théoriques .....	108

## Chapitre IV

### Simplification de synthèse et développement de structures sans benzoxazole

I.	Objectif et synthèse .....	117
A.	Focus sur la conjugaison de ReL4.....	117
B.	Publication.....	119
C.	Etude du complexe bromé ReBr.....	120
1.	Synthèse du complexe ReBr.....	120
2.	Etude spectroscopique et théorique .....	120
II.	Conclusion.....	124
III.	Bibliographie .....	124
IV.	Partie expérimentale et informations supplémentaires .....	125
A.	Données sur la synthèse.....	125
B.	Données cristallographiques.....	126
C.	Données théoriques .....	128

## Chapitre V

### Complexes de rhénium(I) tricarbonylés ioniques : vers la conception de nouveaux photoCORMs

I.	Objectif et Synthèse.....	132
A.	Synthèse de ReL8 et passage par la substitution du chlorure par l'acétonitrile .....	133
B.	Synthèse de ReL9, version sans benzoxazole de ReL8.....	134

C.	Synthèse des complexes avec un isocyanure comme ligand ancillaire : ReL10 et ReL11 .	135
D.	Substitution du chlorure par d'autres entités chimiques.....	135
II.	Etude physico-chimique, spectroscopique et théorique .....	136
A.	Caractérisation par diffraction des RX .....	136
1.	Géométrie du complexe ReL8.....	136
2.	Géométrie du complexe ReL10.....	137
3.	Géométrie du complexe ReACN.....	137
B.	Etude spectroscopique .....	138
1.	En solution.....	138
2.	À l'état solide .....	140
C.	Etude théorique et comparaison avec l'expérience .....	142
1.	TD-DFT et absorption .....	142
2.	Etats fondamentaux et triplets .....	144
3.	Simulation à l'état solide .....	145
D.	Photochimie des complexes .....	146
1.	Complexes avec un ligand triphénylphosphine .....	146
2.	Complexes avec un ligand ancillaire isocyanure.....	151
III.	Conclusion.....	153
IV.	Bibliographie .....	154
V.	Partie expérimentale et informations supplémentaires .....	155
A.	Données sur la synthèse.....	155
B.	Données cristallographiques.....	162
C.	Données théoriques .....	164

## Chapitre VI

### Conception de complexes originaux capables d'émettre dans le rouge et le proche infrarouge

I.	Utilisation du modèle prédictif.....	178
II.	Complexe avec une pince soufrée .....	178
A.	Synthèse.....	178
III.	Complexe avec une pince chélatante benzoxazole-triazole.....	182
A.	Synthèse.....	182
B.	Analyse cristallographique .....	183
C.	Etude spectroscopique .....	185
1.	En solution.....	185
2.	À l'état solide .....	185
D.	Etude théorique et comparaison avec l'expérience .....	186
1.	TD-DFT et absorption .....	186

2.	Etats fondamentaux et triplets .....	187
3.	Simulation à l'état solide .....	187
IV.	Complexe incorporant un ligand dibenzoxazole .....	187
A.	Synthèse.....	187
B.	Analyse cristallographique .....	189
C.	Etude spectroscopique .....	189
D.	Etude théorique et comparaison avec l'expérience .....	190
V.	Conclusion.....	191
VI.	Bibliographie .....	192
VII.	Partie expérimentale et informations supplémentaires .....	193
A.	Données sur la synthèse.....	193
B.	Données cristallographiques.....	199
C.	Données théoriques .....	202

## Chapitre VII

### Rigidification d'un complexe par l'introduction d'une interaction $\pi$ - $\pi$ intramoléculaire

I.	Objectif et synthèse .....	209
A.	Définir et prévoir l'interaction $\pi$ - $\pi$ .....	209
B.	Synthèse du complexe .....	210
C.	Caractérisation par RMN du blocage de la rotation .....	211
II.	Etude spectroscopique et théorique .....	212
A.	Caractérisation par analyse aux RX .....	212
B.	Etude spectroscopique .....	214
1.	Spectroscopie en solution .....	214
2.	Spectroscopie à l'état solide .....	215
C.	Etude théorique et comparaison avec l'expérience .....	216
1.	TD-DFT et absorption en solution .....	216
2.	Etat triplet .....	217
3.	Simulation à l'état solide .....	217
III.	Conclusion.....	218
IV.	Bibliographie .....	219
V.	Partie expérimentale et informations supplémentaires .....	220
A.	Données de synthèse .....	220
B.	Données cristallographiques.....	222
C.	Résultats des calculs théoriques .....	224
	<b>Appareillage et méthodes.....</b>	<b>227</b>
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>230</b>



# **Introduction générale**

On ne le présente plus, le cancer est devenu la première cause de mortalité des français depuis ces dernières décennies. Vieillesse de la population, modification du régime alimentaire, meilleurs soins et préventions des principales maladies mortelles du siècle précédent... les raisons de ce constat sont multiples, et mériteraient à elles seules plusieurs thèses pour en discuter. Face à ce nouveau défi, le monde scientifique redouble d'ingéniosité pour diagnostiquer et traiter les différents types de cancer. L'une des voies explorées est l'utilisation de sondes d'imagerie dites théranostiques.

Le principe de ces sondes est de traiter un patient tout en étant capable de transmettre des informations sur leurs positions dans le corps et même leurs états moléculaires. Cela peut permettre, entre autres, de mettre en place des traitements personnalisés pour le patient.

Parmi les nombreux complexes de métaux de transition qui trouvent des applications dans le domaine de la biologie et de l'imagerie biomédicale, les complexes de rhénium(I) tricarbonylés occupent une place particulière. Généralement bien stables par rapport à l'oxygène et à l'eau, ils sont peu toxiques et facilement incorporés par les cellules. Leurs propriétés de phosphorescence en font des agents d'imagerie prometteurs. Leur structure très modulaire se prête à de nombreuses modifications, ce qui permet de faire largement varier leurs propriétés biologiques, physiques, photophysiques et photochimiques. Cette versatilité explique l'intérêt qui a été porté à ces complexes depuis de nombreuses années. Mais, curieusement, certaines facettes de leur comportement ont été à peine étudiées et mériteraient de l'être davantage et de manière rationnelle.

Les travaux de cette thèse portent sur l'étude combinée expérimentale/théorique de complexes de rhénium(I) tricarbonylés dans un but d'imagerie biomédicale, de photothérapie et de mise au point de matériaux photoactifs.

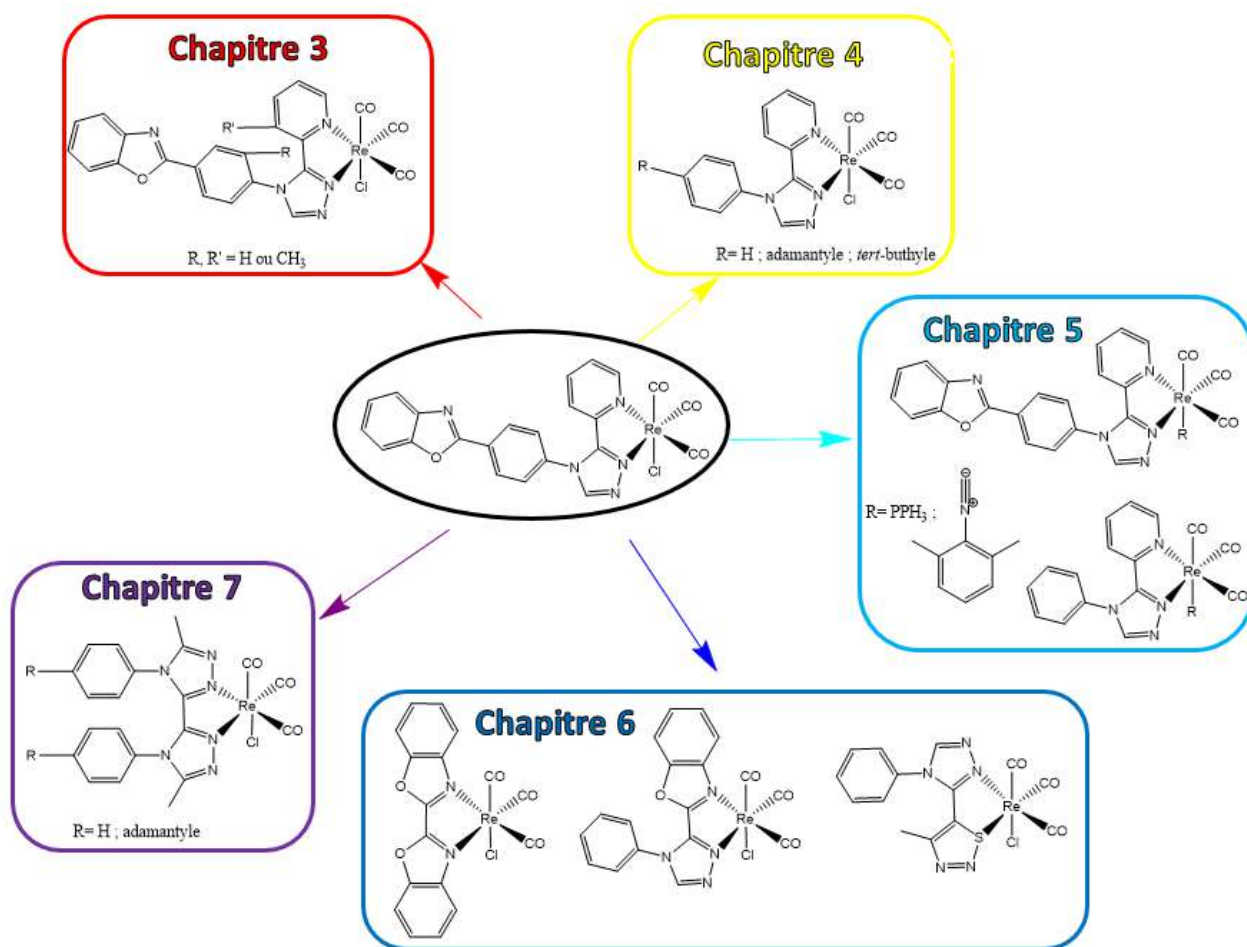
Les complexes étudiés possèdent une structure composée de trois sous-parties distinctes autour du cœur  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ , à savoir :

- Un ligand azoté bidenté, choisi pour ses bonnes propriétés de chélation. Il assure la stabilité du complexe et permet une fonctionnalisation facile ;
- Un ligand ancillaire de type halogénure, phosphine ou ligand azoté monodenté, qui permet de contrôler la stabilité et les propriétés photochimiques ;
- Un motif aromatique couplé à la pince chélatante, qui contribue aux propriétés spectroscopiques et photophysiques.

Nous verrons comment ces trois éléments ont été modifiés tour à tour au cours de ce travail, pour aller vers des complexes de plus en plus performants en vue d'une application donnée (Figure 1).

- Le premier chapitre de thèse est une mise au point bibliographique qui résume l'intérêt des complexes de rhénium(I) tricarbonylés et leurs principales applications.
- Avant de détailler dans les chapitres suivants la synthèse des nouveaux composés développés ainsi que l'étude de leurs propriétés, il convenait d'expliquer succinctement la genèse du projet doctoral, notamment les résultats préliminaires obtenus par l'équipe. Cela fait l'objet du chapitre 2, où l'on voit pourquoi un complexe chloré muni d'une pince chélatante de type 1,2,4-pyridyl-triazole (Pyta) décoré par un motif phénylbenzoxazole (PBO) est pris comme composé de référence. Les propriétés de mécanochromisme de ces complexes sont également étudiées.
- L'un des buts initiaux était de voir si un petit encombrement stérique pouvait améliorer les propriétés de luminescence. C'est pourquoi le chapitre 3 est consacré à des complexes présentant un groupement méthyle sur la pince chélatante et/ou sur le PBO.
- La synthèse et la purification du ligand de base étaient relativement complexe. Dans le but de simplifier cette synthèse tout en préservant les performances, le PBO a été supprimé, puis remplacé par des groupements alkyles plus ou moins encombrés. En parallèle, l'atome de chlore du ligand ancillaire a été remplacé par un brome. Cette approche est détaillée dans le chapitre 4, qui montre l'intérêt des nouveaux complexes dans lesquels le phényle facilite la fonctionnalisation.
- Le chapitre suivant montre comment il est possible de rendre nos complexes photoréactifs par l'introduction d'une phosphine. D'autres complexes ayant subi une modification du ligand ancillaire sont également présentés et certains font l'objet d'une étude photochimique.
- Dans le but de déplacer l'absorption et l'émission de nos complexes vers le rouge pour s'approcher de la fenêtre biologique, de nouveaux complexes dont les propriétés spectroscopiques ont été prédites par la théorie ont été synthétisés. Cette partie fait l'objet du sixième chapitre.
- Partant de la supposition que les rendements quantiques de photoluminescence peuvent être améliorés par une structure moléculaire très rigide, un complexe radicalement nouveau, présentant un empilement  $\pi$  intramoléculaire, est conçu et étudié dans le dernier chapitre.
- Enfin, une brève conclusion rassemble les résultats et expose les perspectives qui découlent de ce travail.





**Figure 1** Représentation des différentes stratégies mises en place afin d'améliorer ou modifier les propriétés de nos complexes.

Si pour chaque objectif, une approche combinée expérimentale/théorique a été adoptée, les outils théoriques ont été utilisés soit à titre explicatif, afin de valider nos résultats expérimentaux (chapitre 3), soit à titre prédictif, afin de sélectionner les structures présentant les meilleures propriétés spectroscopiques avant toute synthèse (chapitres 4, 6 et 7).

# **Chapitre I**

## **État de l'art**

## I. Introduction

Le rhénium est un métal de transition qui a été découvert en 1925 par Walter Noddack, Ida Tacke et Otto Berg<sup>1</sup>. Initialement élevé, son prix n'a cessé de diminuer au cours de la dernière décennie<sup>2</sup> à cause du recyclage et de la baisse de la demande dans les secteurs de la catalyse et de l'aéronautique. En 2021, le prix du rhénium était de 1000 \$/Kg. On peut penser que les applications qui découlent de cet élément ne verront pas leur prix de revient augmenter à cause du coût de la matière première.

Faisant partie du 7<sup>ème</sup> groupe du tableau périodique, le rhénium est composé de deux isotopes à l'état naturel : 37% de rhénium 185 et 63% de rhénium 187.<sup>3</sup> Ses degrés d'oxydation peuvent aller de -I à +VII.

Les applications du rhénium sont multiples, notamment dans le domaine des matériaux où la résistance mécanique et thermique des superalliages obtenus avec le nickel en fait un constituant incontournable des turbines en aéronautique.<sup>4</sup> En chimie, les dérivés de rhénium peuvent être utilisés en tant que catalyseurs, sondes d'imagerie biologique, constituants de cellules photovoltaïques<sup>5</sup> ou agents thérapeutiques.

Le rhénium donne des complexes de coordination constitués par le métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands X (Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, ...), et/ou de ligands organiques et/ou de groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons ou ligands L (CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ...). Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés chimiques, photophysiques et photochimiques de complexes de rhénium tricarbonylés incorporant un ligand organique bidenté, en vue d'amorcer des applications dans le domaine biomédical. Ces complexes sont de bons candidats pour ce domaine de recherche. En tant que métal lourd, il serait logique de penser que le rhénium est hautement toxique. En fait, sa toxicité est encore mal connue et dépend surtout des ligands avec lequel il est coordonné.<sup>6</sup> Il semble qu'elle soit relativement faible pour les complexes tricarbonylés. Enfin, dans le cas d'une application biologique, la modification des ligands organiques permet également d'induire une affinité plus ou moins grande avec la cible thérapeutique.

Le rhénium(I) cationique possède 6 électrons de valence. Lié à 3 groupements carbonyle apportant 2 électrons chacun, la saturation électronique de la sphère de coordination va, en général, se conclure de 2 manières différentes :

- Via 2 ligands L et un ligand X anionique. Le complexe sera neutre
- Via 3 ligands L. Le complexe sera cationique.

Sans gêne stérique particulière, les ligands s'organisent autour du rhénium de manière à former une géométrie octaédrique. Dans le cas des complexes de type rhénium(I) tricarbonylés, les trois monoxydes de carbone sont généralement positionnés en configuration faciale (Figure 2). Cette configuration est due à l'effet *trans* important des monoxydes de carbone. Cet effet labilisant empêche ces derniers d'être en face l'un de l'autre dans la mesure du possible.

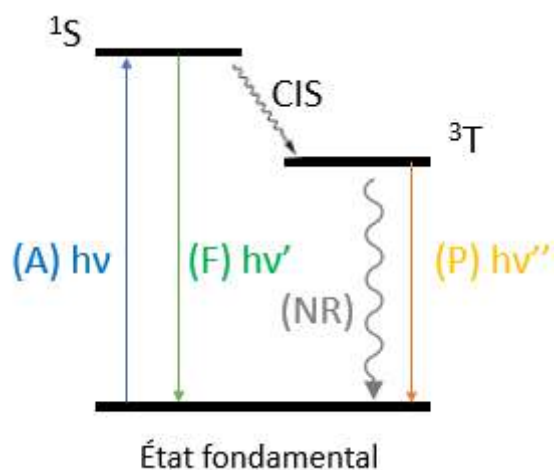


## II. Les propriétés photophysiques du rhénium

### A. La luminescence des complexes $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{N}\curvearrowright\text{N})]$

Les propriétés de luminescence des complexes de rhénium(I) tricarbonylés ont été découvertes en 1974 par Wrighton et Morse.<sup>7</sup> L'étude portait sur le complexe  $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{phénanthroline})]$  et ses dérivés, qui ont été présentés comme les premiers complexes métalliques tricarbonylés capables d'émettre de la lumière à température ambiante en solution. Ce type de complexe, qui est l'un des plus classiques et des plus étudiés dans le domaine de la photoluminescence du rhénium, fait toujours l'objet de publications de nos jours.<sup>8</sup>

A quelques exceptions près, les complexes de rhénium tricarbonylés émettent de la phosphorescence. En effet, le rhénium, qui est un atome lourd, induit un fort couplage spin-orbite, dont on sait que l'efficacité dépend de son numéro atomique,  $Z^4$ . D'un point de vue pratique, cela signifie que lorsque le complexe passe à l'état excité après avoir absorbé l'énergie d'un photon, l'état singulet ainsi formé bascule rapidement vers un état triplet par croisement intersystème (CIS) (Figure 3). Pour des raisons orbitales, l'état triplet est un état plus stable que le singulet. Le couplage spin-orbite facilite sa désactivation vers l'état fondamental. Si celle-ci s'effectue sur un mode radiatif, le phénomène est appelé phosphorescence. Notons que l'émission provenant de la désactivation radiative du singulet serait de la fluorescence, rarement observée dans le cas de nos complexes. Bien entendu, les processus radiatifs sont toujours en compétition avec les désactivations non-radiatives dues par exemple à des mouvements moléculaires.



**Figure 3** Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié. Avec  $^1\text{S}$  : premier état singulet excité,  $^3\text{T}$  : premier état triplet excité, CIS (croisement inter-système), A (Absorption), F (fluorescence), P (phosphorescence) et NR (non radiatifs)

La phosphorescence est une propriété qui présente de l'intérêt en imagerie. En effet, l'émission de phosphorescence se caractérise par un spectre nettement déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'absorption, c'est-à-dire par un grand déplacement de Stokes. Cela permet de s'affranchir des phénomènes de réabsorption.

Par ailleurs, la phosphorescence est associée à une durée de vie relativement longue pouvant aller d'une centaine de nanosecondes à plusieurs millisecondes, voire davantage. Cette caractéristique permet de mettre en œuvre une technique de microscopie particulière, grâce à laquelle il est possible de s'affranchir des interférences liées à l'auto-fluorescence des cellules, qui est généralement à l'échelle de la nanoseconde. L'auto-fluorescence est écartée au moyen d'une analyse résolue dans le temps à l'échelle de la microseconde. Même si cette technique n'est pas très répandue, sa sensibilité est très bonne.<sup>9</sup>

Enfin, un grand nombre de complexes de métaux de transition luminescents ont une bonne photostabilité et permettent des analyses prolongées et répétées sous irradiation lumineuse.

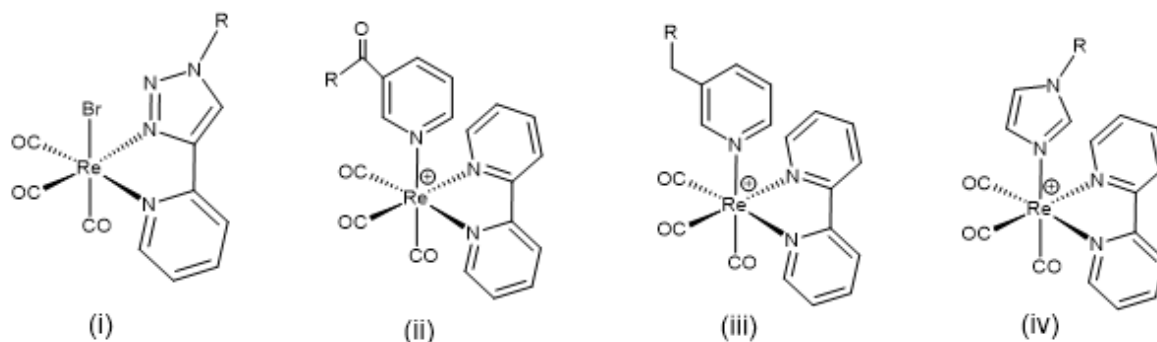
Dans le cas du rhénium, il sera nécessaire de distinguer trois différents états triplets d'intérêt :

- Les états <sup>3</sup>MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert), correspondant à un transfert de charge du métal vers le ligand.
- Les états <sup>3</sup>ILCT (Intra-Ligand Charge Transfert), correspondant à un transfert de charge d'un ligand vers lui-même.
- Les états <sup>3</sup>MC (Metal Centered), correspondant à un transfert de charge du métal vers lui-même.

### **B. Moduler la luminescence des complexes de rhénium tricarbonylés**

Comme évoqué précédemment, les complexes de rhénium tricarbonylés possèdent des propriétés intrinsèques de luminescence, mais c'est bien la nature des ligands qui permet de moduler ces propriétés. De très nombreux exemples sont disponibles dans la littérature. Par exemple, Kirgan et al. ont fourni en 2007 un très riche travail de bibliographie permettant de prendre la mesure de la diversité des ligands possibles et de leur luminescence associée.<sup>10</sup>

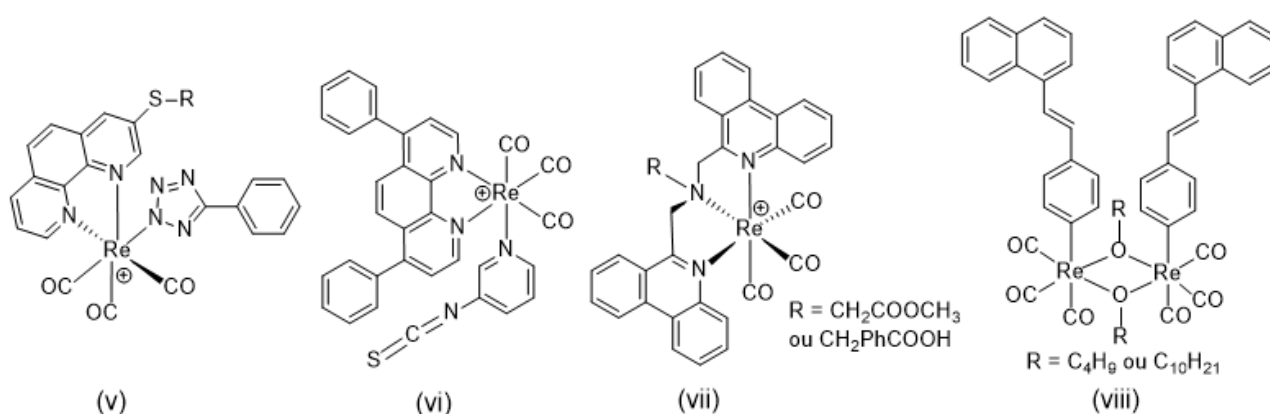
Outre les complexes incorporant de la phénantroline, de nombreux complexes à base de 2,2'-bipyridine (bpy),<sup>11</sup> où le métal est à nouveau lié à un ligand bidente par deux atomes d'azote, ont été rapportés. De par la coordination, le ligand bpy devient parfaitement plan et conjugué, ce qui contribue aux propriétés de photoluminescence du complexe. D'autres complexes simples sont constitués de ligands pyridyl-triazole (Figure 4) et de pyridylimidazole. La bande de plus faible énergie de leur spectre d'émission de phosphorescence se situe dans le vert, autour de 520-550 nm et dans le rouge-orangé à 600 nm pour le composé (iv).<sup>12-16</sup> En solution, les rendements quantiques de ces composés sont faibles, de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ , ce qui n'est toutefois pas rédhibitoire pour une utilisation comme agent d'imagerie. Pour les composés ii-iv de la Figure 3, l'essentiel des propriétés spectroscopiques est dû au ligand bidente, tandis que le groupement R porté par le ligand ancillaire permet de moduler l'affinité de l'agent pour la cible biologique.



**Figure 4** Motifs simples de complexes de rhénium tricarbonylés (i) [12], [13], (ii) [14], (iii) [16], (iv) [15]

L'une des stratégies très fréquemment utilisée pour déplacer les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des complexes est d'étendre le système électronique conjugué du ligand.<sup>17-23</sup> Pour cela, il est fréquent d'ajouter des cycles aromatiques à des dérivés de la phénantroline ou de la pyridine (Figure 5). Plusieurs études montrent que le fait de substituer une bipyridine par un groupement phénantroline augmente la longueur d'onde d'absorption.<sup>24,25</sup> La substitution des parties aromatiques par des groupements auxochromes ( $\text{NEt}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{NO}_2$ , etc.) permet aussi de faire varier les propriétés spectroscopiques.<sup>26</sup> Ces variations sont dues aux effets électroniques appliqués sur les niveaux HOMO et LUMO. Des groupements attracteurs vont avoir tendance à diminuer l'énergie de ces états. À l'inverse, des groupements donneurs vont l'augmenter. Par exemple, si l'on souhaite augmenter la longueur d'onde d'émission, donc diminuer le gap HOMO-LUMO, il va être nécessaire de localiser la LUMO d'une molécule et essayer d'ajouter des groupements attracteurs à proximité. À l'inverse, ajouter des groupements donneurs proches de l'orbitale HOMO va l'enrichir en électron et donc augmenter son énergie.

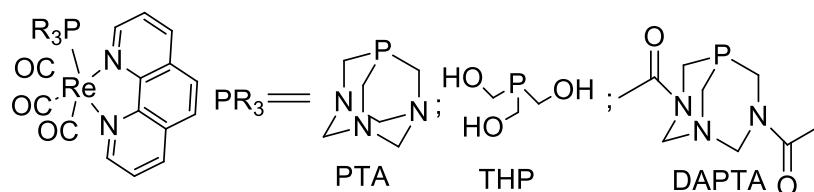
Pour ce type de composés, le rendement quantique d'émission en solution peut varier très fortement d'une molécule à l'autre, mais se situe autour de  $10^{-2}$ . Dans le cas des composés comportant un motif stilbénique, la luminescence est fortement diminuée en raison de réactions photochimiques qui entrent en compétition avec l'état triplet émissif.<sup>27</sup>



**Figure 5** Complexes de rhénium possédant un système conjugué étendu

A contrario, il est également possible de "booster" ce rendement quantique en utilisant certaines phosphines comme ligand ancillaire sans impacter la longueur d'onde d'absorption maximum du composé.<sup>24</sup> Les molécules synthétisées par l'équipe du professeur Ford illustrent bien cet effet (Figure 6).

Par exemple, en faisant varier la nature de la phosphine, les complexes de rhénium(I) obtenus avec le 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), la tris(hydroxyméthyl)phosphine (THP), ou la 1,4-diacétyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane (DAPTA) produisent des rendements respectifs de 0,001, 0,051 et 0,107, et cela avec la même longueur d'onde d'absorption à 367 +/-1 nm.



**Figure 6** Complexes de rhénium(I) à ligand ancillaire de type phosphine issus des travaux de l'équipe de Ford [24]

Cette influence déterminante du ligand ancillaire a été confirmée par l'équipe de Mascharak grâce à l'étude de cinq complexes différents de rhénium(I) tricarbonylés à base de phénantroline.<sup>8</sup> D'un complexe à l'autre, seul le ligand ancillaire varie. La photoréactivité, le rendement quantique de phosphorescence et la longueur d'onde d'émission changent drastiquement en fonction de ce ligand.

Enfin, il est également possible de développer des complexes dinucléaires de rhénium tricarbonylés luminescents. De nombreux travaux vont dans ce sens<sup>28</sup>. Cette solution peut se révéler être très intéressante dans le cas des photoCORMs que nous aborderons par la suite<sup>29</sup>. Néanmoins, l'intérêt de cette stratégie reste à nuancer lorsque l'on observe le travail de l'équipe de Ko<sup>30</sup>. Dans leur cas, le passage d'un complexe mononucléaire à un complexe très similaire dinucléaire n'a pas changé les propriétés spectroscopiques du produit malgré un changement d'état émissif.

## C. Capteurs optiques

Les complexes de rhénium(I) peuvent également être utilisés comme capteurs optiques pour détecter différents analytes. Il est possible de citer, par exemple, le travail de Louie et al. Pour des complexes de rhénium(I) liés à un motif dipicolylamine, l'intensité d'émission et la durée de vie de phosphorescence augmentent en présence de zinc(II) et de cadmium(II).<sup>19</sup> Ce type d'agent pourrait permettre de suivre la concentration intracellulaire de ces ions, bien que dans une gamme de concentration encore relativement faible. Certaines sondes ont également été développées pour la détection de monoxyde d'azote.<sup>31,32</sup> Cette molécule produite de manière endogène par le corps humain a été récemment identifiée comme étant un important messenger biologique. Une haute concentration intracellulaire de ce messenger va entraîner la formation d'espèces réactives de l'azote (ERN), impliquées dans la carcinogénèse et plusieurs autres maladies neurodégénératives telles qu'Alzheimer ou Parkinson.<sup>33,34</sup> Enfin, des complexes du type [ReBr(CO)<sub>3</sub>(phénanthroline)] permettent de détecter des différences de concentration en dioxygène grâce aux variations de leur propriétés spectroscopiques.<sup>35</sup>



### III. Applications en imagerie biologique

#### A. Optimiser l'absorption par les cellules ciblées

Quelles que soient leurs propriétés d'émission, les complexes de rhénium sont très souvent biocompatibles. Cette biocompatibilité a été testée sur un bon nombre de sources cellulaires différentes, incluant des levures<sup>36</sup> et des flagellés parasites.<sup>6,37</sup> Ces complexes sont aussi particulièrement bien incorporés par les cellules de mammifères, et surtout par les cellules cancéreuses.<sup>18-20,22,38</sup>

La capacité d'absorption des complexes par les cellules, la reconnaissance et les propriétés biologiques dépendent de la nature des ligands.<sup>14,19,36,39-42</sup> Grâce à ces propriétés, ces molécules pourront être envisagées en tant qu'agent d'imagerie.

Dans une revue de 2011, Balasingham et al. ont analysé les paramètres qui influencent l'incorporation des complexes par les cellules et leur localisation.<sup>42</sup> Une étude de Fernandez-Moreira et al. a aussi permis d'identifier le rôle de la lipophilie et de la charge des complexes, par rapport à l'incorporation dans des levures et des cellules humaines d'adénoblastome.<sup>36</sup> Il apparaît que, à quelques exceptions près, les espèces cationiques pénètrent facilement dans les cellules par diffusion passive. Les complexes hautement lipophiles, incorporant une longue chaîne grasse, sont même facilement incorporés dans les cellules mortes. Les autres complexes ne pénètrent dans les cellules vivantes que par des processus actifs d'internalisation.

Du point de vue de la localisation subcellulaire, les complexes cationiques simples se localisent dans les membranes cytoplasmiques et dans les sites lipophiles des organelles.<sup>36,43</sup> Une étude montre que l'augmentation du caractère lipophile d'un ligand bipyridine induit une plus forte affinité entre le complexe et l'albumine humaine.<sup>44</sup> Néanmoins, lorsque la lipophilie devient très élevée, par exemple après l'incorporation d'une chaîne fluorée dans le composé vi (Figure 5), celui-ci a tendance à s'auto-agréger en milieu aqueux et sa capacité d'absorption par les cellules diminue.<sup>18</sup> Les complexes portant des substituants électrophiles se localisent dans les mitochondries. Ceux portant des unités anioniques et polaires s'associent avec la surface extérieure des membranes plasmiques, tandis que les agents anioniques et lipophiles ne montrent pas ou peu d'absorption cellulaire.<sup>18-20,22,45</sup>



## B. Marquage covalent et non-covalent des biomolécules

La localisation d'un agent d'imagerie peut être contrôlée grâce au marquage spécifique des biomolécules. Le principe est de définir une cible biologique, par exemple une protéine, un métabolite ou un marqueur cellulaire que l'on souhaite atteindre sélectivement avec notre agent d'imagerie. Cela a bien été décrit pour les complexes de rhénium dans les revues de Lo et al.<sup>46-49</sup>

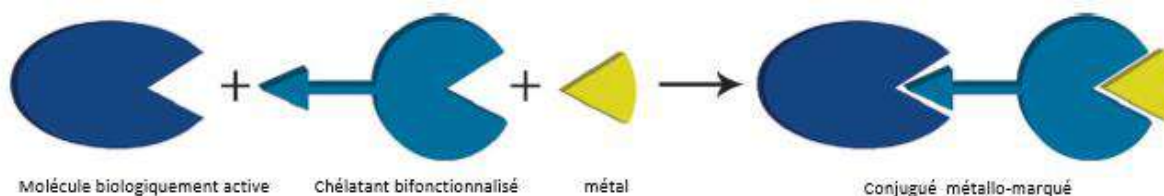


Figure 7 Principe du marquage biologique tiré de [39]

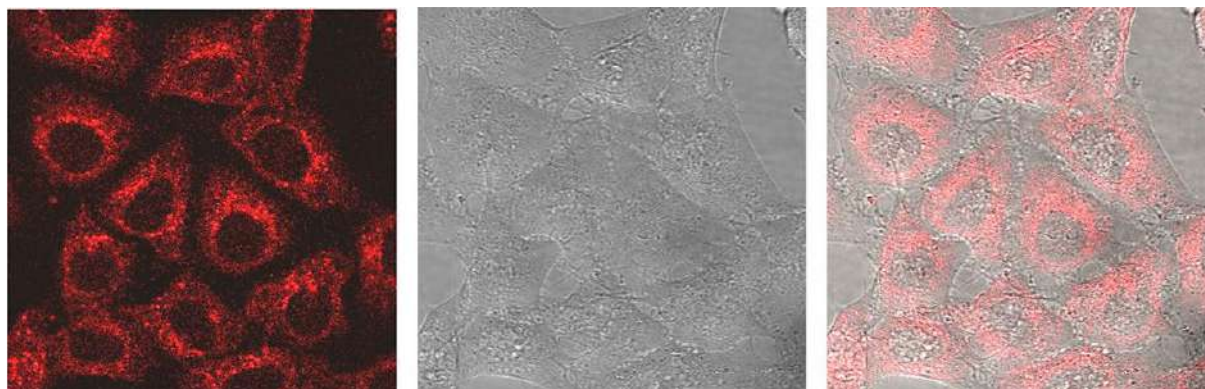
On cherche en général à ce que les propriétés photophysiques soient affectées le moins possible. La plupart du temps, la conjugaison avec la biomolécule est effectuée sur un groupement pyridinyle. La synthèse consiste classiquement à faire réagir un groupement isothiocyanate ou aldéhyde avec une amine primaire, ou bien un groupement maléimide ou iodoacétamide avec le groupement sulfhydryle d'une biomolécule. Par exemple, un complexe de rhénium(I) a été directement utilisé pour la synthèse de peptides en phase solide afin d'obtenir une neurotensine fonctionnalisée.<sup>20</sup> D'autres complexes bioconjugués ont été utilisés pour marquer le glutathion ou des protéines telles que l'albumine bovine (Figure 8). L'albumine humaine a pu être marquée par un complexe de type  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]^+$  dont le ligand porte de la ptérine.<sup>50</sup> Des complexes luminescents incorporant une unité de biotine  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\curvearrowright\text{N})(\text{py-biotin})]^+$  ont été développés.<sup>48</sup> Contrairement aux fluorophores classiques à base de biotine qui souffrent d'auto-extinction de la luminescence, ils montrent un accroissement de l'intensité d'émission et un allongement de la durée de vie de luminescence lorsqu'ils sont liés à de l'avidine, le récepteur naturel de la biotine. Ils ont été très utiles pour étudier le processus de reconnaissance entre ces deux molécules d'intérêt biologique.

Les propriétés de luminescence des complexes de rhénium(I) associés à de l'estradiol ont aussi été exploitées pour l'imagerie de cellules issues d'un cancer du sein hormono-dépendant.<sup>49</sup>

De manière similaire, des complexes de rhénium(I) fonctionnalisés avec du glucose ont été utilisés pour étudier l'absorption de ce sucre par des cellules cancéreuses, qui ont une surexpression du récepteur impliqué.<sup>41</sup> Les molécules fonctionnalisées avec du fructose sont facilement internalisées par des cellules de cancer du sein.<sup>51</sup> Un complexe de type  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Phen})(\text{pyridinyl})]^+$  fonctionnalisé par un chitosane biocompatible a été bien internalisé par des cellules de cancer colorectal humain.<sup>52</sup> Des cellules de mélanome humain peuvent également être ciblées par des complexes porteur d'une hormone mélanotrope.<sup>53</sup>

Des complexes de type  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\curvearrowright\text{N})(\text{py-indole})]^+$  ont été développés afin d'étudier les interactions avec les protéines qui reconnaissent les indoles (un motif fréquemment rencontré dans les alcaloïdes) comme l'albumine bovine et le lysozyme.<sup>54</sup>

D'autres complexes incorporent un dérivé de chromone, un antagoniste des enzymes de régulation impliquées dans la transduction des signaux biochimiques, pourraient permettre de visualiser dans la cellule le fonctionnement de ces enzymes.<sup>38</sup>



**Figure 8** Images prises au microscope confocal à balayage laser de cellules HeLa incubées avec de l'albumine bovine liée au complexe (vi) (10 $\mu$ M) à 37°C pendant 2h,  $\lambda_{ex}$  = 405 nm. Fluorescence en fausses couleurs (à gauche), contraste d'interférence différentiel (au milieu), et superposition des deux (à droite) (cette figure est extraite de la référence [18])

### C. L'imagerie infrarouge des fonctions carbonyle

Les complexes de rhénium tricarbonylés possèdent trois ligands CO. Ces fonctions carbonyles ont la propriété d'absorber dans l'infrarouge (IR) à des longueurs d'onde situées entre 2200 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , un domaine où l'absorption du rayonnement par le milieu biologique est particulièrement faible. Il est donc possible de détecter ces complexes par imagerie infrarouge ou Raman. Ces rayonnements ne sont pas nocifs pour les tissus et ils n'entraînent pas de réaction photochimique qui pourrait mener à la destruction du luminophore. La résolution peut atteindre une échelle inférieure à celle de la cellule.<sup>55</sup> Comme l'explique très bien la revue de Clède et Policar,<sup>40</sup> les sondes à base de complexes de rhénium tricarbonylés sont des agents d'imagerie IR dignes d'intérêt.

L'imagerie infrarouge à l'échelle subcellulaire a été mise au point grâce à l'utilisation d'un rayonnement synchrotron couplé à de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et d'un complexe de rhénium tricarbonylé. Ce dernier était fonctionnalisé par un groupement cyclopentadiényle, lui-même lié à une molécule de tamoxifène.<sup>56</sup>

Par la suite, les spectroscopies IR et visible ont été combinées, afin de tirer parti des propriétés de luminescence du rhénium. L'utilisation d'un complexe à base de ligand pyridine-triazole (appelé communément pyta), couplé à différentes chaînes alkyles pour augmenter l'internalisation par des cellules cancéreuses, a permis à l'équipe de Policar de montrer une bonne corrélation entre les résultats obtenus par imagerie de fluorescence et ceux obtenus par imagerie IR au niveau cellulaire. La fonctionnalisation des complexes par des analogues de l'œstrogène permet de visualiser des cellules de cancer du sein hormono-dépendant en utilisant les deux types d'imagerie.<sup>57</sup>

Pour le moment, à notre connaissance, aucune sonde à base de rhénium n'a été utilisée pour faire de l'imagerie bimodale visible/infrarouge en utilisant la spectroscopie Raman, alors qu'on trouve des exemples pour les complexes de manganèse.<sup>58</sup> Il est vrai que cette technique est encore très récente et peu répandue.

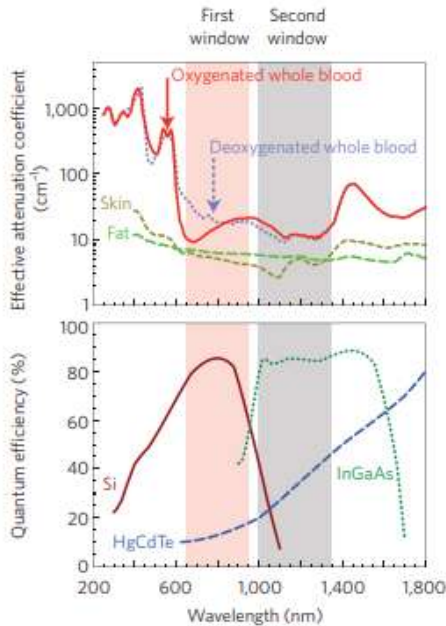
## D. Quels développements pour l'imagerie *in vivo* ?

La recherche de nouvelles méthodes de diagnostic permet de dénombrer diverses techniques d'imagerie ayant pour but d'analyser l'état du patient. Ces techniques ont été très bien recensées par M. Baker dans une revue de Nature datant de 2010.<sup>59</sup> (Tableau 1)

Avantages et inconvénients des différentes techniques d'imagerie								
Technique	Sonde	Signal mesuré	Force	Faiblesse	Coût	Rendement	Sensibilité (en moles de sonde détectée)	Résolution
PET	Molécules radiomarquées	Positrons provenant du radionucléide	Très sensible	Peut détecter un seul radionucléide, nécessite de la radioactivité	Haut	Bas	$10^{-15}$	1-2 mm
SPECT	Molécules radiomarquées	Rayons $\gamma$	peut différencier les radionucléides permet des analyses multimodales	Nécessite de la radioactivité	Haut	Bas	$10^{-14}$	1-2 mm
Scanner RX	Aucune	Rayons-X	Rapide, en coupe transversale	Faible résolution des tissus mous	Haut	Bas	$10^{-6}$	50 $\mu$ m
IRM	Peut utiliser des traceurs moléculaires marqués	Altérations du champs magnétique	Sans danger, haute résolution des tissus mous	Ne peut pas suivre plusieurs sondes	Haut	Bas	$10^{-9}$ - $10^{-6}$	50 $\mu$ m
Optique	Protéines génétiquement conçues, biosondes luminescentes marquées	Lumière, rayons infrarouges	Facile d'utilisation, sans danger, adapté pour étudier un mécanisme moléculaire précis	Faible profondeur de pénétration	Bas	Haut	$10^{-12}$	1-2 mm
Photo-acoustique	Sondes capables d'absorber de la lumière et de créer du sonde	Son	Meilleure résolution en profondeur que la lumière	Traitement des informations et machines à optimiser	Bas	Haut	$10^{-12}$	50 $\mu$ m
ultrason	Microbulles, peuvent être combinées avec un agent de contraste	Son	Rapide, sans danger	Faible contraste d'image, fonctionne mal avec des organes contenant de l'air	Bas	Haut	$10^{-8}$	50 $\mu$ m

**Tableau 1** Avantages et inconvénients des différentes techniques d'imagerie (cette figure est extraite de la référence [59])

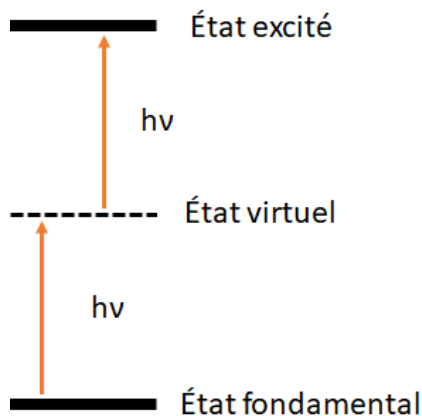
Comme on peut le voir dans le tableau 1, l'imagerie optique possède trois grands avantages. Elle est moins coûteuse que d'autres types d'imagerie, non destructrice pour les cellules et permettrait de suivre spécifiquement des évolutions biologiques. Malheureusement, cette technique a plusieurs limitations. La capacité de pénétration de la lumière dans les tissus est faible (1 à 2 cm dans le meilleur des cas) compte tenu de l'absorption par les molécules



**Figure 9** Fenêtre biologique des tissus vivants (en haut) et fenêtre de détection des différentes techniques (en bas) [60]

biologiques, et dépend de la longueur d'onde. Il existe cependant deux plages de longueurs d'onde appelées fenêtres biologiques qu'il serait possible d'utiliser pour faire de l'imagerie optique, comme expliqué par Smith et al. dans une publication de 2009.<sup>60</sup> Elles se situent entre 650 et 1350 nm, mais leur utilisation est limitée par la plage de travail offerte par les différents détecteurs. On peut observer sur le graphique qu'il n'est pas possible de travailler entre 950 et 1000 nm sous peine de ne pas être en mesure de détecter les rayonnements. L'autre grande limitation de l'imagerie optique *in vivo* est liée à la diffusion intrinsèque des milieux biologiques, d'où la difficulté d'obtenir une image de résolution suffisante pour pouvoir être exploitée.<sup>61</sup>

Pour le moment, les complexes de rhénium n'ont été utilisés en imagerie optique que sur de très petits animaux comme les larves de poisson-zèbre.<sup>62</sup> Pour l'utilisation en imagerie *in vivo*, on pourrait avoir intérêt à déplacer les longueurs d'onde d'absorption et d'émission vers le rouge, pour se rapprocher de la première fenêtre biologique. Cela semble possible pour l'émission de phosphorescence, qui a lieu à des longueurs d'onde élevées, mais ce sera probablement plus délicat pour l'absorption, à moins d'envisager des systèmes plus élaborés.

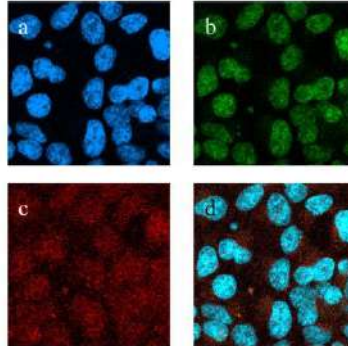


**Figure 10** Principe schématique de l'absorption biphotonique

L'un des moyens de parvenir à ces performances est de faire de l'absorption bi-photonique sur ces complexes. Cela consiste à atteindre un état excité via l'absorption simultanée de deux photons d'énergie identique. (Figure 10) Grâce à cette technique, il est possible d'exciter avec un rayonnement de faible énergie des complexes qui absorbent normalement à une énergie beaucoup plus élevée. De plus, nous avons vu précédemment que la phosphorescence induit un fort déplacement de Stokes. L'émission sera donc naturellement décalée vers le rouge et vers la fenêtre biologique.

Dans la pratique, il est nécessaire d'utiliser un équipement capable d'effectuer des irradiations lumineuses pulsées afin que les deux photons nécessaires à l'excitation atteignent le complexe au même endroit et au même moment. Le premier exemple d'excitation bi-photonique sur des complexes de rhénium date de 1999.<sup>63</sup> Il a été effectué sur des complexes de rhénium tricarbonylés neutres et chargés, à base de bipyridine.

Plus récemment, l'équipe de Licandro et D'Alfonso ont poursuivi ce type d'expérience sur des cellules vivantes et prouvé que cette technique était viable combinée à des complexes de rhénium.<sup>64,65</sup> Le résultat sur des cellules embryonnaires de rein montre que l'agent est bien visible à l'aide de cette technique (Figure 11).



**Figure 11** Luminescence par excitation bi-photonique de cellules embryonnaires humaines de rein incubées avec une solution à 3  $\mu\text{M}$  d'un complexe de rhénium tricarbonylé pendant 80 min dans un mélange DMEM (Dulbecco's modified Eagle's Medium) à 37°C et analysé avec un filtre de bande passante : (a) 600/40 ; (b) 535/50 (c) 485/30 (d) superposition des trois. Image tirée de la référence[65]

Par ailleurs, les complexes de rhénium fonctionnalisés pourraient trouver une utilité dans l'aide à la chirurgie, pour laquelle les critères de longueurs d'onde d'absorption et d'émission sont moins exigeants. Le principe est que l'agent d'imagerie se fixe sur les cellules ciblées, par exemple des cellules tumorales, permettant au chirurgien de définir les contours de la tumeur à éliminer.<sup>66</sup>

En conclusion, cette technique d'imagerie peut se révéler très intéressante même si la problématique de diffusion de la lumière dans les milieux biologiques reste le principal frein à son utilisation étendue dans le domaine médical. De nouvelles innovations techniques sont encore nécessaires sur le sujet. L'une des possibilités envisagées serait le couplage de l'imagerie optique à l'imagerie acoustique.<sup>67</sup>



## E. Le rhénium et la médecine nucléaire

### 1. Le rhénium, l'équivalent "froid" du technétium-99m pour le développement de radiopharmaceutique

L'une des particularités du rhénium est d'être chimiquement très proche du technétium. Ce dernier est un métal de transition radioactif. L'un de ses isotopes, le technétium 99m ( $^{99m}\text{Tc}$ ), m signifiant métastable, est le radioisotope le plus utilisé en médecine nucléaire.<sup>68</sup> Il permet, par scintigraphie, de diagnostiquer bon nombre de pathologies chez l'Homme. Tout comme le rhénium, il peut être bioconjugué afin de se fixer sélectivement à une cible thérapeutique. Il peut aussi tout simplement être injecté au patient afin de visualiser le comportement du flux sanguin, par exemple.

Le technétium 99m est un émetteur de particules gamma, dont l'énergie est de 140,5 keV. Ce rayonnement de très haute énergie traverse sans problème les tissus humains. Son temps de demi-vie est de 6 heures, une durée suffisante pour effectuer les analyses chez le patient avant qu'il ait éliminé le radiopharmaceutique. On peut noter que suite à l'émission gamma du  $^{99m}\text{Tc}$ , le technétium 99 est formé. Ce dernier est un émetteur de particules bêta moins, dont l'énergie est faible (294 keV) et le temps de demi-vie très long (211,1 milliers d'années) et donc considéré comme stable à l'échelle humaine.<sup>69</sup> Il ne pose donc pas de problème de toxicité à faible dose.

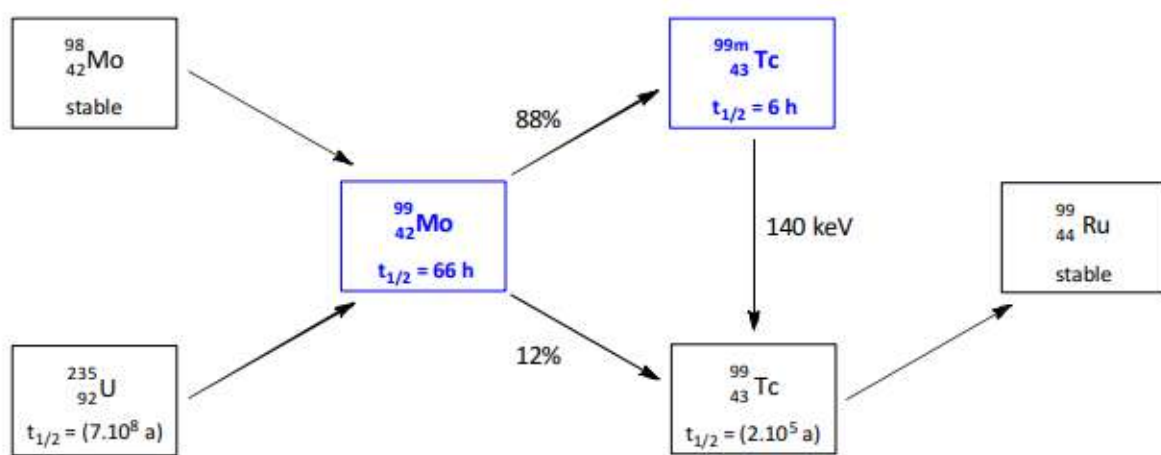


Figure 12 Obtention et décroissance du technétium, figure tirée de la thèse de Romain Eychenne [70]

La demi-vie très courte du  $^{99m}\text{Tc}$  nécessite de produire cet isotope directement à l'hôpital, pour limiter le temps de préparation du radiopharmaceutique (ou radiotracteur) avant l'injection au patient. Il est produit à partir d'un générateur au Molybdène 99 stocké dans l'établissement hospitalier sous forme de  $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ .<sup>71</sup> Le radiopharmaceutique est synthétisé à l'aide d'un "kit" permettant d'obtenir l'agent d'imagerie à partir du  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  produit par désintégration du  $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ .

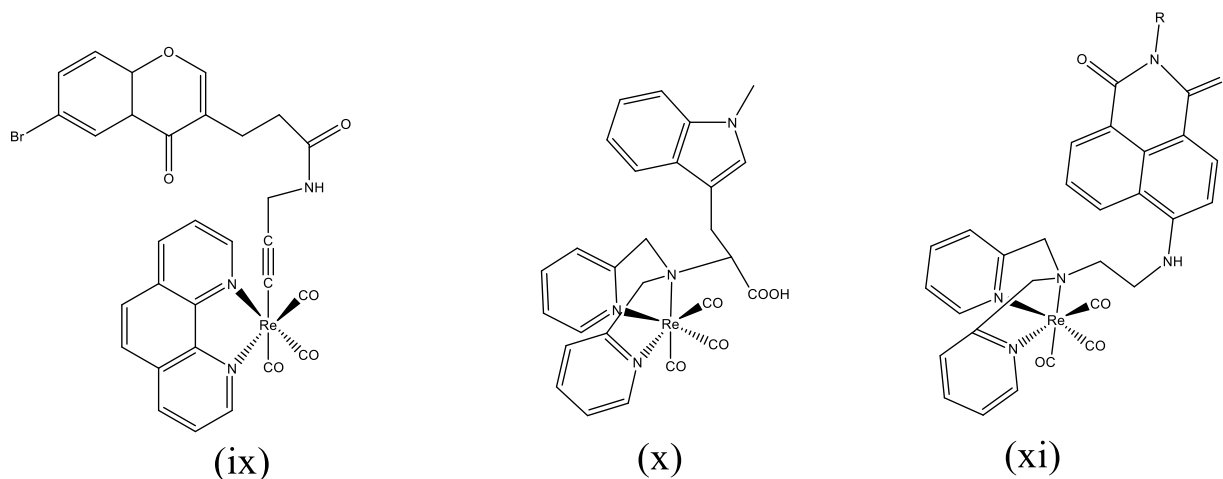
Le premier radiopharmaceutique technétié utilisé dans le milieu médical était le Cardiolite, encore utilisé aujourd'hui.<sup>72</sup> Si ce radiocomplexe de technétium est au degré d'oxydation +I, des radiocomplexes au degré d'oxydation +V (cœur oxotechnétié) sont également disponibles. En revanche, à ce jour, aucun radiocomplexe de technétium tricarbonylé n'a été mis sur le marché.

Pour développer des tels agents d'imagerie, il est important de prendre en compte que la synthèse et la purification des radiopharmaceutiques au technétium-99m (réalisées en milieu hospitalier) doivent être simples et rapides. Généralement, la procédure la plus utilisée est de faire le radiomarquage de la molécule ou du bioconjugué en fin de procédure (post-labelling).

## 2. Le développement de radiopharmaceutique en laboratoire et les applications en imagerie bimodale

Seuls certains laboratoires sont habilités à la manipulation du technétium. Les modalités administratives sont très conséquentes et nécessitent la présence d'une Personne Compétente en Radioprotection (PCR). De manière générale, lorsque des recherches sur des radiopharmaceutiques à base de technétium sont menées, il est intéressant de mettre au point la synthèse, de caractériser les complexes, et d'étudier leurs propriétés chimiques et biologiques sur un équivalent non radioactif, dit "froid", à base de rhénium<sup>15,39,73,74</sup>. Les complexes à base de rhénium peuvent également permettre de faire l'imagerie optique sur la cellule ou sur des tissus, alors que la biodistribution *in vivo* du complexe à base de Tc peut être suivie par scintigraphie<sup>15</sup>. Un développement intéressant est l'utilisation de complexes porteurs d'un motif phénylbenzothiazole destinés à marquer les plaques amyloïdes qui se forment lors de la maladie d'Alzheimer : les complexes de rhénium sont visualisés par microscopie de fluorescence (on suit dans ce cas l'émission du benzothiazole), alors que les complexes de technétium sont visualisés par autoradiographie sur des coupes de cerveau de souris. On obtient ainsi des informations très complémentaires<sup>75</sup>.

Au lieu, d'utiliser deux sondes distinctes, il est également possible d'obtenir une sonde capable d'être détectée à la fois par scintigraphie et par spectroscopie optique. On qualifie ses sondes de sondes bimodales. Une stratégie possible est de greffer un groupement photoactif non conjugué au système chélatant du ligand. Le ligand est ensuite complexé sur du technétium, ou sur son équivalent froid, le rhénium. Sans conjugaison, la chélation sur le métal n'a pas d'influence importante sur le système électronique du fluorophore. L'extinction de luminescence que pourrait causer la complexation est donc évitée. L'émission optique que génère ce type de complexes sera de la fluorescence (Figure 13).



**Figure 13** exemple de complexes de rhénium(I) incorporant un fluorophore non conjugué au reste du système. (ix)<sup>38</sup>, (x)<sup>76</sup>, (xi)<sup>37</sup>

Il est important de garder en tête que tout le travail de synthèse qui a été développé pour le rhénium peut être directement transposé au technétium et inversement. Les travaux menés dans cette thèse pourraient trouver des débouchés ailleurs que dans l'imagerie optique.

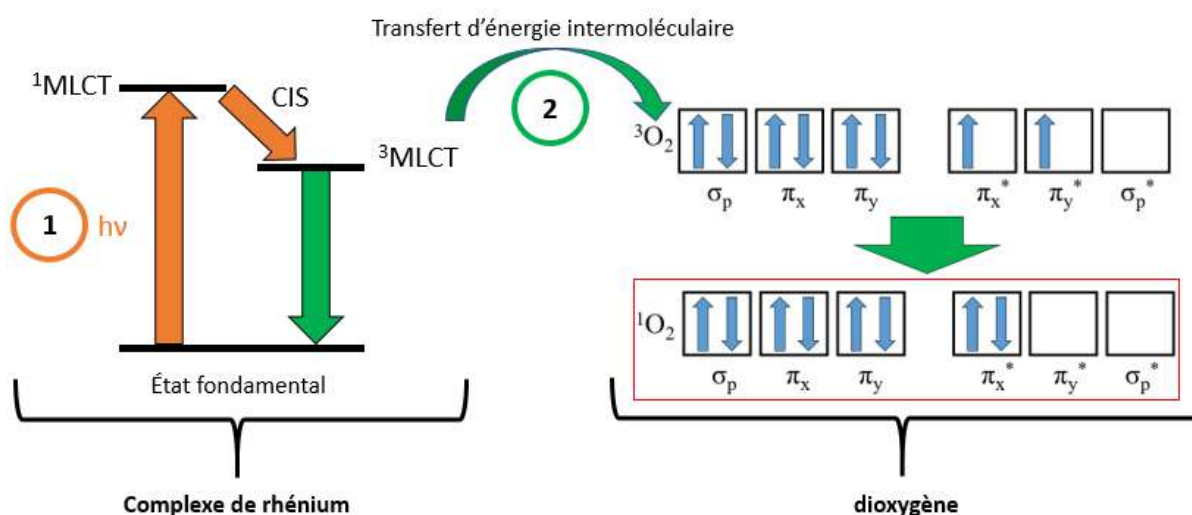


## IV. La réactivité photochimique des complexes de rhénium tricarbonylés

La réactivité photochimique des complexes de rhénium tricarbonylés est variée et connue depuis longtemps. Elle a fait l'objet de nombreuses revues.<sup>10,11,77,78</sup>

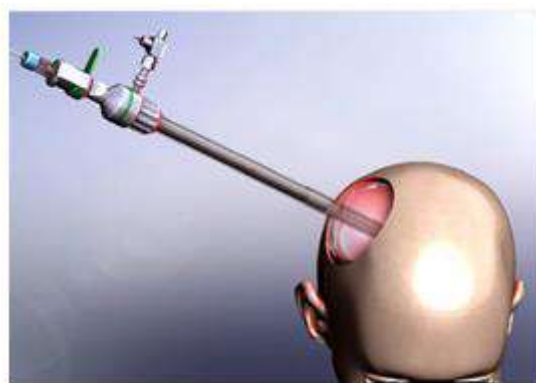
### A. Génération d'oxygène singulet

Comme nous l'avons vu, l'une des caractéristiques des complexes de rhénium(I) est le peuplement facile de l'état excité triplet, qui est suffisamment stable pour que la molécule ait le temps d'entrer en contact avec des éléments de son environnement et de réagir. L'un de ces éléments est le dioxygène. Le complexe de rhénium excité transfère son énergie au dioxygène, qui passe ainsi à l'état singulet et devient une espèce oxydante très réactive. (Figure 14)



**Figure 14** Génération d'oxygène singulet à partir de l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  d'un complexe en deux étapes : 1) le complexe qui a absorbé un photon  $h\nu$  passe à l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  2) le transfert d'énergie du complexe vers le dioxygène excite ce dernier et le complexe retourne à l'état fondamental.

La génération d'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  dans les milieux biologiques a pour conséquence d'oxyder les molécules environnantes, ce qui peut conduire à la destruction des cellules et des tissus concernés. Cet effet est à la base de la photothérapie dynamique (PDT), qui consiste à concentrer des molécules sensibilisatrices près d'une cible et à les irradier sélectivement, afin de générer  $^1\text{O}_2$ . Cette technique est utilisée avec succès pour le traitement de certaines tumeurs,<sup>79</sup> qui doivent être localisées, peu profondes et accessibles avec une lampe ou une fibre optique. La PDT peut aussi être utilisée en complément d'une chirurgie, par exemple pour le traitement du glioblastome, une tumeur du cerveau jugée incurable. Ainsi, une équipe lilloise a mis au point une technique post-opératoire (Figure 15) qui consiste à injecter au patient du chlorhydrate d'acide 5-aminolevulinique, un précurseur endogène de la protoporphyrine IX qui est un composé photosensibilisant, puis de balayer la zone opérée avec une irradiation à 635 nm. La protoporphyrine IX se fixant préférentiellement sur les cellules tumorales, elle permet, par PDT, de détruire les cellules atteintes restantes après chirurgie et ainsi diminuer drastiquement le risque de récurrence.<sup>80</sup>



**Figure 15** Schéma représentatif du système d'endoscopie intracrânienne utilisée par l'équipe Mordon-Reyns-Vermandel pour le traitement post-opératoire du glioblastome. Tiré de la référence [80]

Les photosensibilisateurs classiquement utilisés en clinique sont des molécules organiques de type porphyrine et phtalocyanine, la nouvelle tendance étant dans la génération endogène de protoporphyrines. A notre connaissance, le développement de complexes de rhénium(I) tricarbonylés est encore très marginal. Cependant, de tels complexes comportant des ligands bipyridine substitués par différentes chaînes ester ont été proposés comme nouveaux photosensibilisateurs. Certains de ces complexes ont atteint un rendement de 80% de production de  $^1\text{O}_2$  dans une solution aqueuse saline tamponnée au phosphate (PBS pH 7,4) avec une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. L'utilisation de phosphine comme ligand ancillaire permet également de générer cette espèce oxydante avec un rendement de plus de 70%.<sup>24</sup>

Ainsi, ces complexes de rhénium peuvent être utilisés en tant qu'agents photo-thérapeutiques contre diverses pathologies nécessitant la destruction de cellules. La principale contrainte liée à ce type de traitement est, là encore, la faible pénétration dans les tissus. Néanmoins, il existe plusieurs solutions à ce problème. La première est l'excitation biphotonique. Il est de nouveau possible d'utiliser une double absorption de photons afin d'être en mesure de travailler dans des longueurs d'ondes proches de l'infrarouge.<sup>81</sup> Dans le cas de lésions situées plus en profondeur dans le patient, il est également possible d'utiliser une fibre optique afin d'irradier l'intérieur du patient avec une source lumineuse (illumination interstitielle).

Contrairement à d'autres traitements pharmaceutiques, cette méthode permet d'ajouter une fonction "on/off" à l'agent. Le traitement peut être arrêté à tout moment en stoppant l'irradiation lumineuse en fonction de la réaction du patient, cela après avoir injecté l'agent thérapeutique. Si l'on compare cette technique à la radiothérapie, la photothérapie (hors UV) ne met pas en jeu des radiations ionisantes qui peuvent endommager l'ADN. Il est possible d'effectuer des expositions répétées au traitement sans augmenter de manière cumulative les complications à long terme.<sup>82</sup>

Pour améliorer le ciblage, des complexes de rhénium incorporant un ligand tridenté lui-même lié à une chaîne peptidique ont été mis au point.<sup>83</sup> L'un de ces complexes est capable de générer  $^1\text{O}_2$  avec un rendement de 79% dans les solvant lipophiles comme l'acétonitrile sous irradiation lumineuse à 440 nm.

L'une des conséquences de la génération d'oxygène singulet est le clivage de certains ADN.<sup>84,85</sup> Cependant, suivant la nature de l'ADN, le clivage peut aussi provenir de l'intervention d'autres espèces oxydantes comme l'ion superoxyde  $\text{O}_2^-$ , ainsi que de la photooxydation directe de la guanine.

## B. Photo-production de dihydrogène

Le dihydrogène est une possible solution pour le transport du futur. Pour une même masse, il contient 3 fois plus d'énergie que le diesel mais nécessite un plus grand volume. Le dihydrogène possède un pouvoir calorifique de 143 MJ/Kg contre 44.8 MJ/Kg pour le diesel. Le dihydrogène est également un vecteur de stockage de l'énergie quasi-parfait que nos batteries actuelles ne peuvent concurrencer.<sup>86</sup> Il peut être produit de plusieurs manières différentes, dont l'électrolyse de l'eau.<sup>87</sup> Sa production photochimique peut être considérée comme une forme de stockage de l'énergie solaire. En 2011, l'équipe Suisse d'Alberto a utilisé comme photosensibilisateurs des complexes de rhénium(I) tricarbonylés incorporant de la phénantroline et différents ligands ancillaires.<sup>88</sup> Le donneur sacrificiel d'électrons est la triéthanolamine. Le dihydrogène est produit avec un rendement quantique de 30 % en irradiant le mélange à 400 nm. Cette équipe a continué d'améliorer son système<sup>89-91</sup> en utilisant plus récemment un complexe de rhénium(I) tricarbonylé incorporant une bipyridine ou une phénantroline et différents alcynures liés à un système aromatique.<sup>21</sup>

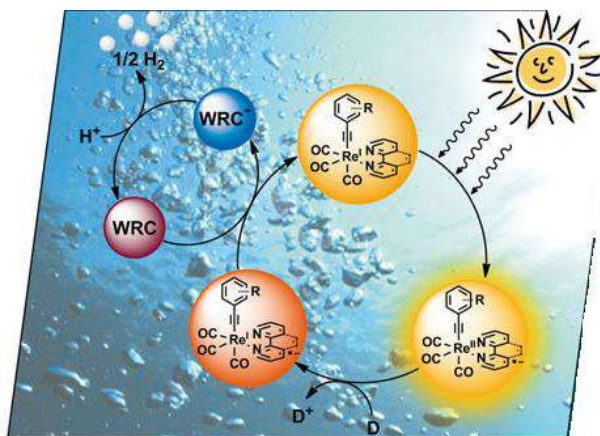


Figure 16 Photocatalyse de l'eau par un complexe de rhénium(I), figure tirée de la référence [21]

Pour le moment cette technologie est relativement récente, les rendements obtenus sont faibles mais la preuve de faisabilité du processus est là. Comparé à une filière alliant de la production électrique solaire couplée à de l'électrolyse de l'eau, cette méthode convertit directement l'énergie solaire en énergie chimique via le dihydrogène. Ainsi, elle s'affranchit de la double perte de rendement énergétique du couple solaire/électrolyse et de leurs infrastructures associées.

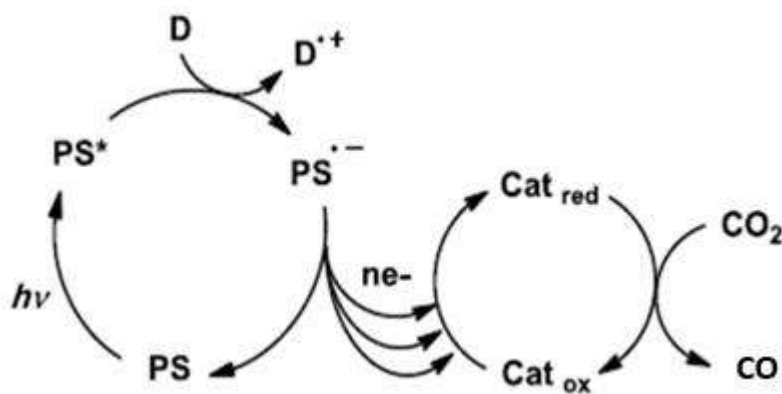
## C. Photoréduction du CO<sub>2</sub>

Le gaz carbonique CO<sub>2</sub> est l'un des plus importants contributeurs à l'effet de serre. Sa réduction en monoxyde de carbone CO permettrait d'utiliser ce dernier en tant que "carburant neutre" en termes d'émission de CO<sub>2</sub>. Tout comme le dihydrogène, la production photochimique de monoxyde de carbone peut être considérée comme une méthode de stockage chimique de l'énergie solaire.<sup>86</sup>

La première réduction photocatalytique de  $\text{CO}_2$  utilisant des complexes de rhénium a été effectuée en 1979 par Inoue et al.<sup>92</sup> Par la suite, l'équipe de Lehn, prix Nobel de chimie en 1987, a travaillé sur plusieurs complexes capables d'effectuer cette réaction dans l'eau.<sup>93-95</sup> Elle a montré que des complexes de type  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bipyridine})]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) sont particulièrement efficaces dans ce domaine avec un rendement quantique de photoproduction de  $\text{CO}$  de 0,14.<sup>96</sup>

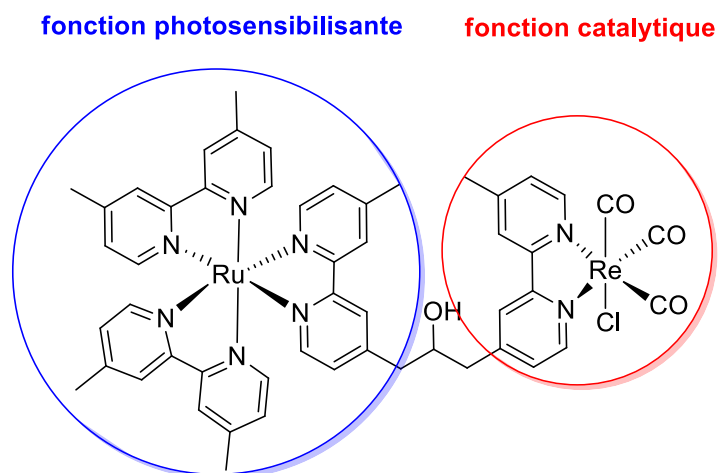
Il est intéressant de constater que lorsque l'on remplace le ligand halogénure du complexe par une phosphine pour obtenir  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipyridine})(\text{P}(\text{OEt})_3)]^+$ , le rendement quantique de photoproduction de  $\text{CO}$  passe à 0,38.<sup>97</sup> En revanche, remplacer cet halogénure par une molécule d'acétonitrile semble drastiquement diminuer les propriétés catalytiques de la molécule.<sup>98,99</sup>

Comme cela est le cas pour la photo-production de dihydrogène, un donneur sacrificiel d'électron est nécessaire. Dans la majorité des cas c'est la triéthanolamine qui remplit cette fonction. Après photo-excitation, le complexe de rhénium atteint un état triplet MLCT. Sous cette forme, il est en mesure de réagir avec le donneur sacrificiel d'électron et ainsi devenir une espèce réduite à un électron qui va ensuite réagir avec le  $\text{CO}_2$ .<sup>100</sup>



**Figure 17** Mécanisme de réduction du  $\text{CO}_2$  par photocatalyse avec D : le donneur d'électron ; PS : le photosensibilisateur ; e- : l'électron ; Cat : le catalyseur. Figure tirée de la référence [101]

Dans un procédé de photoréduction du  $\text{CO}_2$ , il est nécessaire de faire intervenir quatre composants essentiels : le donneur sacrificiel d'électron, le photosensibilisateur, le catalyseur et bien sûr, le  $\text{CO}_2$ . L'un des avantages est qu'avec des complexes de rhénium(I), contrairement à certaines molécules à base de ruthénium par exemple, le complexe joue parfois le rôle à la fois de photosensibilisateur et de catalyseur.<sup>101</sup> Cela simplifie grandement la mise en place de la photosynthèse. Cette simplification est également possible avec les catalyseurs dits supramoléculaires. Ces catalyseurs sont constitués de deux parties distinctes, l'une photosensibilisante, l'autre catalytique, au sein d'une même molécule. (Figure 18)



**Figure 18** Les différentes parties d'un catalyseur supramoléculaire et leurs fonctions associées tirées de la référence [102]

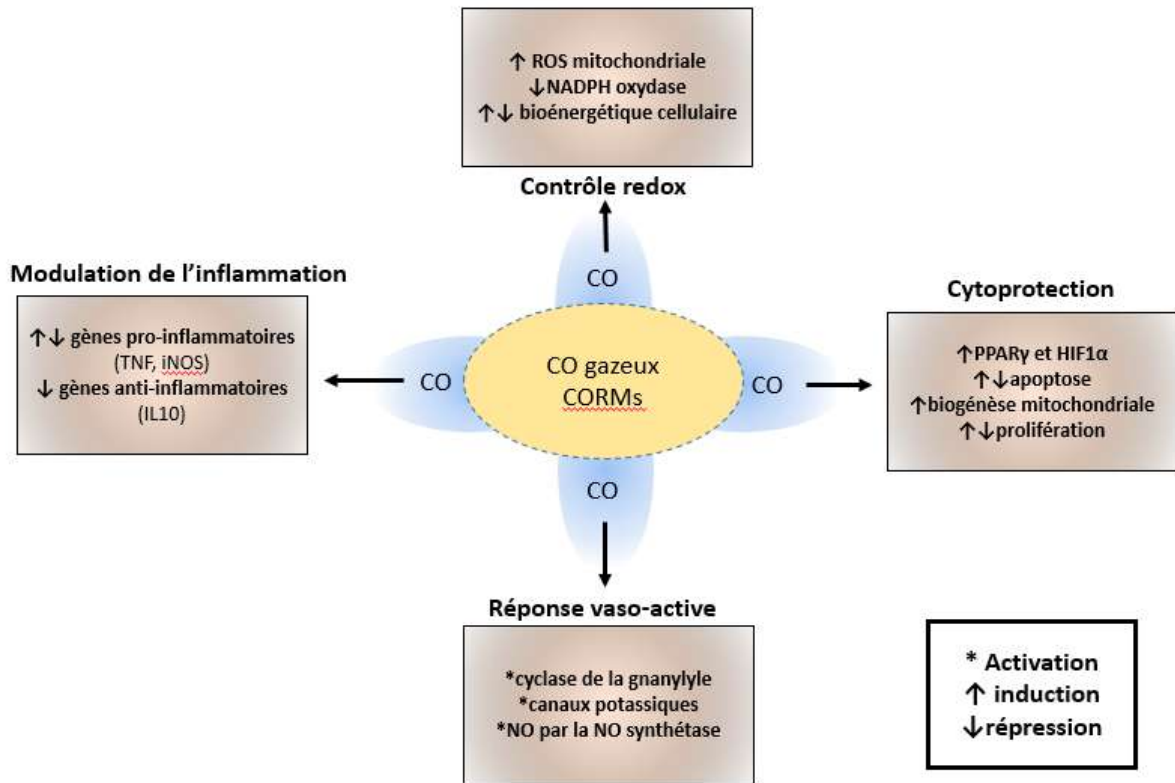
Dans certains cas, l'utilisation d'un catalyseur/photosensibilisateur supramoléculaire s'est révélée plus efficace que l'utilisation de ses deux composantes séparées en deux molécules distinctes.

## D. La génération de monoxyde de carbone

### 1. L'intérêt médical et thérapeutique

Depuis 1846, les effets toxiques du monoxyde de carbone sont connus et étudiés grâce aux travaux de Claude Bernard.<sup>103</sup> Ce gaz incolore et inodore est responsable de nombreux décès en hiver dus à des systèmes de chauffage défectueux. Une fois inhalé, il a la capacité de se lier à l'hémoglobine, le transporteur naturel de l'oxygène dans le sang, avec une affinité beaucoup plus forte que celle de l'oxygène. Cela provoque une hypoxie dans le corps d'une personne intoxiquée pouvant conduire à la mort.

Pourtant, le monoxyde de carbone a récemment été reconnu comme étant un puissant médiateur biochimique,<sup>104,105</sup> au même titre que le monoxyde d'azote<sup>106</sup> et le sulfure d'hydrogène,<sup>107</sup> à la différence près qu'il est plus sélectif dans ses cibles biologiques car il ne réagit qu'avec les métaux de transition. NO et H<sub>2</sub>S peuvent réagir avec de multiples cibles. Le monoxyde de carbone intervient dans de nombreux processus biologiques<sup>108</sup> (Figure 19). D'un point de vue médical, il pourrait ouvrir la voie à des techniques thérapeutiques novatrices. Nous pouvons retenir quatre grandes applications thérapeutiques : l'utilisation des effets pro- ou anti-apoptotiques, les vertus anti-inflammatoires, la prévention et le traitement des maladies cardiovasculaires et l'aide à la transplantation d'organes.



**Figure 19** mécanismes d'action du monoxyde de carbone (CO) administré via un CORM (CO-Releasing Molecule) ou via du CO gazeux dans un modèle préclinique (*in vitro* et *in vivo*). HIF1 $\alpha$  : facteur inductif de l'hypoxie 1 $\alpha$  ; IL10 : interleukine-10 ; iNOS : synthétase de l'oxyde nitrique (NO) induit ; PPAR $\gamma$  : récepteur du peroxyde activé par un proliférateur - $\gamma$  ; ROS : reactive oxygen species (=espèces réactives de l'oxygène) ; TNF : facteur de nécrose des tumeurs. Figure tirée de la référence [109]

➤ **Les effets pro ou anti-apoptotiques**

Le monoxyde de carbone a la capacité de limiter l'apoptose des cellules endothéliales (la couche intérieure des vaisseaux sanguins)<sup>110</sup> et des myocytes cardiaques (cellules contractiles composant le muscle cardiaque).<sup>111</sup> À l'inverse, il induit un effet pro-apoptotique en présence de fibrose hyperproliférative,<sup>112</sup> ainsi que sur les lymphocytes T quand ceux-ci prolifèrent suite à une activation<sup>113</sup> et sur les cellules leucémiques (cellules Jurkat).<sup>114</sup>

➤ **Les vertus anti-inflammatoires**

Le monoxyde de carbone est également un allié précieux en cas d'inflammation. Par exemple, il a été capable de protéger des cerveaux de souris contre une inflammation causée par une malaria cérébrale.<sup>115</sup> Les cerveaux ainsi traités ont vu leurs fonctions mieux maintenues face au parasite car protégés d'une sur-inflammation destructrice. Plus récemment, il a permis de réduire l'inflammation due à des particules fines sur des cellules de kératinocytes oraux,<sup>116</sup> et celle de cellules de cancer du poulmon.<sup>117</sup>



### ➤ La prévention et le traitement des maladies cardiovasculaires

Plusieurs études sur la souris et le rat ont prouvé que dans le cas d'un infarctus du myocarde avec occlusion des artères, la génération *in situ* de monoxyde de carbone permet de réduire la taille de l'infarctus<sup>118</sup> ainsi que la fibrillation et la tachycardie,<sup>119</sup> et de mieux préserver la structure du myocarde.<sup>120</sup>

### ➤ L'aide à la transplantation d'organes

Le monoxyde de carbone prévient le rejet de greffe mais peut également conserver les organes dans un meilleur état avant la transplantation.<sup>109</sup> Par exemple, grâce à un traitement au monoxyde de carbone sur des reins de porc, il est possible de limiter les séquelles dues à un arrêt de la vascularisation :<sup>121</sup> après reperfusion, les organes qui ont été traités au monoxyde de carbone ont vu leur fonction rénale mieux maintenue que sans traitement supplémentaire. D'après l'équipe du Pr Soares, l'effet sur la transplantation d'organes est attribuable au fait que le monoxyde de carbone imite les effets d'inhibition de l'apoptose de l'enzyme hème oxygénase 1 (HO-1).<sup>122</sup>

## 2. Des CORMs aux PhotoCORMs

### ➤ Le vecteur d'administration du CO au patient : Le CORM

A l'hôpital, le CO est administré au patient par inhalation, ce qui nécessite un équipement bien spécifique capable de libérer précisément des petites doses de gaz, et implique de garder des bonbonnes à proximité<sup>109</sup>. Une alternative serait d'administrer au patient des molécules capables de générer le CO *in situ*, si possible près des organes ciblés. Ces molécules appelées CORMs (CO Releasing Molecules) sont souvent à base de complexes organométalliques. Une avancée est la mise au point de CORMs activés par la lumière, ce qui permet un contrôle beaucoup plus précis de la production de CO, dans l'espace et dans le temps.

Tout comme les CORMs, la majorité des photoCORMs (Photochemically CO Releasing Molecules) sont à base de complexes organométalliques comportant des ligands CO. A la suite d'une excitation lumineuse, ces complexes ont la capacité de relarguer au moins une molécule de monoxyde de carbone. C'est en 2002 que les premiers photoCORMs organométalliques ont été publiés par Motterlini et al.<sup>123</sup>. Ces complexes relativement simples,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , n'étaient pas adaptés à une utilisation dans les milieux biologiques car la réaction photochimique nécessitait de la lumière UV trop puissante. Par la suite, les structures des photoCORMs ont été grandement modifiées avec l'introduction de ligands organiques.<sup>124,125</sup>

Les qualités attendues d'un photoCORM sont les suivantes :

- Stabilité à l'air et à l'eau à température ambiante dans le noir
- Capacité à libérer au moins une molécule de CO par irradiation dans le spectre du visible
- Faible toxicité dans le noir avant et après réaction
- Idéalement, rapide élimination du photoproduit par le corps

De préférence, le complexe devrait être en mesure de réagir sous irradiation dans le visible, et si possible dans le rouge car cette longueur d'onde permet une meilleure pénétration dans les tissus. La limitation vient du fait que l'énergie d'excitation doit être suffisante pour provoquer la réaction photochimique. De nombreux centres métalliques ont été étudiés et les complexes de Manganèse(I) se sont avérés très intéressants. Les travaux expérimentaux et théoriques ont permis de faire émerger plusieurs principes concernant le choix de ligands et leurs dispositions dans la sphère de coordination.<sup>126</sup>

Depuis que les complexes de type  $[\text{ReCO}_3]^+$  sont connus pour être photoluminescents, l'intérêt de ce type de structure serait de les exploiter en tant qu'agent d'imagerie et en tant qu'agent thérapeutique en parallèle. Ces agents sont dits théranostiques. Sur ce sujet, les complexes de rhénium ioniques ont montré de bonnes capacités à atteindre ces objectifs. Néanmoins, trois points bloquants restent à être optimisés. Ils concernent la photoréactivité, l'optimisation des propriétés de photoluminescence et la longueur d'onde d'excitation.

- La photoréactivité

De manière générale, la réaction mise en jeu est une photosubstitution. Par exemple, les complexes de types (xii) (Figure 20) relarguent une molécule de CO sous irradiation dans le proche UV, et ce ligand est remplacé par une molécule de solvant dans la sphère de coordination.

Koike et al. ont étudié en détail les mécanismes de substitution photochimique des ligands de ces complexes et ils ont expliqué les raisons de cette photostabilité.<sup>127</sup> Ils ont montré que l'introduction d'un ligand ancillaire fortement  $\pi$ -accepteur, comme les phosphines, rend le CO axial photolabile avec des UV de faible énergie (Figure 20). En effet, ces ligands réduisent la charge électronique sur le rhénium et rentrent en compétition pour les mêmes orbitales du métal avec le CO situé en position *trans*. Cela diminue la rétro-donation d'électrons  $\pi$  de la part du rhénium vers le CO, d'où un affaiblissement de la liaison Re-CO.



D'autre part, l'augmentation du système conjugué du ligand bidenté joue un rôle favorable. Quatre des complexes de type (xiii), incorporant de la 1,10-phénanthroline sont capables de libérer, sous UV-A de faible énergie, une à trois molécules de CO avec une efficacité variable en fonction du ligand ancillaire présent (Cl, CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, PPh<sub>3</sub> et méthylimidazole).<sup>8</sup> C'est également le cas pour les complexes (xiv) et (xv) incorporant du 2-(2-pyridyl)-benzothiazole<sup>128</sup>

Il est intéressant de noter que dans ces complexes possédant un ligand avec un système  $\pi$ -conjugué étendu, un ligand phosphine n'est plus absolument nécessaire pour observer un relargage de monoxyde de carbone. La photoréactivité dépendre du choix de tous les ligands présents dans la sphère de coordination du rhénium. Comparés aux complexes de manganèse, les complexes de rhénium de type (xvi), (xvii), (xviii) et (xix) (Figure 20) sont relativement photoréactifs.<sup>126,129,128</sup> Il est intéressant de noter que la présence du ligand bromure (un fort  $\sigma$ -donneur) dans (xix) accélère la vitesse de photoproduction de CO par rapport à (xviii) qui contient un ligand phosphine ( $\pi$ -accepteur) à condition d'exciter dans l'UV.<sup>129</sup>

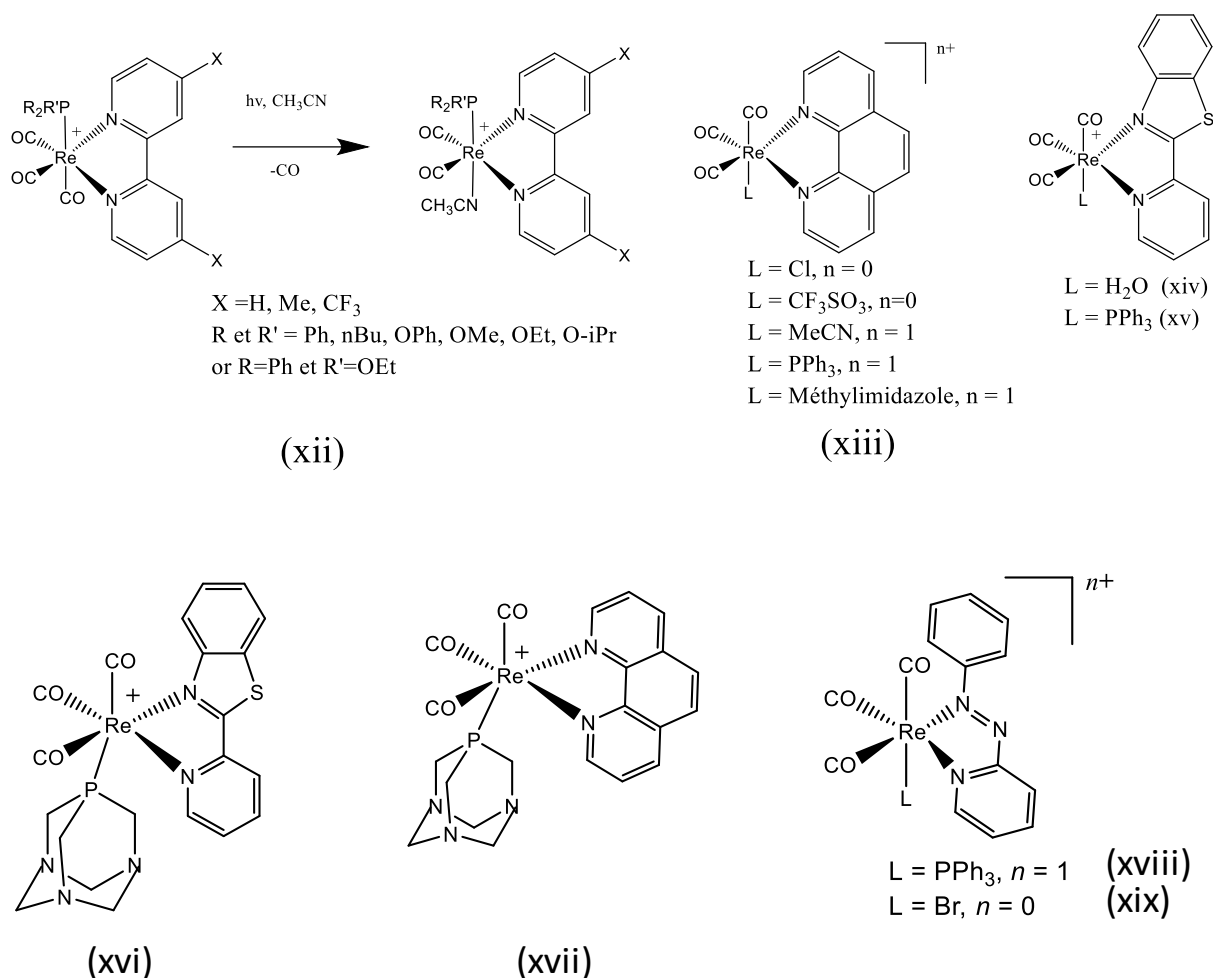
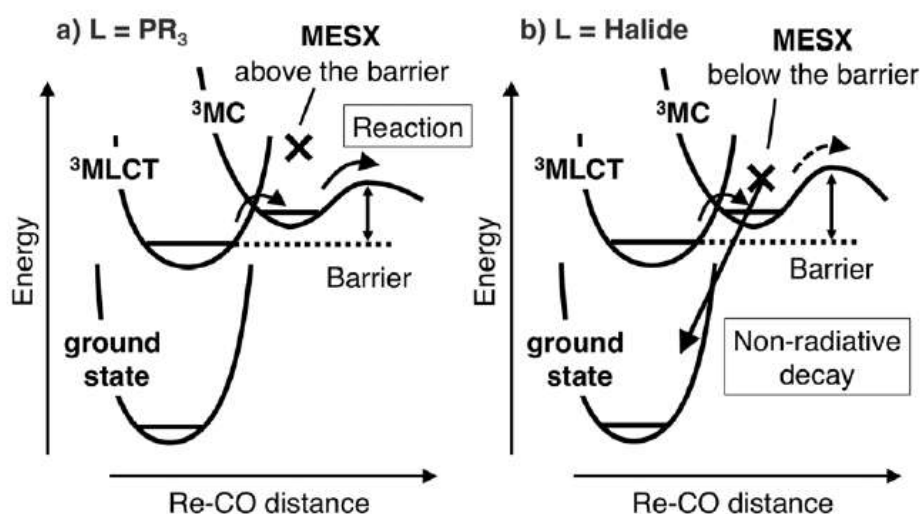


Figure 20 Différents exemples de complexes photoCORMs

Si l'on regarde plus en détail les mécanismes qui font qu'un complexe est, ou non, photoréactif, le travail théorique de l'équipe de Schlegel est particulièrement éclairant.<sup>130</sup> Cette équipe a essayé d'expliquer le départ plus ou moins facile d'un ligand pyridine dans un complexe de type  $[\text{Ru}(\text{bipyridine})(\text{tripyridine})(\text{pyridine})]$  sous excitation par la lumière visible. Ils ont notamment expliqué que ce départ était dû à la présence d'un état triplet  ${}^3\text{MC}$  qui est considéré comme dissociant. Comme expliqué précédemment, la molécule peut absorber un rayonnement pour atteindre un état singulet excité puis un état triplet  ${}^3\text{MLCT}$  par croisement intersystème. À ce stade, elle a la possibilité d'atteindre un état  ${}^3\text{MC}$  si la barrière énergétique depuis l'état  ${}^3\text{MLCT}$  n'est pas trop importante. Dans leur cas, la simple présence de deux groupements méthyle sur la bipyridine entraîne une torsion de la molécule et diminue l'énergie de l'état  ${}^3\text{MC}$  dissociant, permettant une transition  ${}^3\text{MLCT} \rightarrow {}^3\text{MC}$  plus facile. La photodissociation de la pyridine s'en trouve plus aisée.

Concernant les complexes de rhénium(I), la même théorie est défendue par Saita et al.<sup>131</sup> En comparant deux complexes,  $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ , qui est inerte photochimiquement, et  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\text{bpy})]^+$  qui émet une molécule de CO sous irradiation lumineuse, les auteurs montrent que tout se joue sur l'énergie de la barrière entre l'état  ${}^3\text{MLCT}$  et  ${}^3\text{MC}$ . Dans le cas du complexe chloré, la barrière énergétique est trop importante pour induire une dissociation, ce qui n'est pas le cas du complexe ionique (Figure 21). Des calculs ont également prouvé que la barrière énergétique de dissociation du CO axial est plus faible que celle des CO équatoriaux. Le CO axial est toujours le premier, ou le seul carbonyle, à se décoordiner dans le cas de ce type de complexes.

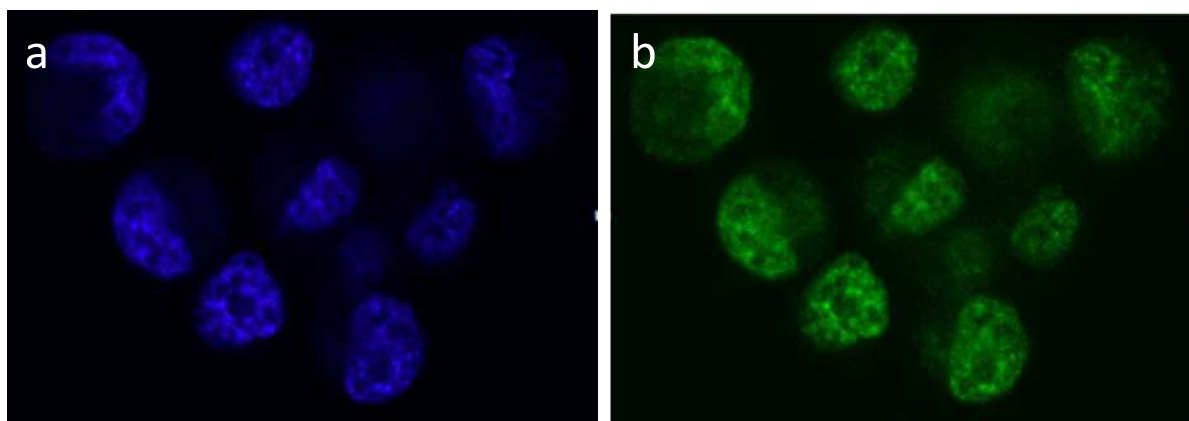
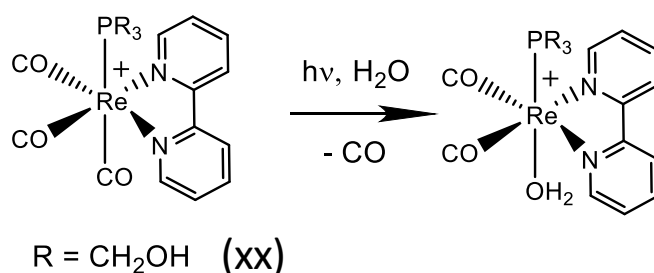


**Figure 21** Mécanisme d'accès de l'état dissociant pour un complexe de type  $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]^+$ . Image tirée de Saita et al. [131]

#### ➤ Les propriétés de photoluminescence

Les PhotoCORMs à base de rhénium pourraient être utilisés comme des traceurs photoluminescents. Par ailleurs, ils montrent une bonne capacité d'internalisation cellulaire. Par exemple, plusieurs complexes de type (xiii), ainsi que le complexe (xvi), ont été utilisés pour montrer la capacité d'absorption de ce type de composés par les cellules humaines de cancer du sein.<sup>8,128</sup> Ce sont cependant des marqueurs très instables photochimiquement. Par contre, il est possible de tirer avantage des propriétés de luminescence de ces composés pour suivre en temps réel le relargage du monoxyde de carbone.

Les travaux avant-gardistes de l'équipe de Ford ont tracé la voie vers cette application.<sup>132</sup> Comme nous l'avons vu plus tôt, les complexes possédant une phosphine dans leur sphère de coordination sont bien photoréactifs. Complexé avec le ligand  $P(\text{CH}_2\text{OH})_3$  qui assure la solubilité dans l'eau et les milieux biologiques, le complexe (xx) relargue efficacement du CO sous irradiation lumineuse (Figure 22). Ce complexe est bien internalisé par des cellules humaines de cancer de la prostate et cela sans montrer de cytotoxicité particulière. Son absorption par les cellules a été suivie à l'aide d'un microscope à fluorescence. Il est intéressant de noter que le composé de départ émet avec un maximum à 515 nm tandis que le composé photolysé émet avec un maximum à 585 nm. Malgré le chevauchement des spectres d'émission, le changement de couleur permet de connaître à la fois la localisation du photoCORM et le taux de relargage de monoxyde de carbone



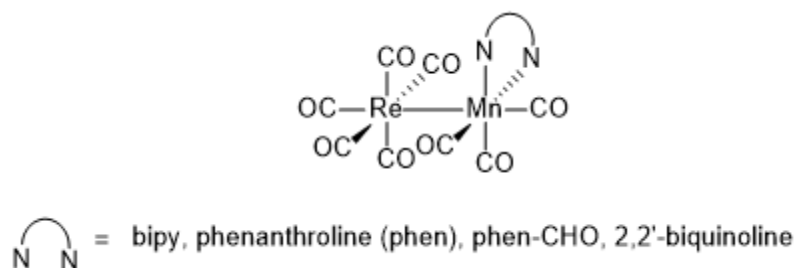
**Figure 22** En haut : structure chimique et photoréactivité du photoCORM (xx). En bas : image de microscopie confocale à fluorescence de cellules PPC-1 (cancer de la prostate) incubées pendant 60 min avec 50  $\mu\text{M}$  de (xx). À droite, l'image des cellules émettant dans le bleu ( $\lambda_{\text{em}} = 465\text{--}495 \text{ nm}$ ) indiquant que le produit (xx) est incorporé dans le cytosol cellulaire et n'est pas photolysé. À gauche, ces mêmes cellules irradiées pendant 15 minutes à 405 nm, émettent désormais dans le vert (ici l'image a été prise à  $> 660 \text{ nm}$  puis recolorée). Cela indique que (xx) est photolysé. Image extraite de la référence [132]

Par la suite, le groupe de Mascharak a produit d'importantes contributions dans ce domaine avec pour objectif de rendre les signaux luminescents les plus différenciables possibles.<sup>133</sup> Les photoCORMs (xiv) et (xv) émettent dans l'orange. Dans le cas de (xv), la perte d'une molécule de CO conduit à une molécule non-émissive, si bien que le processus de libération du monoxyde de carbone a été suivi grâce à l'extinction progressive de luminescence. À l'inverse, dans le cas de (xiv), le relargage de CO s'accompagne d'un changement de luminescence du produit qui passe de l'orange au bleu. Ce composé a été utilisé pour suivre à la fois l'absorption du produit par des cellules cancéreuse *in vitro* et le déroulement de la libération de CO dans les cellules.<sup>134</sup>

➤ La longueur d'onde d'excitation

Enfin, le plus gros défi dans le domaine des photoCORMs à base de rhénium(I) est de déplacer la longueur d'onde d'excitation le plus loin possible vers les grandes longueurs d'onde.<sup>124</sup> Les complexes de type (xii), (xvi) et (xvii) peuvent être efficacement excités autour de 360 nm,<sup>128,132</sup> alors que le complexe (xx) peut être excité autour de 405 nm.<sup>132</sup> Contrairement à leurs analogues à base de manganèse(I), les complexes de type (xiii) et les complexes (xiv), (xv), (xviii), (xix) relarguent du monoxyde de carbone uniquement avec une irradiation dans l'UV et sont insensibles à une irradiation à plus haute énergie malgré la présence d'une bande d'absorption MLCT dans la région du visible.<sup>8,129,134</sup> Comme cela a été dit plus haut, la présence d'une bande d'absorption MLCT importante dans la région du visible n'est pas suffisante pour assurer une bonne labilité du ligand CO en cas d'irradiation dans cette zone<sup>126</sup>. La limitation vient du fait que l'énergie de la molécule excitée doit être suffisante pour provoquer la rupture photochimique de la liaison Re-CO. Or, le rhénium est un atome lourd qui entraîne le peuplement rapide de l'état <sup>3</sup>MLCT de plus basse énergie, à partir duquel il n'est pas forcément possible d'atteindre un état dissociant.<sup>131</sup>

Néanmoins, Li et al. ont réussi, grâce à la stratégie originale de lier un atome de rhénium pentacarbonylé à un atome de manganèse tricarbonylé et complexé par un ligand phénanthroline, à produire jusqu'à deux molécules de monoxyde de carbone en excitant à 659 nm sur la bande MMLCT (Metal-Metal-bond-to-Ligand Charge-Transfer) (Figure 23).<sup>29</sup> Le mécanisme photochimique met en jeu la rupture homolytique de la liaison Mn-Re pour produire des radicaux qui s'oxydent. Le radical oxydé à base de manganèse produit alors plus facilement du CO.



**Figure 23** molécules capables d'émettre un CO à de grandes longueurs d'onde issu de la référence [29]

Pour le moment, les courtes longueurs d'onde nécessaires pour exciter les photoCORMs à base de rhénium tricarbonylé ne permettent de travailler avec ces composés que sur des expérimentations *in vitro*. À l'avenir, il serait préférable de déplacer les longueurs d'onde d'absorption vers le rouge afin de pouvoir travailler sur des modèles *in vivo* avec une meilleure pénétration des rayonnements dans les tissus. Sur ce point, l'utilisation de nanoparticules pourrait résoudre bien des problèmes.

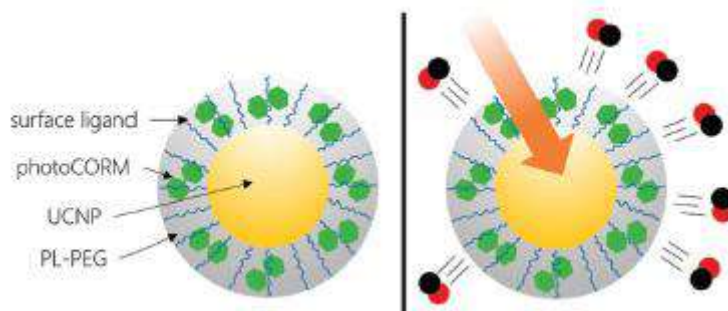
## V. Nanoparticules et vectorisation

### A. Augmentation des performances d'un photoCORM

L'utilisation de nanoparticules permet de modifier les propriétés d'un photoCORM grâce à une approche non-covalente. La stratégie suivante a été d'utiliser une nanoparticule soluble dans l'eau dans laquelle ont été incorporés deux éléments fonctionnels :

- Un photoCORM, le complexe  $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipyridine})]^+$  qui produit une molécule de monoxyde de carbone par excitation à 400 nm. Il est introduit en périphérie dans un matériau polymérique de surface.
- Un couple de lanthanides  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  qui constitue le cœur de la nanoparticule. Il agit comme dopant « UCNP » (Uncaging lanthanide ion up-Conversion NanoParticle), qui a la capacité d'effectuer de conversion ascendante de fréquence en absorbant à 980 nm et en émettant aux alentours de 400 nm.<sup>135</sup>

Ici, le processus mis en jeu se déroule en trois étapes : la nanoparticule est irradiée dans le proche infrarouge, puis l'UCNP convertit ce rayonnement en rayonnement UV-visible, et enfin le photoCORM absorbe ce rayonnement et produit des molécules de CO (Figure 24).



**Figure 24** Principe de fonctionnement de la nanoparticule dopée aux lanthanides permettant de produire des molécules de monoxyde de carbone à partir d'un photoCORM à Mn. Image tirée de la référence [135]

Cette technique permet d'irradier à de grandes longueurs d'onde sans pour autant nécessiter une importante modification structurale des photoCORMs. Ici le photoCORM est à base de manganèse, mais il est parfaitement envisageable d'utiliser un photoCORM à base de rhénium. Le principe reste le même.

De plus, l'utilisation de nanoparticules facilite la solubilisation dans l'eau si le complexe seul ne possède pas cette propriété. De manière plus générale, il va être possible de développer séparément, via le nanotransporteur et le photoCORM, les propriétés physico-chimiques et photo-physiques de l'ensemble. Les recherches en seront ainsi facilitées car le cahier des charges du produit final devrait être plus facile à atteindre que dans le cas d'un composé unique "tout en un".

À notre connaissance, les photoCORMs de rhénium ont été une seule fois utilisés dans des nanoparticules. Des complexes de type (xv) ont été incorporés dans des nanoparticules de silice mésoporeuses. Ils ont montré une bonne capacité à être incorporés par des cellules cancéreuses du sein humain et ont permis leur éradication rapide.<sup>133</sup>

### **B. Augmentation de l'intensité de luminescence : l'effet SLE (Solid-state Luminescence Enhancement)**

On peut penser que l'incorporation de très petites quantités de complexes de rhénium tricarbonylés dans une matrice de polymères, par exemple, pourrait permettre d'exalter la luminescence, ne serait-ce qu'en protégeant la molécule par rapport à l'oxygène dissous. Cela permettrait d'obtenir des nanoparticules dopées. Il existe aussi des nanoparticules non dopées, constituées uniquement de molécules luminescentes. Dans ce cas, la molécule luminescente doit posséder des propriétés particulières qui lui permettent de rester émissive ou de le devenir à l'état solide. A notre connaissance, aucun exemple de nanoparticules dopées ou non-dopées à base de complexes de rhénium tricarbonylés n'a été à ce jour rapporté dans la littérature, mais la recherche concernant les propriétés d'émission à l'état solide permet d'envisager des développements dans cette voie.

La luminescence à l'état solide est un phénomène relativement rare, car elle est inhibée par les interactions moléculaires fortes qui prennent place quand les molécules sont proches les unes des autres. C'est pourquoi l'agrégation d'un produit luminescent entraîne généralement une diminution de l'efficacité de luminescence. C'est en 2001 que le concept d'émission induite par l'agrégation (Aggregation Induced Emission ou AIE) fut introduit par l'équipe de Tang : un silole fonctionnalisé par cinq phényles sur l'hétérocycle a vu son rendement quantique multiplié par 333 lors du passage de l'état liquide à l'état solide.<sup>136</sup> L'équipe a ensuite développé de nombreux composés organiques présentant cette propriété et elle a surtout montré leur intérêt pour un très grand nombre d'applications allant du domaine de la biologie à celui des matériaux.

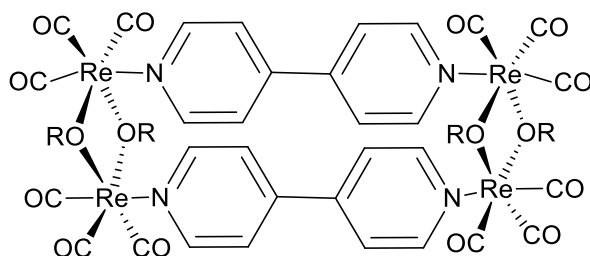
Certains principes généraux ont émané de ces recherches. L'un des prérequis pour un tel phénomène est la présence de groupements aromatiques ou de doubles liaisons connectés par une liaison simple C-C, C-N, ou N-N qui permet leur libre rotation. Le groupe de Tang considère qu'en solution, les rotations intramoléculaires offrent à la molécule la possibilité de se désexciter via l'émission de phonons dans le solvant, si bien qu'elle est peu ou pas luminescente. Au contraire, à l'état solide, cette libre rotation est bloquée et l'on force ainsi la molécule à se désexciter sur un mode radiatif, d'où le retour de la luminescence.

Par la suite, d'autres chercheurs ont montré grâce à une approche théorique que le phénomène est en fait beaucoup plus complexe.<sup>137,138</sup> Il mettrait plutôt en jeu des phénomènes de photoisomérisation des doubles liaisons et d'accès à des intersections coniques, c'est-à-dire à des régions où les états excité et fondamental se rejoignent pour permettre une désexcitation non-radiative, accès qui serait permis ou interdit selon la contrainte subie par les molécules. De plus, la théorie de Tang considère peu les interactions intermoléculaires et les différences d'états que le solide peut prendre (amorphe, empilement des molécules, forme cristalline...) et qui influencent fortement les propriétés de luminescence. Elle s'applique surtout aux agrégats.



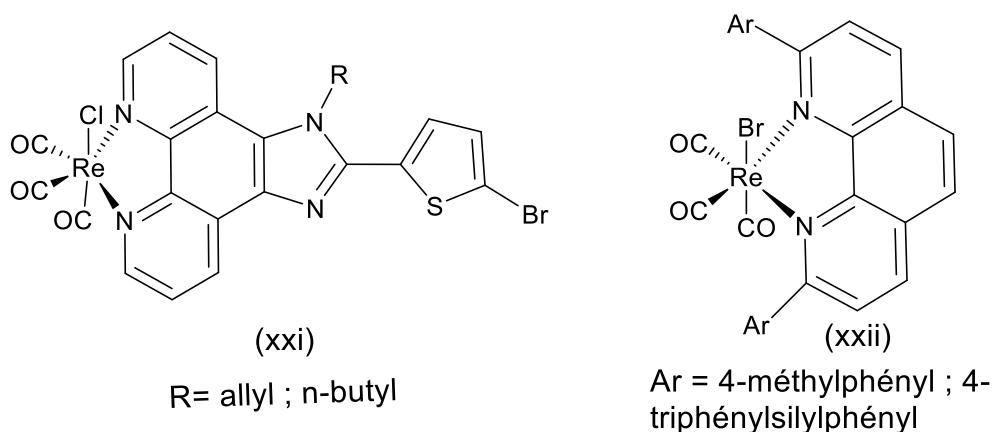
Les interactions intermoléculaires sont mieux prises en compte par le concept d'augmentation de l'émission due à l'agrégation (Aggregation Induced Emission Enhancement ou AIEE). Mais on préfère maintenant parler d'exaltation de la luminescence à l'état solide (SLE) qui prend en compte ces différentes dimensions.<sup>137</sup>

L'effet AIE/SLE a été recherché pour les complexes de métaux de transition possédant des centres Ir(III), Pt(II), Au(I), Zn(II), Co(I) ou Cu(I).<sup>139,140</sup> Dans le cas des complexes de rhénium(I), la première preuve de concept date de 2002. L'équipe de Lu rapporte les performances d'une structure supramoléculaire à quatre centres rhénium (Figure 25) qui devient émissive en passant d'un milieu organique, où elle est soluble, à un milieu aqueux où elle précipite sous forme d'agrégats. Le phénomène mis en jeu ici est nommé AIPE pour Aggregation Induced Phosphorescence Enhancement.<sup>141</sup>



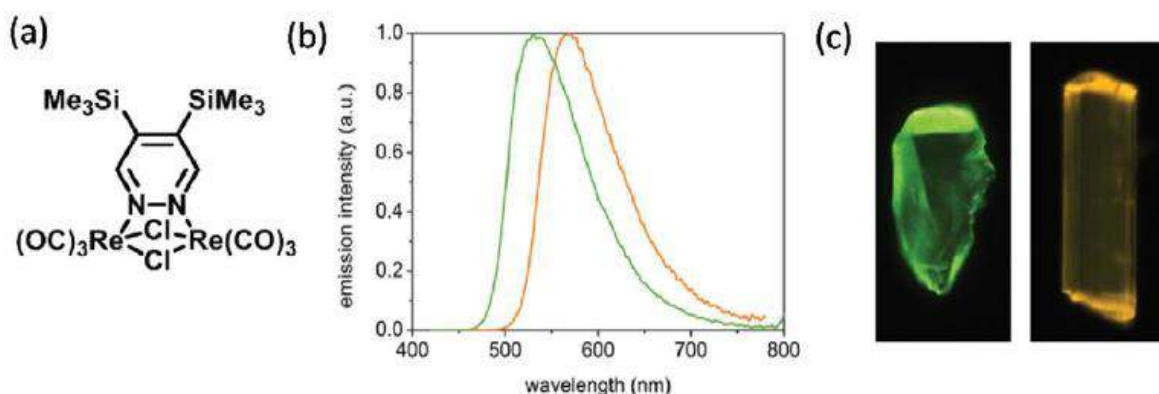
**Figure 25** R=-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub> premier cas d'AIPE rapporté dans la littérature [141]

Si l'on regarde des complexes plus proches de ceux que nous allons étudier par la suite, des complexes mononucléaires de type [ReBr(CO)<sub>3</sub>(L)], où L est un dérivé de phénantroline fonctionnalisé par différents groupements aromatiques, produisent un important effet AIPE lorsqu'ils sont sous forme d'agrégats dans un mélange 90/10 H<sub>2</sub>O/THF concentré à 10<sup>-5</sup> mol/L.<sup>142</sup> Liu et al. obtiennent le même type de résultat, là encore avec des dérivés de phénantroline.<sup>143</sup> Dans les deux cas, nous avons une liaison simple C-C entre deux groupements aromatiques et un empilement à l'état solide qui ne favorise pas la formation de couches de molécules planes (Figure 26). Notons que l'effet de l'empilement  $\pi$ - $\pi$  des parties aromatiques des molécules est toujours très délicat à discuter, car bien qu'il puisse être un facteur rigidifiant du solide, favorable à l'émission de luminescence, il peut aussi être très défavorable quand les molécules sont empilées exactement les unes sur les autres. Dans l'exemple des complexes (xxi) et (xxii), il est intéressant de voir que la luminescence est majoritairement de la fluorescence en solution et de la phosphorescence à l'état agrégé, avec dans les deux cas des rendements quantiques élevés.<sup>142</sup> Il est également possible d'observer un effet AIPE avec des complexes de rhénium lié à des dendrimères et possédant un réseau de conjugaison beaucoup plus étendu.<sup>144</sup>



**Figure 26** Complexes de type  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{L})]$  (L = phénantroline ou dérivé) produisant un effet AIPE <sup>[142]</sup>, <sup>[143]</sup>

L'arrangement à l'état solide va donc avoir un fort impact sur les propriétés d'émission et d'absorption. Cela se vérifie bien dans le travail qu'ont conduit Quartapelle Procopio et al. Ils ont synthétisé un complexe dinucléaire  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-4,5-(Me}_3\text{Si)}_2\text{-pyridazine})]^{145}$  dont le rendement quantique est multiplié par 9 lorsque l'on passe du produit solubilisé dans le toluène au produit solide. Ce dernier peut prendre deux formes cristallines différentes. Les longueurs d'onde maximales d'absorption et d'émission sont de 370 nm et 534 nm respectivement pour une forme cristalline, et 393 nm et 570 nm pour l'autre polymorphe (Figure 27).



**Figure 27** a) structure du complexe dinucléaire b) spectre d'émission des deux formes cristallines c) photo des cristaux des deux polymorphes, l'un émettant à 534 nm (vert) et l'autre à 570 nm (orange). Adapté de la référence <sup>[145]</sup>

L'une des applications intéressantes de l'AIPE pourrait être dans la détection d'agrégats d'amyloïde- $\beta$ , dont l'accumulation dans le cerveau est responsable des symptômes néfastes que l'on constate chez les patients atteints de la maladie d'Alzheimer. Sathish et al. ont accompli la performance de détecter sélectivement parmi d'autres protéines les amyloïdes- $\beta$  via l'utilisation d'un complexe dinucléaire de rhenium capable d'effet AIPE.<sup>146</sup> Ce complexe a une forte affinité pour les fibrilles d'amyloïde, auxquelles il se lie. La combinaison d'effet hydrophobe et d'empilement entre les sondes au contact de l'amyloïde font que sa luminescence augmente, permettant de le différencier d'un complexe non lié ou lié à des protéines solubles. Les auteurs proposent aussi l'utilisation de ce composé pour la détection d'explosifs.<sup>147</sup> Notons que ce complexe a certes un rendement quantique de luminescence très modéré, passant de  $7,4 \times 10^{-4}$  en solution à  $5,2 \times 10^{-3}$  pour les agrégats, mais apparemment suffisant pour les applications visées.



Enfin, les complexes qui ont une bonne efficacité de luminescence à l'état solide, avec ou sans effet SLE, ont aussi un intérêt pour d'autres types d'applications. Par exemple, il serait possible d'utiliser ces complexes pour produire des diodes organiques luminescentes (**Organic Light-Emitting Diodes**, OLEDs) ou des cellules électrochimiques luminescentes. Ils pourraient aussi être utilisés pour le développement de cellules sensibilisatrices pour panneau solaires (DSSCs : Dye-Sensitized Solar Cells)<sup>148</sup>.

### C. Avantage dans le milieu biologique

Si l'on regarde la pluralité de possibilités qu'offre l'utilisation de nanoparticules dans le domaine médical, une thèse à elle seule pourrait être consacrée à ce sujet. Ces particules peuvent être à base de polymères de synthèse, de polymères naturels ou de polymères synthétiques bio-inspirés. Afin d'être assuré que la particule sera bien acceptée et/ou métabolisée par le corps, il est nécessaire d'observer ce qui est déjà présent dans le milieu naturel et de mimer ces structures moléculaires naturelles. Une fois cela établi, il s'agira d'incorporer le principe actif, dans notre cas des agents théranostiques à base de rhénium(I), dans la nanoparticule. C'est la nano-encapsulation. Les nanoparticules non-dopées peuvent avoir un cœur de produit actif décoré par des polymères ou des surfactants.

Comme nous l'avions abordé précédemment, la nanoparticule permet de faire varier les propriétés physico-chimiques d'un composé sans avoir à modifier la structure du principe actif. En pharmacologie, un traitement administrable par voie orale est souvent favorisé pour sa simplicité d'utilisation chez le patient. Il est ainsi possible de protéger ce principe actif de l'acidité de l'estomac, de l'intestin et faire en sorte que la digestion ne le détruise pas. Patra et al. ont répertorié ce qui se fait actuellement dans le domaine.<sup>149</sup> Ils ont ainsi constaté que les nanoparticules permettent un meilleur passage à travers certaines membranes biologiques. Elles peuvent également être construites de manière à se lier sélectivement sur certaines cellules cancéreuses. Leurs modes de libération de principe actif peuvent également être contrôlés. Ainsi, face à certaines conditions, ultrasons, chaleur, magnétisme, lumière, pH ou force ionique, la nanoparticule libère son principe actif. Dans le cas du pH par exemple, cette libération peut être couplée au fait que l'environnement extérieur d'une tumeur possède un pH plus faible que celui des tissus normaux<sup>150</sup> compte tenu de l'effet Warburg.<sup>151</sup>

L'utilisation de nanoparticules permet également de tirer avantage de l'effet EPR (Enhanced Permeability and Retention). Il s'agit du fait que des nanoparticules ayant une taille adaptée sont capable de s'accumuler bien plus sélectivement sur les tissus tumoraux que sur les tissus sains<sup>152</sup>. Néanmoins, il faut préciser que cet effet dépend du type de tumeur et que pour le moment il semble plus efficace sur des êtres vivants de petites taille que sur les humains<sup>153</sup>.

## VI. L'utilisation de la chimie théorique

### A. Introduction et généralités

Le travail de synthèse et d'étude photophysique présenté ici sera accompagné d'études théoriques. Ces études ont pour but de modéliser les molécules dans un solvant à l'état fondamental puis de caractériser les différents états excités d'intérêts. Ainsi, il sera possible de justifier voire détailler de manière plus approfondie certains phénomènes observés physiquement au laboratoire. Pour ce faire, il va être nécessaire de développer un protocole de calcul robuste capable de donner des résultats dignes de confiance. Une fois cela fait, il sera possible de comprendre ce qu'il se passe au niveau photophysique au sein des complexes que nous avons synthétisés mais pas seulement. La chimie théorique va nous permettre d'anticiper les propriétés des molécules que nous envisagerions de synthétiser et ainsi, avant même d'avoir commencé le travail de synthèse, nous permettre d'effectuer un tri entre les meilleurs candidats potentiels et de sélectionner ceux qui présentent les propriétés attendues. Dans cette partie, nous allons rappeler les bases de ce qu'est la chimie quantique et des méthodes que nous allons employer. Sachant que ce travail est réalisé majoritairement par des chimistes expérimentaux de formation, certaines explications seront volontairement simplifiées ou expliquées de manière non conventionnelle afin qu'elles soient accessibles à tous et permettent à tout lecteur d'apprécier le travail réalisé.

### 1. Le fondement de la mécanique quantique : l'équation de Schrödinger

L'une des équations les plus élémentaires de la chimie quantique est l'équation de Schrödinger (Equation 1). N'importe quel système peut être décrit par sa fonction d'onde  $\Psi$ .  $\hat{H}$  est un opérateur hamiltonien et E représente l'énergie totale du système.

$$\hat{H}\Psi = \Psi E \quad \text{Eq. 1}$$

Cette équation est indépendante du temps et permet de décrire un système avec le formalisme de la physique quantique. La fonction d'onde  $\Psi$  contient toute l'information sur l'état du système, et son carré,  $\|\Psi\|^2$ , décrit la densité de probabilité de présence d'une particule en un point. La fonction d'onde peut être positive, négative ou complexe. La densité, elle, doit être toujours positive (dans le cas de  $\Psi$  complexe, le carré deviendra  $\Psi \Psi^*$ ).

En mécanique quantique, la probabilité de présence d'un électron est toujours normalisée sur l'infini. C'est-à-dire qu'il faut admettre qu'un électron peut se trouver à 0,529 Å du noyau (distance moyenne entre l'électron et le proton dans le cas de l'hydrogène) mais également n'importe où dans l'univers.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste à trouver l'ensemble des couples  $(\Psi ; E)$  qui vérifient cette équation et la condition de normalisation. C'est ainsi que l'on s'approche des notions de niveaux d'énergie et de surfaces d'énergie potentielle sur lesquelles nous reviendrons.

## 2. De l'atome d'hydrogène à la molécule

L'opérateur hamiltonien est la somme d'opérateurs d'énergie qui ensemble décrivent l'énergie totale de la molécule. Si l'on considère un atome d'hydrogène dans le vide, seul deux formes d'énergie sont à prendre en compte : l'énergie cinétique de l'électron et l'énergie potentielle électrostatique d'interaction entre l'électron et le proton. Ces deux énergies seront prises en compte respectivement par les opérateurs  $\hat{T}_e$  et  $\hat{V}_{Ne}$ . L'Hamiltonien pour décrire l'atome d'hydrogène,  $\hat{H}_H$ , devient la somme de ses deux contributions (Equation 2).

$$\hat{H}_H = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} \quad \text{Eq. 2}$$

Dans le cas des atomes polyélectroniques, le problème se complique. Il va être nécessaire d'ajouter un terme d'énergie de répulsion interélectronique,  $\hat{V}_{ee}$ , qui est très compliqué à résoudre de manière précise dans l'expression de l'hamiltonien de l'atome polyélectronique  $\hat{H}_{AP}$  (Equation 3). C'est la raison pour laquelle nous sommes en mesure de décrire très précisément le système d'un atome d'hydrogène (ou d'hydrogénoïde) mais que lorsque l'on commence à considérer plus d'un électron, des approximations sont nécessaires.

$$\hat{H}_{AP} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{Eq. 3}$$

Afin de contourner ce problème, une approximation de la fonction d'onde permet d'obtenir plus facilement des solutions. Il s'agit de considérer la fonction d'onde de l'atome polyélectronique,  $\Psi_{AP}$ , comme un produit des fonctions d'onde monoélectronique,  $\varphi(e_i)$ , de chaque électron. (Equation 4)

$$\Psi_{AP}(e_1, e_2, e_3, \dots, e_n) = \varphi_1(e_1)\varphi_2(e_2)\varphi_3(e_3) \dots \varphi_n(e_n) \quad \text{Eq. 4}$$

Chaque électron devient une particule indépendante des autres. C'est l'**approximation orbitalaire**. Il faut préciser que ce produit doit être antisymétrisé afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli.

Si l'on considère maintenant une molécule polyatomique (et donc polyélectronique), il est nécessaire d'ajouter de nouveaux opérateurs d'énergie. Le centre de notre espace de repère n'est plus le centre d'un noyau mais un point arbitraire de l'espace. Les noyaux peuvent donc être considérés en mouvement et posséder une énergie cinétique prise en compte par l'opérateur  $\hat{T}_N$ . Les noyaux interagissent également entre eux et génèrent une énergie électrostatique d'interaction modélisée par l'opérateur  $\hat{V}_{NN}$ . On en tire une expression de l'opérateur hamiltonien pour une molécule polyatomique :  $\hat{H}_{MP}$  (équation 5).

$$\hat{H}_{MP} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad \text{Eq. 5}$$

Toujours dans le but de simplifier ce problème bien complexe, il est possible de considérer que les noyaux des atomes, beaucoup plus lourds et lents que les électrons, sont immobiles sur un laps de temps très court. Ainsi, on peut totalement s'affranchir du terme cinétique des noyaux  $\hat{T}_N$  (équation 6) et également différencier les termes qui concernent les noyaux de ceux qui concernent les électrons. C'est l'**approximation de Born-Oppenheimer**.

$$\hat{H}_{MP} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Eq. 6}$$

Si l'on considère  $\hat{H}_{el}$  comme l'opérateur hamiltonien des électrons de la molécule, l'équation peut également s'écrire en fonction de  $\hat{H}_{el}$  (Equation 7).

$$\hat{H}_{MP} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Eq. 7}$$

Sachant que les noyaux des atomes sont considérés immobiles,  $\hat{V}_{NN}$  est donc constant et n'a plus lieu d'être considéré comme un opérateur. Il devient possible de résoudre l'équation de Schrödinger du système uniquement en résolvant celle qui concerne les électrons (Equation 8).

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad \text{Eq. 8}$$

En tenant en compte que l'énergie totale du système sera la somme de l'énergie des électrons  $E_{el}$  et celles des noyaux  $V_{NN}$  (Equation 9). Cette énergie totale est juste uniquement dans le cas où l'on considère les noyaux fixes.

$$E_{tot} = E_{el} + V_{NN} \quad \text{Eq. 9}$$

Tout comme dans le cas d'un atome polyélectronique, l'approximation orbitale peut s'appliquer ici. L'équation décrivant la fonction d'onde électronique moléculaire,  $\Psi_{mol}$ , est de la même forme que celle décrivant un atome polyélectronique (Equation 10).

### 3. Les bases d'orbitales

Afin de calculer notre fonction d'onde électronique moléculaire  $\Psi_{mol}$  qui est elle-même le produit de fonction monoélectronique moléculaire  $\Psi_{OMn}$  (Approximation orbitale) (Equation 10), nous allons considérer que ces dernières sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes de la molécule (Equation 11). C'est la théorie LCAO (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbital).

$$\Psi_{mol}(e_1, e_2, e_3, \dots, e_n) = \Psi_{OM1}(e_1)\Psi_{OM2}(e_2)\Psi_{OM3}(e_3) \dots \Psi_{OMn}(e_n) \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Psi_{OMn} = A\varphi_{at1} + B\varphi_{at2} + C\varphi_{at3} + \dots \quad \text{Eq. 11}$$

Ces orbitales atomiques,  $\varphi_{atn}$ , sont connues mais il en existe plusieurs versions et font toujours l'objet de recherches afin de les améliorer en fonction des cas. Pour nos calculs, il nous est possible d'utiliser différents jeux d'orbitales atomiques. On les appelle les **bases d'orbitales**. Nous verrons plus tard que l'utilisation d'une base plutôt qu'une autre peut totalement changer les résultats obtenus et débloquent certaines situations.

Les fonctions d'onde monoélectronique moléculaire seront exprimées en fonction de ces facteurs A, B, C... qu'il faudra déterminer. Ces facteurs représentent la part plus ou moins importante de la contribution de chaque orbitale atomique à l'orbitale moléculaire monoélectronique correspondante. C'est précisément le but de notre calcul : trouver ces facteurs et ainsi résoudre l'équation de Schrödinger électronique du système.

### B. Les méthodes de calculs

Lorsque l'on veut étudier des molécules de grandes tailles, il existe deux grandes catégories de méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, la première, basée sur la recherche de la fonction d'onde et de son énergie associée découle de la méthode Hartree-Fock (HF). La deuxième est basée sur la densité électronique (DFT). Les méthodes spécifiques de résolution sont appelées fonctionnelles.

#### 1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe fondateur de la DFT est basé sur la détermination de la densité électronique totale. Cette méthode est issue des travaux de Kohn et Sham datant des années 60<sup>154</sup>. Cette fois-ci, les différentes composantes énergétiques du système sont exprimées en fonction de la densité  $\rho$ . Nous partons d'un système fictif d'électrons qui n'interagissent pas entre eux soumis à un potentiel extérieur. L'énergie de ce système est composée de  $T(\rho)$ , l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas entre eux,  $V(\rho)$ , l'énergie de répulsion électrostatique de la densité électronique avec elle-même et  $V_{Ne}(\rho)$ , l'énergie potentielle d'interaction électron-noyau. L'énergie totale du système non fictif va s'exprimer, en fonction de la densité, avec les termes énergétiques de ce système fictifs et corrigé avec le terme  $E_{XC}$  (Equation 12).

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{NE}(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad \text{Eq.12}$$

$E_{XC}$  est appelé l'énergie d'échange corrélation. L'expression analytique de  $E_{XC}(\rho)$  n'est pas clairement définie. Afin d'approcher la valeur véritable de  $E_{XC}(\rho)$ , nous utilisons un outil mathématique appelé fonctionnelle d'échange corrélation. Le principal avantage des méthodes DFT est d'offrir un bon ratio précision/temps de calcul par rapport aux méthodes basées sur la recherche de la fonction d'onde.

#### 2. Les fonctionnelles

L'un des principaux paramètres sur lequel il faudra jouer pour mener à bien un calcul théorique est le choix de la fonctionnelle. Tout comme les bases d'orbitales, il en existe un grand nombre. Elles sont plus ou moins adaptées en fonction des cas et classées par familles. Elles font toujours l'objet de recherche afin de les améliorer. Les 3 principaux groupes de fonctionnelles qui nous intéressent sont basés sur des méthodes HF (Hartree-Fock), DFT ou hybride.

Sachant que les méthodes DFT permettent d'obtenir un bon ratio précision/temps de calcul et que les méthodes HF déterminent mieux l'énergie d'échange, des méthodes dites hybrides ont été développées. Ces méthodes sont composées à la fois d'une partie issue de la DFT et d'une autre composante issue de la méthode HF. Actuellement, ces méthodes sont les plus utilisées et celle qui permettent le meilleur compromis entre temps de calculs et fiabilité des résultats. La plus connue et incontournable de ces fonctionnelles est la B3LYP. Elle est probablement la plus utilisée de toute et constitue un bon point de départ à tout travail théorique. Dans nos travaux nous utiliserons plutôt la méthode hybride PBE0 qui fut développée par Carlo Adamo en 1999.<sup>155</sup> Cette dernière est plus adaptée à nos systèmes.

### **3. La TD-DFT (Time-dependent density functional theory)**

La DFT est plutôt efficace lorsqu'il s'agit d'optimiser une géométrie et de décrire l'état d'un système stable. Mais lorsque l'on a besoin de faire une étude photophysique, nous avons besoin d'une méthode complémentaire, la TD-DFT, qui permet de décrire le spectre des états excités accessibles sous irradiation lumineuse. Cette théorie a été développée en 1984 par une équipe allemande<sup>156</sup>. Quand une molécule entre en contact avec une onde électromagnétique, un rayonnement UV par exemple, ce rayonnement agit comme un potentiel extérieur dépendant du temps sur la molécule. C'est exactement ce que tente de reproduire la TD-DFT par le calcul. Mathématiquement, on applique une perturbation dépendante du temps sur le système sous la forme d'un champ électrique. Cela nous permet de connaître les états excités d'une molécule dans une géométrie donnée.

## **C. Représentations et principes de chimie computationnel**

### **1. Les états d'énergie**

La grande majorité des molécules auxquelles nous sommes confrontés voire même qui nous composent sont présentes dans leur état fondamental. Cet état est considéré comme étant l'état le plus bas en énergie de la molécule. Mais, soumises à une perturbation de l'environnement, les molécules peuvent atteindre des états excités à d'autres niveaux électroniques ; comme nous l'avons vu précédemment avec des irradiations lumineuses par exemple. L'ordre de grandeur d'énergie de ces niveaux est autour de 1 à 10eV. Ces niveaux électroniques sont eux même constitués de niveau vibrationnel de l'ordre de 0,1eV. Et enfin, ces niveaux vibrationnels sont à leur tour constitués de niveaux rotationnels de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  eV. Il est possible d'en déduire une représentation complète de ce que sont les niveaux excités d'une molécule (Figure 28).

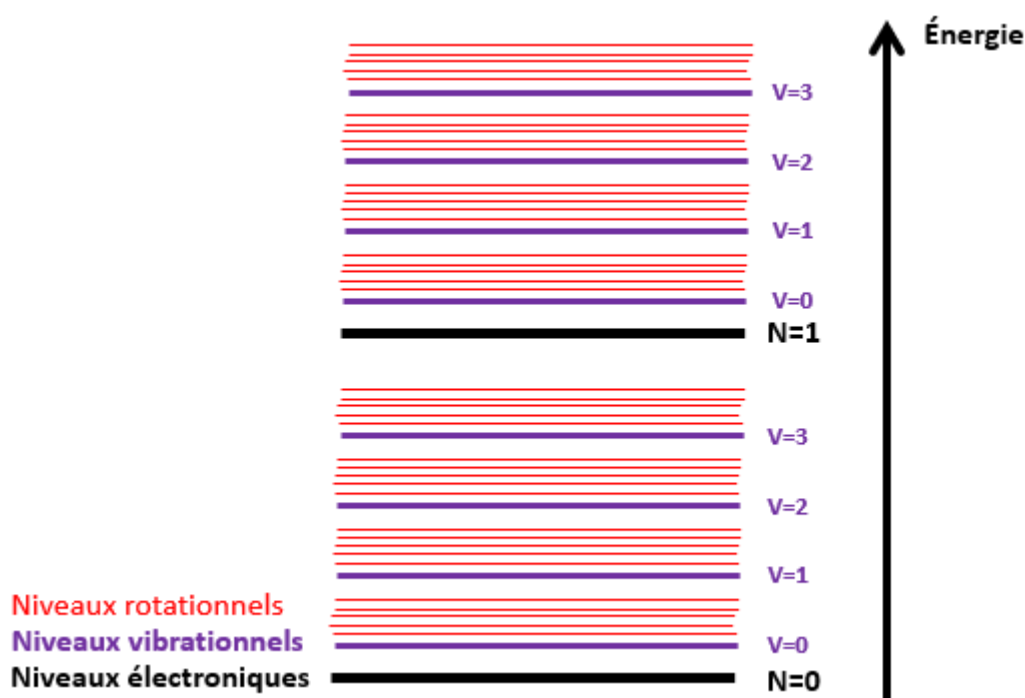


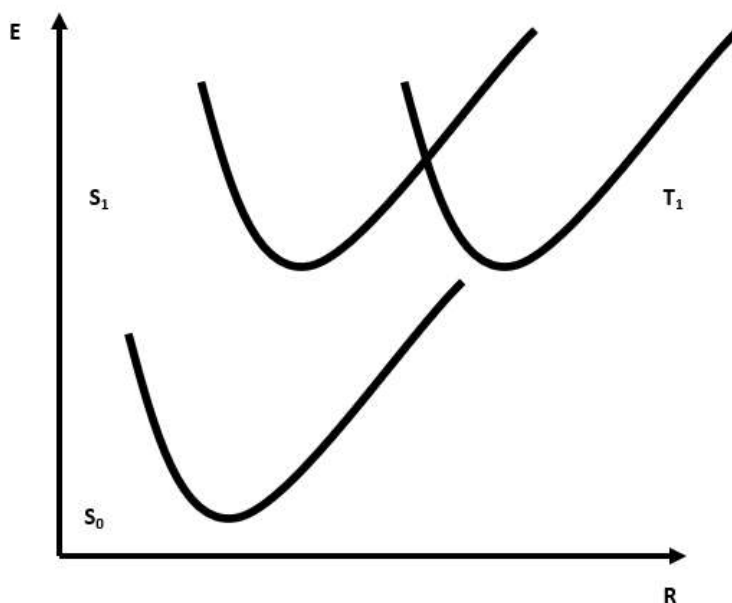
Figure 28 Représentation des niveaux d'énergie dans une molécule

Les niveaux rotationnels ont peu d'intérêt dans notre travail. La différence d'énergie entre deux états est tellement faible qu'elle ne serait pas différenciable de la marge d'erreur de nos calculs ou de nos mesures. Les niveaux vibrationnels, quant à eux, vont avoir une influence plus minime en termes d'énergie mais ce n'est pas le cas de leurs fonctions d'onde. Lorsque l'on observe une désexcitation radiative il est nécessaire que les fonctions d'ondes vibrationnelles de départ et d'arrivée couplent entre elles afin que la transition ait une chance statistique suffisante d'avoir lieu.

Enfin, notre intérêt sera majoritairement focalisé sur les niveaux électroniques. Habituellement, ces niveaux d'énergie sont représentés comme sur la Figure 28, comme des lignes droites représentant les niveaux d'énergie quantifié en ordonnée et sans abscisse. En chimie computationnelle, cette représentation n'est pas suffisante, elle doit prendre en compte les différentes géométries de la molécule.

## 2. Puits et surface d'énergie potentielle

Prenons l'exemple d'une molécule simple qui ne possède qu'une variable spatiale modifiable ou degré de liberté : le dihydrogène. La seule variable qui va moduler sa géométrie, et donc son énergie, est la distance entre les noyaux des deux atomes d'hydrogènes  $R$ . Si l'on veut modéliser correctement ses niveaux d'énergies en fonction de sa géométrie il faudrait non pas représenter des traits droits, mais des puits (Figure 29).



**Figure 29** Représentation des énergies en fonction de la géométrie d'une molécule à une variable spatiale.  $S_0$  : état fondamental,  $S_1$  : premier état singulet excité,  $T_1$  : premier état triplet

Ainsi, l'ensemble des points qui constituent ces puits sont autant de solution de l'équation de Schrödinger dans un état donné à une géométrie donnée. Ce qu'il faut retenir, c'est qu'un calcul mené sur un état de spin défini et une géométrie fixée sans optimisation de cette dernière, donnera une solution unique d'énergie. Usuellement en chimie quantique, on appelle cela faire un calcul "single point".

Plus concrètement, dans le cas d'une molécule plus complexe, les variables géométriques spatiales de la molécule sont bien supérieures à 1 ( $3n-6$ , où  $n$  est le nombre d'atomes). Or nous ne pouvons en représenter efficacement que 2 en fonction de l'énergie via la 3D (Figure 30). Pour pallier ce problème, l'énergie est représentée en fonction d'une variable géométrique  $R$  sans unité. Elle représente graphiquement la modification de la géométrie sans détailler cette dernière.

### D. La chimie théorique, en pratique

Toutes les notions élémentaires à l'utilisation de la chimie théorique sont mises en place. Si l'on revient aux objectifs premiers du sujet, la chimie théorique va nous permettre de remplir les objectifs suivants :



- Optimiser les structures de nos complexes à l'état fondamental et étudier leurs géométries par DFT.
- Obtenir le spectre d'absorption de la molécule à l'état fondamental par TD-DFT.
- Trouver les états excités d'intérêt et les optimiser par DFT.
- Partir des états excités d'intérêts pour en déduire le spectre d'émission de la molécule.

## 1. Trouver et optimiser un état

Optimiser un état va consister à fournir au programme les informations suivantes : la géométrie du complexe, la fonctionnelle utilisée et la base d'orbitale. Notons qu'il est possible de jouer sur d'autres facteurs auxiliaires comme les critères de convergence ou le mode de simulation du solvant environnant par exemple.

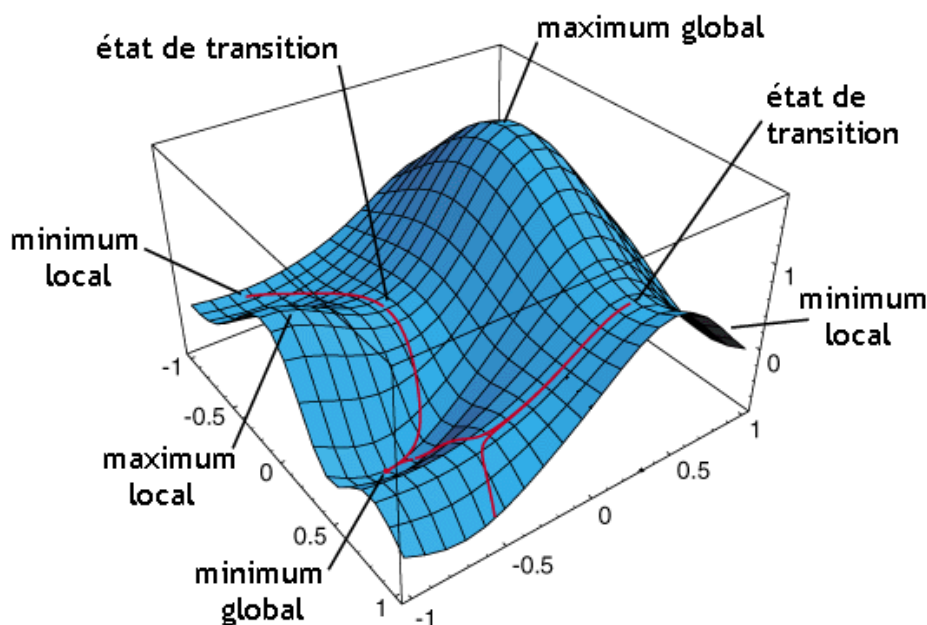


Figure 30 Représentation en 3D d'une surface d'énergie potentielle tirée de [157]

Imaginons que l'on parte d'une géométrie non optimisée et que l'on cherche le minimum global du système (Figure 30). Le but de notre calcul va être de trouver le fond du puits d'énergie potentielle de notre état. Le programme va, de manière itérative, reproduire le même calcul en perturbant la géométrie de son système afin d'obtenir une énergie globale toujours plus faible. Les modifications géométriques que le calcul va produire iront toujours vers le puits de potentiel le plus proche sans jamais "remonter" la pente de notre surface d'énergie potentielle. Si notre géométrie de départ est trop proche d'un minimum local, le calcul ira dans cette direction et convergera vers ce minimum local sans jamais atteindre notre but. Trouver un puits de potentiel d'intérêt impliquera de partir d'une géométrie capable de converger vers ce puits. Cet exercice va se révéler compliqué dans le cas de la recherche des états triplets MLCT de nos complexes.

## 2. La convergence et ses critères

Le principe de la convergence va être de demander au programme de calcul d'aller vers le fond du puits par des diminutions successives de l'énergie du système via des modifications de sa géométrie. Dans le cas idéal, la surface d'énergie potentielle est une courbe propre conduisant vers le fond du puits. Dans la réalité, les perturbations du système induites par le programme vont, en début de calcul, diminuer l'énergie du système mais ensuite, elles vont l'augmenter ou la diminuer (Figure 31). Le programme ne peut pas s'arrêter dans une zone (Par exemple, l'encadré vert sur la figure qui, en tout point, correspond au fond du puits avec une incertitude acceptable), il doit se stopper à un point précis. La question à laquelle il devra répondre est : à quel moment s'arrêter ?

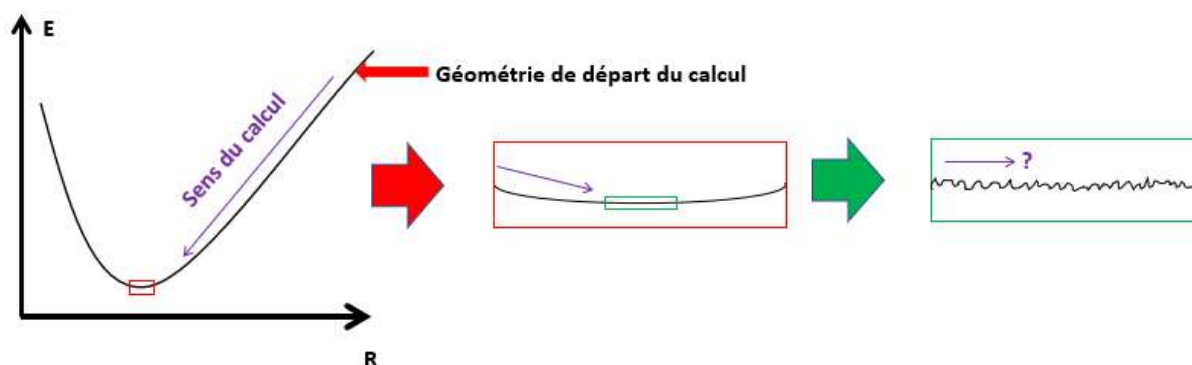


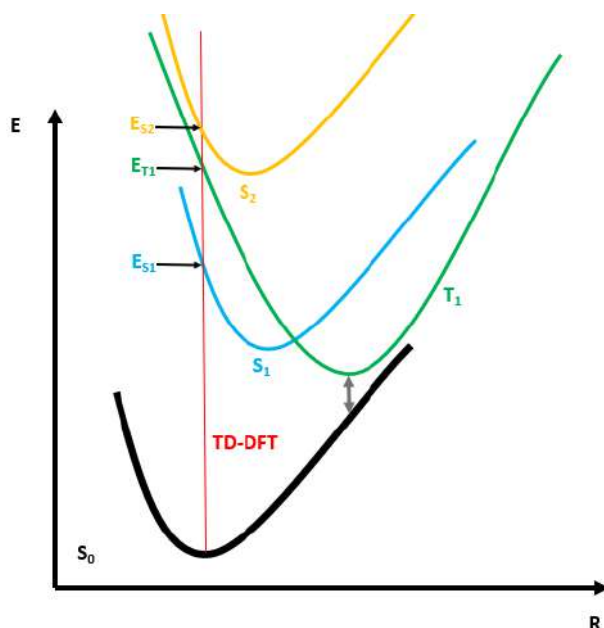
Figure 31 Représentation fictive d'un "fond" de puits de potentiel vu par le programme de calcul.

C'est ici qu'intervient l'un des critères de convergence. Ce critère indiquera au programme à quel moment les modifications énergétiques induites par son travail sont tellement faibles qu'il peut considérer être dans le minimum local de la surface d'énergie potentielle. Il peut d'ailleurs corréler ces changements d'énergie au fait qu'il a effectué, ou non, une grosse modification de la géométrie moléculaire.

Il existe d'autres critères de convergence sur lesquels il est possible de jouer afin que le programme ne tourne pas en rond en fin de calcul mais le principe reste le même. Le calcul ne s'arrêtera que de trois manières différentes : il a atteint la convergence (en respectant ses critères), il s'est stoppé suite à une erreur ou il a atteint le nombre limite d'itérations qu'il lui a été donné. Ce nombre limite d'itérations dans le calcul est un facteur que l'on peut ajuster mais il doit être fixé afin que le calcul ne tourne pas indéfiniment sur un calcul qui n'a pas de sens.

## 3. Spectre d'absorption et TD-DFT

La TD-DFT permet de trouver ou décrire les états excités d'un système. Dans notre cas, nous utilisons cette méthode afin de connaître le comportement de notre molécule sous irradiation UV-visible et remonter à son spectre d'absorption théorique. Pour cela il faut partir de la géométrie de l'état fondamental optimisé. Ce calcul se fera toujours à géométrie fixe, les énergies des états excités obtenues ne correspondent pas aux énergies de ces mêmes états dans leur fond de puits de potentiel (Figure 32).



**Figure 32** Représentation du calcul TD-DFT sans modification de la géométrie

Les énergies des états singulets excités  $E_{S1}$ ,  $E_{S2}$ , ... constitueront notre spectre d'absorption. Notons qu'il est possible de recenser les états triplets avec cette méthode. Ça n'a pas d'utilité ici. En revanche cela peut être le cas lorsque l'on souhaite vérifier les données obtenues lorsque l'on calcule l'émission d'un état triplet  $T_1$  vers l'état fondamental par DFT. Cela consiste à soustraire l'énergie de l'état triplet convergé par DFT à celle de son état fondamental à la même géométrie, obtenue via un single point à la même géométrie avec un spin fixé à 1. (Double flèche grise sur la Figure 32).

Pour vérifier le calcul, il est possible de se placer sur l'état fondamental  $S_0$  à la géométrie optimisée de  $T_1$  et d'effectuer une TD-DFT. Théoriquement le résultat doit être cohérent avec les valeurs obtenues par DFT.

## VII. Conclusion

Cet état de l'art permet au lecteur d'avoir en main les différents critères à prendre en compte pour le développement de complexes de rhénium(I) tricarbonylés luminescents et/ou photoactifs, notamment dans le cadre d'une potentielle utilisation médicale. D'un point de vue structural, le cœur  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  est, dans la grande majorité des cas, complexé par des chélatants azotés bidentes de type 2,2'-bipyridine, phénantroline ou dérivés. \* Depuis une quinzaine d'années, d'autres structures chélatantes, notamment sous l'impulsion de nouvelles approches synthétiques particulièrement novatrices (comme la cycloaddition de Huisgen catalysée par des complexes de cuivre(I)), ont été développées et/ou revisitées. C'est le cas des ligands de type triazole-pyridine ou pyta, qui sont à la base de ce travail. Dans le chapitre suivant, nous allons revenir sur la préparation de ce type de composés en détaillant tout d'abord les premières études développées au laboratoire et sur lesquelles ce travail s'appuie.

---

\* Afin de ne pas alourdir cette introduction bibliographique, nous avons volontairement décidé de ne pas rajouter une sous-partie listant les différentes structures chélatantes spécifiques du cœur rhénium tricarbonylé. Toutefois, les différents exemples de complexes rapportés illustrent parfaitement la nature et la diversité des structures chélatantes développées dans cette thématique, à ce jour.

## VIII. Bibliographie

- (1) Die Ekamangane. *Naturwissenschaften* **1925**, *13* (26), 567–574. <https://doi.org/10.1007/BF01558746>.
- (2) Rhenium Statistics and Information <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rhenium-statistics-and-information> (accessed 2020 -04 -17).
- (3) Laeter, J. R. de; Böhlke, J. K.; Bièvre, P. D.; Hidaka, H.; Peiser, H. S.; Rosman, K. J. R.; Taylor, P. D. P. Atomic Weights of the Elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75* (6), 683–800. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>.
- (4) Asamoto, R. R.; Novak, P. E. Tungsten-Rhenium Thermocouples for Use at High Temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* **1968**, *39* (8), 1233–1233. <https://doi.org/10.1063/1.1683642>.
- (5) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. Metal Complex Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13), 1343–1361. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.013>.
- (6) Amoroso, A. J.; Coogan, M. P.; Dunne, J. E.; Fernández-Moreira, V.; Hess, J. B.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A.; Williams, C. Rhenium Fac Tricarbonyl Bisimine Complexes: Biologically Useful Fluorochromes for Cell Imaging Applications. *Chem. Commun.* **2007**, No. 29, 3066–3068. <https://doi.org/10.1039/B706657K>.
- (7) Wrighton, M.; Morse, D. L. Nature of the Lowest Excited State in Tricarbonylchloro-1,10-Phenanthroline-rhenium(I) and Related Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (4), 998–1003. <https://doi.org/10.1021/ja00811a008>.
- (8) Chakraborty, I.; Jimenez, J.; Sameera, W. M. C.; Kato, M.; Mascharak, P. K. Luminescent Re(I) Carbonyl Complexes as Trackable PhotoCORMs for CO Delivery to Cellular Targets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2863–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02999>.
- (9) Baggaley, E.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G. Lighting the Way to See inside the Live Cell with Luminescent Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (15), 1762–1785. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.018>.
- (10) Kirgan, R. A.; Sullivan, B. P.; Rillema, D. P. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Rhenium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 45–100. [https://doi.org/10.1007/128\\_2007\\_143](https://doi.org/10.1007/128_2007_143).
- (11) Kumar, A.; Sun, S.-S.; Lees, A. J. Photophysics and Photochemistry of Organometallic Rhenium Diimine Complexes. In *Photophysics of Organometallics*; Lees, A. J., Ed.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 37–71. [https://doi.org/10.1007/3418\\_2009\\_2](https://doi.org/10.1007/3418_2009_2).
- (12) Hostachy, S.; Swiecicki, J.-M.; Sandt, C.; Delsuc, N.; Policar, C. Photophysical Properties of Single Core Multimodal Probe for Imaging (SCoMPI) in a Membrane Model and in Cells. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (7), 2791–2795. <https://doi.org/10.1039/C5DT03819G>.
- (13) Clède, S.; Lambert, F.; Saint-Fort, R.; Plamont, M.-A.; Bertrand, H.; Vessières, A.; Policar, C. Influence of the Side-Chain Length on the Cellular Uptake and the Cytotoxicity of Rhenium Tricarbonyl Derivatives: A Bimodal Infrared and Luminescence Quantitative Study. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* ((28)), 8714–8722. <https://doi.org/10.1002/chem.201402471>.
- (14) Fernández-Moreira, V.; Ortego, M. L.; Williams, C. F.; Coogan, M. P.; Villacampa, M. D.; Gimeno, M. C. Bioconjugated Rhenium(I) Complexes with Amino Acid Derivatives: Synthesis, Photophysical Properties, and Cell Imaging Studies. *Organometallics* **2012**, *31* (16), 5950–5957. <https://doi.org/10.1021/om300610j>.
- (15) Yazdani, A.; Janzen, N.; Banevicius, L.; Czorny, S.; Valliant, J. F. Imidazole-Based [2 + 1] Re(I)/<sup>99m</sup>Tc(I) Complexes as Isostructural Nuclear and Optical Probes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (4), 1728–1736. <https://doi.org/10.1021/ic502663p>.

- (16) Amoroso, A. J.; Arthur, R. J.; Coogan, M. P.; Court, J. B.; Fernández-Moreira, V.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Millet, C.; Pope, S. J. A. 3-Chloromethylpyridyl Bipyridine Fac-Tricarbonyl Rhenium: A Thiol-Reactive Luminophore for Fluorescence Microscopy Accumulates in Mitochondria. *New J. Chem.* **2008**, *32* (7), 1097–1102. <https://doi.org/10.1039/B802215A>.
- (17) Werrett, M. V.; Huff, G. S.; Muzzioli, S.; Fiorini, V.; Zacchini, S.; Skelton, B. W.; Maggiore, A.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Gordon, K. C.; Stagni, S.; Massi, M. Methylated Re(I) Tetrazolato Complexes: Photophysical Properties and Light Emitting Devices. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8379–8393. <https://doi.org/10.1039/C4DT03228D>.
- (18) Louie, M.-W.; Choi, A. W.-T.; Liu, H.-W.; Chan, B. T.-N.; Lo, K. K.-W. Synthesis, Emission Characteristics, Cellular Studies, and Bioconjugation Properties of Luminescent Rhenium(I) Polypyridine Complexes with a Fluorous Pendant. *Organometallics* **2012**, *31* (16), 5844–5855. <https://doi.org/10.1021/om3003575>.
- (19) Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lam, M. H.-C.; Lau, T.-C.; Lo, K. K.-W. Novel Luminescent Tricarbonylrhenium(I) Polypyridine Tyramine-Derived Dipicolylamine Complexes as Sensors for Zinc(II) and Cadmium(II) Ions. *Organometallics* **2009**, *28* (15), 4297–4307. <https://doi.org/10.1021/om900311s>.
- (20) Raszeja, L.; Maghnouj, A.; Hahn, S.; Metzler-Nolte, N. A Novel Organometallic ReI Complex with Favourable Properties for Bioimaging and Applicability in Solid-Phase Peptide Synthesis. *ChemBioChem* **2011**, *12* (3), 371–376. <https://doi.org/10.1002/cbic.201000576>.
- (21) Oberholzer, M.; Probst, B.; Bernasconi, D.; Spingler, B.; Alberto, R. Photosensitizing Properties of Alkynylrhenium(I) Complexes [Re(–C≡C–R)(CO)<sub>3</sub>(N<sub>2</sub>N)] (N<sub>2</sub>N = 2,2'-Bipy, Phen) for H<sub>2</sub> Production. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (19), 2984–2984. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402502>.
- (22) Thorp-Greenwood, F. L.; Coogan, M. P.; Mishra, L.; Kumari, N.; Rai, G.; Saripella, S. The Importance of Cellular Localisation of Probes: Synthesis, Photophysical Properties, DNA Interactions and Cellular Imaging Properties of Rhenium Dppz Complexes with Known Cellular Localisation Vectors. *New J. Chem.* **2011**, *36* (1), 64–72. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20662A>.
- (23) Sathish, V.; Ramdass, A.; Lu, Z.-Z.; Velayudham, M.; Thanasekaran, P.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. Aggregation-Induced Emission Enhancement in Alkoxy-Bridged Binuclear Rhenium(I) Complexes: Application as Sensor for Explosives and Interaction with Microheterogeneous Media. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (46), 14358–14366. <https://doi.org/10.1021/jp407939j>.
- (24) Marker, S. C.; MacMillan, S. N.; Zipfel, W. R.; Li, Z.; Ford, P. C.; Wilson, J. J. Photoactivated in Vitro Anticancer Activity of Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes Bearing Water-Soluble Phosphines. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (3), 1311–1331. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02747>.
- (25) Siegmund, D.; Lorenz, N.; Gothe, Y.; Spies, C.; Geissler, B.; Prochnow, P.; Nuernberger, P.; Bandow, J. E.; Metzler-Nolte, N. Benzannulated Re(I)–NHC Complexes: Synthesis, Photophysical Properties and Antimicrobial Activity. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (44), 15269–15279. <https://doi.org/10.1039/C7DT02874A>.
- (26) Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Ciana, L. D.; Meyer, T. J. Photophysical Properties of Polypyridyl Carbonyl Complexes of Rhenium(I). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, No. 5, 849–858. <https://doi.org/10.1039/DT9910000849>.
- (27) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Frin, K. M.; de Toledo Patrocínio, A. O.; Murakami Iha, N. Y. Light Driven Trans-to-Cis Isomerization of Stilbene-like Ligands in Fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(Trans-L)]<sup>+</sup> and Luminescence of Their Photoproducts. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (13), 1669–1680. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.015>.
- (28) Panigati, M. Luminescent Dinuclear Rhenium(I) Complexes Containing Bridging 1,2-Diazine Ligands: Photophysical Properties and Application. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (15–16), 1621–1643. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.006>.
- (29) Li, Z.; Pierri, A. E.; Huang, P.-J.; Wu, G.; Iretskii, A. V.; Ford, P. C. Dinuclear PhotoCORMs: Dioxigen-Assisted Carbon Monoxide Uncaging from Long-Wavelength-Absorbing Metal-



- Metal-Bonded Carbonyl Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (11), 6094–6104. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03138>.
- (30) Ko, C.-C.; Cheung, A. W.-Y.; Yiu, S.-M. Synthesis, Photophysical and Electrochemical Study of Diisocyano-Bridged Homodinuclear Rhenium(I) Diimine Complexes. *Polyhedron* **2015**, *86*, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.004>.
- (31) Choi, A. W.-T.; Poon, C.-S.; Liu, H.-W.; Cheng, H.-K.; Lo, K. K.-W. Rhenium(I) Polypyridine Complexes Functionalized with a Diaminoaromatic Moiety as Phosphorescent Sensors for Nitric Oxide. *New J. Chem.* **2013**, *37* (6), 1711–1719. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00033H>.
- (32) Choi, A. W.-T.; Yim, V. M.-W.; Liu, H.-W.; Lo, K. K.-W. Rhenium(I) Polypyridine Diamine Complexes as Intracellular Phosphorogenic Sensors: Synthesis, Characterization, Emissive Behavior, Biological Properties, and Nitric Oxide Sensing. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (31), 9633–9642. <https://doi.org/10.1002/chem.201402502>.
- (33) Bredt, D. S.; Snyder, S. H. Nitric Oxide: A Physiologic Messenger Molecule. *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 175–195. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.63.070194.001135>.
- (34) Calabrese, V.; Bates, T. E.; Stella, A. M. G. NO Synthase and NO-Dependent Signal Pathways in Brain Aging and Neurodegenerative Disorders: The Role of Oxidant/Antioxidant Balance. *Neurochem. Res.* **2000**, *25* (9), 1315–1341. <https://doi.org/10.1023/A:1007604414773>.
- (35) Valdés, E.; Cepeda-Plaza, M.; Günther, G.; Vega, A.; Palacios, R.; Gómez, M. L.; Pizarro, N. An Amine Linker Group Modulates Luminescent Properties in a Rhenium(I) Tricarbonyl Complex. How Can It Be Applied for Ratiometric Oxygen Sensing? *Dyes Pigments* **2020**, *172*, 107787. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107787>.
- (36) Fernández-Moreira, V.; Thorp-Greenwood, F. L.; Amoroso, A. J.; Cable, J.; Court, J. B.; Gray, V.; Hayes, A. J.; Jenkins, R. L.; Kariuki, B. M.; Lloyd, D.; Millet, C. O.; Williams, C. F.; Coogan, M. P. Uptake and Localisation of Rhenium Fac-Tricarbonyl Polypyridyls in Fluorescent Cell Imaging Experiments. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (17), 3888–3901. <https://doi.org/10.1039/C004610H>.
- (37) Langdon-Jones, E. E.; Symonds, N. O.; Yates, S. E.; Hayes, A. J.; Lloyd, D.; Williams, R.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Pope, S. J. A. Fluorescent Rhenium-Naphthalimide Conjugates as Cellular Imaging Agents. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3788–3797. <https://doi.org/10.1021/ic500142z>.
- (38) Kowalski, K.; Szczupak, Ł.; Bernaś, T.; Czerwieńec, R. Luminescent Rhenium(I)–Chromone Bioconjugate: Synthesis, Photophysical Properties, and Confocal Luminescence Microscopy Investigation. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *C* (782), 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.01.017>.
- (39) Bartholomä, M.; Valliant, J.; Maresca, K. P.; Babich, J.; Zubieta, J. Single Amino Acid Chelates (SAAC): A Strategy for the Design of Technetium and Rhenium Radiopharmaceuticals. *Chem. Commun.* **2009**, No. 5, 493–512. <https://doi.org/10.1039/B814903H>.
- (40) Clède, S.; Policar, C. Metal–Carbonyl Units for Vibrational and Luminescence Imaging: Towards Multimodality. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (3), 942–958. <https://doi.org/10.1002/chem.201404600>.
- (41) Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lam, M. H.-C.; Lam, Y.-W.; Lo, K. K.-W. Luminescent Rhenium(I) Polypyridine Complexes Appended with an  $\alpha$ -D-Glucose Moiety as Novel Biomolecular and Cellular Probes. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (30), 8304–8308. <https://doi.org/10.1002/chem.201101399>.
- (42) Balasingham, R. G.; Coogan, M. P.; Thorp-Greenwood, F. L. Complexes in Context: Attempting to Control the Cellular Uptake and Localisation of Rheniumfac-Tricarbonyl Polypyridyl Complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (44), 11663–11674. <https://doi.org/10.1039/C1DT11219H>.
- (43) Balasingham, R. G.; Thorp-Greenwood, F. L.; Williams, C. F.; Coogan, M. P.; Pope, S. J. A. Biologically Compatible, Phosphorescent Dimetallic Rhenium Complexes Linked through Functionalized Alkyl Chains: Syntheses, Spectroscopic Properties, and Applications in Imaging Microscopy. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1419–1426. <https://doi.org/10.1021/ic201654d>.

- (44) Balakrishnan, G.; Rajendran, T.; Murugan, K. S.; Ganesan, M.; Sivasubramanian, V. K.; Rajagopal, S. Synthesis, Photophysics and the Binding Studies of Rhenium(I) Diimine Surfactant Complexes with Serum Albumins: A Spectroscopic and Docking Study Approach. *J. Lumin.* **2019**, *205*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.078>.
- (45) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Cheung, K.-K.; Kong, R. Y.-C. Deoxyribonucleic Acid Binding and Photocleavage Studies of Rhenium(I) Dipyrrophenazine Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, No. 12, 2067–2072. <https://doi.org/10.1039/A700828G>.
- (46) Lo, K. K.-W. Luminescent Rhenium(I) and Iridium(III) Polypyridine Complexes as Biological Probes, Imaging Reagents, and Photocytotoxic Agents. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (12), 2985–2995. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00211>.
- (47) Lo, K. K.-W.; Choi, A. W.-T.; Law, W. H.-T. Applications of Luminescent Inorganic and Organometallic Transition Metal Complexes as Biomolecular and Cellular Probes. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (20), 6021–6047. <https://doi.org/10.1039/C2DT11892K>.
- (48) Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Ng, D. C.-M. Novel Rhenium(I) Polypyridine Biotin Complexes That Show Luminescence Enhancement and Lifetime Elongation upon Binding to Avidin. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (32), 9344–9345. <https://doi.org/10.1021/ja026598n>.
- (49) Lo, K. K.-W.; Tsang, K. H.-K.; Zhu, N. Luminescent Tricarbonylrhenium(I) Polypyridine Estradiol Conjugates: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical, Electrochemical, and Protein-Binding Properties. *Organometallics* **2006**, *25* (13), 3220–3227. <https://doi.org/10.1021/om060193k>.
- (50) Ragone, F.; Saavedra, H. H. M.; García, P. F.; Wolcan, E.; Argüello, G. A.; Ruiz, G. T. Association Studies to Transporting Proteins of Fac-Rel(CO)<sub>3</sub>(Pterin)(H<sub>2</sub>O) Complex. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22* (1), 99–108. <https://doi.org/10.1007/s00775-016-1410-7>.
- (51) Yin Zhang, K.; Ka-Shun Tso, K.; Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lo, K. K.-W. A Phosphorescent Rhenium(I) Tricarbonyl Polypyridine Complex Appended with a Fructose Pendant That Exhibits Photocytotoxicity and Enhanced Uptake by Breast Cancer Cells. *Organometallics* **2013**, *32* (18), 5098–5102. <https://doi.org/10.1021/om400612f>.
- (52) Chakraborty, I.; Jimenez, J.; Mascharak, P. K. CO-Induced Apoptotic Death of Colorectal Cancer Cells by a Luminescent PhotoCORM Grafted on Biocompatible Carboxymethyl Chitosan. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (40), 5519–5522. <https://doi.org/10.1039/C7CC02842C>.
- (53) Jiang, H.; Kasten, B. B.; Liu, H.; Qi, S.; Liu, Y.; Tian, M.; Barnes, C. L.; Zhang, H.; Cheng, Z.; Benny, P. D. Novel, Cysteine-Modified Chelation Strategy for the Incorporation of [M(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M = Re, <sup>99m</sup>Tc) in an  $\alpha$ -MSH Peptide. *Bioconjug. Chem.* **2012**, *23* (11), 2300–2312. <https://doi.org/10.1021/bc300509k>.
- (54) Lo, K. K.-W.; Tsang, K. H.-K.; Hui, W.-K.; Zhu, N. Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Electrochemical, Photophysical, and Protein-Binding Properties of Luminescent Rhenium(I) Diimine Indole Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (17), 6100–6110. <https://doi.org/10.1021/ic050531u>.
- (55) Policar, C.; Waern, J. B.; Plamont, M.-A.; Clède, S.; Mayet, C.; Prazeres, R.; Ortega, J.-M.; Vessières, A.; Dazzi, A. Subcellular IR Imaging of a Metal–Carbonyl Moiety Using Photothermally Induced Resonance. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (4), 860–864. <https://doi.org/10.1002/anie.201003161>.
- (56) Clède, S.; Lambert, F.; Sandt, C.; Gueroui, Z.; Delsuc, N.; Dumas, P.; Vessières, A.; Policar, C. Synchrotron Radiation FTIR Detection of a Metal–Carbonyl Tamoxifen Analog. Correlation with Luminescence Microscopy to Study Its Subcellular Distribution. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *51* (3), 393–395. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.023>.
- (57) Clède, S.; Lambert, F.; Sandt, C.; Kascakova, S.; Unger, M.; Harté, E.; Plamont, M.-A.; Saint-Fort, R.; Deniset-Besseau, A.; Gueroui, Z.; Hirschmugl, C.; Lecomte, S.; Dazzi, A.; Vessières, A.; Policar, C. Detection of an Estrogen Derivative in Two Breast Cancer Cell Lines Using a Single Core Multimodal Probe for Imaging (SCoMPI) Imaged by a Panel of Luminescent and



- Vibrational Techniques. *The Analyst* **2013**, *138* (19), 5627–5638.  
<https://doi.org/10.1039/c3an00807j>.
- (58) Meister, K.; Niesel, J.; Schatzschneider, U.; Metzler-Nolte, N.; Schmidt, D. A.; Havenith, M. Label-Free Imaging of Metal–Carbonyl Complexes in Live Cells by Raman Microspectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (19), 3310–3312. <https://doi.org/10.1002/anie.201000097>.
- (59) Baker, M. The Whole Picture. *Nature* **2010**, *463* (7283), 977–979.  
<https://doi.org/10.1038/463977a>.
- (60) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. Second Window for in Vivo Imaging. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (11), 710–711. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.326>.
- (61) Imagerie optique des milieux biologiques <https://studylibfr.com/doc/2748638/imagerie-optique-des-milieux-biologiques> (accessed 2020 -10 -30).
- (62) Choi, A. W.-T.; Louie, M.-W.; Li, S. P.-Y.; Liu, H.-W.; Chan, B. T.-N.; Lam, T. C.-Y.; Lin, A. C.-C.; Cheng, S.-H.; Lo, K. K.-W. Emissive Behavior, Cytotoxic Activity, Cellular Uptake, and PEGylation Properties of New Luminescent Rhenium(I) Polypyridine Poly(Ethylene Glycol) Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (24), 13289–13302. <https://doi.org/10.1021/ic301948d>.
- (63) Lakowicz, J. R.; Castellano, F. N.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Dattelbaum, J. D. Two-Photon Excitation of Rhenium Metal–Ligand Complexes. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1999**, *122* (2), 95–101. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00013-1).
- (64) Ferri, E.; Donghi, D.; Panigati, M.; Prencipe, G.; D’Alfonso, L.; Zanoni, I.; Baldoli, C.; Maiorana, S.; D’Alfonso, G.; Licandro, E. Luminescent Conjugates between Dinuclear Rhenium(I) Complexes and Peptide Nucleic Acids (PNA) for Cell Imaging and DNA Targeting. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (34), 6255–6257. <https://doi.org/10.1039/C0CC00450B>.
- (65) Mari, C.; Panigati, M.; D’Alfonso, L.; Zanoni, I.; Donghi, D.; Sironi, L.; Collini, M.; Maiorana, S.; Baldoli, C.; D’Alfonso, G.; Licandro, E. Luminescent Conjugates between Dinuclear Rhenium Complexes and Peptide Nucleic Acids (PNA): Synthesis, Photophysical Characterization, and Cell Uptake. *Organometallics* **2012**, *31* (16), 5918–5928. <https://doi.org/10.1021/om3004515>.
- (66) Okuda, T.; Kataoka, K.; Yabuuchi, T.; Yugami, H.; Kato, A. Fluorescence-Guided Surgery of Metastatic Brain Tumors Using Fluorescein Sodium. *J. Clin. Neurosci.* **2010**, *17* (1), 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.jocn.2009.06.033>.
- (67) Boccara, C. Vers une imagerie optique du corps humain ? *Reflets Phys.* **2009**, No. 13, 10–13. <https://doi.org/10.1051/refdp/2009001>.
- (68) Comment surmonter la pénurie de radio-isotopes ? | Pour la Science <https://www.pourlascience.fr/sr/questions-ouvertes/comment-surmonter-la-penurie-de-radio-isotopes-2058.php> (accessed 2020 -04 -23).
- (69) Periodic Table of Elements: Tc - Technetium (EnvironmentalChemistry.com) <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Tc-pg2.html> (accessed 2020 -04 -23).
- (70) Eychenne, R. Ciblage Des Métastases Du Carcinome Hépatocellulaire Par Des Analogues de La Somatostatine Radiomarqués Au Rhénium-188. thesis, Toulouse 3, 2017.
- (71) Liu, S.; Chakraborty, S. <sup>99m</sup>Tc-Centered One-Pot Synthesis for Preparation of <sup>99m</sup>Tc Radiotracers. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (23), 6077–6086. <https://doi.org/10.1039/C0DT01462A>.
- (72) Schibli, R.; Schubiger, A. P. Current Use and Future Potential of Organometallic Radiopharmaceuticals. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2002**, *29* (11), 1529–1542. <https://doi.org/10.1007/s00259-002-0900-8>.
- (73) François, A.; Auzanneau, C.; Morvan, V. L.; Galaup, C.; Godfrey, H. S.; Marty, L.; Boulay, A.; Artigau, M.; Mestre-Voegtli, B.; Leygue, N.; Picard, C.; Coulais, Y.; Robert, J.; Benoist, E. A Functionalized Heterobimetallic <sup>99m</sup>Tc/Re Complex as a Potential Dual-Modality Imaging Probe: Synthesis, Photophysical Properties, Cytotoxicity and Cellular Imaging Investigations. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (2), 439–450. <https://doi.org/10.1039/C3DT51968F>.
- (74) Coogan, M. P.; Doyle, R. P.; Valliant, J. F.; Babich, J. W.; Zubietta, J. Single Amino Acid Chelate Complexes of the M(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> Core for Correlating Fluorescence and Radioimaging Studies (M =

- 99mTc or Re). *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2014**, *57* (4), 255–261. <https://doi.org/10.1002/jlcr.3164>.
- (75) Jia, J.; Cui, M.; Dai, J.; Liu, B. 2-Phenylbenzothiazole Conjugated with Cyclopentadienyl Tricarbonyl [CpM(CO)<sub>3</sub>] (M = Re, 99mTc) Complexes as Potential Imaging Probes for  $\beta$ -Amyloid Plaques. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (14), 6406–6415. <https://doi.org/10.1039/C5DT00023H>.
- (76) Wei, L.; Babich, J. W.; Ouellette, W.; Zubietta, J. Developing the {M(CO)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> Core for Fluorescence Applications: Rhenium Tricarbonyl Core Complexes with Benzimidazole, Quinoline, and Tryptophan Derivatives. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (7), 3057–3066. <https://doi.org/10.1021/ic0517319>.
- (77) Vlček, A. Ultrafast Excited-State Processes in Re(I) Carbonyl-Diimine Complexes: From Excitation to Photochemistry. *Photophysics Organomet.* **2009**, 115–158. [https://doi.org/10.1007/3418\\_2009\\_4](https://doi.org/10.1007/3418_2009_4).
- (78) Sato, S.; Ishitani, O. Photochemical Reactions of Fac-Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes and Their Application for Synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 282–283, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.009>.
- (79) Bauer, G. The Antitumor Effect of Singlet Oxygen. *Anticancer Res.* **2016**, *36* (11), 5649–5663.
- (80) Dupont, C.; Mordon, S.; Deleporte, P.; Reyns, N.; Vermandel, M. A Novel Device for Intraoperative Photodynamic Therapy Dedicated to Glioblastoma Treatment. *Future Oncol. Lond. Engl.* **2017**, *13* (27), 2441–2454. <https://doi.org/10.2217/fon-2017-0261>.
- (81) Frederiksen, P. K.; McIlroy, S. P.; Nielsen, C. B.; Nikolajsen, L.; Skovsen, E.; Jørgensen, M.; Mikkelsen, K. V.; Ogilby, P. R. Two-Photon Photosensitized Production of Singlet Oxygen in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 255–269. <https://doi.org/10.1021/ja0452020>.
- (82) The role of photodynamic therapy (PDT) physics - Zhu - 2008 - Medical Physics - Wiley Online Library <https://aapm.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1118/1.2937440> (accessed 2020 -05 -06).
- (83) Leonidova, A.; Pierroz, V.; Rubbiani, R.; Heier, J.; Ferrari, S.; Gasser, G. Towards Cancer Cell-Specific Phototoxic Organometallic Rhenium(I) Complexes. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (11), 4287–4294. <https://doi.org/10.1039/C3DT51817E>.
- (84) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Cheung, K.-K.; Kong, R. Y.-C. Deoxyribonucleic Acid Binding and Photocleavage Studies of Rhenium(I) Dipyridophenazine Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, No. 12, 2067–2072. <https://doi.org/10.1039/A700828G>.
- (85) Joshi, T.; Gasser, G. Towards Tris(Diimine)–Ruthenium(II) and Bis(Quinoline)–Re(I)(CO)<sub>3</sub> Complexes as Photoactivated Anticancer Drug Candidates. *Synlett* **2015**, *26* (3), 275–284. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379426>.
- (86) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6474–6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
- (87) Comment fabriquer l'hydrogène ? <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/comment-fabriquer-l-hydrogene> (accessed 2020 -05 -09).
- (88) Probst, B.; Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Water with Rhenium and Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (8), 3404–3412. <https://doi.org/10.1021/ic102317u>.
- (89) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst for Homo- and Heterogeneous Photocatalytic Water Reduction. *Dalton Trans.* **2012**, *42* (2), 334–337. <https://doi.org/10.1039/C2DT31699D>.
- (90) Probst, B.; Rodenberg, A.; Guttentag, M.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Rhenium–Cobalt System for Photocatalytic H<sub>2</sub> Production: Unraveling the Performance-Limiting Steps. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (14), 6453–6460. <https://doi.org/10.1021/ic100036v>.

- (91) Probst, B.; Kolano, C.; Hamm, P.; Alberto, R. An Efficient Homogeneous Intermolecular Rhenium-Based Photocatalytic System for the Production of H<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 1836–1843. <https://doi.org/10.1021/ic8013255>.
- (92) Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature* **1979**, *277* (5698), 637–638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.
- (93) Ziesel, R.; Hawecker, J.; Lehn, J.-M. Photogeneration of Carbon Monoxide and of Hydrogen via Simultaneous Photochemical Reduction of Carbon Dioxide and Water by Visible-Light Irradiation of Organic Solutions Containing Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Cobalt(II) Species as Homogeneous Catalysts. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69* (5), 1065–1084. <https://doi.org/10.1002/hlca.19860690514>.
- (94) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate Mediated by Ruthenium Bipyridine Complexes as Homogeneous Catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, No. 2, 56–58. <https://doi.org/10.1039/C39850000056>.
- (95) Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Photochemical Generation of Carbon Monoxide and Hydrogen by Reduction of Carbon Dioxide and Water under Visible Light Irradiation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1982**, *79* (2), 701–704. <https://doi.org/10.1073/pnas.79.2.701>.
- (96) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Efficient Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO by Visible Light Irradiation of Systems Containing Re(Bipy)(CO)<sub>3</sub>X or Ru(Bipy)<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>–Co<sup>+</sup> Combinations as Homogeneous Catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, No. 9, 536–538. <https://doi.org/10.1039/C39830000536>.
- (97) Koike, K.; Hori, H.; Ishizuka, M.; Westwell, J. R.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.; Enjouji, K.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Ishitani, O. Key Process of the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> Using [Re(4,4'-X<sub>2</sub>-Bipyridine)(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (X = CH<sub>3</sub>, H, CF<sub>3</sub>; PR<sub>3</sub> = Phosphorus Ligands): Dark Reaction of the One-Electron-Reduced Complexes with CO<sub>2</sub>. *Organometallics* **1997**, *16* (26), 5724–5729. <https://doi.org/10.1021/om970608p>.
- (98) Kurz, P.; Probst, B.; Spingler, B.; Alberto, R. Ligand Variations in [ReX(Diimine)(CO)<sub>3</sub>] Complexes: Effects on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (15), 2966–2974. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600166>.
- (99) Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O. Development of an Efficient Photocatalytic System for CO<sub>2</sub> Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (6), 2023–2031. <https://doi.org/10.1021/ja077752e>.
- (100) Takeda, H.; Ishitani, O. Development of Efficient Photocatalytic Systems for CO<sub>2</sub> Reduction Using Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes Based on Mechanistic Studies. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (3), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.030>.
- (101) Reaction Mechanisms of Catalytic Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction Using Re(I) and Ru(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 333–356. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.023>.
- (102) Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Tanabe, T.; Furue, M.; Ishitani, O. Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: Ruthenium–Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2326–2336. <https://doi.org/10.1021/ic048779r>.
- (103) Bernard, C. *Leçons sur les anesthésiques et sur l'asphyxie*; Librairie J.-B. Baillière et fils, 1875.
- (104) Ryter, S. W.; Alam, J.; Choi, A. M. K. Heme Oxygenase-1/Carbon Monoxide: From Basic Science to Therapeutic Applications. *Physiol. Rev.* **2006**, *86* (2), 583–650. <https://doi.org/10.1152/physrev.00011.2005>.
- (105) Kim, H. P.; Ryter, S. W.; Choi, A. M. K. CO AS A CELLULAR SIGNALING MOLECULE. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2006**, *46* (1), 411–449. <https://doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.46.120604.141053>.
- (106) Bloch, K. D.; Ichinose, F.; Roberts, J. D.; Zapol, W. M. Inhaled NO as a Therapeutic Agent. *Cardiovasc. Res.* **2007**, *75* (2), 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.cardiores.2007.04.014>.

- (107) Szabó, C. Hydrogen Sulphide and Its Therapeutic Potential. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2007**, *6* (11), 917–935. <https://doi.org/10.1038/nrd2425>.
- (108) Ryter, S. W.; Choi, A. M. K. Targeting Heme Oxygenase-1 and Carbon Monoxide for Therapeutic Modulation of Inflammation. *Transl. Res.* **2016**, *167* (1), 7–34. <https://doi.org/10.1016/j.trsl.2015.06.011>.
- (109) Motterlini, R.; Otterbein, L. E. The Therapeutic Potential of Carbon Monoxide. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2010**, *9* (9), 728–743. <https://doi.org/10.1038/nrd3228>.
- (110) Brouard, S.; Otterbein, L. E.; Anrather, J.; Tobiasch, E.; Bach, F. H.; Choi, A. M.; Soares, M. P. Carbon Monoxide Generated by Heme Oxygenase 1 Suppresses Endothelial Cell Apoptosis. *J. Exp. Med.* **2000**, *192* (7), 1015–1026. <https://doi.org/10.1084/jem.192.7.1015>.
- (111) Clark, J. E.; Naughton, P.; Shurey, S.; Green, C. J.; Johnson, T. R.; Mann, B. E.; Foresti, R.; Motterlini, R. Cardioprotective Actions by a Water-Soluble Carbon Monoxide-Releasing Molecule. *Circ. Res.* **2003**, *93* (2), e2-8. <https://doi.org/10.1161/01.RES.0000084381.86567.08>.
- (112) Zheng, L.; Zhou, Z.; Lin, L.; Alber, S.; Watkins, S.; Kaminski, N.; Choi, A. M. K.; Morse, D. Carbon Monoxide Modulates  $\alpha$ -Smooth Muscle Actin and Small Proline Rich-1a Expression in Fibrosis. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* **2009**, *41* (1), 85–92. <https://doi.org/10.1165/rcmb.2007-0401OC>.
- (113) McDaid, J.; Yamashita, K.; Chora, A.; Ollinger, R.; Strom, T. B.; Li, X. C.; Bach, F. H.; Soares, M. P. Heme Oxygenase-1 Modulates the Allo-Immune Response by Promoting Activation-Induced Cell Death of T Cells. *FASEB J. Off. Publ. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* **2005**, *19* (3), 458–460. <https://doi.org/10.1096/fj.04-2217fje>.
- (114) Song, R.; Zhou, Z.; Kim, P. K. M.; Shapiro, R. A.; Liu, F.; Ferran, C.; Choi, A. M. K.; Otterbein, L. E. Carbon Monoxide Promotes Fas/CD95-Induced Apoptosis in Jurkat Cells. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279* (43), 44327–44334. <https://doi.org/10.1074/jbc.M406105200>.
- (115) Pamplona, A.; Ferreira, A.; Balla, J.; Jeney, V.; Balla, G.; Epiphanyo, S.; Chora, A.; Rodrigues, C. D.; Gregoire, I. P.; Cunha-Rodrigues, M.; Portugal, S.; Soares, M. P.; Mota, M. M. Heme Oxygenase-1 and Carbon Monoxide Suppress the Pathogenesis of Experimental Cerebral Malaria. *Nat. Med.* **2007**, *13* (6), 703–710. <https://doi.org/10.1038/nm1586>.
- (116) Cheng, C.-Y.; Vo, T. T. T.; Lin, W.-N.; Huang, H.-W.; Chuang, C.-C.; Chu, P.-M.; Lee, I.-T. Nrf2/HO-1 Partially Regulates Cytoprotective Effects of Carbon Monoxide against Urban Particulate Matter-Induced Inflammatory Responses in Oral Keratinocytes. *Cytokine* **2020**, *133*, 155185. <https://doi.org/10.1016/j.cyto.2020.155185>.
- (117) Shao, L.; Liu, C.; Wang, S.; Liu, J.; Wang, L.; Lv, L.; Zou, Y. The Impact of Exogenous CO Releasing Molecule CORM-2 on Inflammation and Signaling of Orthotopic Lung Cancer. *Oncol. Lett.* **2018**, *16* (3), 3223–3230. <https://doi.org/10.3892/ol.2018.9022>.
- (118) Guo, Y.; Stein, A. B.; Wu, W.-J.; Tan, W.; Zhu, X.; Li, Q.-H.; Dawn, B.; Motterlini, R.; Bolli, R. Administration of a CO-Releasing Molecule at the Time of Reperfusion Reduces Infarct Size in Vivo. *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* **2004**, *286* (5), H1649–H1653. <https://doi.org/10.1152/ajpheart.00971.2003>.
- (119) Varadi, J.; Lekli, I.; Juhasz, B.; Bacskay, I.; Szabo, G.; Gesztelyi, R.; Szendrei, L.; Varga, E.; Bak, I.; Foresti, R.; Motterlini, R.; Tosaki, A. Beneficial Effects of Carbon Monoxide-Releasing Molecules on Post-Ischemic Myocardial Recovery. *Life Sci.* **2007**, *80* (17), 1619–1626. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2007.01.047>.
- (120) Liu, M.; Wang, F.; Liu, F.; Du, F.; Wang, X. H. [Protective effect of carbon monoxide releasing molecules 2 on post-resuscitation myocardial dysfunction in rats]. *Zhonghua Xin Xue Guan Bing Za Zhi* **2019**, *47* (4), 311–317. <https://doi.org/10.3760/cma.j.issn.0253-3758.2019.04.009>.
- (121) Bagul, A.; Hosgood, S. A.; Kaushik, M.; Nicholson, M. L. Carbon Monoxide Protects against Ischemia-Reperfusion Injury in an Experimental Model of Controlled Nonheartbeating Donor Kidney. *Transplantation* **2008**, *85* (4), 576–581. <https://doi.org/10.1097/TP.0b013e318160516a>.
- (122) Akamatsu, Y.; Haga, M.; Tyagi, S.; Yamashita, K.; Graça-Souza, A. V.; Ollinger, R.; Czismadia, E.; May, G. A.; Ifedigbo, E.; Otterbein, L. E.; Bach, F. H.; Soares, M. P. Heme Oxygenase-1-Derived



- Carbon Monoxide Protects Hearts from Transplant Associated Ischemia Reperfusion Injury. *FASEB J. Off. Publ. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* **2004**, *18* (6), 771–772. <https://doi.org/10.1096/fj.03-0921fje>.
- (123) Motterlini, R.; Clark, J. E.; Foresti, R.; Sarathchandra, P.; Mann, B. E.; Green, C. J. Carbon Monoxide-Releasing Molecules: Characterization of Biochemical and Vascular Activities. *Circ. Res.* **2002**, *90* (2), E17-24. <https://doi.org/10.1161/hh0202.104530>.
- (124) Wright, M. A.; Wright, J. A. PhotoCORMs: CO Release Moves into the Visible. *Dalton Trans. Camb. Engl.* **2003** **2016**, *45* (16), 6801–6811. <https://doi.org/10.1039/c5dt04849d>.
- (125) Kottelat, E.; Fabio, Z. Visible Light-Activated PhotoCORMs. *Inorganics* **2017**, *5* (2), 24. <https://doi.org/10.3390/inorganics5020024>.
- (126) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Mascharak, P. K. Design Strategies to Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (PhotoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2603–2611. <https://doi.org/10.1021/ar500172f>.
- (127) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J. Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of Fac-[Re(Bpy)(CO)3(PR3)]<sup>+</sup> Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11448–11455. <https://doi.org/10.1021/ja017032m>.
- (128) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Roseman, G.; Mascharak, P. K. Synthesis, Structures, and CO Release Capacity of a Family of Water-Soluble PhotoCORMs: Assessment of the Biocompatibility and Their Phototoxicity toward Human Breast Cancer Cells. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (3), 1534–1545. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02623>.
- (129) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Mascharak, P. K. Photodelivery of CO by Designed PhotoCORMs: Correlation between Absorption in the Visible Region and Metal-CO Bond Labilization in Carbonyl Complexes. *ChemMedChem* **2014**, *9* (6), 1266–1274. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201402007>.
- (130) Nisbett, K.; Tu, Y.-J.; Turro, C.; Kodanko, J. J.; Schlegel, H. B. DFT Investigation of Ligand Photodissociation in [RuII(Tpy)(Bpy)(Py)]<sup>2+</sup> and [RuII(Tpy)(Me2bpy)(Py)]<sup>2+</sup> Complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (1), 231–240. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02398>.
- (131) Saita, K.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Ishitani, O.; Maeda, S. Theoretical Study on Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution of Fac-[ReI(Bpy)(CO)3(PR3)]<sup>+</sup> Complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (26), 17557–17564. <https://doi.org/10.1039/C6CP02314B>.
- (132) Pierri, A. E.; Pallaoro, A.; Wu, G.; Ford, P. C. A Luminescent and Biocompatible PhotoCORM. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (44), 18197–18200. <https://doi.org/10.1021/ja3084434>.
- (133) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Hauser, J.; Oliver, S. R. J.; Mascharak, P. K. Rapid Eradication of Human Breast Cancer Cells through Trackable Light-Triggered CO Delivery by Mesoporous Silica Nanoparticles Packed with a Designed PhotoCORM. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (24), 8387–8397. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03859>.
- (134) Carrington, S. J.; Chakraborty, I.; Bernard, J. M. L.; Mascharak, P. K. A Theranostic Two-Tone Luminescent PhotoCORM Derived from Re(I) and (2-Pyridyl)-Benzothiazole: Trackable CO Delivery to Malignant Cells. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (16), 7852–7858. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00511>.
- (135) Pierri, A. E.; Huang, P.-J.; Garcia, J. V.; Stanfill, J. G.; Chui, M.; Wu, G.; Zheng, N.; Ford, P. C. A PhotoCORM Nanocarrier for CO Release Using NIR Light. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (11), 2072–2075. <https://doi.org/10.1039/C4CC06766E>.
- (136) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* **2001**, No. 18, 1740–1741. <https://doi.org/10.1039/B105159H>.
- (137) Shi, J.; Aguilar Suarez, L. E.; Yoon, S.-J.; Varghese, S.; Serpa, C.; Park, S. Y.; L uer, L.; Roca-Sanju an, D.; Mili an-Medina, B.; Gierschner, J. Solid State Luminescence Enhancement in  $\pi$ -

- Conjugated Materials: Unraveling the Mechanism beyond the Framework of AIE/AIEE. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (41), 23166–23183. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08060>.
- (138) Crespo-Otero, R.; Li, Q.; Blancafort, L. Exploring Potential Energy Surfaces for Aggregation-Induced Emission—From Solution to Crystal. *Chem. – Asian J.* **2019**, *14* (6), 700–714. <https://doi.org/10.1002/asia.201801649>.
- (139) Sathish, V.; Ramdass, A.; Thanasekaran, P.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. Aggregation-Induced Phosphorescence Enhancement (AIPE) Based on Transition Metal Complexes—An Overview. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *23*, 25–44. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.04.001>.
- (140) Ravotto, L.; Ceroni, P. Aggregation Induced Phosphorescence of Metal Complexes: From Principles to Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.006>.
- (141) Manimaran, Bala.; Thanasekaran, P.; Rajendran, T.; Lin, R.-J.; Chang, I.-J.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Rajagopal, S.; Lu, K.-L. Luminescence Enhancement Induced by Aggregation of Alkoxy-Bridged Rhenium(I) Molecular Rectangles. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (21), 5323–5325. <https://doi.org/10.1021/ic020364n>.
- (142) Wei, Q.; Dai, Y.; Chen, C.; Shi, L.; Si, Z.; Wan, Y.; Zuo, Q.; Han, D.; Duan, Q. Aggregation-Induced Phosphorescent Emission Enhancement (AIPEE) Re(I) Complexes: Synthesize, Photophysical and Theoretical Simulations. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 786–792. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.058>.
- (143) Liu, H.-Q.; Peng, Y.-X.; Zhang, Y.; Yang, X.-Q.; Feng, F.-D.; Luo, X.-B.; Yan, L.-S.; Hu, B.; Huang, W. Aggregation-Induced Emission Generation via Simultaneous N-Alkylation and Rhenium(I) Tricarbonyl Complexation for 2-(2-Thienyl)imidazo[4,5-f][1,10]-Phenanthroline. *Dyes Pigments* **2020**, *174*, 108074. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108074>.
- (144) Pu, Y.-J.; Harding, R. E.; Stevenson, S. G.; Namdas, E. B.; Tedeschi, C.; Markham, J. P. J.; Rummings, R. J.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. Solution Processable Phosphorescent Rhenium(I) Dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (40), 4255–4264. <https://doi.org/10.1039/B707896J>.
- (145) Quartapelle Procopio, E.; Mauro, M.; Panigati, M.; Donghi, D.; Mercandelli, P.; Sironi, A.; D'Alfonso, G.; De Cola, L. Highly Emitting Concomitant Polymorphic Crystals of a Dinuclear Rhenium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14397–14399. <https://doi.org/10.1021/ja106772v>.
- (146) Sathish, V.; Babu, E.; Ramdass, A.; Lu, Z.-Z.; Velayudham, M.; Thanasekaran, P.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. Alkoxy Bridged Binuclear Rhenium (I) Complexes as a Potential Sensor for  $\beta$ -Amyloid Aggregation. *Talanta* **2014**, *130*, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.070>.
- (147) Sathish, V.; Ramdass, A.; Lu, Z.-Z.; Velayudham, M.; Thanasekaran, P.; Lu, K.-L.; Rajagopal, S. Aggregation-Induced Emission Enhancement in Alkoxy-Bridged Binuclear Rhenium(I) Complexes: Application as Sensor for Explosives and Interaction with Microheterogeneous Media. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (46), 14358–14366. <https://doi.org/10.1021/jp407939j>.
- (148) Panigati, M.; Mauro, M.; Donghi, D.; Mercandelli, P.; Mussini, P.; De Cola, L.; D'Alfonso, G. Luminescent Dinuclear Rhenium(I) Complexes Containing Bridging 1,2-Diazine Ligands: Photophysical Properties and Application. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (15), 1621–1643. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.006>.
- (149) Patra, J. K.; Das, G.; Fraceto, L. F.; Campos, E. V. R.; Rodriguez-Torres, M. del P.; Acosta-Torres, L. S.; Diaz-Torres, L. A.; Grillo, R.; Swamy, M. K.; Sharma, S.; Habtemariam, S.; Shin, H.-S. Nano Based Drug Delivery Systems: Recent Developments and Future Prospects. *J. Nanobiotechnology* **2018**, *16* (1), 71. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0392-8>.
- (150) Gisbert-Garzarán, M.; Manzano, M.; Vallet-Regí, M. PH-Responsive Mesoporous Silica and Carbon Nanoparticles for Drug Delivery. *Bioengineering* **2017**, *4* (1). <https://doi.org/10.3390/bioengineering4010003>.

- (151) Heiden, M. G. V.; Cantley, L. C.; Thompson, C. B. Understanding the Warburg Effect: The Metabolic Requirements of Cell Proliferation. *Science* **2009**, *324* (5930), 1029–1033. <https://doi.org/10.1126/science.1160809>.
- (152) Maeda, H. Macromolecular Therapeutics in Cancer Treatment: The EPR Effect and Beyond. *J. Controlled Release* **2012**, *164* (2), 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.04.038>.
- (153) Wu, J. The Enhanced Permeability and Retention (EPR) Effect: The Significance of the Concept and Methods to Enhance Its Application. *J. Pers. Med.* **2021**, *11* (8), 771. <https://doi.org/10.3390/jpm11080771>.
- (154) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (155) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- (156) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- (157) REPUBLIQUE ALGERI ENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - PDF Free Download <https://docplayer.fr/11491432-Republique-algeri-enne-democratique-et-populaire-ministere-de-l-enseignement-superieur-et-de-la-recherche-scientifique.html> (accessed 2020 -08 -28).

## **Chapitre II**

**Complexes de rhénium(I) tricarbonylés  
issus d'un dérivé PBO-Pyta : de la genèse  
du projet à la mise en évidence d'effets  
AIPE et de mécanochromisme**



# I. Genèse du projet : quand les complexes de rhénium(I) à base Pyta rencontrent l'entité phénylbenzoxazole (PBO)

## A. Première approche pour la conception de chélatants de type pyridine-triazole (Pyta)

Notre groupe MagenTa (initialement SOMAB) travaillait au départ sur l'élaboration de complexes métalliques pour des applications en imagerie médicale et notamment sur des complexes de technétium-99m pour l'imagerie nucléaire. Pour ce faire, il s'est notamment appuyé sur la "chimie click". Ce type de chimie fut rapportée pour la première fois en 2001 par Sharpless, Kolb *et al.*<sup>1</sup> La chimie click met en jeu une réaction simple, rapide, avec un très bon rendement et surtout **très sélective**. Cette réaction est devenue un incontournable des chimistes organiciens à travers le monde. La version la plus connue et utilisée est la réaction entre un azoture et un alcyne vrai, à température ambiante ou avec un léger chauffage, le tout catalysé par un agent de cuivre(I). Cette réaction de Huisgen catalysée aux sels de cuivre(I) est régiosélective et conduit exclusivement à la formation d'un cycle 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué.

En 2006, l'équipe de Schibli introduit le concept de "click-to-chelate"<sup>2</sup>. La méthode présente plusieurs avantages. Elle utilise la chimie click pour coupler rapidement et sélectivement deux molécules, et permet de complexer le ligand obtenu sur du technétium ou du rhénium en mettant à profit les propriétés complexantes du 1,2,3-triazole, le tout en une étape de synthèse "one-pot". Par la suite, cette équipe a amélioré son concept de base et a synthétisé un grand nombre de traceurs radioactifs pour des applications médicales<sup>3,4</sup>.

C'est à partir de ces travaux que notre groupe a commencé à synthétiser des complexes de rhénium. À l'origine, les applications recherchées concernaient les radiopharmaceutiques à base de technétium et les agents d'imagerie luminescents à l'état liquide à base de rhénium. Les premiers résultats ont été prometteurs avec l'obtention d'un complexe de rhénium(I) nommé **2-Re** capable d'absorber à 330 nm et d'émettre à 522 nm avec un rendement quantique de 0,32% dans le méthanol<sup>5</sup> (Figure 1). Ce complexe a été synthétisé à partir d'un ligand obtenu par chimie click, possédant le motif pyridine-triazole (Pyta), et d'un précurseur métallique à base de rhénium, [Re(CO)<sub>5</sub>Cl]. L'équipe a ensuite continué dans cette direction<sup>6</sup>. Cette stratégie a permis de créer de nouvelles sondes d'imagerie bimodale optique/scintigraphie<sup>7</sup>.

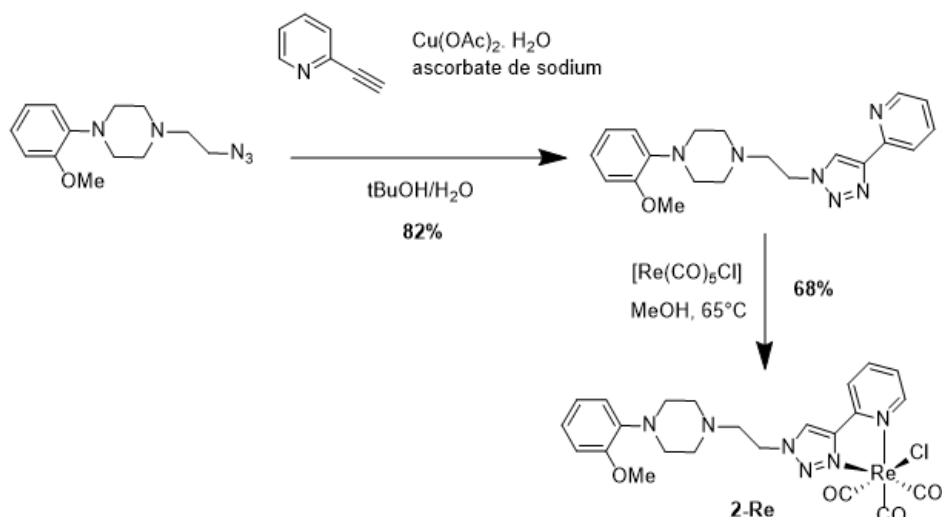


Figure 1 Synthèse du premier complexe de rhénium de l'équipe avec une structure pyridine-triazole (Pyta) tiré de <sup>5</sup>

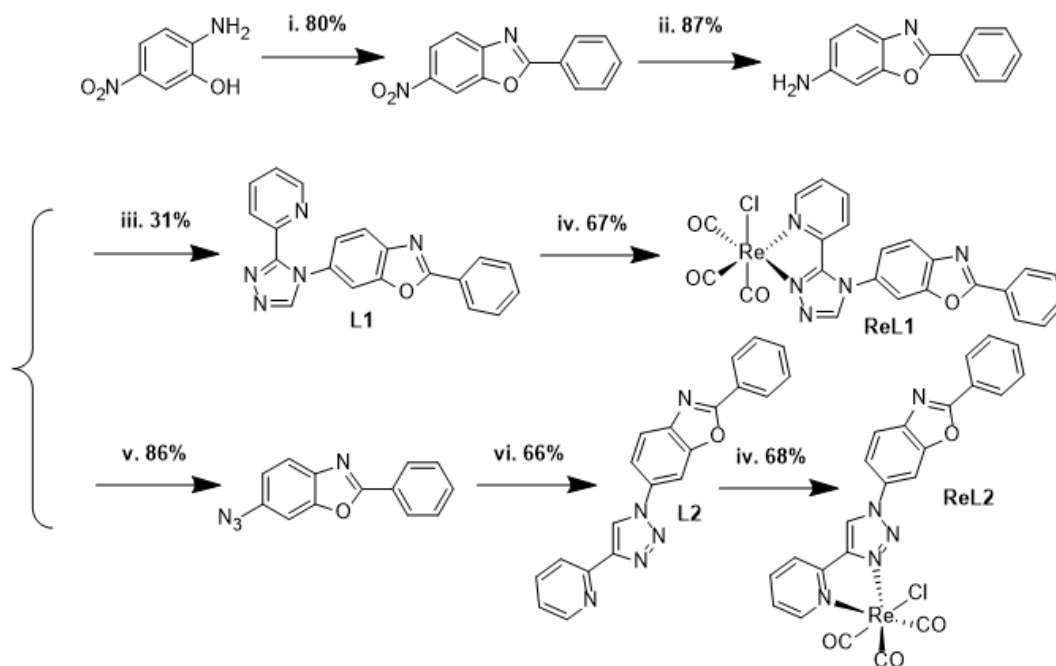
## B. Introduction du groupement phénylbenzoxazole dans nos complexes

L'arrivée de Suzanne Fery-Forgues en 2015 a permis d'étendre les thématiques de notre groupe. Un nouvel axe de recherche a été lancé, combinant ses précédents travaux sur les fluorophores organiques, notamment sur les dérivés du phénylbenzoxazole (PBO),<sup>8</sup> et l'expertise du groupe sur les complexes de rhénium tricarbonylés.

Il a paru intéressant d'incorporer le motif PBO dans un complexe de rhénium pour les raisons suivantes :

- Il possède d'excellentes propriétés de fluorescence en solution et à l'état solide, et les confère souvent aux molécules auxquelles il est associé.
- Il est stable chimiquement et photochimiquement.
- Il est relativement simple à synthétiser.

Le premier travail avait pour but de comparer les performances de deux systèmes chélatants bidentes similaires pyta à base soit d'un 1,2,3-triazole soit d'un 1,2,4-triazole. Pour cela, Jin-Hui Wang commença la synthèse de deux complexes nommés **ReL2** et **ReL1**. Le ligand du premier complexe était formé *via* la cyclisation de Huisgen et celui du second *via* une réaction de cyclisation conduisant à l'obtention d'un 1,2,4 triazole<sup>10</sup> (Figure 2). Cette réaction était bien moins simple et rapide que la chimie click, mais elle était, à l'époque, le meilleur moyen d'obtenir le composé souhaité.



**Figure 2** Synthèse des complexes **ReL1** et **ReL2**. Conditions de réaction : (i) acide benzoïque, acide polyphosphorique, 110°C, 16 h ; (ii) 10% Pd/C, H<sub>2</sub>, MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 6 bars, TA, 24 h ; (iii) diméthoxy-*N,N*-diméthylméthanamine, pyridine-2-carbohydrazide, acide acétique, CH<sub>3</sub>CN, 50–120°C, 16 h ; (iv) [Re(CO)<sub>3</sub>Cl], MeOH, 65°C, 16 h ; (v) HCl (6N), NaNO<sub>2</sub>, NaN<sub>3</sub>, 0°C à TA ; (vi) 2-éthynylpyridine, Cu(OAc)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, NaAsc., CH<sub>3</sub>CN, TA, 16 h tiré de <sup>10</sup>

Les propriétés spectroscopiques de ces composés en solution dans le dichlorométhane montrent des différences. **ReL2** possède des propriétés classiques pour ce genre de complexe, avec un maximum d'absorption à 309 nm et une émission dans le vert à 546 nm. Au contraire, **ReL1** est capable d'absorber dans l'UV de plus faible énergie et d'émettre dans le rouge à 628 nm. Les rendements quantiques de luminescence des deux composés sont plutôt faibles, de l'ordre de 0,016. Enfin, les durées de vie de luminescence, de l'ordre de la centaine de nanosecondes, indiquent bien que l'on se trouve dans les deux cas face à un phénomène de phosphorescence.

En solution dans le dichlorométhane					
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ (ns)
<b>ReL1</b>	296, 384	27800, 3900	628	0,017	74,7
<b>ReL2</b>	309	34100	546	0,015	192

**Figure 3** Propriété des complexes **ReL1** et **ReL2** en solution dans le dichlorométhane  $\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence ;  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

L'étude des phénomènes de luminescence à l'état solide (poudres natives) met en évidence les points suivants (Figure 4) :

- Pour **ReL2**, la longueur d'onde d'émission maximale est proche de celle observée en solution, alors que **ReL1** montre une forte émission dans le jaune à 584 nm.
- Les temps de vie de luminescence ont augmenté indiquant que nous avons toujours affaire à une émission de phosphorescence et que l'état solide stabilise les états triplets excités.

- Nous avons une augmentation significative du rendement quantique de **ReL1** (x3,8 par rapport à celui dans le dichlorométhane) alors que celui de **ReL2** reste du même ordre de grandeur en solution comme à l'état solide. Le premier complexe de rhénium à effet AIPE de l'équipe a été mis en évidence.

**ReL1 est le premier complexe de rhénium connu à présenter un effet AIPE<sup>10</sup>.**

	A l'état solide		
	$\lambda_p$ (nm)	$\Phi_p$	$\tau$ (ns)
<b>ReL1</b>	584, 622	0,065	338
<b>ReL2</b>	542	0,016	414

Figure 4 Propriétés photophysiques de **ReL1** et **ReL2** à l'état solide tiré de <sup>10</sup>

Les structures cristallographiques (Figure 5) des deux complexes donnent des indications sur le comportement photophysique des deux composés à l'état solide. **ReL2** présente une structure majoritairement plane avec un angle dièdre entre les atomes C<sub>10</sub>-N<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> de 9°. Dans le cas de **ReL1**, l'angle dièdre qui sépare les plans du groupement Pyta et le groupement PBO est de 82°. En conséquence, l'empilement des molécules planes de **ReL2** les unes sur les autres conduit à des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les parties aromatiques et à la formation d'espèces excitées, dont certaines peuvent être défavorables à l'émission de luminescence (excimères). Il est également possible que ces interactions permettent une transmission de l'énergie d'excitation de molécule en molécule dans la maille cristalline (exciton) jusqu'à atteindre un défaut dans le cristal qui devient alors non émissif.

Dans le cas de **ReL1**, la structure coudée de la molécule ne permet pas un empilement aussi simple. Les recouvrements entre cycles aromatiques et donc les phénomènes d'empilement de type  $\pi$ - $\pi$  sont moins importants, d'où une augmentation de l'efficacité de phosphorescence à l'état solide. Ce concept sera détaillé à l'aide de schémas dans le 3<sup>ème</sup> chapitre.

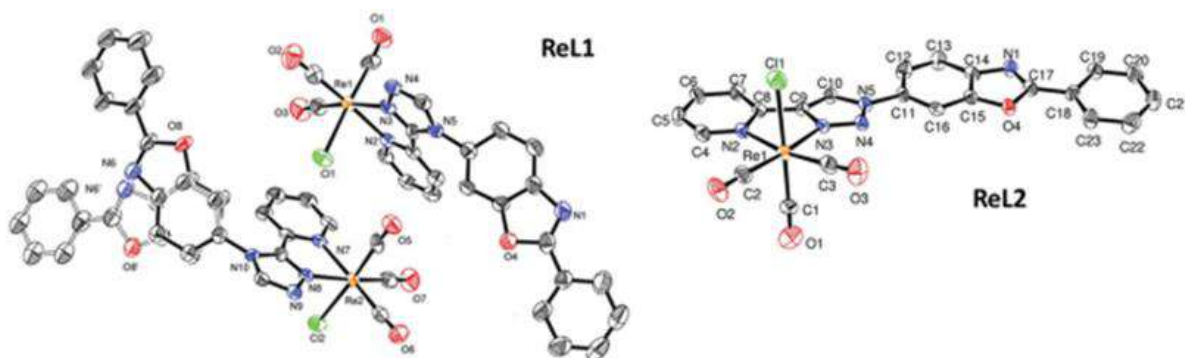


Figure 5 Structures cristallographiques de **ReL1** et **ReL2** tiré de <sup>10</sup>

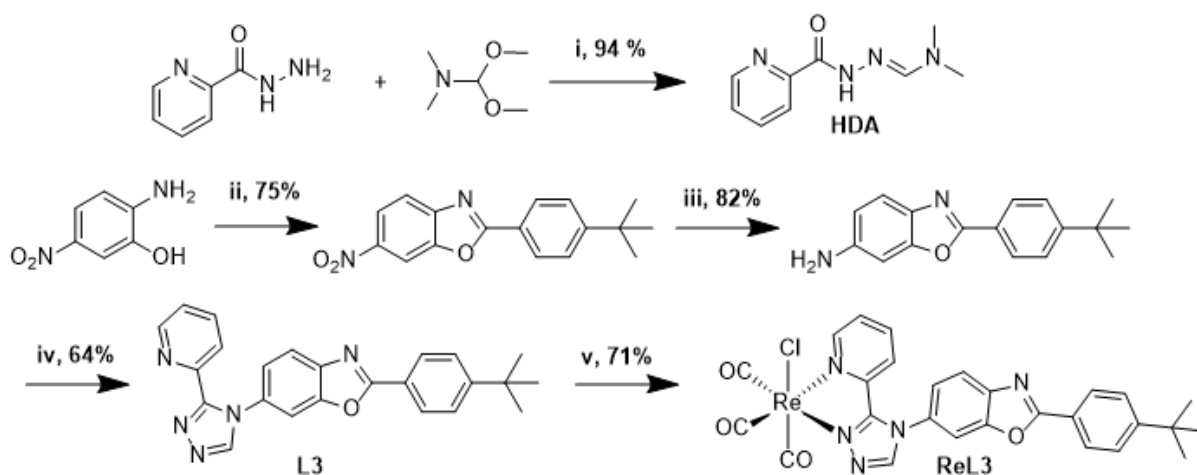
Avec cette comparaison, il est apparu qu'un complexe à base de 1,2,4-triazole donne de meilleures performances à l'état solide que son analogue incorporant un 1,2,3-triazole. Même si ces derniers complexes sont bien plus faciles à synthétiser, les études ont été concentrées par la suite sur les complexes à 1,2,4-triazole.

### C. Encombrement et inversion et du PBO

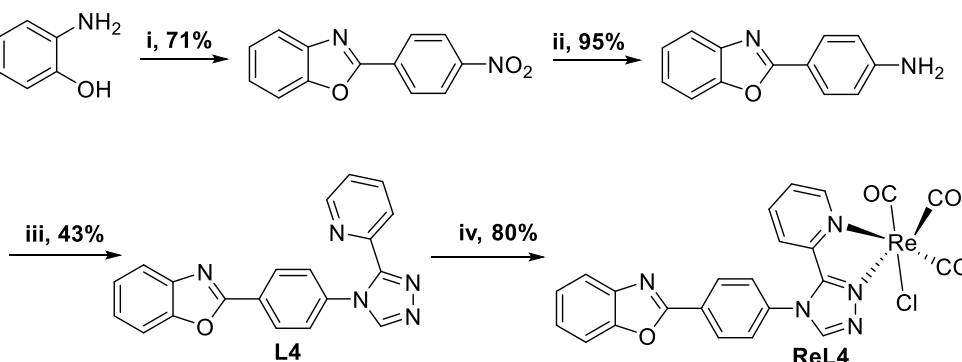
En privilégiant **ReL1** comme structure de référence et afin d'améliorer les propriétés d'émission à l'état solide, deux stratégies ont été adoptées :

- De l'encombrement stérique a été introduit en plaçant un groupement *tert*-butyle sur le phényle terminal de l'entité PBO, dans le but de modifier l'empilement des molécules à l'état solide (Figure 6, **ReL3**),
- Le greffage du PBO sur la pince Pyta a été inversé. Le PBO est maintenant relié au Pyta par son groupement phényle terminal (Figure 7, **ReL4**).

La préparation de ces deux composés était basée sur une approche synthétique multi-étapes similaire à celle développée pour **ReL1**, l'étape limitante restant la formation du cycle 1,2,4-triazole de la pince chélatante.



**Figure 6** conditions de réaction : (i) dichlorométhane, reflux, 16 h (ii) acide 4-*tert*-butylbenzoïque, acide polyphosphorique, 120°C, 16 h (iii) 10% Pd/C, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 bars, 24 h (iv) *N,N*-diméthyl-*N'*-picolinoylformohydrazonamide (HDA), acide acétique, CH<sub>3</sub>CN, 90°C, 24 h (v) [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], MeOH, 65°C, 16 h tiré de <sup>10</sup>



**Figure 7** conditions de réaction : (i) chlorure de 4-nitrobenzoyle, 1,4-dioxane, 150 °C, ultra-sons, 20 min ; (ii) 10% Pd/C, H<sub>2</sub>, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 bars, 24 h ; (iii) *N,N*-diméthyl-*N'*-picolinoylformohydrazonamide (HDA), acide acétique, CH<sub>3</sub>CN, 90°C, 24 h ; (iv) [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], MeOH, 65°C, 16 h tiré de <sup>9</sup>

Ces modifications entraînent peu de variation des propriétés spectroscopiques en solution par rapport à **ReL1** (Figure 8). Par contre, à l'état solide, **ReL3** émet à 567 nm avec un rendement quantique de 0,21 et **ReL4** émet à 558 nm avec un rendement quantique de 0,31 (Figure 9).

En solution dans le dichlorométhane					
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ (ns)
<b>ReL3</b>	306, 383	33600, 4400	627	0,003	100
<b>ReL4</b>	310, 377	22800, 4000	632	0,007	80

**Figure 8** Propriétés spectroscopiques des Complexes **ReL3** et **ReL4** en solution,  $\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence ;  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

A l'état solide			
	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ (ns)
<b>ReL3</b>	567	0,21	890
<b>ReL4</b>	558	0,31	563

**Figure 9** propriétés photophysiques de **ReL1** et **ReL2** à l'état solide  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de photoluminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence

Cette seconde étude a non seulement prouvé que les modifications structurales de la partie organique de ces complexes ont une influence significative sur les propriétés spectroscopiques à l'état solide, mais a également permis d'identifier un complexe de rhénium (**ReL4**) présentant un des plus forts rendements quantiques à ce jour.

Mes travaux de thèse commencent à ce stade, par une contribution aux études complémentaires sur **ReL3** et **ReL4**. Cette contribution est brièvement décrite ci-dessous, avant de passer au projet doctoral proprement dit, dans lequel des approches originales seront développées.

## II. Etudes complémentaires sur ReL3 et ReL4

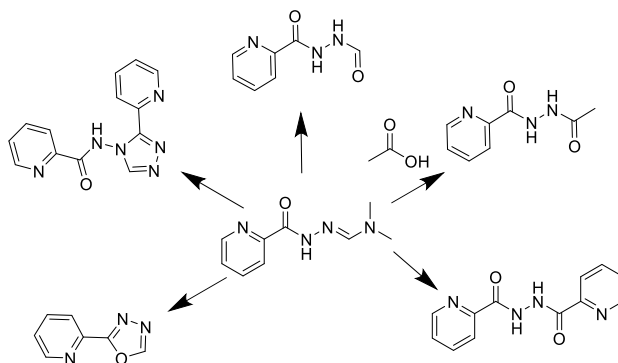
### A. Optimisation de la synthèse de ReL4

Si l'approche synthétique initialement envisagée a permis d'obtenir **ReL4**, elle possède quelques limites avec notamment un manque de répétabilité lors de l'étape de cyclisation du 1,2,4-triazole et aussi la présence de nombreux sous-produits qu'il faut isoler du produit souhaité.

Les points suivants de la synthèse ont été retravaillés (Figure 10) :

- Le premier intermédiaire (aminobenzoxazole) a été obtenu en une seule étape avec un rendement de 90 % (soit un gain de plus de 20 % pour ce composé) par réaction entre l'acide 4-aminobenzoïque et un excès d'acide polyphosphorique.

- L'étape de cyclisation a été optimisée. Les conditions originelles conduisent souvent à l'obtention du ligand **L4** impur, avec des rendements de l'ordre de 20-30%. Un seul essai a permis de l'obtenir avec un rendement de 56%. Un gros travail de synthèse a permis d'expliquer que ce faible rendement était dû aux nombreuses sous-réactions que l'hydrazonamide peut produire. Grâce aux analyses en RMN et aux RX, nous avons pu identifier cinq sous-produits (Figure 10). Beaucoup d'autres sont formés mais n'ont pu être isolés. En améliorant les conditions de synthèse et de purification, nous sommes parvenus à isoler un ligand parfaitement pur. Auparavant, le produit était purifié sur colonne de silice avec EtOAc comme éluant. Une colonne sur alumine avec du dichlorométhane comme éluant donne de meilleurs résultats.



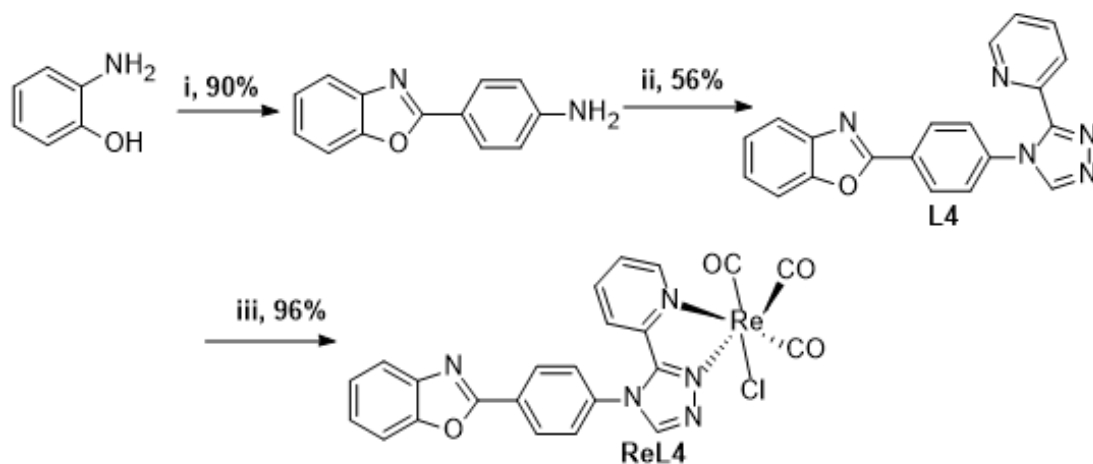
**Figure 10** Représentation de cinq sous-produits isolés et identifiés par RMN et analyse aux RX lors de la formation de **L4**

- Enfin, l'étape de complexation du cœur  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  a été optimisée, donnant un rendement de 96%.

Au final, **ReL4** a été obtenu avec un rendement global de 48% contre 23% avec la voie de synthèse originelle en prenant en compte les rendements obtenus pour les meilleurs essais de chaque étape. Il faut garder en tête que l'étape de synthèse du triazole donne des rendements très aléatoires et peu répétables.

L'étude photophysique de ReL4 obtenu avec la nouvelle synthèse a été réalisée. Si les bandes d'absorption et d'émission restent inchangées, ce composé présente un rendement quantique d'émission de phosphorescence à l'état solide de 55%. **Ce rendement correspond au plus haut rendement quantique jamais obtenu pour un complexe de rhénium tricarbonylé mononucléaire** et prouve l'importance d'avoir pour ce type d'études des composés finaux extrêmement purs.





**Figure 11** Nouvelle voie de synthèse de **ReL4**. Conditions de réaction : (i) 20 eq acide polyphosphorique, 1eq acide 4-aminobenzoïque, 220°C, 4 h (ii) N,N-diméthyl-N'-picolinoylformohydrazonamide (HDA), acide acétique, CH<sub>3</sub>CN, 24 h (iii) [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], MeOH, 65°C, 16 h

## B. Etude des propriétés de mécanochromisme sur **ReL3** et **ReL4**

*Ayant eu un faible impact sur la rédaction de ces travaux (uniquement par la synthèse et la purification de **ReL4**) et souhaitant focaliser cette thèse sur les travaux que j'ai conduits du début à la fin, le choix a été fait de résumer ce travail et d'inclure la publication correspondante dans ce chapitre.*

### 1. Résumé des travaux effectués

Sous l'action d'un stimulus mécanique, certaines molécules voient leur propriétés photophysiques et spectroscopiques changer, ce phénomène s'appelle le mécanochromisme. Il a été constaté sur deux de nos complexes, **ReL4** et **ReL3**.

Comme expliqué précédemment, ces deux complexes possèdent de forts rendements quantiques à l'état solide. Lorsqu'ils sont broyés, leur longueur d'onde d'émission se décale vers le rouge, de 30 nm et 58 nm pour **ReL3** et **ReL4**, respectivement (Figure 12). De plus, le broyage diminue les temps de vie de luminescence et le rendement quantique des composés. Ces changements sont attribués à l'amorphisation induite par le broyage. Nous passons d'un arrangement solide cristallin à un état plus amorphe et désordonné des molécules entre elles. Notons que l'arrangement solide cristallin peut être retrouvé grâce à un traitement de la poudre broyée par des vapeurs de THF, qui favorise la mobilité des molécules. Les changements spectroscopiques sont réversibles pendant de nombreux cycles.



		$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$	$\tau$ (ns)
<b>ReL3</b>	poudre pure	565	0.21	890 (0,76); 185 (0,19)
	poudre broyée	595	0.05	214(0,71); 47 (0,22)
	en solution (DCM)	627	0.017	100
<b>ReL4</b>	poudre pure	542	0.55	563 (0,85), 93(0,12)
	poudre broyée	600	0.25	260 (0,82), 60(0,14)
	en solution (DCM)	632	0.012	80

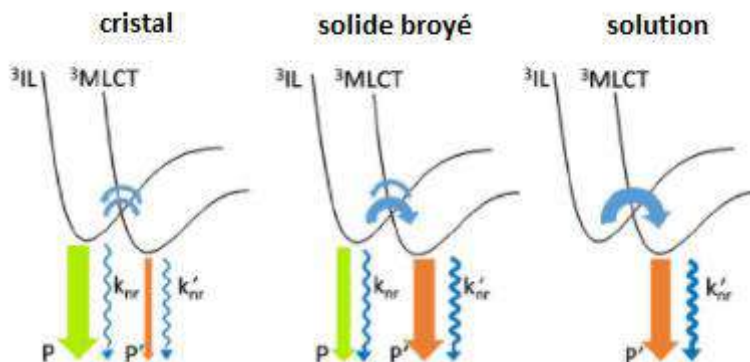
**Figure 12** Propriétés spectroscopiques solide et en solution des complexes **ReL3** et **ReL4** ;  $\lambda_p$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_p$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence avec ratio de présence de ces temps entre parenthèse

L'étude cristallographique des composées montre qu'il n'y a pas de recouvrement important des cycles aromatiques les uns sur les autres dans ces deux molécules. Cela suggère que la formation d'excimères et la transmission d'énergie d'une molécule à l'autre (couplage excitonique) ont peu d'impact sur la luminescence.

Si l'on regarde plus attentivement les durées de vie de luminescence des composés à l'état solide, on constate qu'il y en a deux, une courte et une longue, tandis qu'une seule durée de vie courte était détectée en solution dans le dichlorométhane. D'après les calculs théoriques, il semblerait qu'il s'agisse de deux émissions provenant de deux états triplets distincts, un  $^3\text{MLCT}$  et un  $^3\text{ILCT}$ .

Le calcul montre que, dans le cas de **ReL4**, l'angle dièdre entre le PBO et le groupement Pyta de l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  est de  $55^\circ$ . Or, celui de la molécule cristallisée à l'état fondamental est de  $83^\circ$ . On suppose que pour atteindre l'état  $^3\text{MLCT}$ , la molécule doit réduire son angle dièdre. On peut donc penser qu'à l'état cristallin l'état triplet  $^3\text{ILCT}$  est fortement peuplé au détriment de l'état  $^3\text{MLCT}$ , l'environnement solide empêchant la libre rotation du groupement PBO et ne permettant pas une transition  $^3\text{ILCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$  aisée. L'émission dans le jaune-vert se fait alors à partir de  $^3\text{ILCT}$ . En solution, c'est tout le contraire : l'environnement du dichlorométhane permet une libre rotation du groupement PBO et la transition complète vers un état  $^3\text{MLCT}$  plus bas en énergie, produisant une émission de phosphorescence décalée vers le rouge.

Enfin, le cas du solide broyé, plus ou moins amorphe, représente un état intermédiaire. La contrainte liée à l'arrangement cristallin est fortement diminuée par rapport à la poudre native. Le groupement PBO devient plus libre que dans le cristal, ce qui permet une meilleure transition  $^3\text{ILCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ , cependant moins complète qu'en solution (Figure 13). La variation des durées de vie corrobore cette théorie si l'on suppose que l'état  $^3\text{MLCT}$  est responsable des durées de vie courtes et l'état  $^3\text{ILCT}$  est responsable des durées de vie longues.



**Figure 13** Mécanisme proposé des voies de désactivation des complexes selon leur environnement immédiat ; P : phosphorescence depuis l'état  $^3\text{ILCT}$  ; P' : phosphorescence depuis l'état  $^3\text{MLCT}$  ;  $k_{nr}$  : constante de désactivation non radiative depuis l'état  $^3\text{ILCT}$  ;  $k'_{nr}$  : constante de désactivation non radiative depuis l'état  $^3\text{MLCT}$

Les composés de ce type ouvrent la voie à de nouveaux matériaux intelligents capables de servir de capteurs de pression ou de contrainte mécanique via une réponse spectroscopique. Ils peuvent également servir à authentifier des documents précieux ou des billets de banque.

**ReL3 et ReL4 sont les deux premiers exemples de complexes de rhénium présentant des propriétés de mécanochromisme. L'étude complète a été publiée dans *Chemistry, a European Journal*.**

## 2. Publication

## Luminescence

# Mechanical Modulation of the Solid-State Luminescence of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes through the Interplay between Two Triplet Excited States

Jan Patrick Calupitan,<sup>[a]</sup> Alexandre Poirot,<sup>[b]</sup> Jinhui Wang,<sup>[b, c, d]</sup> Béatrice Delavaux-Nicot,<sup>[e]</sup> Mariusz Wolff,<sup>[f]</sup> Maria Jaworska,<sup>[g]</sup> Rémi Métivier,<sup>[a]</sup> Eric Benoist,<sup>[b]</sup> Clémence Allain,<sup>\*[a]</sup> and Suzanne Fery-Forgues<sup>\*[b]</sup>

**Abstract:** Mechanoresponsive luminescence (MRL) materials promise smart devices for sensing, optoelectronics and security. We present here the first report on the MRL activity of two Re<sup>I</sup> complexes, opening up new opportunities for applications in these fields. Both complexes exhibit marked solid-state luminescence enhancement (SLE). Furthermore, the pristine microcrystalline powders emit in the yellow-green region, and grinding led to an amorphous phase with concomitant emission redshift and shrinking of the photoluminescence (PL) quantum yields and lifetimes. Quantum chemical calculations revealed the existence of two low-lying triplet excited states with very similar energy levels, that is, <sup>3</sup>IL and <sup>3</sup>MLCT, having, respectively, almost pure intraligand (IL) and metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) character. Transi-

tion between these states could be promoted by rotation around the pyridyltriazole–phenylbenzoxazole bond. In the microcrystals, in which rotations are hindered, the <sup>3</sup>IL state induces the prominent PL emission at short wavelengths. Upon grinding, rotation is facilitated and the transition to the <sup>3</sup>MLCT state results in a larger proportion of long-wavelength PL. FTIR and variable-temperature PL spectroscopy showed that the opening of the vibrational modes favours non-radiative deactivation of the triplet states in the amorphous phase. In solution, PL only arises from the <sup>3</sup>MLCT state. The same mechanism accounts for the spectroscopic differences observed when passing from crystals to amorphous powders, and then to solutions, thereby clarifying the link between SLE and MRL for these complexes.

[a] Dr. J. P. Calupitan, Dr. R. Métivier, Dr. C. Allain  
Laboratoire PPSM, CNRS UMR 8531, ENS Paris-Saclay  
Université Paris-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette (France)  
E-mail: callain@ens-paris-saclay.fr

[b] A. Poirot, Dr. J. Wang, Prof. E. Benoist, Dr. S. Fery-Forgues  
SPCMIB, CNRS UMR5068, Université Toulouse III-Paul Sabatier  
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 (France)  
E-mail: sff@chimie.ups-tlse.fr


[c] Dr. J. Wang  
Institute of Drug Discovery Technology, Ningbo University  
No.818 Fenghua Road, Jiangbei District, Ningbo 315211 (P.R. China)

[d] Dr. J. Wang  
State Key Laboratory of Chemical Oncogenomics  
Key Laboratory of Chemical Biology, The Graduate School at Shenzhen  
Tsinghua University, No.2279 Lishui Road, Nanshan District  
Shenzhen, Guangdong 518055 (P.R. China)

[e] Dr. B. Delavaux-Nicot  
Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS (UPR 8241)  
Université de Toulouse (UPS, INPT), 205 route de Narbonne  
31077 Toulouse Cedex 4 (France)

[f] Dr. M. Wolff  
Institut für Chemische Katalyse, Universität Wien  
Währinger Strasse 38, 1090 Wien (Austria)

[g] Dr. M. Jaworska  
Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice  
9th Szkolna St., 40-006 Katowice (Poland)

 Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.202005245>.

## Introduction

Mechanoresponsive luminescence (MRL), the change in emission properties upon application of an external mechanical stimulus, has attracted considerable attention in recent years for smart material applications.<sup>[1–12]</sup> MRL is a supramolecular phenomenon, as it coincides with transitions between two crystalline polymorphs or between crystalline and amorphous states: emission changes are generally a result of the modification of the molecular environment during these transitions.<sup>[1,2]</sup> In recent years, MRL-active organic luminogens have been widely reported<sup>[3–6]</sup> in the context of aggregation-induced emission (AIE),<sup>[3,4]</sup> that is, for molecules that are not or only weakly emissive in dilute solutions, but strongly luminescent upon aggregate formation. The rationale is that AIE-active molecules, which are generally not planar, tend to pack loosely, and so crystals are readily destroyed by weak mechanical stress.

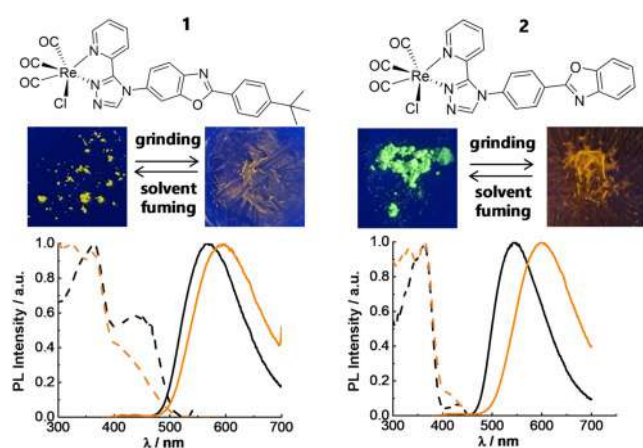
Meanwhile, MRL-active transition-metal complexes,<sup>[7]</sup> which present alternative emission pathways, have been relatively under-researched, even though they promise applications in security,<sup>[7–9]</sup> data storage<sup>[7,9]</sup> and pressure/force sensing.<sup>[10]</sup> Recently, we introduced new tricarbonyl rhenium(I) complexes<sup>[13]</sup> that show rare AIE, and more widely speaking, solid-state luminescence enhancement (SLE).<sup>[14]</sup> Drawing lessons and parallels

from organic AIE- and MRL-active materials, we sought to explore the MRL response of our Re<sup>I</sup> complexes. MRL has been reported for a variety of transition-metal complexes, including Ir,<sup>[8,9c-h]</sup> Pt,<sup>[9a]</sup> Cu,<sup>[7c,10b,12]</sup> Au<sup>[9b,10a,12]</sup> and others (Zn, Ag)<sup>[8]</sup>, which are frequently also AIE-active. However, to the best of our knowledge, this is the first observation of MRL in Re<sup>I</sup> complexes. Furthermore, the mechanism proposed for their activity sheds new light on the SLE process.

## Results and Discussion

The rhenium complexes **1** and **2** (Figure 1) contain ligands consisting of a 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (pyta) fragment appended to a 2-phenylbenzoxazole (PBO) moiety.<sup>[15]</sup> They differ in the connection between the PBO and pyta fragments, and by the presence of a bulky *tert*-butyl group in complex **1**. Both were selected for study as a result of their excellent emission properties in the solid state.<sup>[13b]</sup> Upon irradiation with near-UV light or low-wavelength visible light, pristine powders of **1** and **2**, obtained by crystallisation in methanol, showed emission in the yellow and green regions, respectively, with high photoluminescence quantum yields (Table 1). It can be recalled that in dichloromethane, both compounds emitted weak red light.<sup>[13b]</sup> This SLE effect was conventionally attributed to the restriction of molecular motion upon aggregation.

Mechanical grinding of the rhenium complexes caused a redshift of emission by 30 nm (892 cm<sup>-1</sup>) for **1** and 58 nm (1783 cm<sup>-1</sup>) for **2** (Figure 1 and Table 1) and the quantum yields collapsed. Upon exposure of the ground powders to solvent fumes (chloroform, dichloromethane or THF), the emission associated with the corresponding pristine powders was fully recovered. The process was reversible several times without any noticeable changes. The excitation spectra also showed variation in the intensity of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) band (447 nm for **1**, 437 nm for **2**) for the pristine and ground forms. According to the 3D luminescence



**Figure 1.** From top to bottom, for complexes **1** (left) and **2** (right): the respective chemical structures, photographs of pristine and ground powders under UV light (365 nm), and normalised excitation (dotted) and emission (solid) spectra of pristine (black) and ground forms (orange).  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm for the emission spectra; the excitation spectra were recorded at the emission maxima.

**Table 1.** Phosphorescence properties of complexes **1** and **2** in the solid state (pristine and ground powders) and in dichloromethane solution.<sup>[a]</sup>

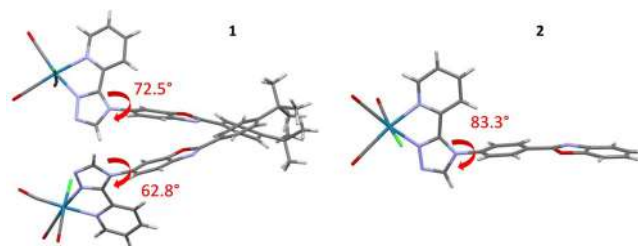
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] <sup>[b]</sup>	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{[c]}}$	$\tau$ [ns] <sup>[d]</sup>	$\langle \tau \rangle$ [ns] <sup>[e]</sup>	$k_{\text{r}}$ [ns <sup>-1</sup> ] <sup>[f]</sup>	$k_{\text{nr}}$ [ns <sup>-1</sup> ] <sup>[g]</sup>
Complex 1						
pristine	565	0.21	890 (0.76), 185 (0.19)	710	$3.0 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$
ground	595	0.05	214 (0.71), 47 (0.22)	160	$3.1 \times 10^5$	$5.9 \times 10^6$
solution <sup>[a]</sup>	627	0.017	100	100	$1.7 \times 10^5$	$9.8 \times 10^6$
Complex 2						
pristine	542	0.55	563 (0.85), 93 (0.12)	490	$1.1 \times 10^6$	$9.2 \times 10^5$
ground	600	0.25	260 (0.82), 60 (0.14)	220	$1.1 \times 10^6$	$3.4 \times 10^6$
solution <sup>[a]</sup>	632	0.012	80	79	$1.5 \times 10^5$	$1.3 \times 10^7$

[a] Concentration  $\approx 3.5 \times 10^{-5}$  M, bubbled with Ar (5 min) before measurement. From ref. [13b]. [b] Maximum emission wavelength.  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm. [c] Phosphorescence quantum yield. [d] Main lifetimes with fractions of intensity given in parentheses. [e] Weighted average lifetimes. [f] Radiative rate constants,  $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{PL}} / \langle \tau \rangle$ . [g] Non-radiative rate constant,  $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{PL}}) / \langle \tau \rangle$ .

spectra, the emission spectral shape is independent of  $\lambda_{\text{ex}}$  (see Figures S1 and S2 in the Supporting Information), which indicates the presence of a single emitting species for the pristine and ground forms of both compounds. Remarkably, each of the pristine powders displayed two main distinct luminescence lifetimes (890 and 185 ns for **1**, 563 and 93 ns for **2**), which drastically shortened upon grinding (see Table S1, Figures S3 and S4 and further comments on lifetime measurements in the Supporting Information). Such values comprising several tens and several hundred nanoseconds confirm the phosphorescent nature of the emission.

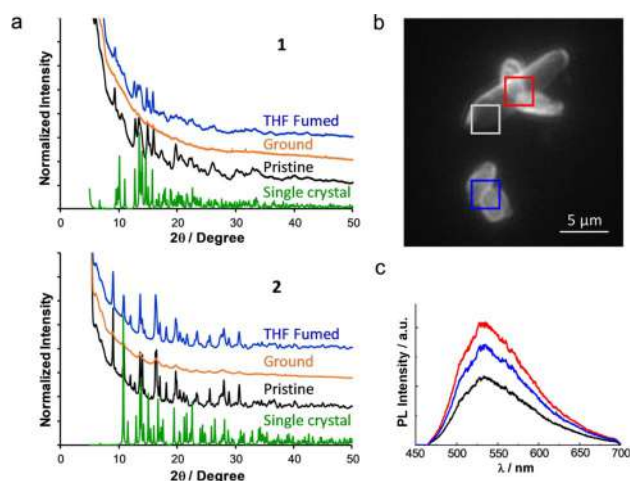
Crystallographic analyses of the two compounds have been reported previously.<sup>[13b]</sup> Besides the expected octahedral geometry of the coordination sphere, other characteristic features include the planarity of the PBO moiety and its pronounced twist with respect to the 1,2,4-triazole moiety due to the repulsion of the hydrogen atoms in the adjacent rings, with measured dihedral angles of 72.5 and 62.8° for the two molecules that constitute the unit cell of **1**, and 83.3° for **2** (Figure 2). Furthermore, the aromatic systems of neighbouring molecules of the two complexes do not overlap in the respective crystal packing modes. The crystals, structured by various weak interactions, are therefore prone to fracture by external stimuli.

Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis revealed the crystalline nature of the pristine powders, showing the same peaks as those simulated on the basis of the single-crystal X-ray dif-



**Figure 2.** Conformations of complexes **1** (with two molecules in the asymmetric unit) and **2**. The pyta-benzoxazole dihedral angles are shown.





**Figure 3.** a) PXRD patterns of the pristine, ground and THF-fumed powders, and comparison with the data derived from X-ray diffraction analysis of a single crystal of **1** (top) and **2** (bottom). b) Fluorescence microscopy image of microcrystals of **2**.  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm. c) The corresponding emission spectra. The colours of the spectra refer to the zone where the emission signal was taken, except for the white zone, which gives the black spectrum.

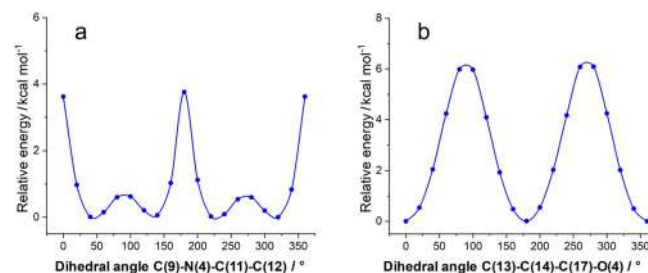
fraction data. By contrast, the ground samples generated almost flat patterns. The samples exposed to solvent fumes exhibited the same peaks as the pristine powders (Figure 3a). This confirms the transition from crystalline pristine powders to an amorphous state upon grinding, and the recovery of the initial crystalline structure upon solvent fuming, which favours the mobility of molecules.

Coupled optical atomic force microscopy<sup>[16]</sup> (AFM) imaging was performed to ascertain the origin of emission in the crystalline samples. After drop-deposition and drying of a dichloromethane solution of **2**, AFM showed flat objects, typical of uniformly ordered crystalline structures (see Figure S5 in the Supporting Information). Collecting the light emitted by single crystals of **2** allowed us to record the corresponding spectra, which were in complete agreement with that of the pristine powder (Figure 3b,c).

The differences in the spectroscopic properties are therefore associated with phase changes from the crystalline to amorphous states. The lack of strong face-to-face  $\pi$ - $\pi$ -stacking interactions in the crystals of **1** and **2** suggests that excimer formation or exciton coupling, widely evoked in the literature to explain MRL in AIE luminogens,<sup>[1,4,5,6a,7]</sup> plays a minor role in our complexes. The rationale for the observed MRL effect must rather be researched on the molecular scale. It is commonly agreed that for typical propeller-shaped AIE-active compounds, which are often stuck in a twisted conformation in the crystalline state,<sup>[1-7]</sup> grinding releases the twist stress and allows molecules to adopt more planar conformations. These spectacular conformational changes usually account for the large differences in spectroscopic properties. This is not the case here: the overall geometries of the molecules in the crystalline state, provided by XRD analyses, are similar to those of the molecules surrounded by a solvent continuum, optimised by density functional theory (DFT) calculations.<sup>[13b]</sup> The only significant difference for **1** is the value of the dihedral angle between the

pyta and PBO moieties (calculated  $89.4^\circ$  vs. experimental  $72.5/62.8^\circ$ , see Table S2 in the Supporting Information). Furthermore, for both compounds, it is notable that the dihedral angle decreases when passing from the ground state to the first excited state. For instance, for complex **2**, the calculated dihedral angle for the  $^3\text{MLCT}$  state is  $55.5^\circ$ , whereas the experimental angle is  $83.3^\circ$  in the crystal. No clear trend could be observed for the two compounds, but our attention was attracted by the pyta-PBO dihedral angle. Furthermore, free rotation around the bond linking pyta and PBO is possible in solution.

Consequently, it seemed instructive to investigate the influence of molecular motion upon the energy of the first triplet state, which is involved in emission. DFT calculations were performed. The effect of rotation around the pyta-PBO bond on the PL emission wavelength was calculated from the Boltzmann distribution average versus rotation angle at a temperature of 300 K. The curves for potential energy plotted against pyta-PBO dihedral angle have almost identical shapes for compounds **1** (Figure S6d in the Supporting Information) and **2** (Figure 4a), with a large area of very low energy. Thus, rotation is thermally easy, with rotational barriers of 4.64 and 3.76 kcal mol<sup>-1</sup> for **1** and **2**, respectively, and has only a small impact on



**Figure 4.** Potential energy curves for the lowest-energy triplet excited state of **2** versus the dihedral angle of a) the pyta-PBO bond and b) the internal PBO bond, calculated at the PBE1PBE/6-31 + G\*\* level of theory.

the PL emission wavelength (see Tables S3, S5 and S9). The effect of internal rotation within the PBO moiety was also investigated, because no repulsion impedes the rotation of the phenyl group with respect to the benzoxazole group. In this case, the potential energy sharply increases when the dihedral angle deviates from 0 or  $180^\circ$  (Figure S6f and Figure 4b). The rotational barrier is somewhat higher than in the former case (6.09 and 6.19 kcal mol<sup>-1</sup> for **1** and **2**, respectively, see Table S4), which suggests that this moiety is more likely to stay planar at room temperature. Most importantly, the effect of torsion on the PL emission is almost insignificant (see Tables S3, S7 and S10).

Further extensive DFT calculations were performed to gain an understanding of the MRL effect. In our previous work, PL emission was only attributed to the first triplet state, which has strong MLCT character, as a result of the transfer of one electron from the  $d(\text{Re})$  orbital to the  $\pi^*$  orbital of the organic ligand. The present work allowed us to identify a second triplet state with intraligand (IL) character, namely  $^3\text{IL}$ , because the promotion of one electron occurs from the  $\pi$  orbital to a  $\pi^*$

orbital of the organic ligand (see Figures S6b,c and S7b,c in the Supporting Information). Indeed, the existence of two long-lived equilibrated triplet states has been reported previously by Vlček and Zališ and co-workers for [Re(Cl)(CO)<sub>3</sub>(N,N)] complexes (N,N = bipyridine, phenanthroline or 4,7-dimethylphenanthroline). Ultrafast spectroscopic measurements showed that excitation at 400 nm produces a <sup>1</sup>CT state, which decays on a femtosecond timescale and populates simultaneously the lowest-lying phosphorescent triplet state with strong charge-transfer (CT) character and an intermediate triplet state with substantial IL character. The <sup>3</sup>IL-to-<sup>3</sup>CT conversion occurs on a picosecond timescale, depending on the solvent and ligands.<sup>[17]</sup> In our case, the calculated energy of the <sup>3</sup>IL state of **1** is higher than that of <sup>3</sup>MLCT by only about 5 kcal mol<sup>-1</sup> (-1708.45268 a.u. vs. -1708.46086 a.u.). For **2**, the energies of the two triplet states are very similar (-1551.38412 and -1551.38736 a.u., respectively). Accessing the exact energy levels of the triplets in the crystals is beyond the scope of this study, because that would require taking into account the influence of the surrounding molecules. However, it may be assumed that the energies of the <sup>3</sup>MLCT and <sup>3</sup>IL triplet states are similar in the solids. Emission could thus arise from both triplet states, which is indeed in line with the detection of two distinct lifetimes in both the crystalline and amorphous states. Considering that the small differences may be due to packing effects, comparison between the experimental (Table 1) and calculated (Table S3) values suggests that the <sup>3</sup>IL state could be mainly responsible for the PL emission at short wavelengths, which prevails in the crystalline state. In contrast, for the amorphous powder, PL emission in the orange region suggests an increased involvement of the <sup>3</sup>MLCT state.

The interplay between the two excited triplet states would therefore be responsible for the bathochromic shift of the PL emission upon grinding the crystalline material, observed for both complexes. However, the question is why the <sup>3</sup>IL state would be better stabilised in the crystalline state than in the amorphous state. In fact, due to the bent geometries of **1** and **2**, the <sup>3</sup>IL state has virtually pure IL character, contrary to the complexes studied in the literature, for which the <sup>3</sup>IL states have mixed CT and IL character.<sup>[17]</sup> However, in the present case, the <sup>3</sup>IL and <sup>3</sup>MLCT states are very different, as shown by their density contour plots (Figure 5). One hypothesis is that some variations in the molecular geometry are necessary to reach the conical intersection that allows transition from one triplet state to the other. In the crystals, such variations are hindered due to intermolecular interactions, and therefore transition from <sup>3</sup>IL to <sup>3</sup>MLCT is prevented to a large extent. By contrast, the release of packing constraints in the amorphous state

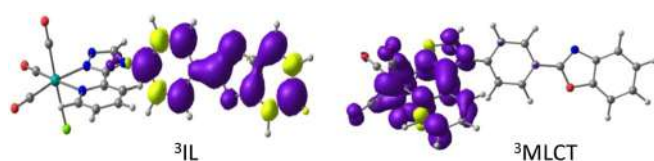


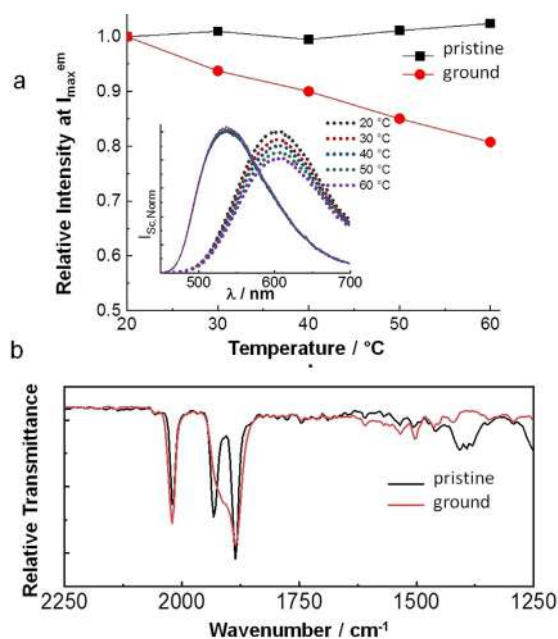
Figure 5. Unpaired electron spin density contour plots of the lowest triplet excited states of **2**.

allows some motions to take place, and the <sup>3</sup>MLCT state to be more largely populated. Of course, the most significant molecular motion that is likely to take place is the rotation around the pyta-PBO bond.

The deactivation of these triplet states allows an understanding of the whole phenomenon, which also encompasses the decrease in emission quantum yields and the shortening of phosphorescence lifetimes. These two effects point to a possible mechanism involving competition between radiative and non-radiative relaxation pathways.<sup>[18]</sup> Evidently, the two triplets have different modes of deactivation. The positions of the orbitals suggest that rotations within the organic ligand are probably the main non-radiative deactivation pathway of <sup>3</sup>IL. However, the rotational barrier is high (see Table S4 in the Supporting Information) and the crystal packing constraints are strong, so this deactivation pathway would not be efficient, resulting in high PL quantum yields and long lifetimes, as observed in the crystals. The <sup>3</sup>MLCT state is not very sensitive to the molecular motions taking place in the organic ligand, and its deactivation should occur through vibrations in the coordination sphere.

The data in Table 1 show that the pristine and ground samples of **1** and **2** have the same radiative rate constants, whereas the non-radiative rate constants increase by around five- and four-fold after the grinding of **1** and **2**, respectively. Our hypothesis is that the rigid structure of the crystalline state may hinder some vibrational relaxation pathways. Grinding opens this rigid structure to non-radiative relaxation pathways (i.e., vibrational modes). The lower quantum yields and shorter lifetimes may be due to the higher efficiencies of the vibrational relaxation modes compared with radiative ones. The red-shifted emission observed for amorphous powders could even be enhanced by the involvement of high-energy vibrational levels of the electronic ground state, resulting in a reduced energy gap.

Emission spectra were also recorded at various temperatures. For pristine powders, only small changes in emission intensity were observed. However, after grinding, the emission intensities of the two complexes decreased markedly at higher temperatures (Figure 6a and Figure S8 in the Supporting Information). Heat, which favours vibrational relaxation, has therefore a stronger impact on the ground powders than on the pristine ones. This confirms that grinding opens up vibrational relaxation pathways in the solid complexes, and that the involved triplet excited state is particularly sensitive to this deactivation mode, as expected from the <sup>3</sup>MLCT state. Furthermore, FTIR analysis of pristine powders of **2** showed well-resolved CO vibrational peaks at 2021, 1934 and 1887 cm<sup>-1</sup>.<sup>[13b]</sup> Grinding caused a slight broadening of the peak at 2021 cm<sup>-1</sup> and a marked broadening of the two other peaks (Figure 6b). These changes in the CO peaks suggest that the number of vibrations have increased in the amorphous powder, thereby reflecting the existence of new structures in the ground powders, and therefore provide evidence for the opening of the vibrational modes due to the disruption of the rigid crystal structure upon grinding. It is well established that the resolution of the bands observed in the IR spectra of rhenium complexes is



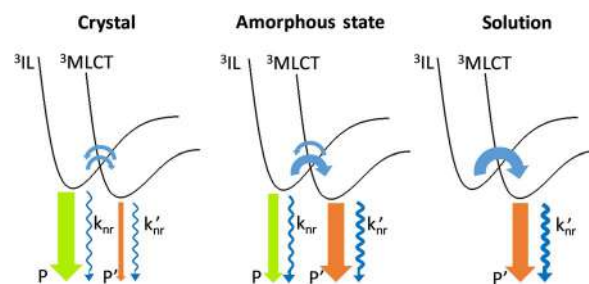
**Figure 6.** a) Variation of emission intensity at the respective  $\lambda_{\max}^{\text{em}}$  of pristine and ground samples of complex **2** with increasing temperature. Inset: temperature-dependent emission spectra of the pristine (solid lines) and ground (dotted) samples. b) IR spectra of pristine and ground samples of **2**.

critically dependent on the geometry around the rhenium centre.<sup>[19]</sup> These changes in the coordination sphere should particularly affect the  $^3\text{MLCT}$  state.

Besides explaining what happens during transitions between crystalline and amorphous states, the same mechanism could account for the spectroscopic differences observed when passing from solution to the solid state. Indeed, free rotation around the pyta–PBO bond would induce total transition from the  $^3\text{IL}$  state to the lowest-lying  $^3\text{MLCT}$  state, which is therefore only responsible for phosphorescence emission. Indeed, the phosphorescence emission wavelengths associated with the geometrically optimised  $^3\text{MLCT}$  triplet states are 608 nm for **1** and 626 nm for **2**, not far from the experimental values observed in dilute  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution, and only one lifetime was detected for each complex.<sup>[13b]</sup> The  $k_{\text{nr}}$  rate constant is almost one order of magnitude higher in solution than in the solid state, which suggests strong vibrational relaxation due to high degrees of freedom in solution and interactions with the solvent. The restriction of molecular vibrations upon transition from solution to the solid state is therefore instrumental for SLE in our  $\text{Re}^{\text{I}}$  complexes,<sup>[20]</sup> and it must be considered in the context of the interplay between both triplet states, as proposed in Figure 7.

## Conclusion

This work has revealed that SLE and MRL effects are closely linked in our two  $\text{Re}^{\text{I}}$  complexes. The proposed mechanism is original with respect to those commonly reported for organic AIE- and MLR-active molecules. In the field of transition-metal complexes, the only comparison that seems adequate is with MLR-active  $\text{Ir}^{\text{III}}$  complexes.<sup>[9c–h]</sup> However, these cyclometallated



**Figure 7.** Schematised radiative (straight arrows) and non-radiative (wavy arrows) deactivation pathways of both triplet states in the crystalline and amorphous states, and in solution. The width of the arrows is indicative of the efficiency of the process.

complexes, which are generally cationic, have rather different chemical structures. Their MRL mechanism is based on variations in the intermolecular interactions upon changes in packing,<sup>[9c,d,e]</sup> on the presence of an appended non-planar carbazole unit<sup>[9f,g]</sup> and on a *trans*-to-*cis* isomerisation of a carbene ligand.<sup>[9h]</sup> Interestingly, in the latter case, two types of triplets are involved, but dual emission is far more trivial for  $\text{Ir}^{\text{III}}$  complexes than for  $\text{Re}^{\text{I}}$  complexes. It would be instructive to explore whether the original mechanism described here can be applied to the large family of tricarbonyl rhenium(I) complexes, or whether it is related to a particular molecular geometry that generates triplet states with almost pure IL and MLCT character. It must be emphasised that the shift in wavelength (up to 58 nm) observed after grinding our complexes compares favourably with that observed for  $\text{Ir}^{\text{III}}$  complexes. The clear colour change from green-yellow to orange, the high PL quantum yields of our compounds and their sensitivity to mechanical sensing make them suitable for practical use. Finally, it is noteworthy that this is the first report that deals with the modulation of SLE emission of  $\text{Re}^{\text{I}}$  complexes through mechanical stimulation, showing that this class of complexes has potential applications in fields requiring MRL-active materials, including security devices and tags.

## Acknowledgements

This work was supported by the European Research Council (ERC StG-715757 MECHANO-FLUO grant to C.A.) and the Chinese Scholarship Council (Ph.D. funding for J.W.). We thank Arnaud Brosseau for his assistance in lifetime measurements and microscopy. The calculations were carried out at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing, Poland (<http://www.wcss.pl>, Grant No. 18).

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** density functional calculations · luminescence · mechanochromism · rhenium

- [1] a) Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder, T. Kato, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073–1095; b) M. Luo, X. Zhou in *Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials, Applications* (Eds.: J. Xu, Z. Chi), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, pp. 7–68.
- [2] a) Z. Ma, Z. Wang, M. Teng, Z. Xu, X. Jia, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1811–1828; b) C. Wang, Z. Li, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2174–2194.
- [3] a) Z. Chi, J. Xu, in *Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials, Applications* (Eds.: J. Xu, Z. Chi), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, pp. 163–232; b) C. Wang, Z. Li, in *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission* (Eds.: Y. Tang, B. Z. Tang), Springer, Nature Switzerland, Cham, **2019**, pp. 141–162.
- [4] a) Y. Q. Dong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3429–3436; b) S. Mukherjee, P. Thilagar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7922–7932; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8004–8014; c) E. Ubba, Y. Tao, Z. Yang, J. Zhao, L. Wang, Z. Chi, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3106–3121; d) J. Zhao, Z. Chi, Z. Yang, Z. Mao, Y. Zhang, F. Ubba, Z. Chi, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1595–1608.
- [5] a) Y.-B. Gong, P. Zhang, Y. Gu, J.-Q. Wang, M.-M. Han, C. Chen, W.-J. Zhan, Z.-L. Xie, B. Zhou, Q. Peng, Z.-G. Chi, Z. Li, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800198; b) L. Zhan, Z. Chen, S. Gong, Y. Xiang, F. Ni, X. Zeng, G. Xie, C. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17651–17655; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17815–17819; c) S. Xu, T. Liu, Y. Mu, Y. F. Wang, Z. Chi, C. C. Lo, S. Liu, Y. Zhang, A. Lien, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 874–878; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 888–892.
- [6] a) L. Wilbraham, M. Louis, D. Alberga, A. Brosseau, R. Guillot, F. Ito, F. Labat, R. Métivier, C. Allain, I. Ciofini, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800817; b) Q. Yang, D. Li, W. Chi, R. Guo, B. Yan, J. Lan, X. Liu, J. Yin, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 8244–8249; c) J.-A. Li, J. Zhou, Z. Mao, Z. Xie, Z. Yang, B. Xu, C. Liu, X. Chen, D. Ren, H. Pan, G. Shi, Y. Zhang, Z. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6449–6453; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6559–6563.
- [7] a) X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390; b) P. Xue, J. Ding, P. Wang, R. Lu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6688–6706; c) E. Cariati, E. Lucenti, C. Botta, U. Giovanella, D. Marinotto, S. Righetto, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 566–614.
- [8] H. Sun, S. Liu, W. Lin, K. Y. Zhang, W. Lv, X. Huang, F. Huo, H. Yang, G. Jenkins, Q. Zhao, W. Huang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3601.
- [9] a) D. Genovese, A. Aliprandi, E. A. Prasetyanto, M. Mauro, M. Hirtz, H. Fuchs, Y. Fujita, H. Uji-i, S. Lebedkin, M. Kappes, L. de Cola, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5271–5278; b) Y. Dong, J. Zhang, A. Li, J. Gong, B. He, S. Xu, J. Yin, S. H. Liu, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 894–899; c) Z. Song, R. Liu, Y. Li, H. Shi, J. Hu, X. Cai, H. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2553–2559; d) D. Li, G. Li, J. Xie, D. Zhu, Z. M. Su, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10876–10880; e) Y. Wang, T. Yang, X. Liu, G. Li, W. Che, D. Zhu, Z. Su, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12217–12223; f) K.-Y. Zhao, H.-T. Mao, L.-L. Wen, G.-G. Shan, Q. Fu, H.-Z. Sun, Z.-M. Su, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11686–11693; g) G.-G. Shan, H.-B. Li, H.-Z. Sun, D.-X. Zhu, H.-T. Cao, Z.-M. Su, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1440–1449;
- h) J. Han, K.-M. Tang, S.-C. Cheng, C.-O. Ng, Y.-K. Chun, Sh.-L. Chan, S.-M. Yiu, M.-K. Tse, V. A. L. Roy, C.-C. Ko, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 786–794.
- [10] a) C. H. Woodall, C. M. Beavers, J. Christensen, L. E. Hatcher, M. Intissar, A. Parlett, S. J. Teat, C. Reber, P. R. Raithby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9691–9694; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9873–9876; b) E. Kwon, J. Kim, K. Y. Lee, T. H. Kim, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 943–949.
- [11] a) B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671–13675; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13860–13864; b) A. Kobayashi, Y. Yoshida, M. Yoshida, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14750–14759.
- [12] a) H. Ito, M. Marumoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2009; b) T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6514–6517.
- [13] a) J. Wang, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, R. Métivier, E. Benoist, S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8087–8099; b) J. Wang, A. Poirot, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, J. P. Calupitan, C. Allain, E. Benoist, S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15906–15916.
- [14] a) V. Sathish, A. Ramdass, P. Thanasekaran, K.-L. Lu, S. Rajagopal, *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *23*, 25–44; b) L. Ravotto, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 62–76; c) J. Shi, L. E. Aguilar Suarez, S.-J. Yoon, S. Varghese, C. Serpa, S. Y. Park, L. Lüer, D. Roca-Sanjuán, B. Milián-Medina, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23166–23183.
- [15] C. Carayon, S. Fery-Forgues, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1020–1035.
- [16] a) M. Louis, C. P. Garcia, A. Brosseau, C. Allain, R. Métivier, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4758–4762; b) L. Polacchi, A. Brosseau, R. Métivier, C. Allain, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14566–14569.
- [17] a) A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Žališ, M. Chergui, A. Vlček, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2932–2943; b) R. Baková, M. Chergui, C. Daniel, A. Vlček, S. Žališ, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 975–989.
- [18] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [19] L. Suntrup, S. Klenk, J. Klein, S. Sobottka, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5771–5783.
- [20] a) Q. Wei, Y. Dai, C. Chen, L. Shi, Z. Si, Y. Wan, Q. Zuo, D. Han, Q. Duan, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 786–792; b) M. T. Gabr, F. C. Pigge, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15040–15047; c) T. Tao, H. Fang, Y.-X. Peng, M.-D. Zhang, W. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 15–19.

Manuscript received: December 8, 2020

Accepted manuscript online: December 10, 2020

Version of record online: January 28, 2021



# Chemistry–A European Journal

Supporting Information

## **Mechanical Modulation of the Solid-State Luminescence of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes through the Interplay between Two Triplet Excited States**

Jan Patrick Calupitan,<sup>[a]</sup> Alexandre Poirot,<sup>[b]</sup> Jinhui Wang,<sup>[b, c, d]</sup> Béatrice Delavaux-Nicot,<sup>[e]</sup> Mariusz Wolff,<sup>[f]</sup> Maria Jaworska,<sup>[g]</sup> Rémi Métivier,<sup>[a]</sup> Eric Benoist,<sup>[b]</sup> Clémence Allain,<sup>\*[a]</sup> and Suzanne Fery-Forgues<sup>\*[b]</sup>

## **Author Contributions**

J.C. Investigation: Lead; Methodology: Lead; Writing – original draft: Equal; Writing – review & editing: Supporting

A.P. Investigation: Supporting

J.W. Investigation: Supporting

B.D. Writing – original draft: Supporting; Writing – review & editing: Supporting

M.W. Investigation: Lead; Writing – original draft: Equal

M.J. Methodology: Equal

R.M. Supervision: Equal; Validation: Equal; Writing – original draft: Supporting; Writing – review & editing: Supporting

E.B. Supervision: Supporting

C.A. Methodology: Supporting; Resources: Equal; Supervision: Equal; Validation: Equal; Writing – original draft: Equal; Writing – review & editing: Supporting.

## Contents

<b>Experimental section</b> .....	2
<b>Figure S1.</b> 3D photoluminescence spectrum and normalized emission spectra of <b>1</b> at various excitation wavelengths .....	4
<b>Figure S2.</b> 3D photoluminescence spectrum and normalized emission spectra of <b>2</b> at various excitation wavelengths .....	5
<b>Method for phosphorescence decay measurements and data analysis of solid samples</b> .....	6
<b>Table S1.</b> Luminescence decay analyses of <b>1</b> and <b>2</b> in solutions, and as pristine and ground powders .....	6
<b>Figure S3.</b> Evolution of the normalized pre-exponential factor and of the fraction of intensity as a function of the emission wavelength for complex <b>1</b> as pristine and ground powders .....	7
<b>Figure S4.</b> Evolution of the normalized pre-exponential factor and of the fraction of intensity as a function of the emission wavelength for complex <b>2</b> as pristine and ground powders .....	7
<b>Figure S5.</b> a) Fluorescence microscopy images of the solid obtained after drop-casting of a dichloromethane solution of <b>2</b> . b) AFM topography image of microcrystals .....	8
<b>Table S2.</b> Values of the pyta-PBO dihedral angles calculated using the density functional theory (DFT) method at the PBE1PBE/LANL2DZ/6-31+G** level, for the ground state $S_0$ , first excited singlet state $S_1$ and first excited triplet state $T_1$ ( $^3$ MLCT) of the complexes, and obtained from crystallographic data .....	8
<b>Table S3.</b> Average emission wavelength values (in nm) along the rotation angle between the pyta and PBO moieties, and along the internal rotation of the PBO moiety, for the $^3$ MLCT and $^3$ IL triplet states of <b>1</b> and <b>2</b> .....	8
<b>Table S4.</b> Values of the rotational barrier (in kcal mol <sup>-1</sup> ) between the pyta and PBO moieties and within the PBO moiety, for the $^3$ MLCT and $^3$ IL triplet excited states of complexes <b>1</b> and <b>2</b> .....	8
<b>Figure S6.</b> a) Chemical structure of <b>1</b> with angles of interest. b and c) Unpaired-electron spin density contour plots of the two lowest energy triplet excited states. d-g) Potential energy curves of the two lowest triplet states of <b>1</b> along the dihedral angle of the indicated bonds calculated at the PBE1PBE/6-31+G** level.....	9
<b>Figure S7.</b> a) Chemical structure of <b>2</b> with angles of interest. b and c) Unpaired-electron spin density contour plots of the two lowest triplet excited states. d-g) Potential energy curves of the two lowest energy triplet states of <b>1</b> along the dihedral angle of the indicated bonds calculated at the PBE1PBE/6-31+G** level .....	10
<b>Table S5.</b> Dependence of the emission wavelength on the pyta-PBO dihedral angle of <b>1</b> in the $^3$ MLCT state ...	11
<b>Table S6.</b> Dependence of the emission wavelength on the pyta-PBO dihedral angle of <b>1</b> in the $^3$ IL state .....	11
<b>Table S7.</b> Dependence of the emission wavelength on the intra-PBO dihedral angle of <b>1</b> in the $^3$ MLCT state ..	12
<b>Table S8.</b> Dependence of the emission wavelength on the intra-PBO dihedral angle of <b>1</b> in the $^3$ IL state .....	12
<b>Table S9.</b> Dependence of the emission wavelength on the pyta-PBO dihedral angle of <b>2</b> in the $^3$ MLCT state ...	13
<b>Table S10</b> Dependence of the emission wavelength on the pyta-PBO dihedral angle of <b>2</b> in the $^3$ IL state .....	13
<b>Table S11</b> Dependence of the emission wavelength on the intra-PBO dihedral angle of <b>2</b> in the $^3$ MLCT state .	14
<b>Table S12.</b> Dependence of the emission wavelength on the intra-PBO dihedral angle of <b>2</b> in the $^3$ IL state .....	14
<b>Figure S8.</b> a) Variation of emission intensity at respective $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ of complex <b>1</b> with increasing temperature. b) Temperature-dependent emission spectra of pristine samples. c) Temperature-dependent emission spectra of ground samples.....	15

## Experimental section

The synthesis and characterization of complexes **1** and **2** have been previously described.<sup>[1]</sup>

Solid state spectra were recorded on a Fluorolog spectrofluorometer from HORIBA Scientific equipped with an integrating sphere. Solid samples were deposited on a metal support and luminescence spectra were corrected. The absolute photoluminescence quantum yield values ( $\Phi_{PL}$ ) were determined by a method based on the one developed by de Mello *et al.*<sup>[2]</sup> The error was estimated to be about 20%.

Emission decay curves were measured by an LP920-K spectrometer from Edinburgh Instruments equipped with a Xenon lamp (450 W pulse), a monochromator with 300 mm focus, and a photomultiplier (Hamamatsu R928). Quartz sample holders (0.2 mm) from Starna were used. The sample was excited by a Nd:YAG nanosecond laser (7-8 ns) with a repetition rate of 10 Hz at its third harmonic generation (355 nm). The instrumental response function was recorded with each set of decay curves. The data were analyzed with reconvolution using the L900 software. For high temperature measurements, the samples were placed in a home-made sample holder composed of a copper plate attached to a water bath. Samples were allowed to equilibrate for at least 20 min at the desired temperature before measurement.

Powder X-Ray diffraction (pXRD) patterns were recorded in the “Nano X platform of CEMES-CNRS”. They were collected in reflection mode using a Bragg-Brentano configuration on a Bruker D8 Advance diffractometer, using a Copper anticathode (Cu  $K\alpha_1 = 1.54059 \text{ \AA}$  and  $K\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) and a 1D Lynxeye detector. The powders were placed in a sample holder with no background noise.

The microscopy set-up was previously described.<sup>[3]</sup> Wide-field microscopy imaging was performed on an inverted microscope (Nikon, Eclipse Ti-U). Lumencore Spectra X light engine (400 nm) was used for excitation. The emission signal was collected by the objective lens (Nikon 60X/0.95 ON Plan Apo I), separated from the incident excitation beam by a Semrock LF405 dichroic mirror. Detectors are either an EMCCD camera (Andor iXon Ultra 897) for the images or to a CCD-spectrograph (Princeton Instrument Acton SP2356 with with Spec-10 400Br/LN-eXcelon CCD detector). AFM images were acquired with a JPK NanoWizard®-3 instrument. The head of the AFM was designed to be installed on the inverted optical microscope. AFM topography was recorded in tapping mode under ambient conditions. Silicon cantilevers (Nanosensors, PPP-NCHR) were used after calibration of their spring constant using a thermal noise procedure included in the JPK software. Image analysis was performed using the JPK analysis software.

FTIR spectroscopy was performed using Nicolet Nexus FTIR (Thermo Electron) on ATR mode.

### Computational Details

The GAUSSIAN09 program package<sup>[4]</sup> was employed for all calculations with the aid of the ChemCraft visualization program.<sup>[5]</sup> The ground state ( $S_0$ ) and the lowest triplet state ( $T_1$ ) geometries of compounds were fully optimized with the restricted and unrestricted density functional theory (R-DFT and U-DFT) method using the Perdew–Burke–Ernzerhof PBE1PBE functional without symmetry constraints.<sup>[6]</sup> In all calculations, the “double- $\zeta$ ” quality basis set LANL2DZ with Hay and Wadt's relative effective core potential ECP (outer-core [(5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>)] electrons and the (5d<sup>6</sup>) valence electrons)<sup>[7]</sup> was employed for the Re atom. The 6-31+g\*\* basis set for H, C, N, O and Cl atoms was used.<sup>[8]</sup> The solvent effect (dichloromethane,  $\epsilon = 9.08$ ) was simulated using the Self-Consistent Reaction Field (SCRF) under the Polarizable Continuum Model (PCM).<sup>[9]</sup> The vibrational frequencies calculations were performed using the optimized structural parameters of compounds, to confirm that each optimized structure represents a local minimum on the potential energy surface

and all eigenvalues are non-negative. The energy of phosphorescence, defined as the energy difference between the  $T_1$  and  $S_0$  states at the same geometry (vertical transition energy), was calculated by the DFT at the PBE1PBE/6-31+G\*\* level. As starting orbitals for different excited triplet states the Natural Transition Orbitals (NTO) from TD-DFT calculations were used.<sup>[10]</sup>

The average emission wavelength along the rotation angle was determined using the Boltzmann distribution:

$$\frac{e^{-E_i/RT}}{\sum_i e^{-E_i/RT}}$$

where:

$i$  - number of the rotation angle

$E_i$  - energy of the triplet state for the  $i$ -th rotation angle (kcal mol<sup>-1</sup>)

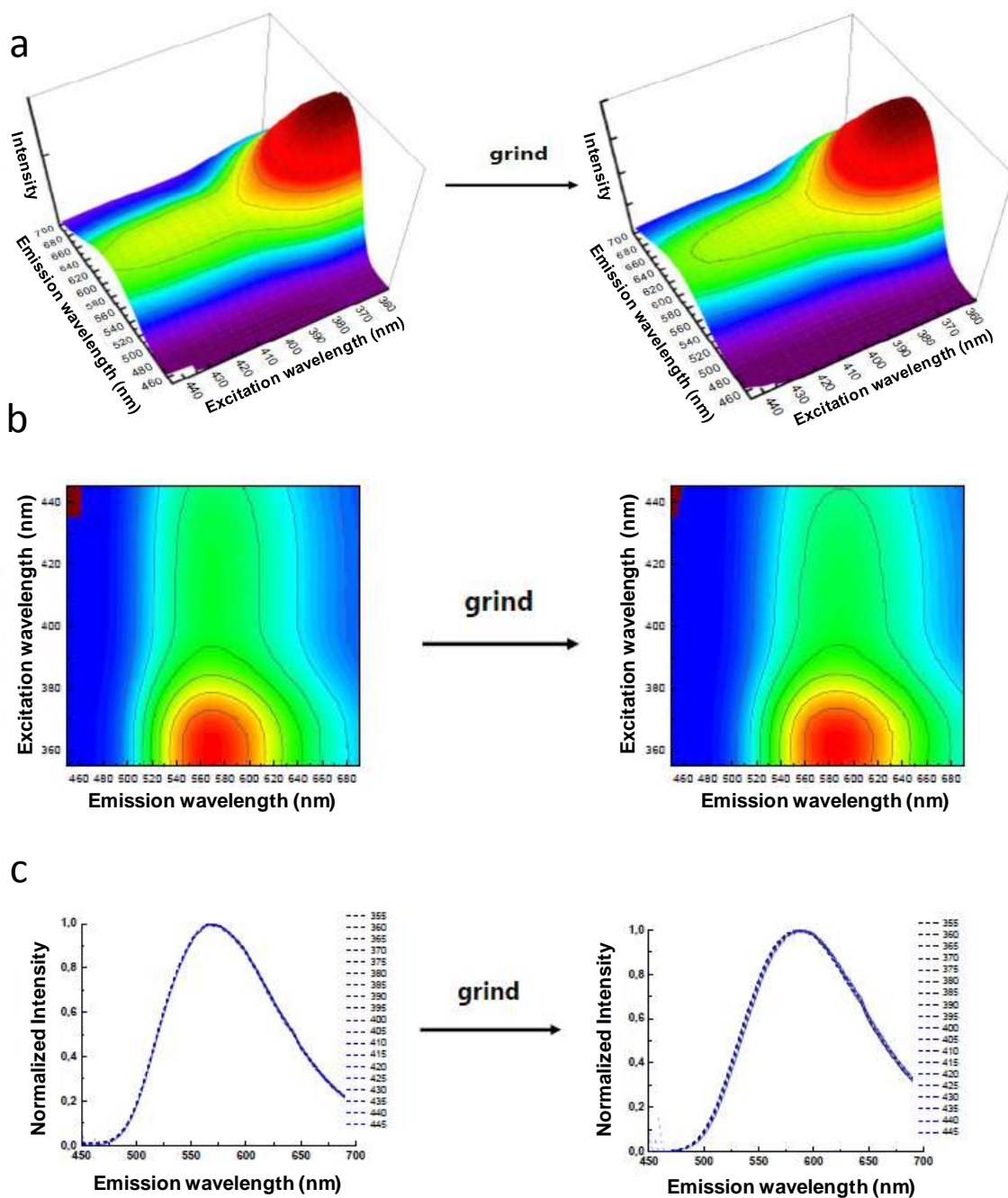
$E_0$  - lowest rotational energy on the energy diagram (kcal mol<sup>-1</sup>)

R - gas constant

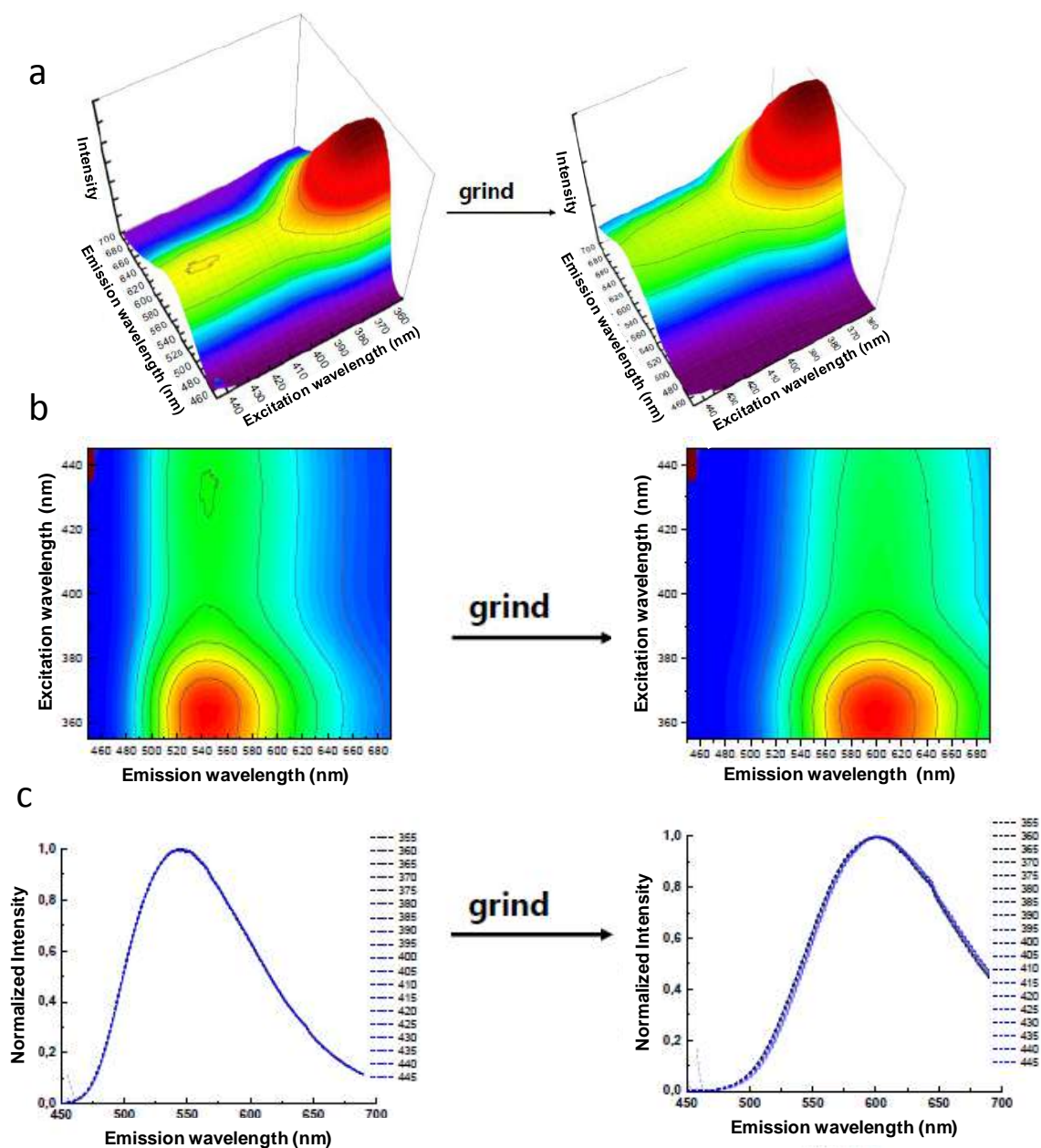
T - temperature (300 K)

## References

- [1] J. Wang, A. Poirot, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, J. P. Calupitan, C. Allain, E. Benoist, S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15906–15916.
- [2] J. C. De Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230–232.
- [3] a) M. Louis, C. P. Garcia, A. Brosseau, C. Allain, R. Métivier, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 4758–4762; b) L. Polacchi, A. Brosseau, R. Métivier, C. Allain, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 14566–14569.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [5] G. Zhurko, D. Zhurko, ChemCraft 1.6, **2011**, <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [7] (a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283; (b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [8] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [9] (a) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151–2158; (b) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 253–260.
- [10] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4775–4777.



**Figure S1.** a) 3D (excitation vs emission vs intensity) photoluminescence spectrum of **1**; b) Top view; c) Normalized emission spectra of **1** at various excitation wavelengths. Emission spectra taken in the range of 450-700 nm, with excitation wavelength ranging from 355 to 445 nm at 5 nm intervals.



**Figure S2.** a) 3D (excitation vs emission vs intensity) photoluminescence spectrum of **2**; b) Top view; c) Normalized emission spectra of **2** at various excitation wavelengths. Emission spectra taken in the range of 450-700 nm, with excitation wavelength ranging from 355 to 445 nm at 5 nm intervals.

## Method for phosphorescence decay measurements and data analysis of solid samples

Decay curves were taken at emission wavelengths in the specified emission wavelength range, at 20 nm intervals. All these decay curves required 3 components for an acceptable fit. Numerical values shown here are averages of  $\tau_i$  from each decay curve with the average standard deviation. In the previous papers, the short decay component was attributed to fluorescence, possibly arising from impurities. Most likely, it is due to prompt luminescence arising from the complex (see: A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zališ, M. Chergui, A. Vlček, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2932–2943). It must be noticed that measurements are not very precise for the shortest decay component ( $\tau_1$ ) because of the nature of the experimentation: pulse width of 7-8 ns, and time window of 1-2  $\mu$ s depending on the sample.

**Table S1.** Luminescence decay analyses of compounds **1** and **2** in solutions, and as pristine and ground powders. Photoluminescence lifetimes ( $\tau_i$ ), fractions of intensity ( $f_i$ ), and normalized pre-exponential factor ( $a_i$ ), defined by the multiexponential analysis of the decay curves:  $I_{\text{F}}(t) = \sum a_i \times \exp(-t/\tau_i)$  and  $f_i = a_i \times \tau_i / (\sum a_j \times \tau_j)$ .

Compound		$\tau_i$ (ns)	$f_i$	$a_i$
<b>1</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a,b</sup>	$\tau_1 = 100$	0.996	0.90
		$\tau_2 = 3.9^d$	0.004	0.10
	Pristine <sup>a,c</sup>	$\tau_1 = 890 \pm 20$	0.76	0.26
		$\tau_2 = 185 \pm 8$	0.19	0.31
		$\tau_3 = 33 \pm 2$	0.05	0.44
	Ground <sup>d</sup>	$\tau_1 = 214 \pm 12$	0.71	0.20
		$\tau_2 = 47 \pm 5$	0.22	0.29
		$\tau_3 = 7.4 \pm 1$	0.06	0.51
	<b>2</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a,b</sup>	$\tau_1 = 80$	0.99
$\tau_2 = 3.7^d$			0.01	0.13
Pristine <sup>a,e</sup>		$\tau_1 = 563 \pm 18$	0.85	0.29
		$\tau_2 = 93 \pm 10^e$	0.12	0.26
		$\tau_3 = 12 \pm 4^d$	0.03	0.45
Ground <sup>f</sup>		$\tau_1 = 260 \pm 30$	0.82	0.32
		$\tau_2 = 60 \pm 20$	0.14	0.24
		$\tau_3 = 8 \pm 4$	0.04	0.45

*a*: from Wang *et al.*, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15906–15916.

*b*:  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 580$ -660 nm. Solutions were bubbled with Ar (5 mins) before measurement.

*c*:  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm,  $\tau$  values were taken from global analysis of the emission range 540-640 nm.

Fractions *a* and *f* reported here correspond to  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  (range= 558-562 nm).

*d*:  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm,  $\tau$  values were taken from global analysis of the emission range 540-640 nm.

Fractions *a* and *f* reported here correspond to  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  (range = 598-602 nm).

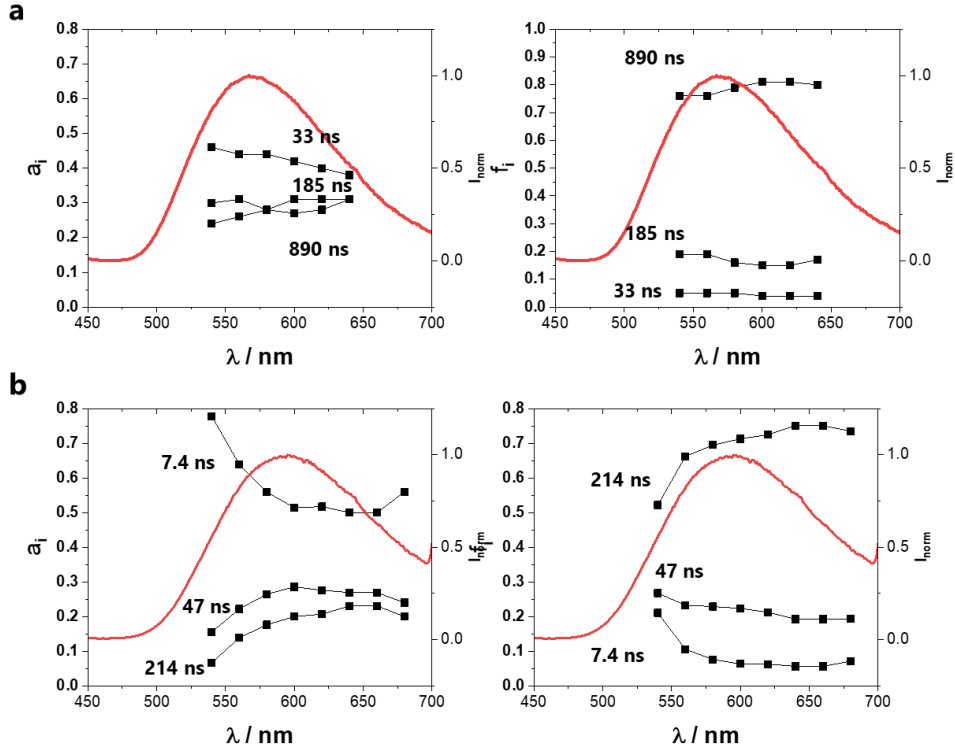
*e*:  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm,  $\tau$  values were taken from global analysis at the emission range 500-640 nm.

Fractions *a* and *f* reported here correspond to  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  (range = 538-542 nm).

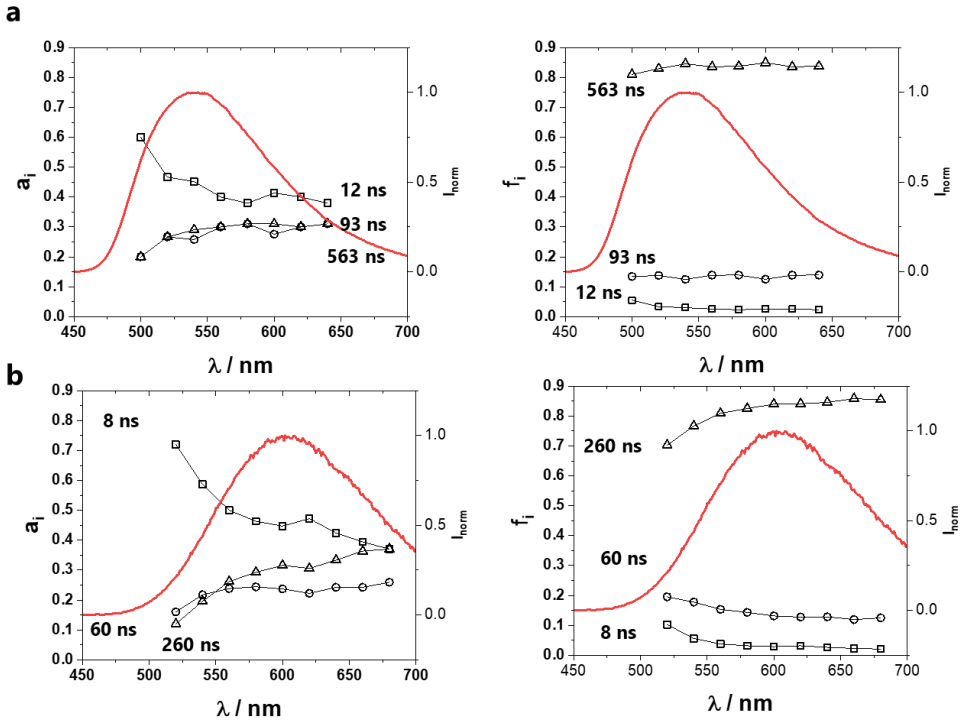
*f*:  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm,  $\tau$  values were taken from global analysis at the emission range 520-680 nm.

Fractions *a* and *f* reported here correspond to  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  (range = 598-602 nm).

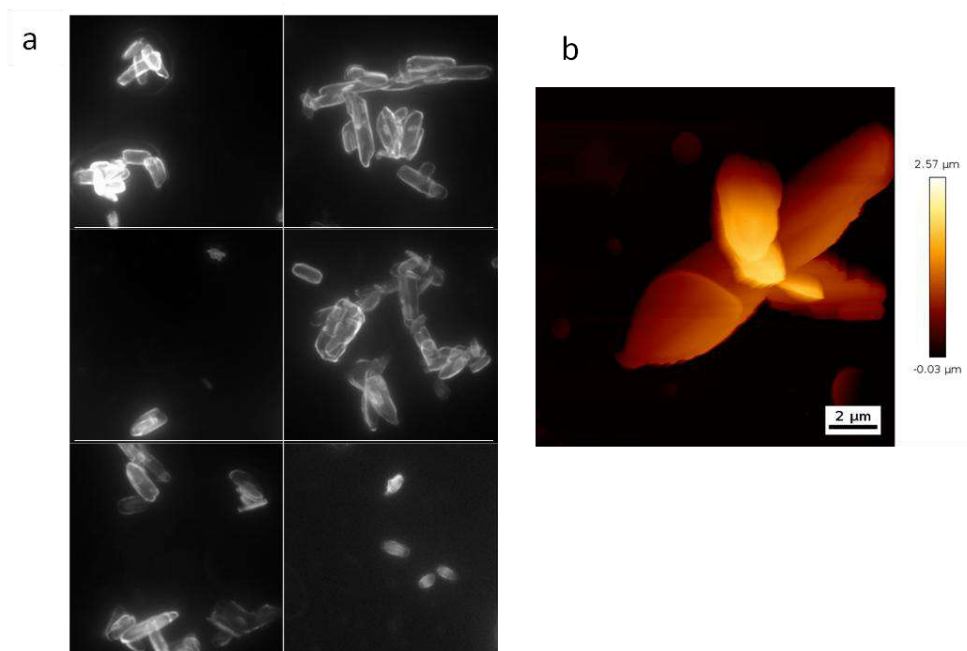




**Figure S3.** Evolution of the normalized pre-exponential factor ( $\alpha_i$ ) and of the fraction of intensity ( $f_i$ ) as a function of the emission wavelength for complex **1**. For pristine powder (a):  $\tau_i = 33, 185$  and  $890$  ns. For ground powders (b):  $\tau_i = 7.4, 47$  and  $214$  ns.



**Figure S4.** Evolution of the normalized pre-exponential factor ( $\alpha_i$ ) and of the fraction of intensity ( $f_i$ ) as a function of the emission wavelength for complex **2**. For pristine powder (a):  $\tau_i = 12, 93$  and  $563$  ns. For ground powders (b):  $\tau_i = 8, 60$  and  $260$  ns.



**Figure S5.** a) Fluorescence microscopy images of the solid obtained after drop-casting of a dichloromethane solution of **2**. Excitation: 400 nm; image size: 51.3 × 51.3 μm. b) AFM topography image of microcrystals.

**Table S2.** Values of the pyta-PBO dihedral angles calculated using the density functional theory (DFT) method at the PBE1PBE/LANL2DZ/6-31+G\*\* level, for the ground state  $S_0$ , first excited singlet state  $S_1$  and first excited triplet states  $T_1$  ( $^3\text{MLCT}$ ) of the complexes, and obtained from crystallographic data.

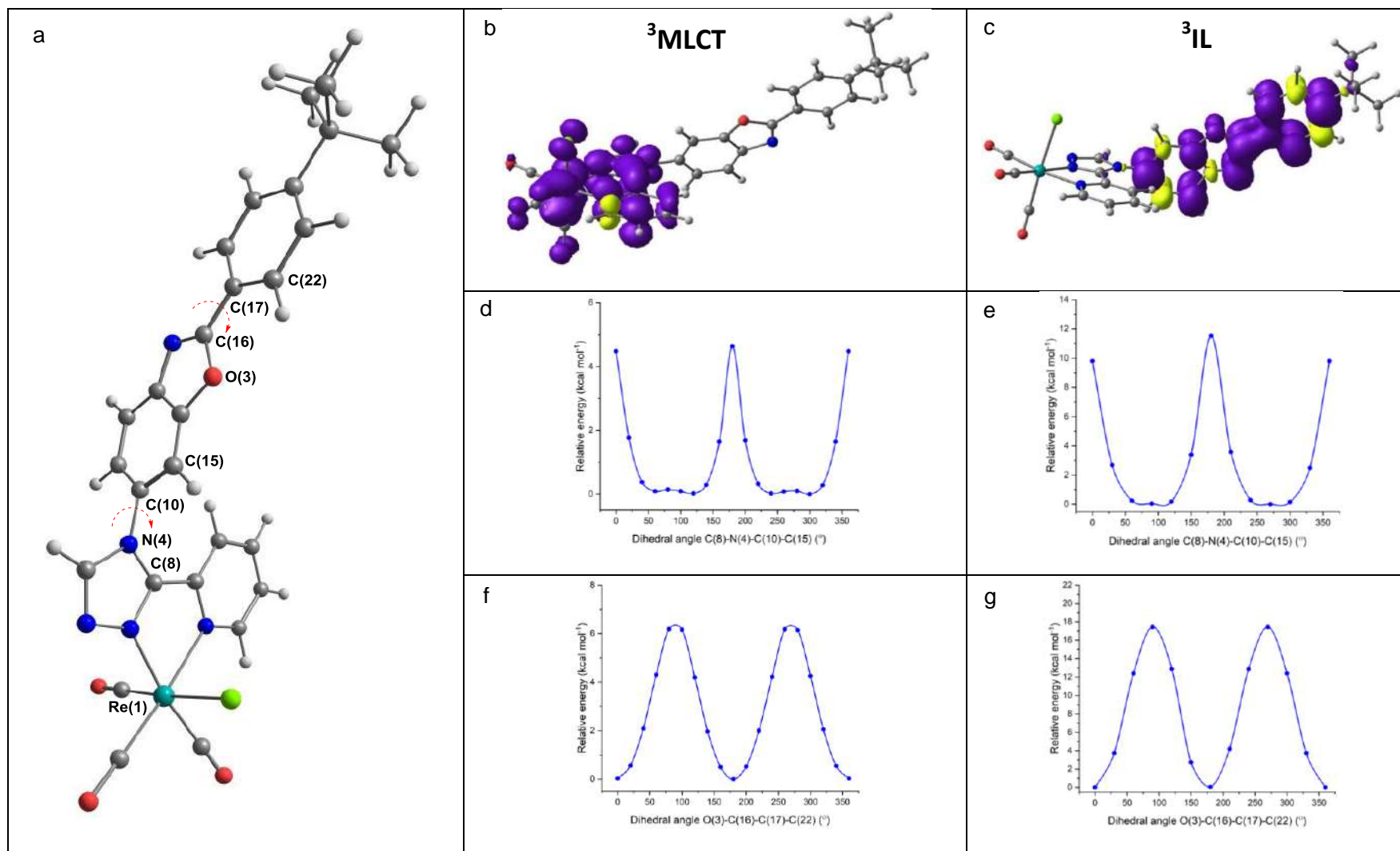
Compound	Calculated (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )			Experimental (Crystal)
	$S_0$	$S_1$ ( $^1\text{MLCT}$ )	$T_1$ ( $^3\text{MLCT}$ )	
<b>1</b>	89.42°	69.03°	66.94°	72.5°/62.8°
<b>2</b>	86.45°	57.64°	55.52°	83.3°

**Table S3.** Average emission wavelength values (in nm) along the rotation angle between the pyta and PBO moieties, and along the internal rotation of the PBO moiety, for the  $^3\text{MLCT}$  and  $^3\text{IL}$  triplet excited states of complexes **1** and **2**.

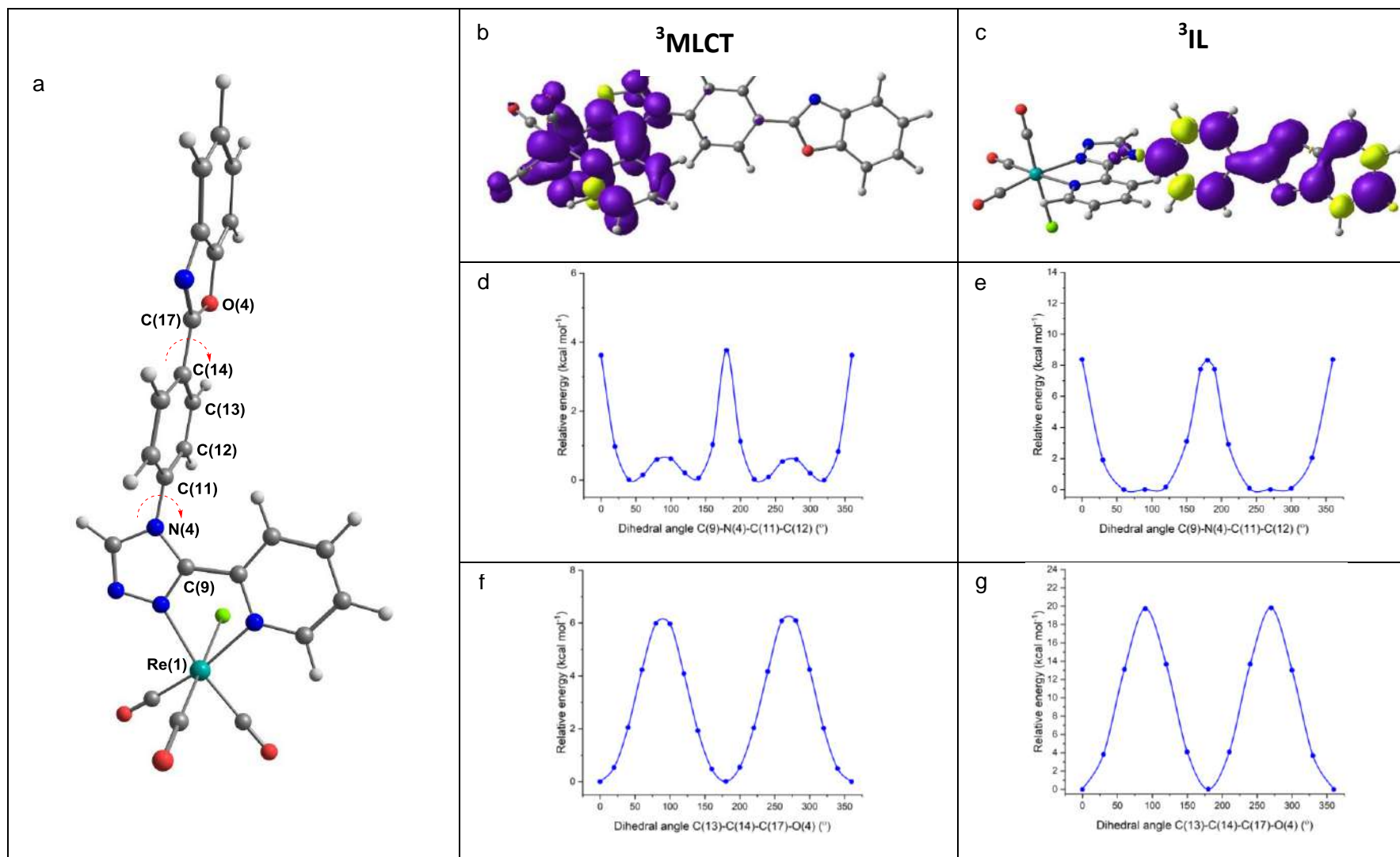
Compound	Rotation between pyta and PBO		Internal rotation in PBO	
	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{IL}$	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{IL}$
<b>1</b>	610	550	609	549
<b>2</b>	623	602	625	601

**Table S4.** Values of the rotational barrier (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) between the pyta and PBO moieties, and within the PBO moiety, for the  $^3\text{MLCT}$  and  $^3\text{IL}$  triplet excited states of complexes **1** and **2**.

Compound	Rotation between pyta and PBO		Internal rotation in PBO	
	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{IL}$	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{IL}$
<b>1</b>	4.64	9.79	6.09	17.97
<b>2</b>	3.76	8.50	6.19	19.90



**Figure S6.** a) Chemical structure of complex **1** with angles of interest. b and c) Unpaired-electron spin density contour plots of the two lowest energy triplet excited states. d-g) Potential energy curves of the two lowest energy triplet excited states of **1** along the dihedral angle of the indicated bonds calculated at the PBE1PBE/6-31+G\*\* level.



**Figure S7.** a) Chemical structure of complex **2** with angles of interest. b and c) Unpaired-electron spin density contour plots of the two lowest energy triplet excited states. d-g) Potential energy curves of the two lowest energy triplet excited states of **2** along the dihedral angle of the indicated bonds calculated at the PBE1PBE/6-31+G\*\* level.

**Table S5.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(8)-N(4)-C(10)-C(15) (pyta-PBO) of **1** in the  $^3\text{MLCT}$  triplet excited state .

$i$	$E_{T1(d\rightarrow\pi)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(d\rightarrow\pi)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1708.453458	4.48	-1708.521587	668.79
<b>20</b>	-1708.457783	1.77	-1708.528434	644.91
<b>40</b>	-1708.459993	0.38	-1708.532974	624.33
<b>60</b>	-1708.460462	0.09	-1708.535167	609.92
<b>80</b>	-1708.460382	0.14	-1708.536034	602.29
<b>100</b>	-1708.460449	0.09	-1708.536223	601.32
<b>120</b>	-1708.460574	0.02	-1708.535541	607.79
<b>140</b>	-1708.460140	0.29	-1708.533731	619.15
<b>160</b>	-1708.457969	1.65	-1708.529485	637.12
<b>180</b>	-1708.453210	4.64	-1708.522034	662.04
<b>200</b>	-1708.457918	1.68	-1708.529215	639.07
<b>220</b>	-1708.460087	0.32	-1708.533458	621.01
<b>240</b>	-1708.460570	0.02	-1708.535379	609.07
<b>260</b>	-1708.460468	0.08	-1708.536068	602.70
<b>280</b>	-1708.460441	0.10	-1708.536194	601.48
<b>300</b>	-1708.460598	0.00	-1708.535388	609.23
<b>320</b>	-1708.460145	0.28	-1708.533196	623.73
<b>340</b>	-1708.457964	1.65	-1708.528719	643.97
<b>360</b>	-1708.453458	4.48	-1708.521587	668.79
				<b>610.49</b>

**Table S6.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(8)-N(4)-C(10)-C(15) (pyta-PBO) of **1** in the  $^3\text{IL}$  triplet excited state .

$i$	$E_{T1(\pi\rightarrow\pi^*)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(\pi\rightarrow\pi^*)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1708.436861	9.79	-1708.517339	566.16
<b>30</b>	-1708.448256	2.64	-1708.529698	559.47
<b>60</b>	-1708.452145	0.20	-1708.534984	550.03
<b>90</b>	-1708.452465	0.0	-1708.536036	545.21
<b>120</b>	-1708.452145	0.20	-1708.534984	550.03
<b>150</b>	-1708.448256	2.64	-1708.529698	559.47
<b>180</b>	-1708.436861	9.79	-1708.517339	566.16
<b>210</b>	-1708.448256	2.64	-1708.529698	559.47
<b>240</b>	-1708.452145	0.20	-1708.534984	550.03
<b>270</b>	-1708.452465	0.0	-1708.536036	545.21
<b>300</b>	-1708.452145	0.20	-1708.536036	543.13
<b>330</b>	-1708.448256	2.64	-1708.529698	559.47
<b>360</b>	-1708.436861	9.79	-1708.517339	566.16
				<b>547.15</b>

**Table S7.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  O(3)-C(16)-C(17)-C(22) (intra-PBO) of **1** in the  $^3$ MLCT triplet excited state .

$i$	$E_{T1(d \rightarrow \pi)}$ [Hartree]	$E_i$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(d \rightarrow \pi)}$ [Hartree]	$\lambda_{em_i}$ [nm]
<b>0</b>	-1708.460599	0.03	-1708.535421	608.97
<b>20</b>	-1708.459761	0.56	-1708.534550	609.23
<b>40</b>	-1708.457324	2.09	-1708.534550	590.01
<b>60</b>	-1708.453801	4.30	-1708.528588	609.25
<b>80</b>	-1708.450789	6.19	-1708.525269	611.77
<b>100</b>	-1708.450821	6.17	-1708.525278	611.95
<b>120</b>	-1708.453970	4.19	-1708.528688	609.82
<b>140</b>	-1708.457514	1.97	-1708.532272	609.49
<b>160</b>	-1708.459851	0.50	-1708.534646	609.19
<b>180</b>	-1708.460647	0.00	-1708.535460	609.04
<b>200</b>	-1708.459820	0.52	-1708.534591	609.39
<b>220</b>	-1708.457460	2.00	-1708.531980	611.43
<b>240</b>	-1708.453922	4.22	-1708.528374	612.00
<b>260</b>	-1708.450806	6.18	-1708.525670	608.63
<b>280</b>	-1708.450852	6.15	-1708.525486	610.50
<b>300</b>	-1708.453857	4.26	-1708.528505	610.39
<b>320</b>	-1708.457364	2.06	-1708.532139	609.35
<b>340</b>	-1708.459768	0.55	-1708.534549	609.31
<b>360</b>	-1708.460599	0.03	-1708.535421	608.97
			$\bar{\lambda}_{em}$	<b>609.00</b>

**Table S8.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  O(3)-C(16)-C(17)-C(22) (intra-PBO) of **1** in the  $^3$ IL triplet excited state .

$i$	$E_{T1(\pi \rightarrow \pi^*)}$ [Hartree]	$E_i$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(\pi \rightarrow \pi^*)}$ [Hartree]	$\lambda_{em_i}$ [nm]
<b>0</b>	-1708.452678	0.0	-1708.535842	547.88
<b>30</b>	-1708.446681	3.76	-1708.530649	542.63
<b>60</b>	-1708.432732	12.51	-1708.514541	556.96
<b>90</b>	-1708.424037	17.97	-1708.520133	474.14
<b>120</b>	-1708.432732	12.51	-1708.514541	556.96
<b>150</b>	-1708.446681	3.76	-1708.530649	542.63
<b>180</b>	-1708.452678	0.0	-1708.535842	547.88
<b>210</b>	-1708.446681	3.76	-1708.530649	542.63
<b>240</b>	-1708.432732	12.51	-1708.514541	556.96
<b>270</b>	-1708.424037	17.97	-1708.520133	474.14
<b>300</b>	-1708.432732	12.51	-1708.514541	556.96
<b>330</b>	-1708.446681	3.76	-1708.530649	542.63
<b>360</b>	-1708.452678	0.0	-1708.535842	547.88
			$\bar{\lambda}_{em}$	<b>547.87</b>

**Table S9.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(9)-N(4)-C(11)-C(12) (pyta-PBO) of **2** in the  $^3\text{MLCT}$  triplet excited state .

$i$	$E_{T1(d\rightarrow\pi)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(d\rightarrow\pi)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1551.381528	3.62	-1551.449054	674.76
<b>20</b>	-1551.385753	0.97	-1551.455918	649.39
<b>40</b>	-1551.387286	0.01	-1551.459590	630.17
<b>60</b>	-1551.387056	0.15	-1551.461202	614.52
<b>80</b>	-1551.386350	0.60	-1551.461671	604.93
<b>100</b>	-1551.386312	0.62	-1551.461618	605.05
<b>120</b>	-1551.386974	0.21	-1551.461067	614.96
<b>140</b>	-1551.387206	0.06	-1551.459369	631.41
<b>160</b>	-1551.385666	1.03	-1551.455496	652.51
<b>180</b>	-1551.381307	3.76	-1551.448328	679.86
<b>200</b>	-1551.385513	1.12	-1551.455242	653.44
<b>220</b>	-1551.387263	0.02	-1551.459370	631.90
<b>240</b>	-1551.387164	0.09	-1551.461136	615.96
<b>260</b>	-1551.386444	0.54	-1551.461668	605.71
<b>280</b>	-1551.386339	0.60	-1551.461596	605.45
<b>300</b>	-1551.386984	0.20	-1551.461312	613.01
<b>320</b>	-1551.387302	0	-1551.459813	628.38
<b>340</b>	-1551.385979	0.83	-1551.456158	649.26
<b>360</b>	-1551.381528	3.62	-1551.449054	674.76
				<b>622.86</b>

**Table S10.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(9)-N(4)-C(11)-C(12) (pyta-PBO) of **2** in the  $^3\text{IL}$  triplet excited state .

$i$	$E_{T1(\pi\rightarrow\pi^*)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{S0-T1(\pi\rightarrow\pi^*)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1551.370531	8.50	-1551.443454	624.82
<b>30</b>	-1551.380951	1.96	-1551.455456	611.55
<b>60</b>	-1551.384087	0.0	-1551.459529	603.96
<b>90</b>	-1551.384037	0.03	-1551.459789	601.48
<b>120</b>	-1551.384087	0.0	-1551.459529	603.96
<b>150</b>	-1551.380951	1.96	-1551.455456	611.55
<b>180</b>	-1551.370531	8.50	-1551.443454	624.82
<b>210</b>	-1551.380951	1.96	-1551.554556	611.55
<b>240</b>	-1551.384087	0.0	-1551.459529	603.96
<b>270</b>	-1551.384037	0.03	-1551.459789	601.48
<b>300</b>	-1551.384087	0.0	-1551.459529	603.96
<b>330</b>	-1551.380951	1.97	-1551.455456	611.55
<b>360</b>	-1551.370531	8.50	-1551.443454	624.82
				<b>603.37</b>

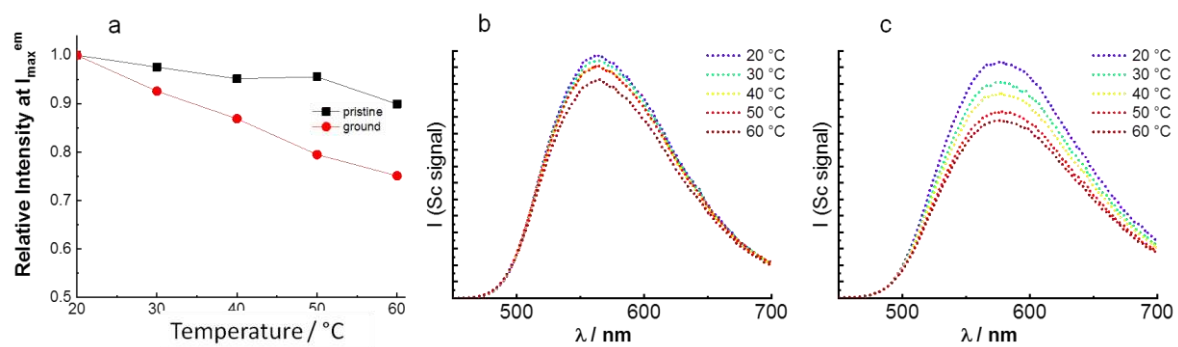
**Table S11.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(13)-C(14)-C(17)-O(4) (intra PBO) of **2** in the  $^3\text{MLCT}$  triplet excited state .

$i$	$E_{\text{T1}(d \rightarrow \pi)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{\text{S0-T1}(d \rightarrow \pi)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1551.387358	0	-1551.460233	625.23
<b>20</b>	-1551.386491	0.54	-1551.459497	624.11
<b>40</b>	-1551.384093	2.05	-1551.457206	623.20
<b>60</b>	-1551.380598	4.24	-1551.453995	620.79
<b>80</b>	-1551.377805	5.99	-1551.451229	620.56
<b>100</b>	-1551.377837	5.97	-1551.451312	620.13
<b>120</b>	-1551.380842	4.09	-1551.454228	620.88
<b>140</b>	-1551.384290	1.93	-1551.457376	623.43
<b>160</b>	-1551.386594	0.48	-1551.459543	624.60
<b>180</b>	-1551.387349	0.01	-1551.460291	624.66
<b>200</b>	-1551.386475	0.55	-1551.459464	624.26
<b>220</b>	-1551.384120	2.03	-1551.457266	622.92
<b>240</b>	-1551.380708	4.17	-1551.453963	621.99
<b>260</b>	-1551.377671	6.08	-1551.451046	620.98
<b>280</b>	-1551.377647	6.09	-1551.451123	620.12
<b>300</b>	-1551.380585	4.25	-1551.453796	622.37
<b>320</b>	-1551.384137	2.02	-1551.457174	623.85
<b>340</b>	-1551.386554	0.50	-1551.459479	624.81
<b>360</b>	-1551.387358	0	-1551.460234	625.23
				<b>624.79</b>

**Table S12.** Dependence of the emission wavelength values on the dihedral angle  $i$  C(13)-C(14)-C(17)-O(4) (intra PBO) of **2** in the  $^3\text{IL}$  triplet excited state .

$i$	$E_{\text{T1}(\pi \rightarrow \pi^*)}$ [Hartree]	[kcal mol $^{-1}$ ]	$E_{\text{S0-T1}(\pi \rightarrow \pi^*)}$ [Hartree]	[nm]
<b>0</b>	-1551.384103	0.0	-1551.459739	602.41
<b>30</b>	-1551.378098	3.76	-1551.455733	586.90
<b>60</b>	-1551.363217	13.10	-1551.443459	567.83
<b>90</b>	-1551.352383	19.90	-1551.42784	603.84
<b>120</b>	-1551.363217	13.10	-1551.443459	567.83
<b>150</b>	-1551.378098	3.76	-1551.455733	586.90
<b>180</b>	-1551.384102	0.0	-1551.459739	602.41
<b>210</b>	-1551.378098	3.76	-1551.455733	586.90
<b>240</b>	-1551.363217	13.10	-1551.443459	567.83
<b>270</b>	-1551.352383	19.90	-1551.42784	603.84
<b>300</b>	-1551.363217	13.10	-1551.443459	567.83
<b>330</b>	-1551.378098	3.76	-1551.455733	586.90
<b>360</b>	-1551.384103	0.0	-1551.459739	602.41
				<b>602.37</b>





**Figure S8.** a) Variation of emission intensity at respective  $\lambda_{\max}^{\text{em}}$  of complex **1** with increasing temperature. b) Temperature-dependent emission spectra of pristine samples. c) Temperature-dependent emission spectra of ground samples.

### III. Bibliographie

- (1) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2001**, *40* (11), 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11)
- (2) Mindt, T. L.; Struthers, H.; Brans, L.; Anguelov, T.; Schweinsberg, C.; Maes, V.; Tourwé, D.; Schibli, R. “Click to Chelate”: Synthesis and Installation of Metal Chelates into Biomolecules in a Single Step. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (47), 15096–15097. <https://doi.org/10.1021/ja066779f>.
- (3) Mindt, T. L.; Müller, C.; Stuker, F.; Salazar, J.-F.; Hohn, A.; Mueggler, T.; Rudin, M.; Schibli, R. A “Click Chemistry” Approach to the Efficient Synthesis of Multiple Imaging Probes Derived from a Single Precursor. *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20* (10), 1940–1949. <https://doi.org/10.1021/bc900276b>.
- (4) Kluba, C. A.; Mindt, T. L. Click-to-Chelate: Development of Technetium and Rhenium-Tricarbonyl Labeled Radiopharmaceuticals. *Molecules* **2013**, *18* (3), 3206–3226. <https://doi.org/10.3390/molecules18033206>.
- (5) Seridi, A.; Wolff, M.; Boulay, A.; Saffon, N.; Coulais, Y.; Picard, C.; Machura, B.; Benoist, E. Rhenium(I) and Technetium(I) Complexes of a Novel Pyridyltriazole-Based Ligand Containing an Arylpiperazine Pharmacophore: Synthesis, Crystal Structures, Computational Studies and Radiochemistry. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14* (1), 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.11.002>.
- (6) Wolff, M.; Munoz, L.; François, A.; Carayon, C.; Seridi, A.; Saffon, N.; Picard, C.; Machura, B.; Benoist, E. Tricarbonylrhenium Complexes from 2-Pyridyl-1,2,3-Triazole Ligands Bearing a 4-Substituted Phenyl Arm: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (19), 7019–7031. <https://doi.org/10.1039/C3DT33071K>.
- (7) François, A.; Auzanneau, C.; Morvan, V. L.; Galaup, C.; Godfrey, H. S.; Marty, L.; Boulay, A.; Artigau, M.; Mestre-Voegtlé, B.; Leygue, N.; Picard, C.; Coulais, Y.; Robert, J.; Benoist, E. A Functionalized Heterobimetallic <sup>99m</sup>Tc/Re Complex as a Potential Dual-Modality Imaging Probe: Synthesis, Photophysical Properties, Cytotoxicity and Cellular Imaging Investigations. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (2), 439–450. <https://doi.org/10.1039/C3DT51968F>.
- (8) Carayon, C.; Fery-Forgues, S. 2-Phenylbenzoxazole Derivatives: A Family of Robust Emitters of Solid-State Fluorescence. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16* (7), 1020–1035. <https://doi.org/10.1039/C7PP00112F>.
- (9) Wang, J.-H. Rhenium Complexes Based on Triazolyl Derivatives: From Synthesis, Structural and Theoretical Characterization to Application as Radiopharmaceuticals or Fluorophores. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.
- (10) Wang, J.; Delavaux-Nicot, B.; Wolff, M.; Mallet-Ladeira, S.; Métivier, R.; Benoist, E.; Fery-Forgues, S. The Unsuspected Influence of the Pyridyl-Triazole Ligand Isomerism upon the Electronic Properties of Tricarbonyl Rhenium Complexes: An Experimental and Theoretical Insight. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (24), 8087–8099. <https://doi.org/10.1039/C8DT01120F>.



## **Chapitre III**

**Complexes de rhénium tricarbonylé avec semi-blocage stérique de la rotation du PBO :  
synthèse, étude théorique et spectroscopique**

## I. Objectif : Faire varier l'angle phényl-pyta et ralentir la rotation du PBO

Le complexe **ReL4** est notre point de départ. Si l'on regarde son arrangement dans le cristal, il possède deux plans, l'un constitué du pyta complexé au rhénium et l'autre constitué du PBO (Figure 1). L'angle dièdre entre ces deux plans est de  $83,3^\circ$ . La molécule ne peut pas être plane en raison de la présence des protons aromatiques du phényle et de la pyridine qui se gênent stériquement.

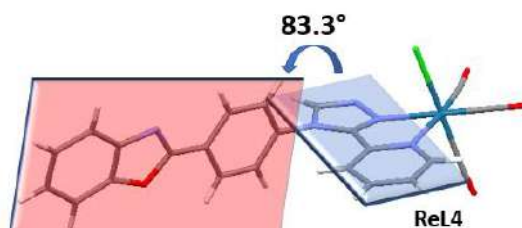


Figure 1 Représentation des plans PBO et pyta dans **ReL4**

Nous supposons, qu'à l'inverse de **ReL2** qui est plan, cet angle proche de  $90^\circ$  contribue à empêcher le recouvrement des cycles aromatiques entre molécules à l'état solide. Schématiquement, la figure 2 représente la différence entre **ReL2** et **ReL4** à l'état solide. Dans la réalité, les molécules de **ReL2** sont décalées les unes par rapports aux autres mais offrent toujours plus d'interaction intermoléculaires que **ReL4**. Ainsi, lorsque le complexe passe à l'état excité, les interactions intermoléculaires via des recouvrements orbitaux des parties aromatiques sont limitées. Cela peut expliquer le bon rendement quantique de photoluminescence de **ReL4** à l'état cristallin. Rappelons que la phosphorescence de couleur jaune prend alors son origine dans un état  $^3IL$ .

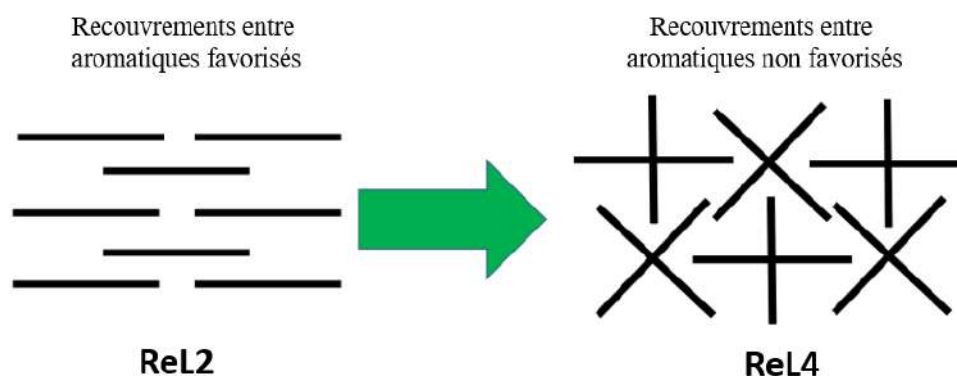


Figure 2 Représentation schématique de l'empilement moléculaire à l'état solide dans le cas de **ReL2** et **ReL4**

Par ailleurs, le calcul en chimie théorique a souligné l'importance de l'angle dièdre dans **ReL4** pour expliquer l'effet mécanochromique décrit dans le chapitre 2.

Il nous a semblé intéressant d'étudier le lien entre l'angle phényl-pyta et les propriétés de PL à l'état solide. Pour cela, on aurait pu bloquer la rotation du PBO à l'aide de groupements très volumineux. Le risque était que la gêne stérique modifie totalement l'arrangement cristallin et donc les propriétés spectroscopiques à l'état solide, et rende la comparaison avec **ReL4** plus difficile. Nous avons préféré introduire des modifications mineures de la structure moléculaire, grâce à des groupements méthyle.

Ces modifications peuvent également être intéressantes pour l'étude des propriétés des molécules en solution. En effet, pour **ReL4**, la libre rotation autour de la liaison phényl-pyta pourrait être l'un des facteurs qui limite le rendement quantique de photoluminescence en solution, car les mouvements moléculaires peuvent permettre à la molécule excitée de se relaxer par voie non-radiative. L'introduction de groupements méthyle pourrait freiner la rotation et améliorer les propriétés d'émission en solution. C'est dans cette optique que nous nous sommes lancés dans la synthèse de trois nouveaux complexes inspirés de **ReL4**, caractérisés par l'ajout d'un groupement méthyle sur le phényle du PBO (**ReL5**), sur la pyridine (**ReL6**) et sur les deux positions (**ReL7**) (Figure 3).

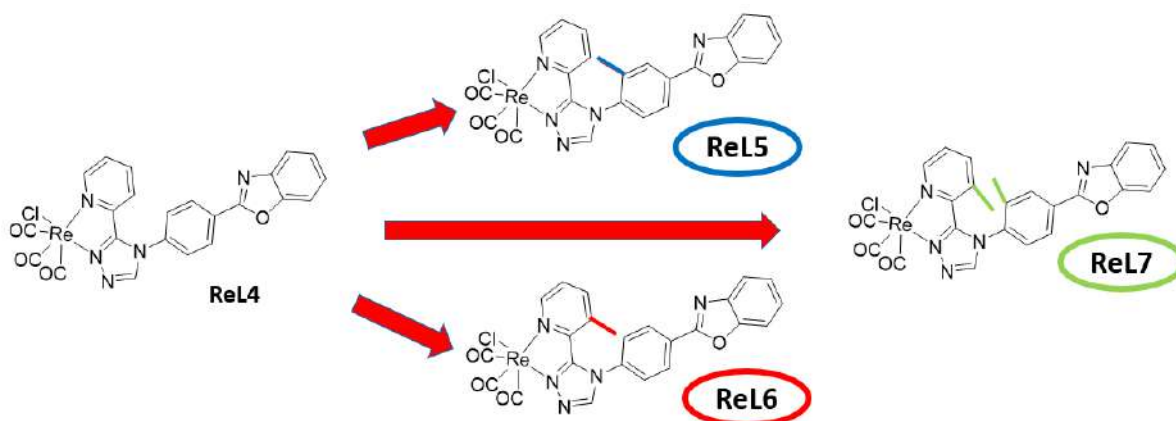
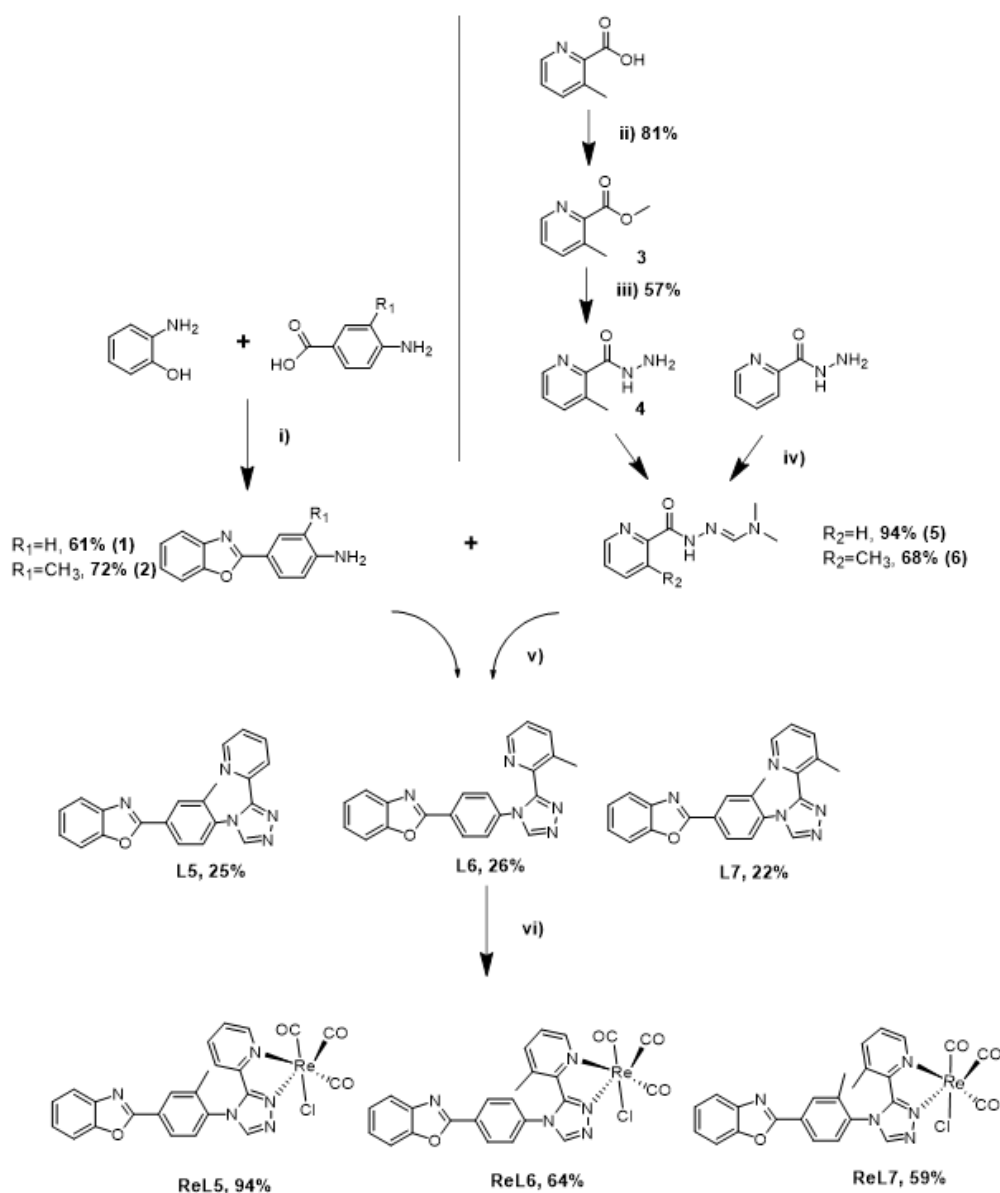


Figure 3 Représentation des trois complexes de rhénium méthylés

## A. Synthèse des trois complexes méthylés

### 1. Mode opératoire général

La stratégie de synthèse reste globalement la même que celle déjà établie pour **ReL4** et se déroule en trois grandes étapes à savoir : (i) la synthèse du dérivé aminobenzoxazole (méthylé ou non méthylé), puis (ii) sa réaction avec le dérivé *N,N*-diméthyl-*N'*-picolinoylformohydrazoneamide (méthylé en position 3 de la pyridine ou non) et enfin (iii) la complexation des ligands bidentes obtenus par le précurseur de rhénium(I), comme illustré dans le schéma général ci-dessous (Figure 4).



**Figure 4** Voie générale d'accès aux trois complexes de rhénium(I) étudiés, conditions de réaction : (i) acide 4-amino-3-méthylbenzoïque, acide polyphosphorique, 220 °C, 4 h (ii) acide sulfurique, MeOH, 80°C, 16 h (iii) hydrazine, MeOH, 80°C, 3 h (iv) diméthylacétale de *N,N*-diméthylformamide, dichlorométhane, 50°C, 16 h (v) **ReL5** : acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 110°C, 16 h **ReL6**, **ReL7** : acide acétique, acide trifluoroacétique,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 120°C, 24 h (vi)  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , MeOH, 65°C, 16 h.

## 2. Préparation des complexes ReL5, ReL6 et ReL7

### a) Synthèse des précurseurs

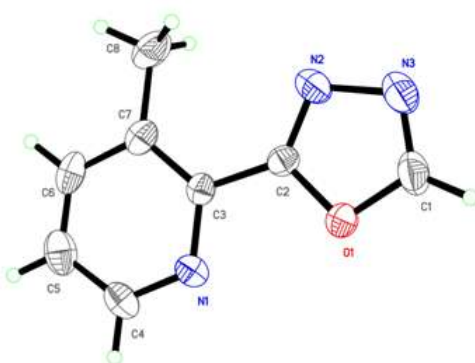
Afin d'être en mesure de préparer nos trois complexes, il a fallu synthétiser le dérivé 2-(4-amino-3-méthyl-phényl)benzoxazole pour **ReL5** et l'hydrazonamide méthylée ou *N,N*-diméthyl-*N'*-3-méthylpicolinoylformohydrazonamide (MHDA) qui n'est pas commerciale pour la synthèse de **ReL6** et **ReL7**.

Ces deux composés ont été obtenus avec de bons rendements en une ou trois étapes. Ainsi, le 2-(4-amino-3-méthyl-phényl)benzoxazole est obtenu par condensation du 2-aminophénol avec l'acide 4-amino-3-méthylbenzoïque commercial en présence d'acide polyphosphorique, avec un rendement de 72%. La MHDA est préparée par estérification en milieu acide de l'acide 3-méthylpyridine-2-carboxylique avec du méthanol, l'ester résultant réagissant ensuite avec l'hydrazine puis le diméthylacétal de diméthylformamide pour former l'hydrazonamide MHDA avec un rendement global de 31%.

### b) Formation de la pince Pyta et réactions parasites

Pour la réaction de cyclisation du 1,2,4-triazole (et par conséquent la formation de la pince pyta), nous nous sommes appuyés sur un protocole en une seule étape, datant de 2004<sup>1</sup>. Ainsi, par réaction du 2-(4-amino-3-méthyl-phényl)benzoxazole avec la *N,N*-diméthyl-*N'*-picolinoylformohydrazonamide (HDA) dans de l'acétonitrile à 110°C pendant une nuit, le ligand **L5** est obtenu avec un rendement de 25%.

En appliquant le même protocole pour la préparation de **L6**, nous avons observé une réaction parasite correspondant à la formation d'un dérivé pyridine-oxadiazole. Ce composé a été caractérisé par diffraction des rayons X comme illustré ci-dessous et résulte de la réaction de la MHDA sur elle-même.

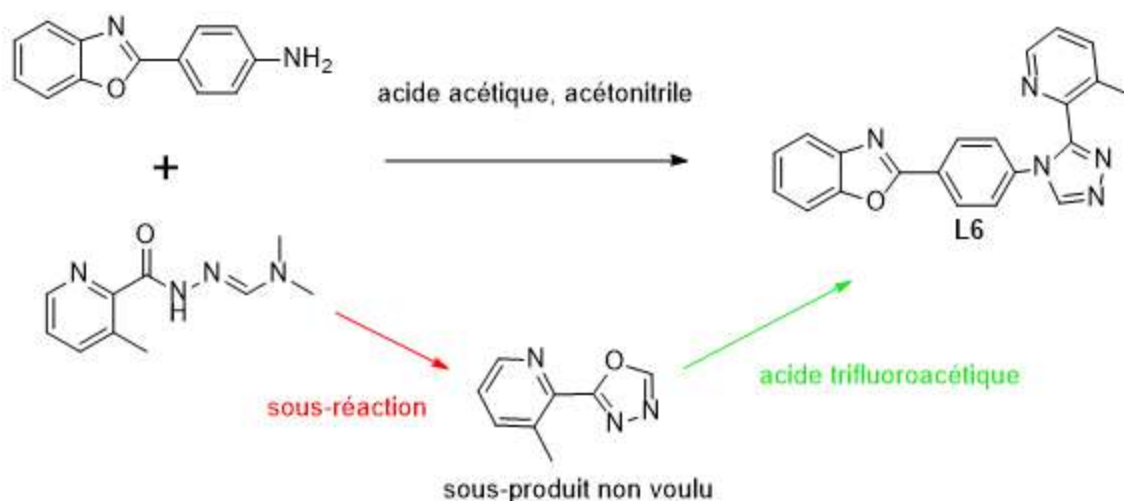


**Figure 5** Structure cristallographique de la pyridine-oxadiazole (sous-produit de la synthèse de **L6**)



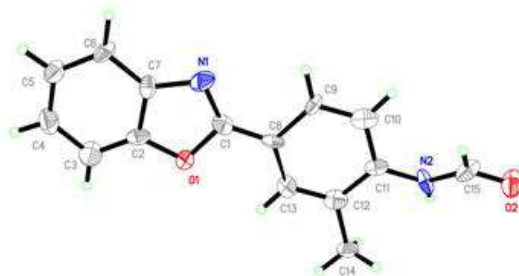
De nombreuses voies de synthèse sont envisageables pour synthétiser un cycle 1,2,4-triazole<sup>2</sup>. L'une d'elle implique justement un oxadiazole réagissant avec une amine en présence d'acide trifluoroacétique (TFA)<sup>3-5</sup>. Sachant que dans notre protocole précédent, la réaction était réalisée dans de l'acide acétique, l'idée a été de reprendre les conditions précédentes en y rajoutant quatre équivalents d'acide trifluoroacétique dans le milieu réactionnel, ceci dans l'espoir de convertir les sous-produits oxadiazole en 1,2,4-triazole (Figure 6).

Si par cette stratégie, le dérivé **L6** a pu être obtenu pur, le rendement de réaction reste modeste (26%) et demande à être optimisé.



**Figure 6** Stratégie de conversion du sous-produit pyridine-oxadiazole en produit voulu (**L6**) par ajout d'acide trifluoroacétique

En reprenant ces dernières conditions opératoire, **ReL7** a été obtenu également avec un rendement modeste de 22 %. Lors de cette réaction de cyclisation, nous avons pu isoler un produit parasite avec un rendement de 22% et qui correspond à un dérivé formamide du dérivé benzoxazole de départ, dérivé dont la structure a pu être déterminée sans ambiguïté par les méthodes analytiques classiques (RMN, Masse) ainsi que par la diffraction aux RX (Figure 7).



**Figure 7** Structure cristallographique du N-(2-méthylphénylbenzoxazole)formamide

La présence de ce produit soulève quelques questions. Il est possible que l'amine ait réagi avec la MHDA en présence d'eau selon le mécanisme décrit dans la figure 8, sachant que le solvant utilisé n'est pas anhydre. Cette explication est corroborée par le fait que nous avons déjà observé la présence d'hydrazide de départ dans une réaction de ce type par chromatographie sur couche mince.

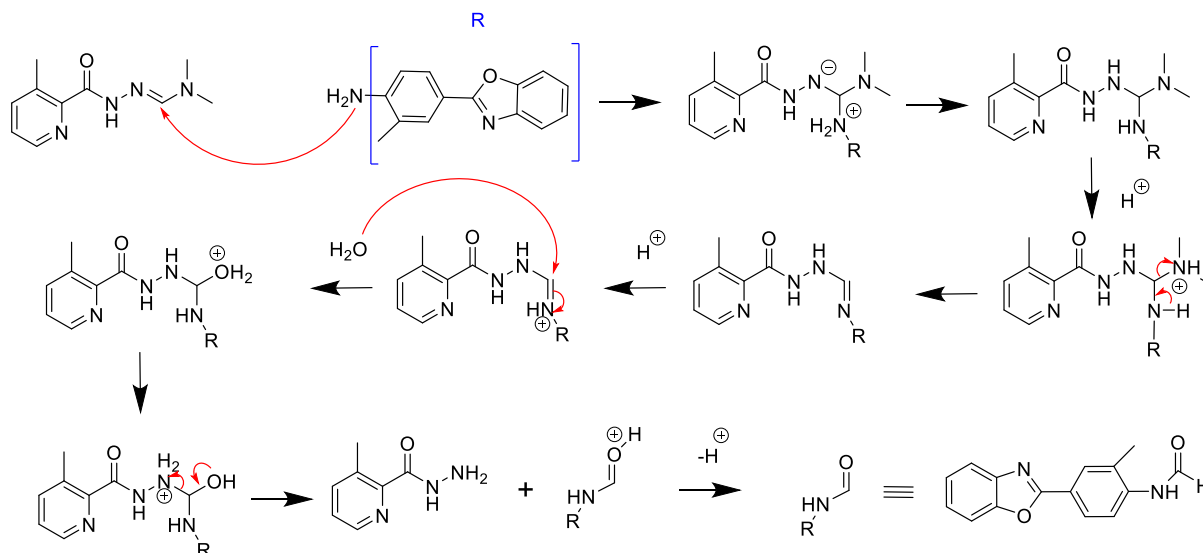


Figure 8 Mécanisme proposé de formation du N-(2-méthylphénylbenzoxazole)formamide

### c) Réaction de complexation

Les trois complexes ont été obtenus par réaction d'échange entre les ligands et le précurseur métallique commercial  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  dans du méthanol à  $65^\circ\text{C}$  durant une nuit. A noter que les rendements pour **ReL6** et **ReL7** sont plus modestes que pour **ReL5** (environ 60% pour **ReL6** et **ReL7** versus 94% pour **ReL5**). Lors de cette réaction, le complexe formé précipite dans le méthanol. Il est ensuite filtré puis lavé au méthanol. Il semble que **ReL6** et **ReL7** soient plus solubles que **ReL5** dans le méthanol, ce qui explique cette différence de rendement.

Lors de La synthèse de **ReL5**, nous obtenons un mélange de deux produits différents visibles par chromatographie sur couche mince (CCM). Il s'agit en réalité des deux conformères possibles de la molécule. Même si l'on parvient à séparer ces deux conformères à l'aide d'une colonne chromatographique, l'équilibre entre les deux formes du complexe fait qu'en 15 minutes, les deux formes sont de nouveau visibles dans la solution par CCM. Le détail de l'équilibre entre les deux formes sera attesté dans la partie consacrée à la caractérisation RMN du blocage des composés. Sachant cela, **ReL6** et **ReL7** n'ont pas été purifiés sur colonne même si l'on observait deux taches de produits présents par CCM.

Les trois complexes ont été entièrement caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , IR, spectrométrie de masse (voir partie expérimentale) et diffraction des RX (voir sous-partie suivante). A titre d'exemple, l'analyse de masse haute résolution en électro-spray positive (HRMS-ESI<sup>+</sup>) de **ReL5** illustre bien la signature isotopique du rhénium et présente une masse correspondant à l'adduit sodium du complexe moléculaire (Figure 9).

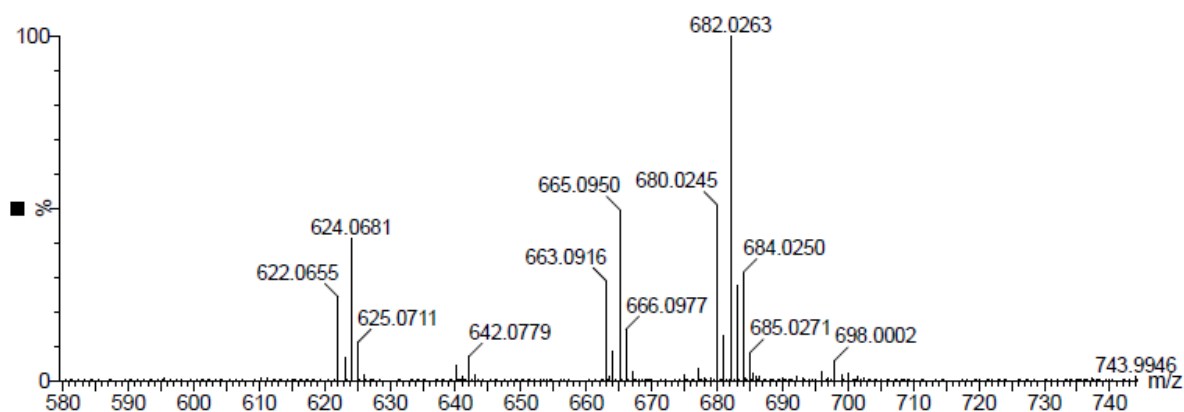


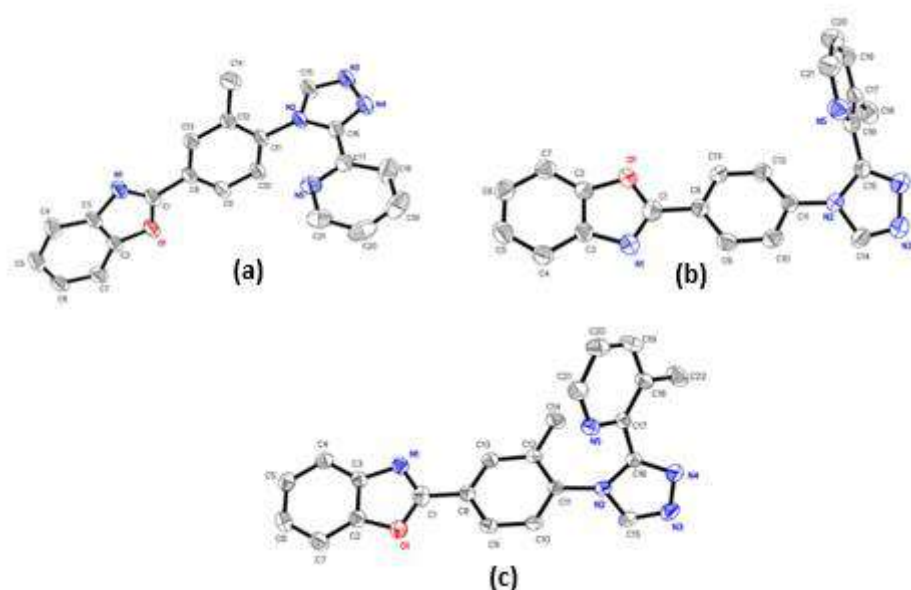
Figure 9 Zoom sur le spectre de masse de **ReL5**

## B. Caractérisation par diffraction des RX

### 1. Structure cristalline des ligands

Les cristaux des trois ligands **L5**, **L6** et **L7** ont été obtenus par évaporation d'une solution de ces composés dans le chloroforme (Figure 10). Comme on peut s'y attendre, la structure PBO est pratiquement plane dans les trois cas. Par contre, on constate des changements importants dans la géométrie du reste de la molécule. Considérons l'angle dièdre phényl-pyta et l'angle dièdre entre le triazole et la pyridine. Pour **L5**, le méthyle du PBO et la pyridine regardent dans des positions opposées. La partie pyta est pratiquement plane (angle triazole-pyridine  $< 5^\circ$ ) mais fortement coudée par rapport au PBO (angle phényl-pyta  $\sim 72^\circ$ ). Pour **L6** et **L7**, la présence du groupement méthyle sur la pyridine conduit à un encombrement stérique et à une distorsion de la molécule. Les angles dièdres phényl-pyta et triazole-pyridine sont respectivement proches de  $30^\circ$  et  $58^\circ$  pour **L6**, et de  $56^\circ$  et  $46^\circ$  pour **L7**.

En ce qui concerne l'arrangement moléculaire, on note que, pour les trois ligands, les parties PBO de toutes les molécules sont orientées selon le même axe dans le cristal.



**Figure 10** Structures cristallographiques et images sous le microscope optique des cristaux des ligands **L5** (a), **L6** (b) et **L7**(c)

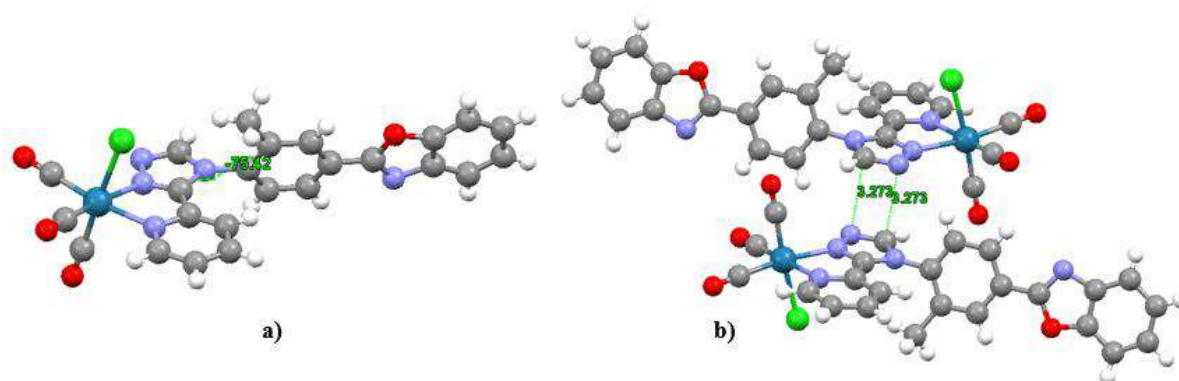
## 2. Structure cristalline des complexes

Nous sommes parvenus à obtenir des cristaux des trois complexes substitués par des groupements méthyle. Les cristaux du complexe **ReL5** ont été obtenus par évaporation d'une solution de ce composé dans un mélange de chloroforme et d'éther diéthylique dans un tube RMN. Le complexe **ReL6** a été cristallisé à  $-80^{\circ}\text{C}$  dans du dichlorométhane, conduisant à des cristaux du produit pur et d'un solvate. Seule la structure du solvate est décrite ci-dessous. Les cristaux du complexe **ReL7** ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le méthanol. L'évaporation d'une solution de **ReL7** dans le chloroforme a conduit à un autre solvate, dont la structure est d'une qualité moindre.

Afin d'expliquer les performances spectroscopiques à l'état solide de ces composés, nous accorderons une attention toute particulière à la présence ou non de recouvrement entre les cycles aromatiques de molécules voisines. Pour obtenir un empilement  $\pi$ - $\pi$  d'intensité importante, les cycles doivent être à une distance de 3,3 à 3,8 Å l'un de l'autre<sup>6</sup>. Les angles et les longueurs de liaison les plus caractéristiques sont dans la partie expérimentale (Table S1-S2-S3). Globalement, l'ajout d'un groupement méthyle sur les différentes positions ne change pas les longueurs et les angles de liaison autour de la sphère de coordination.

### a) Géométrie du complexe ReL5

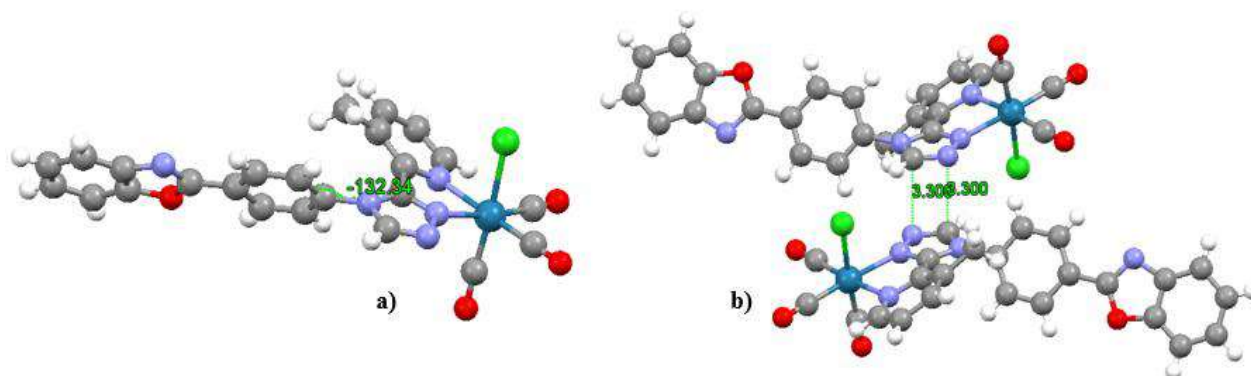
Les cristaux du complexe **ReL5** ont une unité asymétrique constituée d'une molécule d'éther et d'une molécule de complexe cristallisant dans le groupe d'espace P-1. L'angle phényl-Pyta du complexe est d'environ 75°. Il a donc nettement diminué par rapport à **ReL4**. L'arrangement cristallin montre que les PBO sont tous alignés selon le même axe et disposés selon deux directions différentes, formant des sortes de colonnes. Il y a peu de recouvrement entre groupements aromatiques de molécules voisines, à cause du déplacement latéral et longitudinal des molécules. La seule exception notable est une distance entre deux triazoles de deux complexes voisins s'élevant à 3,3 Å.



**Figure 11** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL5**. a) Molécule avec l'angle PBO-Pyta b) empilement de deux molécules voisines, montrant l'espacement entre deux triazoles

### b) Géométrie du complexe ReL6

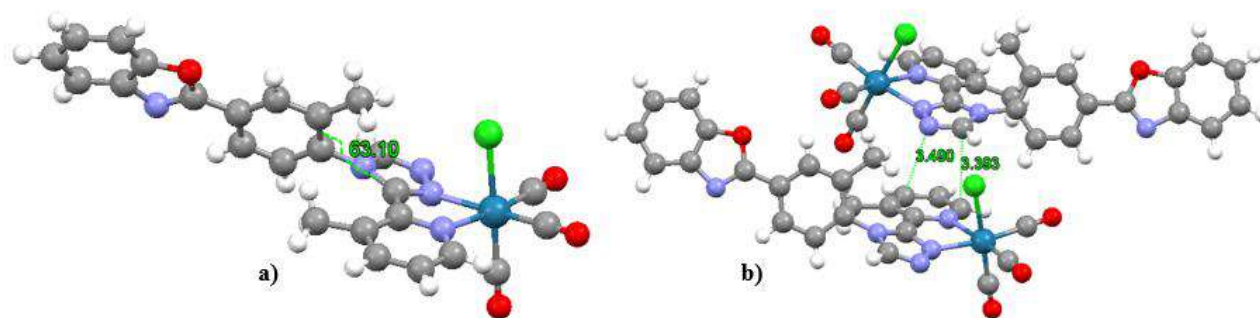
Comme mentionné précédemment, deux types de cristaux ont été obtenus pour **ReL6**. Seul le solvate est décrit ici. Etant donnée la faible température à laquelle le cristal a été formé (-80°C), une grande quantité de solvant a eu la possibilité de s'incorporer à la maille cristalline. L'unité asymétrique est constituée de deux molécules de complexe et de sept molécules de dichlorométhane, cristallisant dans le groupe d'espace P-1. On voit une inversion O/N (environ 60/40) dans le motif benzoxazole. L'angle phényl-pyta est de 57°, un écart relativement important par rapport à **ReL4**. Le motif pyta est légèrement tordu : l'angle triazole-pyridine est de 24°. Les groupements carbonyle jouent un rôle important pour structurer le réseau. Néanmoins, le recouvrement aromatique intermoléculaire reste limité dans la maille mis à part une distance entre deux triazole de 3,3 Å.



**Figure 12** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL6**. a) angle PBO-Pyta b) distance la plus courte entre deux triazoles

### c) Géométrie du complexe **ReL7**

Les cristaux de ce complexe ont été obtenus par évaporation dans le méthanol. L'unité asymétrique est composée d'une molécule de méthanol et d'une de complexe dans le groupe d'espace Pbcn. L'angle phényl-pyta est de 63°. Ici encore, il y a peu de recouvrement entre cycles aromatique dans la maille cristalline. Seul un recouvrement entre un cycle pyridine et un triazole est observé avec une distance de l'ordre de 3,4-3,5 Å.



**Figure 13** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL7**. a) angle PBO-Pyta b) distance la plus courte entre un triazole et un cycle pyridine

## C. Etude en solution par spectrométrie RMN

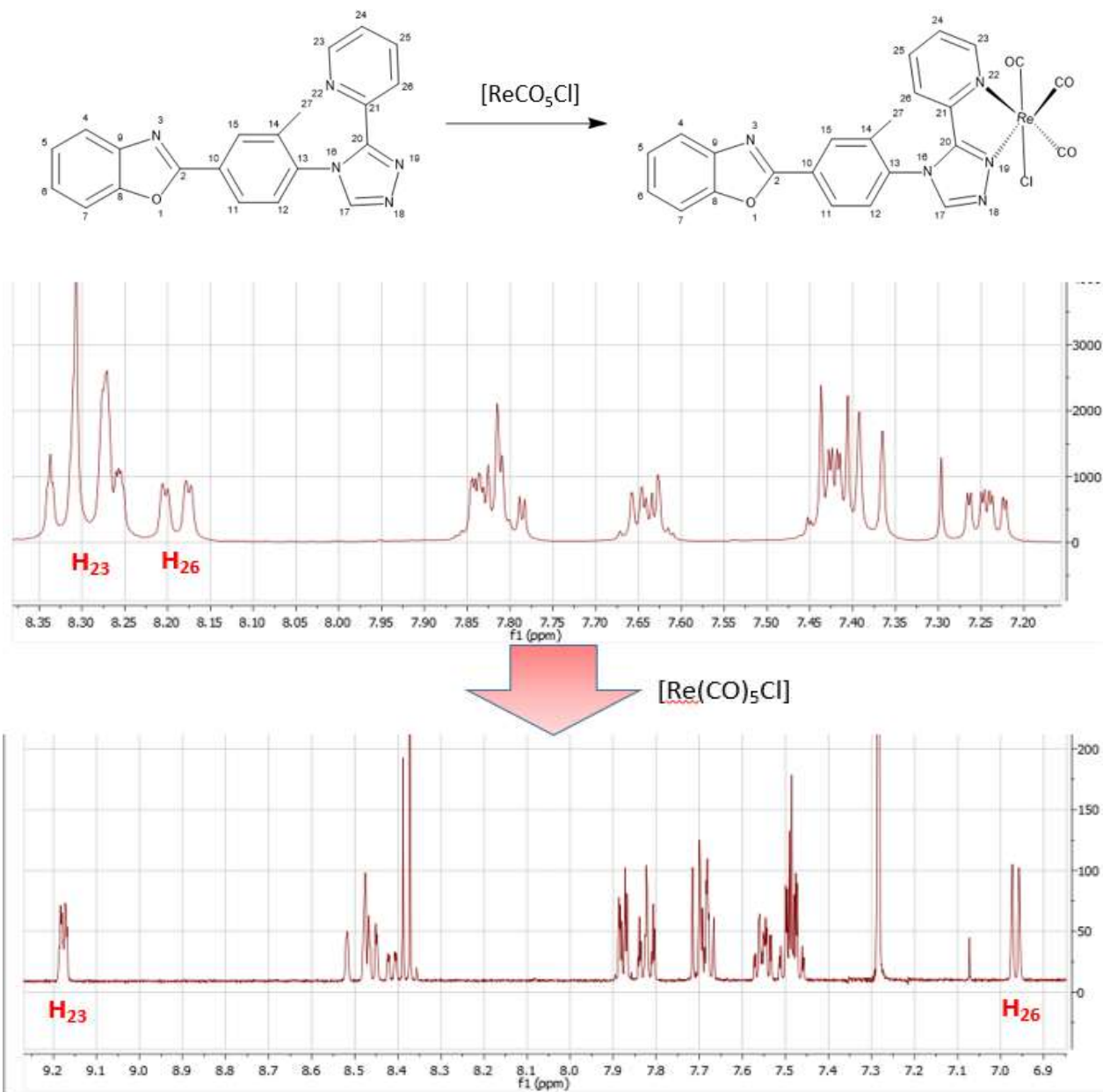
### 1. L'effet de la complexation sur les signaux RMN

L'une des manières de caractériser par RMN la complexation des ligands par le rhénium est d'observer les changements dans les déplacements chimiques des protons du ligand. De manière générale, la complexation entraîne un éclatement des signaux (Figure 14).



### Chapitre III

Nous passons de signaux aromatiques localisés autour de 7,20-8,35 ppm pour les ligands à des signaux situés entre 6,90 et 9,20 ppm après complexation. Les changements les plus notables se produisent pour les protons H26 et H23, proches de la zone de complexation. Le proton H26, l'un des plus déblindés du ligand, devient fortement blindé après complexation. Cela est dû à la rotation de la pyridine qui change l'environnement chimique du proton. A l'inverse, le proton H23 se déblindé fortement car il se situe en  $\alpha$  de l'atome d'azote complexé au rhénium. Le métal tend à attirer la densité électronique vers lui et à appauvrir les atomes environnants.



**Figure 14** Suivi par RMN de l'effet de la complexation du ligand sur les déplacements chimiques des protons pour **ReL5** dans le DMSO- $d_6$  à 300 MHz



## 2. Visualisation du blocage de la rotation du PBO dans les complexes

Pour **ReL4**, la rotation du groupement PBO est facilement visible par RMN. Sur le phényle du PBO, les deux protons en position *ortho* par rapport au triazole sont équivalents chimiquement, mais pas magnétiquement. Le signal correspondant serait deux doublets si la molécule était rigide et un doublet si les deux protons étaient parfaitement équivalents et complètement libres de tourner, les rendant indiscernables l'un de l'autre. Or, nous observons un élargissement du signal de ces protons et un effacement de leur multiplicité, ce qui indique la libre rotation du groupement PBO couplée à une gêne dans cette rotation (Figure 15).

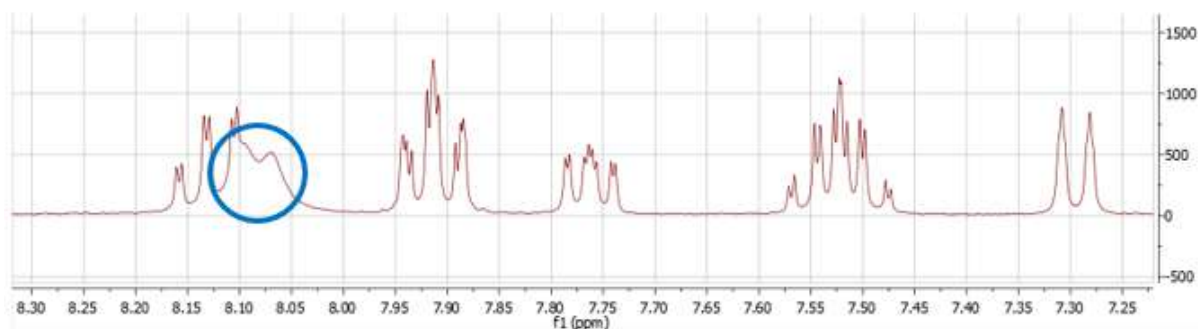


Figure 15 Élargissement du signal RMN du proton en *ortho* du triazole dans le cas de **ReL4**. DMSO- $d_6$ , 300 MHz

### a) Gêne stérique induite par le méthyle sur phényle

A première vue, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **ReL5** semble être celui d'un produit impur. Mais, lorsque l'on compte les intégrations des protons et les ratios entre les deux produits présents, on prend conscience qu'il s'agit en fait du même produit sous deux conformations différentes dans un ratio 73/27. (Figure 16).

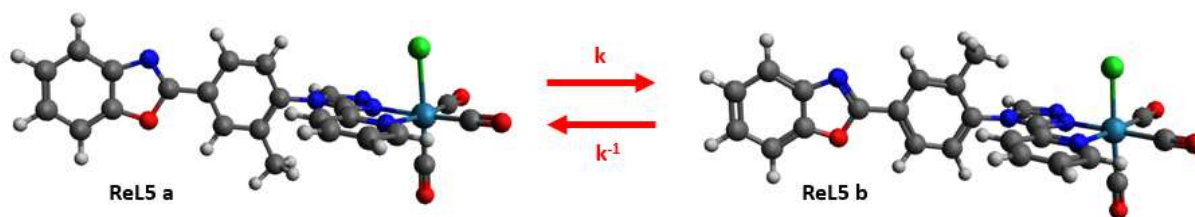


Figure 16 Représentation de l'équilibre entre les deux conformères de **ReL5**

Il n'est pas aisé de voir l'effet de la température sur le spectre global. Il est préférable de zoomer pour en apprécier les effets. Dans le cas du méthyle (Figure 17), l'augmentation de température va rapprocher les deux signaux correspondants aux méthyles de chaque forme. Cela est dû à la rotation du PBO qui devient plus aisée à mesure que la température augmente. Le passage d'une forme à l'autre s'accélère selon les constantes  $k$  et  $k^{-1}$  et la différence magnétique entre les deux formes s'amenuise, c'est la coalescence. Il est possible d'imaginer que si nous avions pu chauffer plus l'échantillon, nous aurions atteint une température telle que les deux signaux ne feraient plus qu'un et que la rotation serait si rapide que l'on ne distinguerait plus les deux conformères. Cette situation est possible si la température ne dégrade pas le produit.

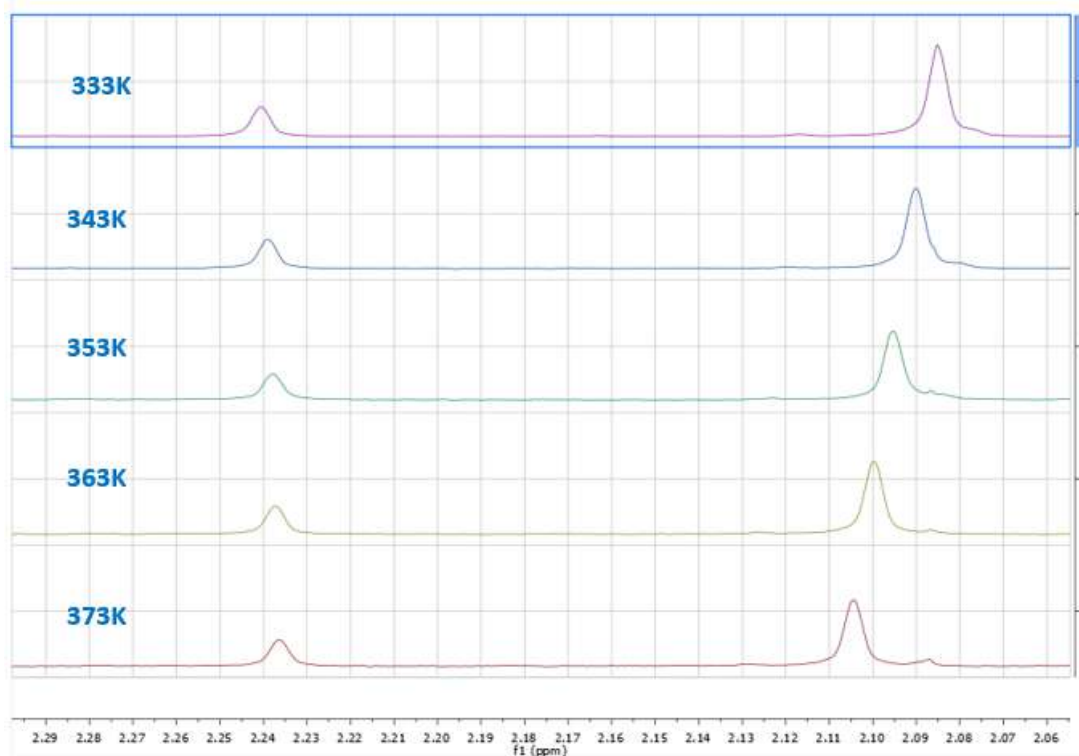
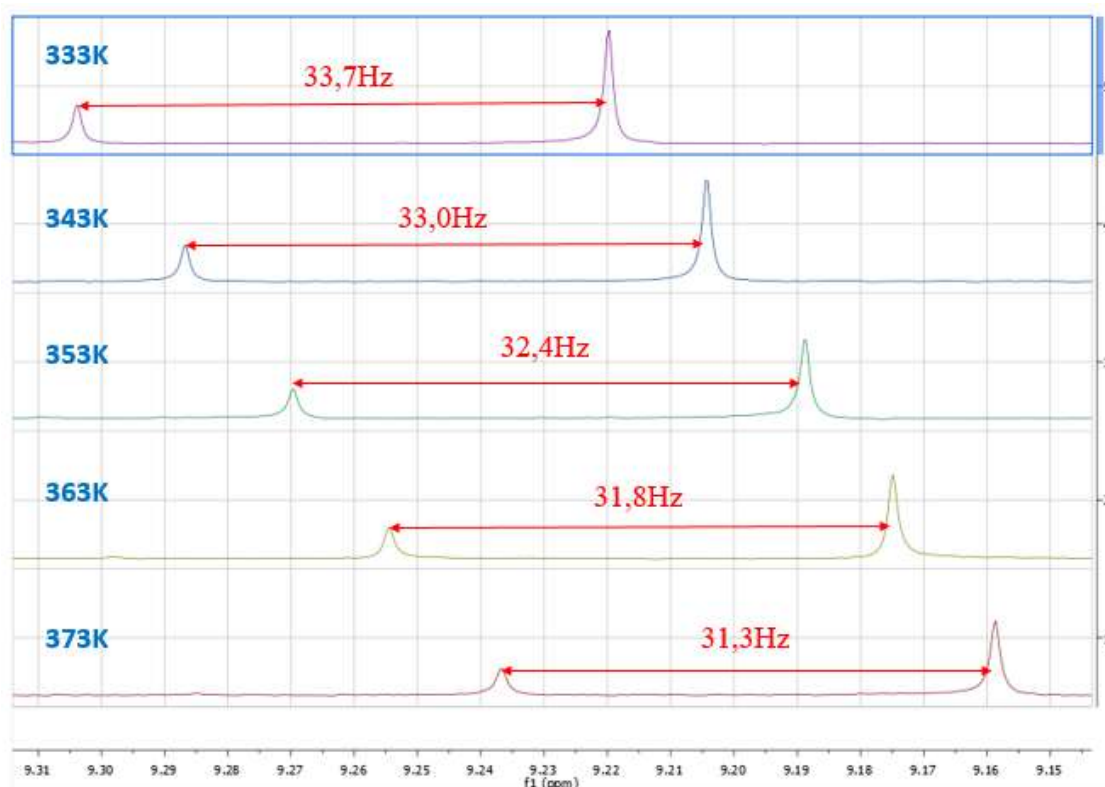


Figure 17 Signaux RMN du méthyle de **ReL5** en fonction de la température. DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz

Une comparaison similaire peut être faite dans le cas du proton du triazole (Figure 18). Les deux signaux provenant des deux conformères vont voir leurs déplacements chimiques changer avec la température. Ici encore, les deux signaux vont se rapprocher à mesure que la température augmente.



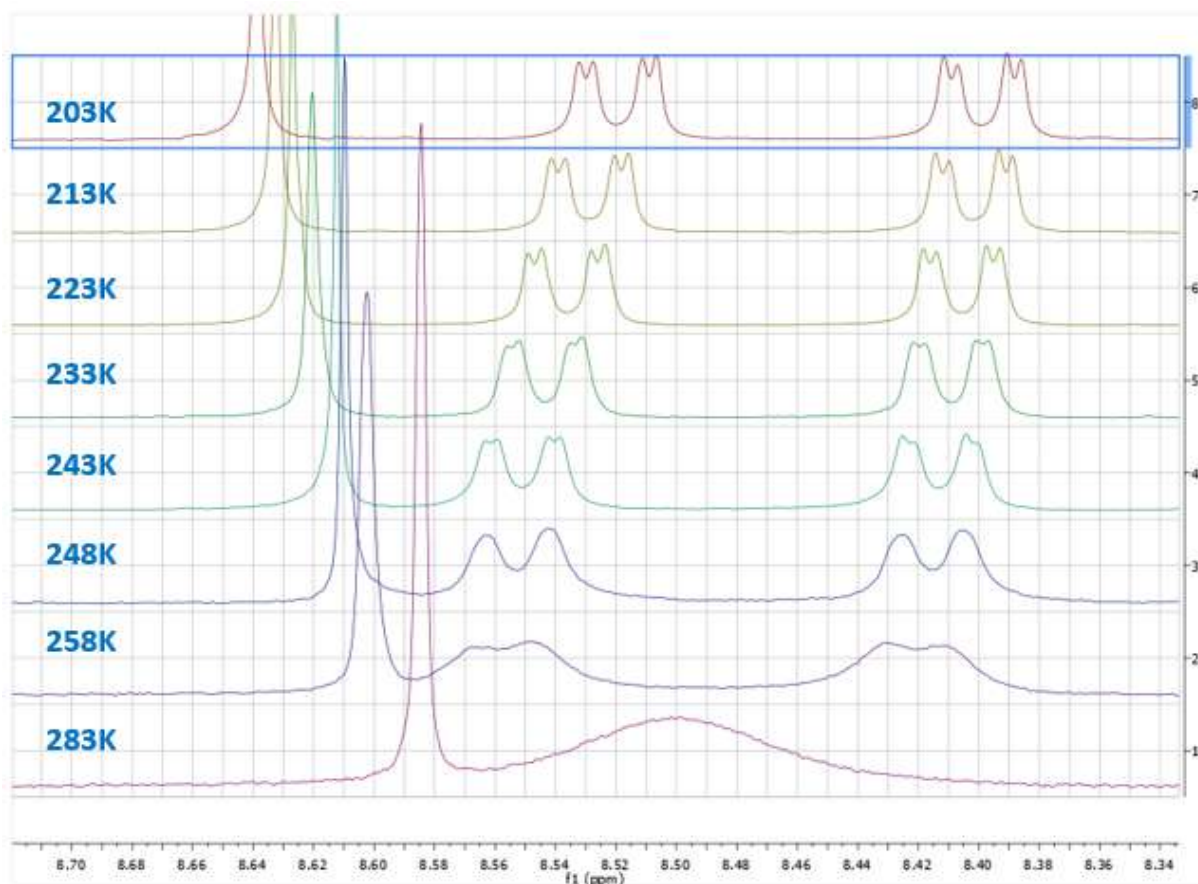
**Figure 18** Signaux RMN du proton du triazole de **ReL5** en fonction de la température et écart de fréquence entre les deux protons correspondants aux deux conformères. DMSO- $d_6$ , 400 MHz

Nous savons qu'un conformère va avoir le méthyle spatialement proche du chlore tandis que l'autre sera proche du carbonyle axial (Figure 16). Malheureusement, par RMN, il est impossible d'attribuer les signaux à chaque conformère. Il est intéressant de noter que la maille cristalline obtenue est constituée du complexe uniquement sous sa forme possédant le méthyle proche du chlore.

En admettant que ce cristal est représentatif de l'échantillon entier (ce qui n'est pas toujours le cas), et en supposant que la forme cristalline est la forme la plus thermodynamiquement favorisée, il est possible d'envisager que la forme majoritaire en solution visible par RMN est celle correspondant au méthyle proche du chlore.

### b) Gêne stérique induite par le méthyle sur pyridine

L'étude RMN a révélé que le blocage par la pyridine est moins important que sur **ReL5**. Pour preuve, la seule manière de différencier la présence des deux conformères de **ReL6** est d'étudier les protons du phényle en meta du triazole ( $H_{11-15}$ , numérotation disponible dans la partie V) (Figure 19). C'est également possible avec les protons en ortho du triazole ( $H_{12-14}$ ) mais moins pratique en raison de la superposition avec d'autres signaux. Sur les spectres, nous pouvons constater qu'à basse température, à 203 Kelvin, les deux formes sont différenciables et la multiplicité bien visible. A mesure que la température augmente, les pics se rapprochent les uns des autres, s'arrondissent et fusionnent pour n'en former qu'un.



**Figure 19** Suivi RMN des protons aromatiques en méta du triazole de **ReL6** en fonction de la température dans le dichlorométhane deutéré à 400 MHz

Sachant qu'il faut bien refroidir pour obtenir des conformères distincts par RMN, nous pouvons déduire qu'à température ambiante la rotation du PBO est libre.

### c) Gêne stérique induite par les méthyles sur phényle et pyridine

Pour **ReL7**, comme pour **ReL5**, il est préférable se concentrer sur les signaux du méthyle porté par le phényle (Figure 20). Comme dans le cas de **ReL5**, les signaux correspondants aux méthyles des deux conformères sont bien différenciables. L'augmentation de la température amorce un rapprochement progressif des deux signaux.

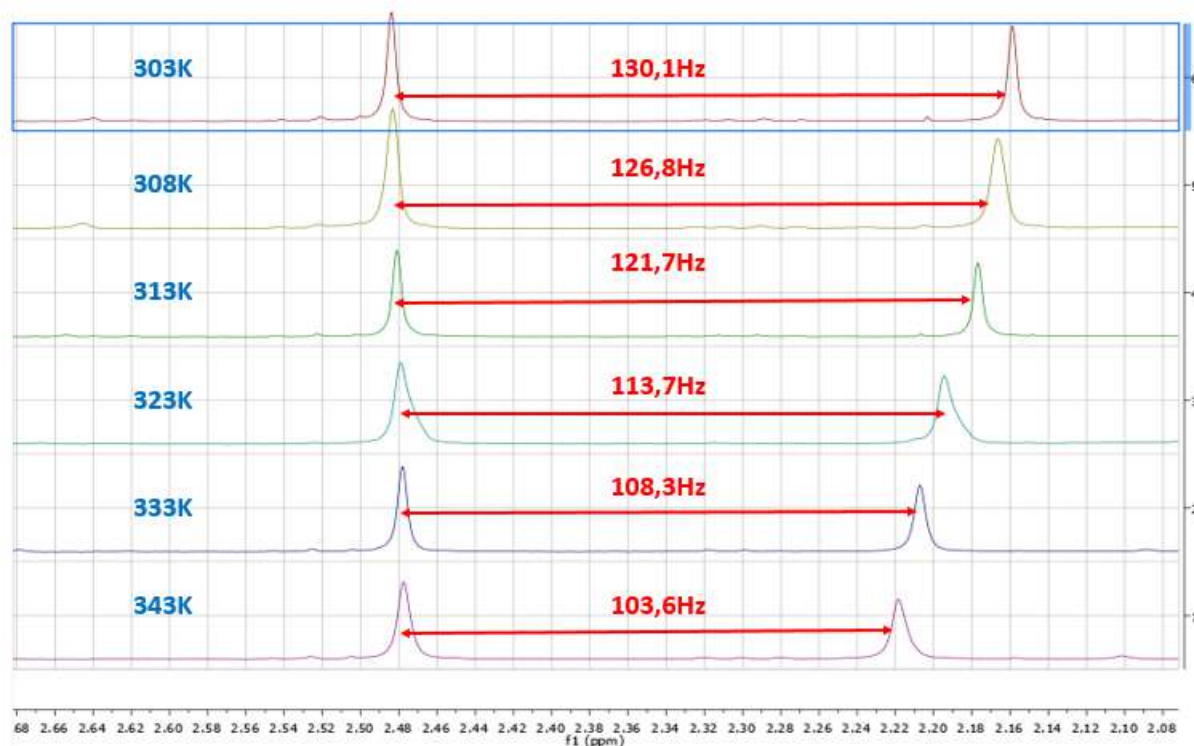


Figure 20 RMN de ReL7 en fonction de la température dans le tétrachloroéthane deutéré à 400 MHz

En résumé, l'étude par RMN confirme que l'insertion des groupements méthyle sur les trois complexes bloque partiellement la rotation du PBO par rapport au reste de la molécule. On constate que la présence du méthyle sur la pyridine a relativement peu d'effet sur la rotation, alors que l'insertion sur le phényle entraîne plus de gêne stérique et permet de distinguer deux conformères en solution à température ambiante. L'exploitation des données de RMN est en cours (collaboration avec Stéphane Massou (LCC) et Caroline Topan, (Service de RMN, ICT)) pour extraire les constantes de vitesse et les constantes thermodynamiques de l'équilibre entre les conformères, qui permettront de comparer les molécules entre elles.

## II. Etude spectroscopique et théorique

### A. Etude spectroscopique

#### 1. Spectroscopie en solution dans le dichlorométhane

Les propriétés spectroscopiques de nos composés ont été étudiées dans le dichlorométhane (Figure 21). En solution, les spectres d'absorption de nos complexes présentent la même allure que celui de **ReL4**, avec une bande MLCT autour de 382 nm et une bande intense à plus haute énergie. L'absorption via la bande MLCT du complexe ne semble pas affectée par la présence des méthyles.

On constate que la première bande du spectre d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde de l'ordre **ReL5** < **ReL7** < **ReL6** (Figure 22). Cette bande correspond à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  dans la molécule.

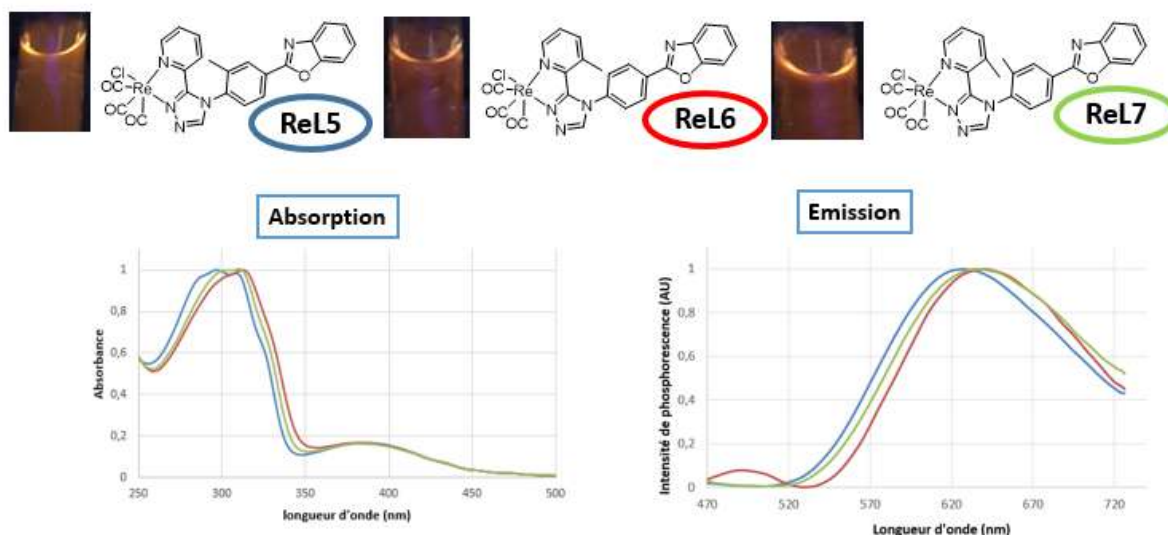
On retrouve cette ordre **ReL5** < **ReL7** < **ReL6** dans les spectres d'émission qui se présentent comme une seule bande dans le rouge-orangé. Cet ordre correspond bien à l'évolution de l'angle dièdre phényl/Pyta dans la maille cristalline (75°, 63° et 57°) en supposant que la molécule ait la même géométrie dans le cristal et en solution, et il reflète l'accroissement de la taille du système électronique conjugué au fur et à mesure que l'angle s'aplatit. La comparaison avec les données théoriques en solution sera effectuée dans la partie II) B) 2).

Si l'on regarde les rendements quantiques en solution et les durées de vie de luminescence, on constate que ces valeurs sont plus basses pour **ReL6** que pour les deux autres complexes, indiquant que le complexe **ReL6** se désactive plus que les autres par voie non-radiative. Cet effet peut être attribué à la rotation plus facile du groupement PBO. Par rapport à **ReL4**, les complexes **ReL5** et **ReL7** présentent un petit accroissement du rendement quantique, qui peut provenir du semi-blocage de la rotation. Précisons que la présence de deux conformères n'a pas été distinguée par ces techniques de spectroscopie optique à température ambiante. Dans tous les cas, la présence de groupements méthyle affecte très peu les propriétés spectroscopiques en solution.

En solution dans le dichlorométhane				
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ (ns)
<b>ReL5</b>	297, 386	626	0.018	70
<b>ReL6</b>	310, 382	640	0.013	54
<b>ReL7</b>	307, 384	634	0.017	62

**Figure 21** Propriété spectroscopique en solution dans le dichlorométhane des complexes **ReL5**, **ReL6** et **ReL7**. Les spectres d'émissions de **ReL5**, **ReL6** et **ReL7** ont été obtenus en excitant à 386, 382 et 384 nm respectivement.  $\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence



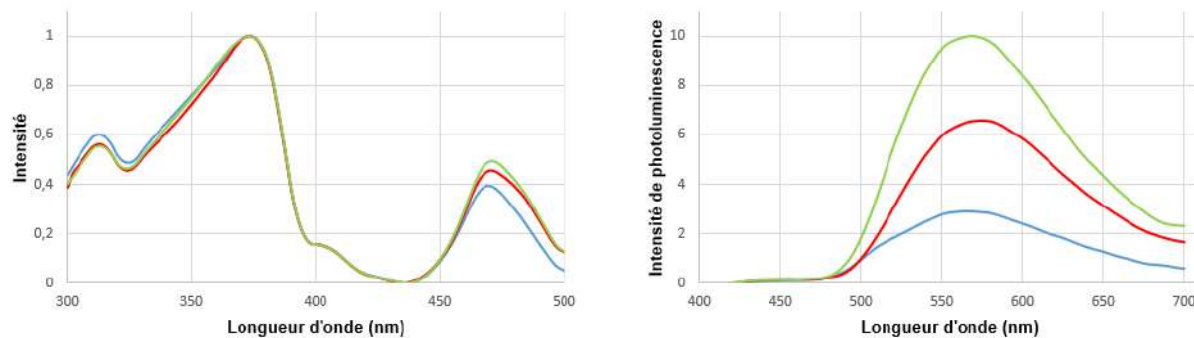


**Figure 22** Représentation des spectre d'absorption et d'émission normalisés des complexes méthylés dans le dichlorométhane et de l'image de leur solution sous irradiation UV. Les spectres d'émissions de **ReL5**, **ReL6** et **ReL7** ont été obtenu en excitant à 386, 382 et 384 nm respectivement

## 2. Spectroscopie à l'état solide

Le passage à l'état solide change grandement les propriétés des complexes par rapport aux solutions (Figure 23). Dans un premier temps, nous constatons l'apparition d'une bande d'excitation à 470 nm (également présente dans le cas de **ReL4**).

Les trois complexes sont émissifs dans le jaune. Les spectres d'émission de leur poudre native microcristalline présentent une bande d'émission centrée sur 560-566 nm, dont la position varie à nouveau dans l'ordre : **ReL5** < **ReL7** < **ReL6**. **ReL4** possède un angle de 83° et une émission à l'état solide de 542 nm. On note que ces valeurs sont significativement plus élevées que pour **ReL4** et pourraient correspondre à l'évolution de l'angle phényl/Pyta. Les rendements quantiques à l'état solide sont bien plus élevés qu'en solution et varient beaucoup d'une molécule à l'autre, entre 0,13 et 0,44. Cependant, ils sont bien inférieurs au rendement quantique de **ReL4** (0,55).



**Figure 23** Spectres d'excitation normalisés ( $\lambda_{em}$  : 560 nm) et spectres d'émission ( $\lambda_{ex}$  : 386, 382 et 384 nm pour **ReL5**, **ReL6** et **ReL7** respectivement) de **ReL5** (en bleu), **ReL6** (en rouge) et **ReL7** (en vert) à l'état solide (poudres natives). L'intensité d'émission est proportionnelle au rendement quantique

Les propriétés de mécanochromisme des produits ont également été étudiées (Figure 24). Après broyage, aucun des complexes ne montre d'importants déplacements du spectre d'émission. La perte de l'arrangement cristallin (amorphisation) lié au broyage rend les produits moins émissifs. Après un traitement avec des vapeurs de THF, nous ne retrouvons pas totalement les propriétés spectroscopiques initiales des complexes.

A l'état solide						
	solide		solide broyé		solide broyé puis traité aux vapeurs de THF	
	$\lambda_p$ (nm)	$\Phi_p$	$\lambda_p$ (nm)	$\Phi_p$	$\lambda_p$ (nm)	$\Phi_p$
<b>ReL4</b>	542	0,55	600	0,25	DND	DND
<b>ReL5</b>	560	0,127	570	0,0565	554	0,189
<b>ReL6</b>	566	0,286	568	0,107	564	0,253
<b>ReL7</b>	562	0,435	566	0,139	564	0,298

**Figure 24** Propriétés à l'état solide des complexes **ReL4**, **ReL5**, **ReL6** et **ReL7**.  $\lambda_p$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\Phi_p$  : rendement quantique de photoluminescence

En résumé, nous pouvons déduire de cette étude que l'ajout d'un méthyle entraîne de petits changements dans les niveaux d'énergies de la molécule à l'état solide. En revanche, il perturbe fortement l'arrangement cristallin et ainsi modifie significativement les rendements de phosphorescence à l'état solide. Les propriétés de mécanochromisme sont pratiquement perdues. Elles sont donc liées à la géométrie initiale de la molécule dans le cristal et peut-être à sa flexibilité.

## B. Etude théorique et comparaison avec l'expérience

Les trois complexes ont été simulés et étudiés théoriquement avec le programme ORCA. La fonctionnelle utilisée est PBE0 et la base d'orbitale est LANL2DZ. D'autres couples de fonctionnelles/bases d'orbitales ont été testés mais ont donné des résultats plus éloignés de l'expérience. La principale critique que l'on pourrait faire est que LANL2DZ n'est pas la base la plus récente ou complète. Pourtant, des tests menés avec la base DEF2-TZVP se sont révélés peu fructueux. Une revue de 2016 indique bien qu'il est préférable d'utiliser LANL2DZ lorsque l'on fait des calculs sur des complexes de technétium et de rhénium<sup>7</sup>. Sachant que nous travaillons avec des complexes de rhénium qui sont similaires, le choix de cette base est justifié. En solution, le solvant dichlorométhane est modélisé par le modèle du continuum polarisable (PCM : Polarizable Continuum Model).



## 1. TD-DFT et absorption

Les spectres d'absorption théorique des composés (Figure 25-27) et les tableaux résumant les contributions des principales transitions (Table S4-6) ont été obtenus par TD-DFT. Si l'on compare ces données aux spectres d'absorptions expérimentaux, nous retrouvons bien une allure de spectre similaire. La transition de plus faible énergie est toujours une transition MLCT. Comme c'est souvent le cas pour les complexes du type  $[\text{ReL}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  avec L un ligand possédant une pince chélatante bidente composée de deux azotes, la transition de plus faible énergie est de contribution majoritaire HOMO-1 vers LUMO. Cette transition correspond bien souvent au passage  $S_0 \rightarrow S_2$  et cela se vérifie pour **ReL3**, **ReL4**, **ReL6** et **ReL7** mais pas dans le cas de **ReL5** où la première transition d'importance est un passage  $S_0 \rightarrow S_3$ . De nombreuses transitions importantes ont pour point d'arrivée l'orbitale LUMO centrée sur le groupement pyta. Ce dernier est un bon accepteur d'électron.

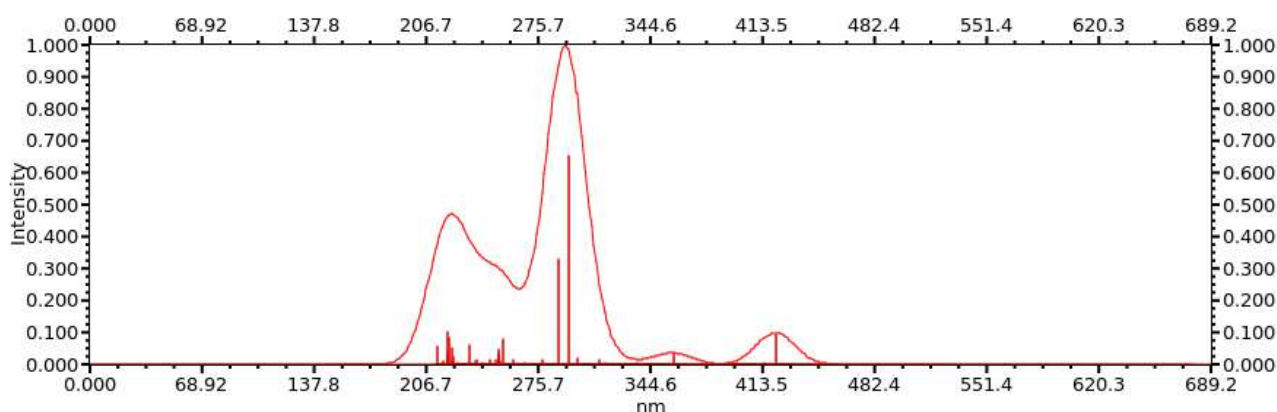


Figure 25 Spectre d'absorption théorique de **ReL5** obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ dans le dichlorométhane (PCM))

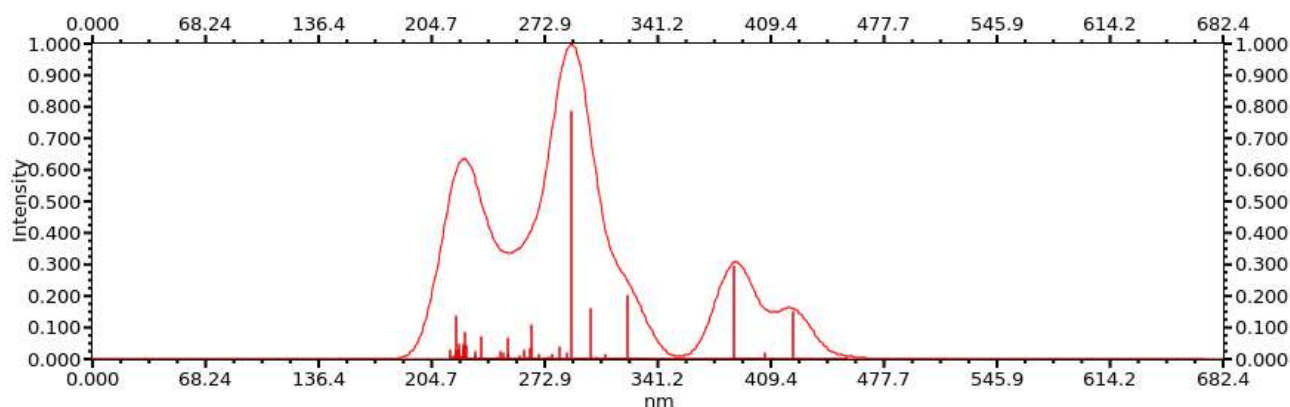


Figure 26 Spectre d'absorption théorique de **ReL6** obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ dans le dichlorométhane (PCM))

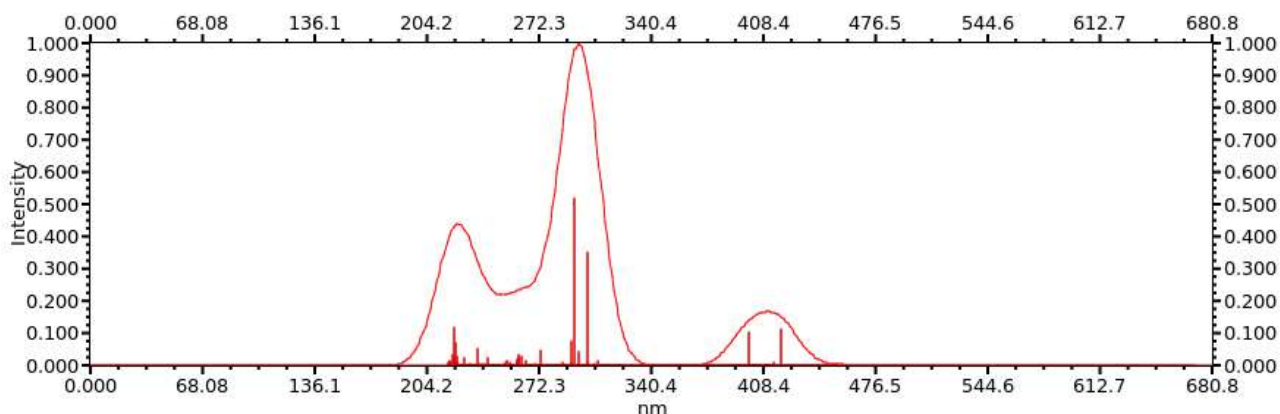


Figure 27 Spectre d'absorption théorique de **ReL7** obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ dans le dichlorométhane (PCM))

## 2. Etats fondamentaux et triplets

Les orbitales frontières des composés ont été regroupées dans les figures S5-S7. Lorsque l'on compare la forme des orbitales avec **ReL4**<sup>8</sup>, nous ne constatons pas de différences importantes mis à part une inversion de la LUMO+4 et LUMO+5 de **ReL6** par rapport à **ReL5** et **ReL7**.

Une étude complète des états triplets et de leur géométrie a été effectuée. Les résultats de cette étude sont regroupés dans les figures S8-S10. Pour chaque complexe, nous sommes parvenus à isoler deux états triplets de basse énergie. L'un est de type MLCT, l'autre ILCT. L'état <sup>3</sup>ILCT voit sa densité de spin centrée uniquement sur le PBO tandis que l'état <sup>3</sup>MLCT a une densité de spin centrée sur le métal. L'exemple de **ReL5** est représenté sur la figure 28. Les états <sup>3</sup>MLCT de **ReL5** et **ReL6** proviennent d'une transition partant de l'orbitale HOMO, centrée principalement sur le rhénium et le chlore, et allant vers l'orbitale LUMO, plus centrée sur le groupement Pyta. **ReL7** est dans la même situation mis à part que le trou est HOMO-1. La formation des états <sup>3</sup>ILCT des trois complexes correspond à une transition partant de l'orbitale HOMO-2, centrée sur le PBO, et allant vers l'orbitale LUMO+1 toujours centrée sur le PBO.

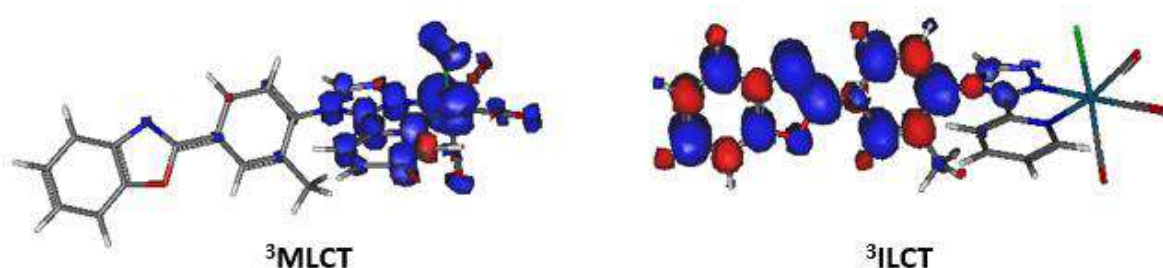
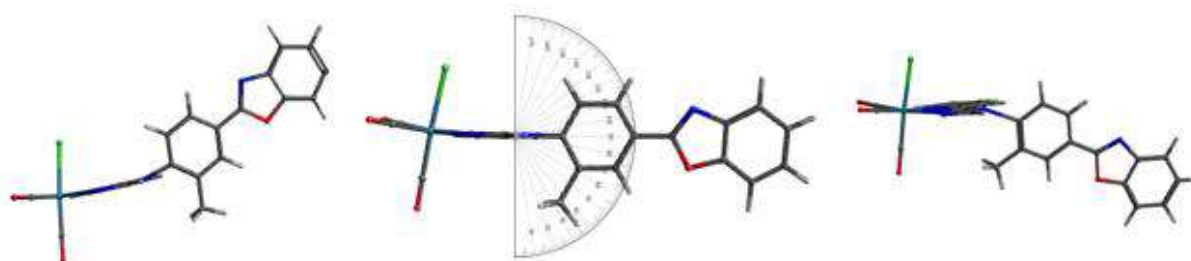


Figure 28 Représentation des densités de spin des états <sup>3</sup>MLCT et <sup>3</sup>ILCT de plus basse énergie de **ReL5**. (par DFT avec le couple PBE0/LANL2DZ)

Nous avons ciblé deux angles caractéristiques qui subissent des changements importants d'une molécule à l'autre. Le premier est l'angle entre les plans PBO et Pyta. Le second est un angle que nous appellerons "l'angle levier". Il représente la proportion du PBO à se déplacer vers un côté ou l'autre du plan Pyta. La figure 29 tente de représenter cet angle. Avec un angle PBO-Pyta fixé à 90°, le PBO peut se rapprocher du chlore comme représenté sur l'image à droite, ou s'en éloigner, comme cela est représenté sur l'image à gauche.



**Figure 29** Description de l'angle dit "levier" avec un passage sur PBO dans la zone proche du chlore du plan Pyta (à gauche) et dans la zone éloignée du chlore du plan Pyta (à droite). Exemple avec **ReL5**

Les valeurs des angles des états théoriques et ceux de la maille cristalline ont été regroupés dans la figure 30. Les valeurs théoriques et expérimentales de luminescence dans le dichlorométhane sont également présentées. L'ordre de présentation **ReL5-ReL7-ReL6** a été choisi à dessein pour simplifier la lecture.

Dans le cas des trois complexes, la géométrie de l'état  $^3\text{ILCT}$  est plus proche de celle de l'état fondamental que celle de l'état  $^3\text{MLCT}$ . Cela pourrait indiquer qu'à l'état solide, la molécule a du mal, de par la contrainte de l'environnement solide, à atteindre l'état  $^3\text{MLCT}$ . Cet effet a déjà été clairement proposé pour expliquer le mécanochromisme de **ReL4**<sup>9</sup>.

La figure 30 montre bien que plus l'angle PBO-Pyta se rapproche de la planéité (0° ou 180°) et s'éloigne de l'angle droit à 90°, plus l'émission expérimentale est décalée vers le rouge. Si l'on admet que l'émission provient de l'état  $^3\text{MLCT}$ , c'est bien son angle théorique qui sera déterminant.

	Angle PBO-Pyta (°)			Luminescence (nm)		
	Théorique		Expérimental Cristal	Théorique depuis l'état $^3\text{MLCT}$	Expérimental en solution	
	Fondamental	$^3\text{MLCT}$				$^3\text{ILCT}$
<b>ReL5</b>	96	110	99	75	608	626
<b>ReL7</b>	120	123	121	63	635	634
<b>ReL6</b>	132	147	138	57	630	640

**Figure 30** Comparaison entre les angles PBO-Pyta des états théoriques et ceux de la maille cristalline et comparaison entre la luminescence théorique déterminée par DFT depuis l'état  $^3\text{MLCT}$  dans le dichlorométhane et la luminescence expérimentale dans le même solvant.

Si l'on compare l'émission calculée théoriquement par DFT et l'émission expérimentale, la prédiction théorique est de bonne qualité. Néanmoins elle n'est pas suffisamment précise pour rendre compte de l'ordre des émissions successives **ReL5-ReL7-ReL6**.

### 3. Simulation à état solide

La simulation à l'état solide est une technique relativement peu explorée dans le domaine de la spectroscopie. Le problème vient du fait qu'il faut simuler la molécule ainsi que les molécules qui constituent son environnement cristallin proche. Contrairement à la simulation en solution, où le solvant est assimilé à un champ continu (PCM) et où les modèles de chaque solvant ont pu être développés, il n'existe pas de modèle propre à chaque molécule que nous étudions. Il est donc nécessaire de simuler notre complexe et 8 à 12 autres molécules de complexes environnant en suivant la géométrie de la maille cristalline. Sachant que nos complexes possèdent environs 50 à 60 atomes (dont un lourd, le rhénium), il faudrait simuler environs 400 à 600 atomes pour obtenir un résultat correct. La puissance de calcul nécessaire serait énorme.

Notons néanmoins qu'une technique peut être envisagée : il suffirait de simuler avec un couple base d'orbitales/fonctionnelle simple les 8 à 12 molécules environnantes en ajoutant des critères de convergence peu précis, puis de n'utiliser des critères fins que pour la molécule excitée au centre de la maille. La méthode ONIOM du programme Gaussian est représentative de ce modèle.

Dans notre cas, l'approche sera différente. Pour simplifier le problème nous faisons deux suppositions :

- L'environnement cristallin empêche la molécule de bouger. Donc, quel que soit l'état excité atteint, il ne peut pas avoir une géométrie éloignée de celle de son état fondamental (obtenue par RX). Donc par DFT, sans le vide, à la géométrie cristalline, nous réalisons deux "single point", un singulet et un triplet pour obtenir nos énergies d'état singulet fondamental et de triplet émissif.
- Contrairement à un environnement solvato, l'environnement à l'état solide interagit peu avec notre complexe **sur des temps courts uniquement**. Le processus d'absorption étant très rapide, nous réalisons les calculs TD-DFT dans le vide.

C'est avec ces bases que nous simulons les spectres d'absorption et d'émission de nos complexes (Figure 31). Pour l'émission, nous comparons deux méthodes, par DFT et TD-DFT. Par DFT, nous soustrayons l'énergie des deux « single point » singulet et triplet à la géométrie cristalline tandis qu'en TD-DFT, nous suivons la règle de Kasha en relevant l'énergie du premier état triplet T<sub>1</sub>.

cristaux	absorption solide			émission solide				
	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{p DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$
<b>ReL5</b>	470	496	0.14	560	504	0.24	603	0.16
<b>ReL6</b>	470	522	0.26	566	496	0.31	602	0.13
<b>ReL7</b>	470	492	0.12	562	514	0.21	609	0.17

**Figure 31** : Résultats théoriques d'absorption et d'émission des complexes bloqués et comparaison avec l'expérience.  $\lambda_{\text{exp}}$  : valeur maximum obtenue sur le spectre d'excitation, (les spectres ont été réalisés avec la valeur du maximum d'émission) ;  $\lambda_{\text{abs TD-DFT}}$  : valeur maximum d'absorption obtenue par TDDFT avec une force d'oscillateur conséquente ;  $\Delta_{\text{exp}}$  : écart d'énergie entre les valeurs théoriques et expérimentales ;  $\lambda_{\text{p exp}}$  : valeur de la luminescence obtenue expérimentalement ;  $\lambda_{\text{p DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par DFT ;  $\lambda_{\text{p TD-DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par TDDFT

Les écarts d'énergie entre la théorie et l'expérience sont donnés en eV. Une différence en nm n'aurait pas beaucoup de sens sachant que cette unité n'a pas une énergie linéaire. Par TD-DFT, les écarts avec l'expérience vont de 0,12 à 0,31 eV. Ce n'est pas idéal, mais la méthode permet d'estimer grossièrement les maxima d'absorption et d'émission. Curieusement, la position des spectres d'émission calculés ne suit pas le même ordre que celle des spectres expérimentaux : le spectre de **ReL6** est attendu à plus basse longueur d'onde que ceux des deux autres complexes.

### III. Conclusion

Pour conclure, la synthèse de ces trois complexes a permis de pousser un peu plus loin nos connaissances sur la synthèse des ligands chélatants à base de 1,2,4 triazoles. Notre objectif premier, qui était de bloquer la rotation du PBO, a été partiellement atteint. Nous avons été en mesure de prouver ce semi-blocage par une étude RMN. Malheureusement, cette petite modification chimique entraîne peu de modifications des propriétés spectroscopiques en solution.

Par contre, la comparaison des complexes **ReL4**, **ReL5**, **ReL6** et **ReL7** a permis de mettre en lumière l'influence majeure qu'un petit changement structural peut avoir sur l'arrangement cristallin, et donc sur les propriétés de photoluminescence des complexes.

## IV. Bibliographie

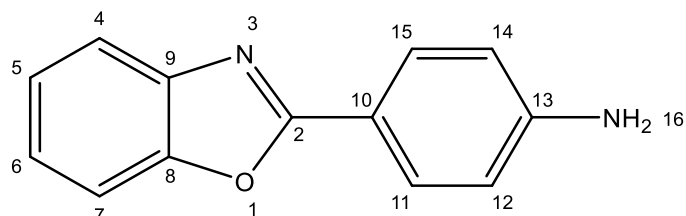
- (1) Stocks, M. J.; Cheshire, D. R.; Reynolds, R. Efficient and Regiospecific One-Pot Synthesis of Substituted 1,2,4-Triazoles. *Org. Lett.* **2004**, *6* (17), 2969–2971. <https://doi.org/10.1021/ol048863a>.
- (2) Bechara, W. S.; Khazhieva, I. S.; Rodriguez, E.; Charette, A. B. One-Pot Synthesis of 3,4,5-Trisubstituted 1,2,4-Triazoles via the Addition of Hydrazides to Activated Secondary Amides. *Org. Lett.* **2015**, *17* (5), 1184–1187. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b00128>.
- (3) Feldman, J.; Vo, G. D.; McLaren, C. D.; Gehret, T. C.; Park, K.-H.; Meth, J. S.; Marshall, W. J.; Buriak, J.; Bryman, L. M.; Dobbs, K. D.; Scholz, T. H.; Zane, S. G. Highly Quantum Efficient Phosphorescent Sky Blue Emitters Based on Diastereomeric Iridium(III) Complexes of Atropisomeric 5-Aryl-4H-1,2,4-Triazole Ligands. *Organometallics* **2015**, *34* (15), 3665–3669. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00198>.
- (4) Korotkikh, N. I.; Kiselev, A. V.; Knishevitsky, A. V.; Raenko, G. F.; Pekhtereva, T. M.; Shvaika, O. P. Recyclization of 1,3,4-Oxadiazoles and Bis-1,3,4-Oxadiazoles into 1,2,4-Triazole Derivatives. Synthesis of 5-Unsubstituted 1,2,4-Triazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41* (7), 866–871. <https://doi.org/10.1007/s10593-005-0240-2>.
- (5) Glinyanaya, N. V.; Saberov, V. S.; Korotkikh, N. I.; Cowley, A. H.; Butorac, R. R.; Evans, D. A.; Pekhtereva, T. M.; Popov, A. F.; Shvaika, O. P. Syntheses of Sterically Shielded Stable Carbenes of the 1,2,4-Triazole Series and Their Corresponding Palladium Complexes: Efficient Catalysts for Chloroarene Hydrodechlorination. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (43), 16227–16237. <https://doi.org/10.1039/C4DT01353K>.
- (6) Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 21, 3885–3896. <https://doi.org/10.1039/B003010O>.
- (7) Hernández-Valdés, D.; Alberto, R.; Jáuregui-Haza, U. Quantum Chemistry Calculations of Technetium and Rhenium Compounds with Application in Radiopharmacy: Review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (108), 107127–107140. <https://doi.org/10.1039/C6RA23142J>.
- (8) Wang, J.; Poirot, A.; Delavaux-Nicot, B.; Wolff, M.; Mallet-Ladeira, S.; Calupitan, J. P.; Allain, C.; Benoist, E.; Fery-Forgues, S. Optimization of Aggregation-Induced Phosphorescence Enhancement in Mononuclear Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes: The Influence of Steric Hindrance and Isomerism. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (42), 15906–15916. <https://doi.org/10.1039/C9DT02786F>.
- (9) Calupitan, J. P.; Poirot, A.; Wang, J.; Delavaux-Nicot, B.; Wolff, M.; Jaworska, M.; Métivier, R.; Benoist, E.; Allain, C.; Fery-Forgues, S. Mechanical Modulation of the Solid-State Luminescence of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes through the Interplay between Two Triplet Excited States. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (12), 4191–4196. <https://doi.org/10.1002/chem.202005245>.



## V. Partie expérimentale et informations supplémentaires

### A. Données sur la synthèse

#### 2-(4-aminophényl)benzoxazole (1)

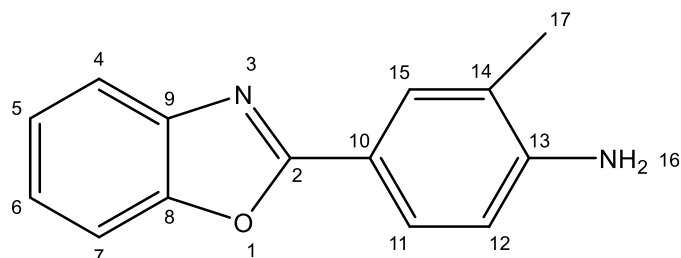


Le 2-Aminophénol (2,23 g ; 20,3 mmol), l'acide 4-aminobenzoïque (2,83 g ; 20,6 mmol) et 40 g d'acide polyphosphorique sont mélangés et chauffés à 220°C avec un bain d'huile pendant 4 h. 200 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel qui est ensuite neutralisé avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Le précipité est filtré et lavé à l'eau. Le solide obtenu est sublimé à 240°C sous vide. Nous obtenons 2,6g d'un solide rose. (Rendement = 61%)

Le produit a déjà été caractérisé dans une autre publication de l'équipe<sup>8</sup>.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,12 – 8,01 (H<sub>11-15</sub>; m ; 2H), 7,76 – 7,65 (H<sub>4</sub>; m ; 1H), 7,58 – 7,48 (H<sub>7</sub>; m ; 1H), 7,33 – 7,27 (H<sub>5-6</sub>; m ; 2H), 6,82 – 6,70 (H<sub>14-12</sub>; m ; 2H).

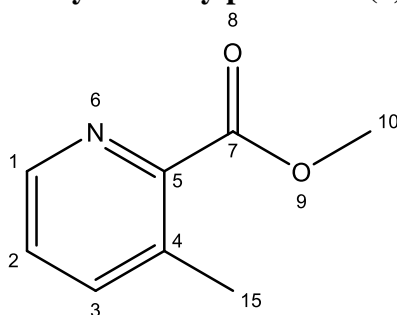
#### 2-(4-amino-3-méthyl-phényl)benzoxazole (2)



Le 2-aminophénol (0,5 g ; 4,58 mmol), l'acide 4-amino-3-méthylbenzoïque (0,7 g ; 4,58 mmol) et 8,9 g d'acide polyphosphorique sont mélangés et chauffés à 205°C avec un bain d'huile pendant 4 h. 200 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel qui est ensuite neutralisé avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Le précipité est filtré et lavé à l'eau. Le solide obtenu est sublimé à 240°C sous vide. Nous obtenons 740 mg d'un solide jaune. (Rendement = 72%)

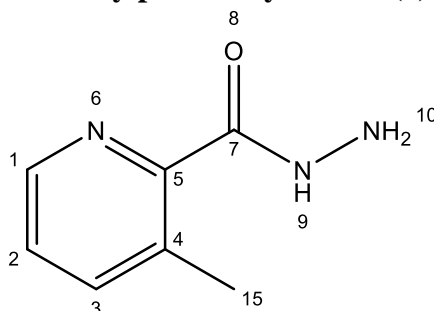
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,02 (H<sub>15</sub>; dd ; J = 2,0 ; 0,8 Hz ; 1H), 7,97 (H<sub>11</sub>; ddd ; J = 8,3 ; 2,0 ; 0,8 Hz ; 1H), 7,78 – 7,69 (H<sub>4</sub>; m ; 1H), 7,60 – 7,52 (H<sub>7</sub>; m ; 1H), 7,36 – 7,30 (H<sub>5-6</sub>; m ; 2H), 6,79 (H<sub>12</sub>; d ; J = 8,3 Hz ; 1H), 2,29 (H<sub>17</sub>; s ; 3H).



**méthyl 3-méthylpicolinate (3)**

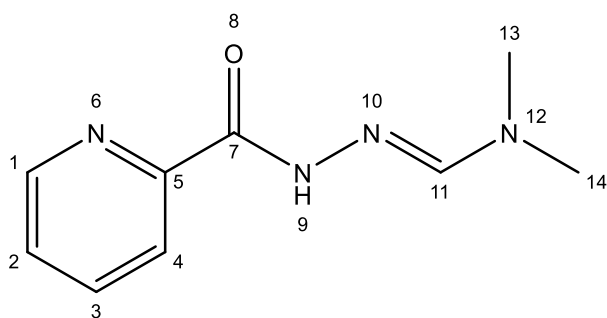
Sur l'acide 3-méthylpyridine-2-carboxylique (0,5 g ; 3,7 mmol) dans 10 mL de méthanol quelques gouttes d'acide sulfurique sont additionnés et le mélange est chauffé à 80°C pendant 16 h. Le méthanol est évaporé, le résidu est dissous dans du dichlorométhane et le milieu est neutralisé avec NaHCO<sub>3</sub> jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. 10 mL d'eau sont ajoutés au milieu qui est ensuite extrait au dichlorométhane 3 fois. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. 445 mg d'une huile transparente sont obtenus. (Rendement = 81%)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,63 – 8,53 (H<sub>1</sub> ; d ; J = 4,9 Hz ; 1H), 7,65 (H<sub>3</sub> ; d ; J = 7,8 Hz ; 1H), 7,38 (H<sub>2</sub> ; dd ; J = 7,8 ; 4,9 Hz ; 1H), 4,01 (H<sub>10</sub> ; s ; 3H), 2,63 (H<sub>15</sub> ; s ; 3H).

**3-méthylpicolinohydrazide (4)**

L'ester **3** (0,36 g ; 2,38 mmol), 10 mL de méthanol et l'hydrazine (0,31 g ; 9,6 mmol) sont mélangés et portés à reflux pendant 2 h 45. Le méthanol est évaporé. Une purification sur silice avec dichlorométhane est effectuée. L'acide molybdique est utilisé pour révéler l'hydrazine sur les CCM. 206 mg de solide blanc sont obtenus. (Rendement = 57%)

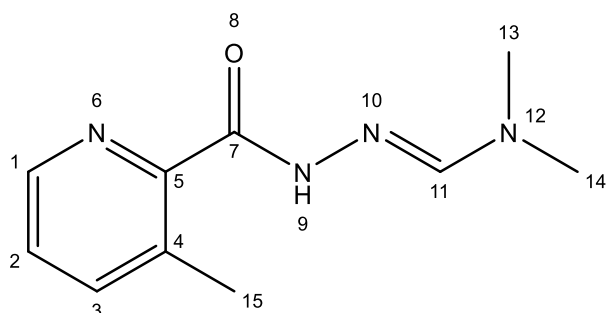
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,39 (H<sub>1</sub> ; ddd ; J = 4,6 ; 1,6 ; 0,7 Hz ; 1H), 7,61 (H<sub>3</sub> ; ddd ; J = 7,8 ; 1,6 ; 0,7 Hz ; 1H), 7,33 (H<sub>2</sub> ; dd ; J = 7,8 ; 4,6 Hz ; 1H), 2,74 (H<sub>15</sub> ; s ; 3H).

**(E)-N,N-diméthyl-N'-picolinoylformohydrazoneamide (5)**

La pyridine-2-carbohydrazide (1,1 g ; 8 mmol) et la *N,N*-diméthylformamide diméthyl acétal dans 10 mL de dichlorométhane sont chauffés à 50°C pendant 16 h. Le solvant est évaporé. Le produit voulu est obtenu sous la forme d'un solide vert clair avec une masse de 1,44 g. (Rendement = 94%).

Ce produit a déjà été caractérisé dans une autre publication de l'équipe<sup>8</sup>.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 10,10 (H<sub>10</sub> ; s ; 1H) 8,53 (H<sub>1</sub> ; ddd ; *J* = 4,7 ; 1,8 ; 1,1 Hz ; 1H), 8,19 (H<sub>4</sub> ; dt ; *J* = 7,8 ; 1,1 Hz ; 1H), 7,94 (H<sub>11</sub> ; s ; 1H), 7,84 (H<sub>3</sub> ; td ; *J* = 7,8 ; 1,8 Hz ; 1H), 7,42 (H<sub>2</sub> ; ddd ; *J* = 7,6 ; 4,7 ; 1,1 Hz ; 1H), 3,07 (H<sub>13-14</sub> ; s ; 6H).

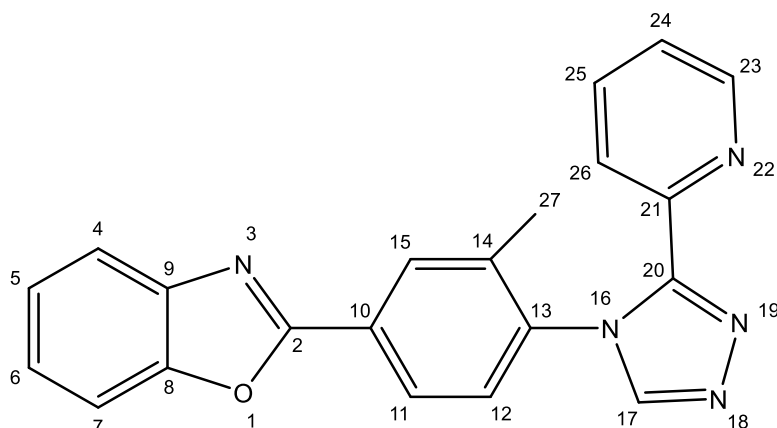
**(E)-N,N-diméthyl-N'-(3-méthylpicolinoyl)formohydrazoneamide (6)**

L'hydrazide **4** (0,102 g ; 0,67 mmol) et la *N,N*-diméthylformamide diméthyl acétal (0,105 g ; 0,8 mmol) sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane puis chauffés à 50°C pendant 16 h. Le solvant est évaporé et le produit est purifié sur colonne de silice avec un gradient d'éluion de DCM/MeOH de (99/1) à (98/2). 94,3 mg de solide jaune sont obtenus (Rendement = 68%)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 10,10 (H<sub>9</sub> ; s ; 1H), 8,15 (H<sub>1</sub> ; ddd ; *J* = 4,6 ; 1,7 ; 0,7 Hz ; 1H), 7,76 (H<sub>11</sub> ; s ; 1H), 7,39 (H<sub>3</sub> ; ddd ; *J* = 7,8 ; 1,7 ; 0,7 Hz ; 1H), 7,10 (H<sub>2</sub> ; dd ; *J* = 7,8 ; 4,7 Hz ; 1H), 2,78 (H<sub>13-14</sub> ; s ; 6H), 2,56 (H<sub>15</sub> ; s ; 3H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 161,8 (C<sub>7</sub>) ; 155,8 (C<sub>11</sub>) ; 147,7 (C<sub>5</sub>) ; 145,1 (C<sub>1</sub>) ; 140,5 (C<sub>3</sub>) ; 134,9 (C<sub>4</sub>) ; 125,1 (C<sub>2</sub>) ; 36,4 (C<sub>13-14</sub>) ; 20,1 (C<sub>15</sub>).

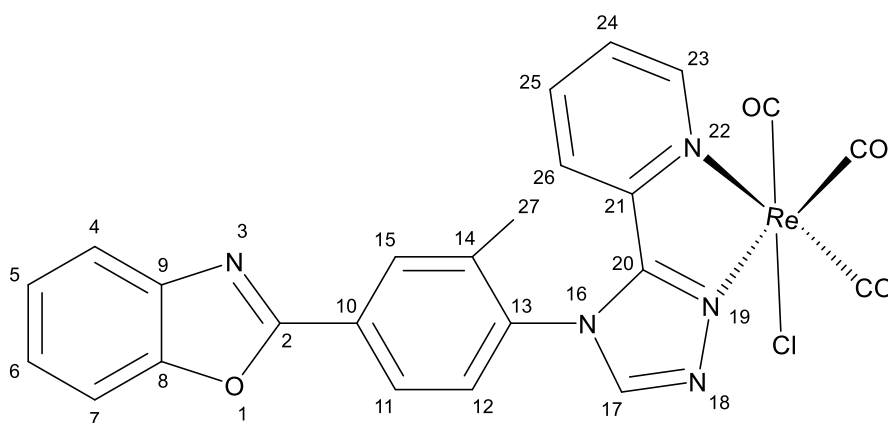
## L5



L'amine **2** (1,09 mmol ; 244 mg), l'hydrazonamide **5** (1,41 mmol, 272 mg) et l'acide acétique (10,88 mmol, 653 mg) sont dissous dans 5 mL d'acétonitrile et chauffés dans un tube à vis Schott à 110°C pendant une nuit. Le produit est purifié sur colonne de silice avec EtOAc comme éluant. Certaines fractions ont été lavées à l'éther pour nettoyer le produit. 96 mg d'un solide blanc sont obtenus. (Rendement = 25%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8,38 – 8,24 ( $\text{H}_{11-15-17-23}$  ; m ; 4H), 8,19 ( $\text{H}_{26}$  ; dd ;  $J = 8,0$  ; 2,0 Hz ; 1H), 7,87 – 7,76 ( $\text{H}_{4-25}$  ; m ; 2H), 7,70 – 7,59 ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H), 7,47 – 7,34 ( $\text{H}_{5-6-12}$  ; m ; 3H), 7,24 ( $\text{H}_{24}$  ; ddd ;  $J = 8,0$  ; 4,8 ; 1,2 Hz ; 1H), 2,13 ( $\text{H}_{27}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 162,1 ( $\text{C}_2$ ) ; 152,5 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 151,0 ( $\text{C}_8$ ) ; 149,2 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 146,7 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 145,4 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 142,1 ( $\text{C}_9$ ) ; 137,9 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 136,9 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 136,4 ( $\text{C}_{14}$ ) ; 130,0 ( $\text{C}_{15}$ ) ; 128,2 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 127,8 ( $\text{C}_{12}$ ) ; 126,0 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 125,7 ( $\text{C}_5$ ) ; 125,0 ( $\text{C}_6$ ) ; 124,3 ( $\text{C}_{24}$ ) ; 123,3 ( $\text{C}_{11}$ ) ; 120,3 ( $\text{C}_4$ ) ; 110,8 ( $\text{C}_7$ ) ; 17,9 ( $\text{C}_{27}$ ).

[L5Re(CO)<sub>3</sub>Cl], ReL5

Le ligand **L5** (97 mg ; 0,27 mmol) et le précurseur métallique,  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  (144 mg ; 0,29 mmol) sont dissous dans 5 mL de méthanol et chauffés à 65°C pendant une nuit. Le milieu est filtré, lavé au méthanol et séché. 167 mg de solide jaune sont obtenus. (Rendement = 94%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm}) = 9,33$  ( $\text{H}_{17}$  ; s\*\* ; 1H), 9,12 ( $\text{H}_{23}$  ; d ;  $J = 5,4$  ; 1H), 8,53 – 8,30 ( $\text{H}_{12-25}$  ; m ; 2H), 8,11 ( $\text{H}_{11-15}$  ; m ; 2H), 7,95 – 7,84 ( $\text{H}_{4-7}$  ; m ; 2H), 7,82 – 7,69 ( $\text{H}_{24}$  ; m ; 1H), 7,59 – 7,45 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 7,13 – 7,00 ( $\text{H}_{26}$  ; m ; 1H), 2,18 ( $\text{H}_{27}$  ; s\*\* ; 3H).

RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 9,15$  ( $\text{H}_{23}$  ; d ;  $J = 5,3$  Hz, 1H), 8,50 – 8,37 ( $\text{H}_{11-15}$  ; m ; 2H), [8,36 ( $\text{H}_{17}$  ; s), 8,35 ( $\text{H}_{17}$  ; s)] 1H\*\*, 7,88 – 7,83 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,80 ( $\text{H}_{25}$  ; t ;  $J = 7,9$  ; 1H), 7,71 – 7,61 ( $\text{H}_{7-12}$  ; m ; 2H), 7,53 ( $\text{H}_{24}$  ; ddd ;  $J = 8,0$  ; 5,3 ; 1,3 Hz ; 1H), 7,50 – 7,42 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 6,94 ( $\text{H}_{26}$  ; d ;  $J = 8,0$  Hz ; 1H), [2,27 ( $\text{H}_{27}$  ; s), 2,19 ( $\text{H}_{27}$  ; s ; ) 3H].

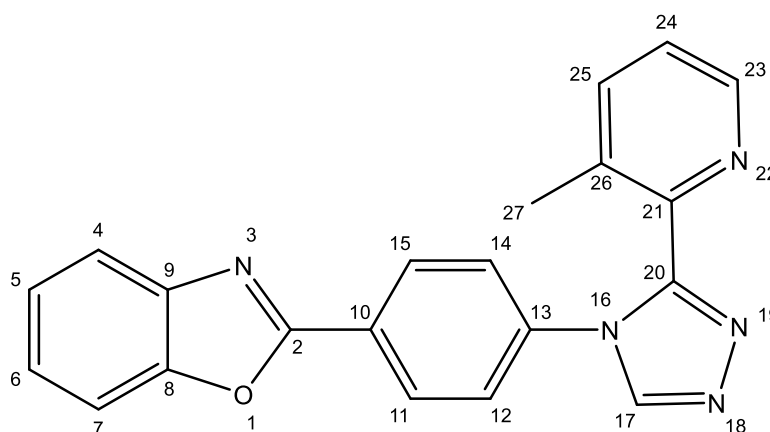
RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 197,32$  (CO) ; 195,28(CO) ; 188,43(CO) ; 160,72 ( $\text{C}_2$ ) ; 155,11( $\text{C}_{23}$ ) ; 155,04( $\text{C}_{23}$ ) ; 154,88( $\text{C}_{20}$ ) ; 154,66( $\text{C}_{20}$ ) ; 151,15( $\text{C}_8$ ) ; 145,90( $\text{C}_{17}$ ) ; 145,60( $\text{C}_{17}$ ) ; 145,04( $\text{C}_{21}$ ) ; 144,73( $\text{C}_{21}$ ) ; 141,93( $\text{C}_9$ ) ; 139,26( $\text{C}_{25}$ ) ; 137,51( $\text{C}_{14}$ ) ; 136,04( $\text{C}_{14}$ ) ; 133,39( $\text{C}_{13}$ ) ; 133,30 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 131,56( $\text{C}_{15}$ ) ; 131,37( $\text{C}_{15}$ ) ; 131,33( $\text{C}_{10}$ ) ; 128,53( $\text{C}_{12}$ ) ; 127,97( $\text{C}_{24}$ ) ; 127,84( $\text{C}_{24}$ ) ; 127,69( $\text{C}_{11}$ ) ; 127,65( $\text{C}_{12}$ ) ; 127,42( $\text{C}_{11}$ ) ; 126,53( $\text{C}_5$ ) ; 125,49( $\text{C}_6$ ) ; 122,14( $\text{C}_{26}$ ) ; 121,96( $\text{C}_{26}$ ) ; 120,79( $\text{C}_4$ ) ; 111,09( $\text{C}_7$ ) ; 17,89( $\text{C}_{27}$ ) ; 17,77( $\text{C}_{27}$ ).

ESI-HRMS : POS  $m/z=682,0263$  calculé pour  $[\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4^{187}\text{Re} + \text{Na}]^+$   $m/z=682,0268$ .

\*\*le signal est dédoublé car deux conformères magnétiquement différents sont présents. X et X' correspondent aux deux conformères présents. Il est impossible de connaître la structure de l'un et l'autre par RMN.

IR (KBr pastille):  $\nu \text{ cm}^{-1}(\text{CO}) = 2018, 1916, 1890$

## L6

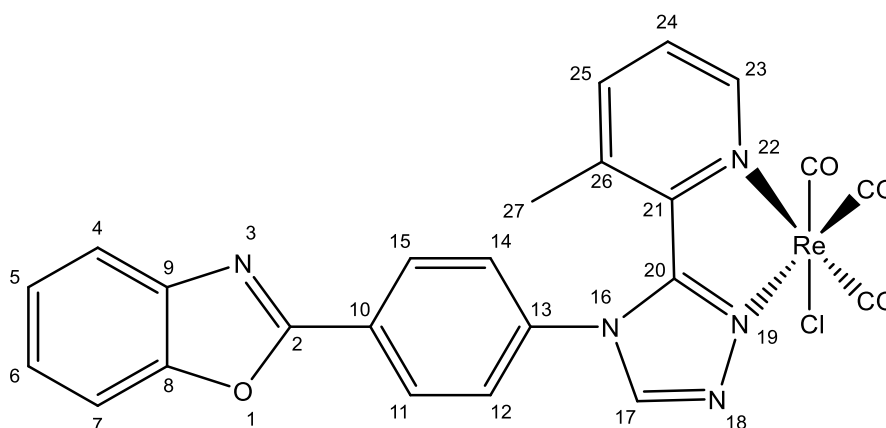


L'amine **1** (174 mg ; 0,83 mmol), l'hydrazonamide **6** (257 mg ; 1,25 mmol), l'acide acétique (257 mg ; 4,15 mmol) et l'acide trifluoroacétique (380 mg ; 3,33 mmol) sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile puis chauffé à 120°C pendant 19 h dans un tube à vis Schott. Le produit est purifié sur colonne de silice avec EtOAc comme éluant puis sur colonne d'alumine avec le DCM comme éluant. 76 mg d'un solide blanc sont obtenus (Rendement = 26%)

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8,49 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 1H), 8,31 – 8,22 ( $\text{H}_{11-15-23}$  ; m ; 3H), 7,82 – 7,73 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,65 ( $\text{H}_{25}$  ; ddd ;  $J = 7,8 ; 1,6 ; 0,8$  Hz ; 1H), 7,62 – 7,55 ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H), 7,43 – 7,36 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 7,33 ( $\text{H}_{12-14}$  ; app, d\* ;  $J = 6,8$  Hz ; 2H), 7,22 ( $\text{H}_{24}$  ; dd ;  $J = 7,8 ; 4,7$  Hz ; 1H), 2,55 ( $\text{H}_{27}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 161,5 ( $\text{C}_2$ ) ; 151,7 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 150,8 ( $\text{C}_8$ ) ; 146,7 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 145,0 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 143,8 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 143,7 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 141,9 ( $\text{C}_9$ ) ; 138,9 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 137,3 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 135,0 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 128,6 ( $\text{C}_{11-15}$ ) ; 125,6 ( $\text{C}_{12-14}$ ) ; 125,5 ( $\text{C}_{5-6}$ ) ; 124,2 ( $\text{C}_{24}$ ) ; 120,2 ( $\text{C}_4$ ) ; 110,7 ( $\text{C}_7$ ) ; 19,4 ( $\text{C}_{27}$ ).

[**L6**Re(CO) $_3$ Cl], **ReL6**



Le ligand **L6** (41 mg ; 0,11 mmol) et le précurseur métallique [Re(CO) $_5$ Cl] (44 mg ; 0,12 mmol) sont mélangés dans 5 mL de méthanol pendant une nuit à 65°C. Le milieu est filtré, lavé au méthanol puis séché. 46 mg d'un solide jaune sont obtenus. (Rendement = 64%).

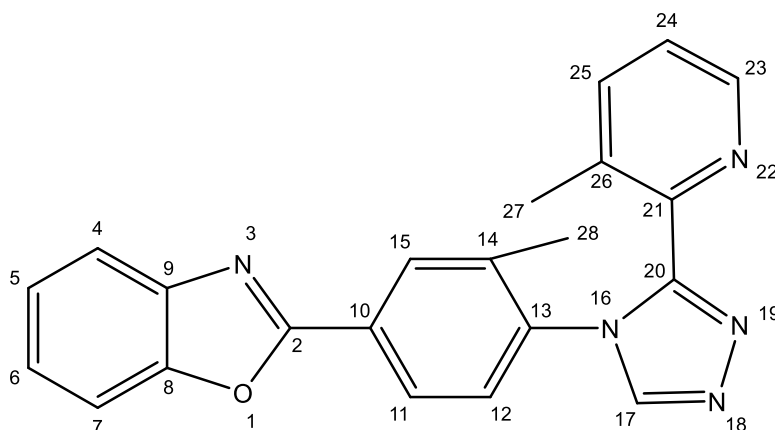
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 9,09 ( $\text{H}_{23}$  ; d ;  $J = 5,3$  Hz ; 1H), 8,48 ( $\text{H}_{11-15-17}$  ; s ; 3H), 7,86 – 7,80 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,73 ( $\text{H}_{25}$  ; d ;  $J = 8,0$  Hz ; 1H), 7,68 – 7,54 ( $\text{H}_{7-12-14}$  ; m ; 3H), 7,53 – 7,47 ( $\text{H}_{24}$  ; m ; 1H), 7,47 – 7,36 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 1,79 ( $\text{H}_{27}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 197,4 (CO) ; 195,6 (CO) ; 189,2 (CO) ; 160,6 ( $\text{C}_2$ ) ; 157,7 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 152,9 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 151,1 ( $\text{C}_8$ ) ; 146,6 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 144,2 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 142,7 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 141,9 ( $\text{C}_9$ ) ; 136,4 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 134,9 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 130,1 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 130,1 ( $\text{C}_{11-15}$ ) ; 127,4 ( $\text{C}_{24}$ ) ; 126,4 ( $\text{C}_5$ ) ; 125,6 ( $\text{C}_{12-14}$ ) ; 125,4 ( $\text{C}_6$ ) ; 120,7 ( $\text{C}_4$ ) ; 111,1 ( $\text{C}_7$ ) ; 20,7 ( $\text{C}_{27}$ ).

ESI-HRMS: POS  $m/z = 682,0272$  calculé pour [ $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClN}_5\text{O}_4^{187}\text{Re} + \text{Na}$ ] $^+$ :  $m/z = 682,0268$ .

IR (KBr pastille):  $\nu \text{ cm}^{-1}(\text{CO}) = 2018 ; 1920 ; 1873$

## L7

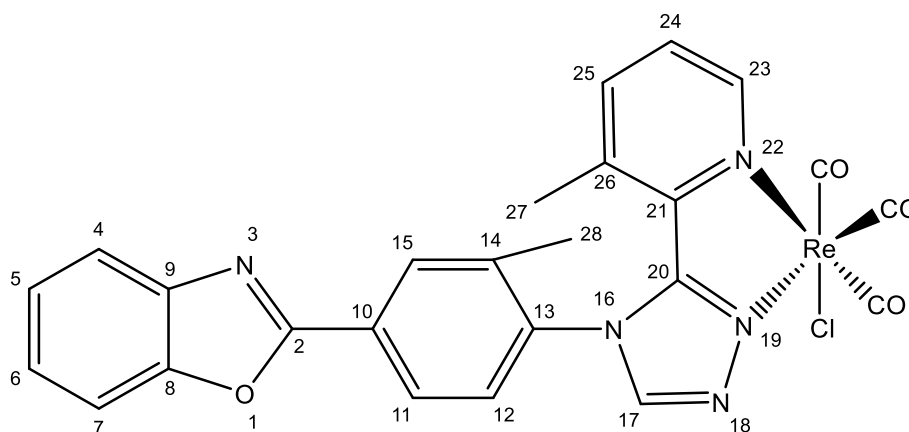


L'amine **2** (200 mg ; 0,89 mmol), l'hydrazonamide **6** (276 mg ; 1,34 mmol), l'acide acétique (268 mg ; 4,46 mmol) et l'acide trifluoroacétique (407 mg ; 3,57 mmol) sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile et chauffés à 120°C dans un tube à vis Schott pendant 23 h. Le produit est purifié sur colonne de silice avec l'AcOEt comme éluant puis sur alumine avec un gradient d'éluant DCM/MeOH (100/0) puis (98/2). 72 mg d'un solide blanc sont obtenus (Rendement = 22%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8,35 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 1H), 8,20 ( $\text{H}_{15}$  ; dd ;  $J = 2,0$  ; 0,8 Hz ; 1H), 8,18 – 8,09 ( $\text{H}_{11-23}$  ; m ; 2H), 7,87 – 7,76 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,62 ( $\text{H}_{7-25}$  ; m ; 2H), 7,47 – 7,38 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 7,36 ( $\text{H}_{12}$  ; d ;  $J = 8,0$  Hz ; 1H), 7,14 ( $\text{H}_{24}$  ; dd ;  $J = 8,0$  ; 4,7 Hz ; 1H), 2,71 ( $\text{H}_{27}$  ; s ; 3H), 2,13 ( $\text{H}_{28}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 162,0 ( $\text{C}_2$ ) ; 152,5 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 150,9 ( $\text{C}_8$ ) ; 146,5 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 145,0 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 144,3 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 142,0 ( $\text{C}_9$ ) ; 139,1 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 137,4 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 135,9 ( $\text{C}_{14}$ ) ; 134,7 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 130,0 ( $\text{C}_{15}$ ) ; 128,5 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 128,0 ( $\text{C}_{12}$ ) ; 125,9 ( $\text{C}_{11}$ ) ; 125,7 ( $\text{C}_5$ ) ; 125,0 ( $\text{C}_6$ ) ; 124,0 ( $\text{C}_{24}$ ) ; 120,3 ( $\text{C}_4$ ) ; 110,8 ( $\text{C}_7$ ) ; 20,1 ( $\text{C}_{27}$ ) ; 17,8 ( $\text{C}_{28}$ ).

ESI-MS : POS  $m/z = 368,1$  calculé pour  $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O} + \text{H}]^+$  :  $m/z = 368,14$

[L7Re(CO)<sub>3</sub>Cl], ReL7

Le ligand **L7** (49,2 mg ; 0,13 mmol) et le précurseur métallique [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (50,9 mg ; 0,14 mmol) sont dissous dans 5 mL de méthanol et chauffés à 65°C pendant une nuit. Le milieu est filtré, lavé au MeOH puis séché. 52 mg d'un solide jaune sont obtenus. (Rendement = 59%).

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz ; Tétrachloroéthane-*d*<sub>2</sub>) δ (ppm) = 9,05 (H<sub>23</sub> ; d ; *J* = 5,3 Hz ; 1H), 8,48 – 8,39 (H<sub>17-15'</sub> ; m ; 1,5H<sup>\*\*\*</sup>), 8,35 (H<sub>11-15</sub> ; m ; 1H), 8,19 (H<sub>11'</sub> ; d ; *J* = 8,3Hz ; 0,5H) ; 7,84 (H<sub>4</sub> ; m ; 1H), 7,75 (H<sub>25</sub> ; m ; 1H), 7,72 – 7,62 (H<sub>7</sub> ; m ; 1H), 7,58 – 7,50 (H<sub>12-24-24'</sub> ; m ; 1,5H<sup>\*\*\*</sup>), 7,50 – 7,40 (H<sub>5-6</sub> ; m ; 2H), 7,27 (H<sub>12'</sub> ; d ; *J* = 8,3 Hz ; 0,5H), 2,44 (H<sub>28'</sub> ; s ; 1,5H<sup>\*\*\*</sup>), 2,11 (H<sub>28</sub> ; s ; 1,5H<sup>\*\*\*</sup>), 1,71 (H<sub>27</sub> ; m ; 3H).

\*\*\* : Deux conformères sont présents dans une proportion X'/X d'environ 55/45. Certains signaux ont une intégration facteur de 0,5 car seul X ou X' est présent.

RMN <sup>13</sup>C (125 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 197,19 (CO) ; 197,16 (CO') ; 195,62 (CO') ; 195,50 (CO) ; 188,65 (CO') ; 188,47 (CO) ; 160,19 (C<sub>2</sub>) ; 157,61 (C<sub>20'</sub>) ; 156,93 (C<sub>20</sub>) ; 152,30 (C<sub>23'</sub>) ; 152,26 (C<sub>23</sub>) ; 150,46 (C<sub>8</sub>) ; 146,84 (C<sub>17</sub>) ; 143,66 (C<sub>21</sub>) ; 143,33 (C<sub>21'</sub>) ; 142,62 (C<sub>25</sub>) ; 142,48 (C<sub>25'</sub>) ; 141,25 (C<sub>9</sub>) ; 135,70 (C<sub>14</sub>) ; 135,07 (C<sub>13</sub>) ; 134,84 (C<sub>13'</sub>) ; 134,60 (C<sub>26</sub>) ; 134,28 (C<sub>26'</sub>) ; 133,50 (C<sub>14'</sub>) ; 130,98 (C<sub>15'</sub>) ; 130,72 (C<sub>15</sub>) ; 129,70 (C<sub>10</sub>) ; 129,58 (C<sub>10'</sub>) ; 127,18 (C<sub>12'</sub>) ; 127,11 (C<sub>24'</sub>) ; 127,07 (C<sub>24</sub>) ; 126,91 (C<sub>12</sub>) ; 126,71 (C<sub>11</sub>) ; 125,92 (C<sub>5</sub>) ; 124,86 (C<sub>6</sub>) ; 120,14 (C<sub>4</sub>) ; 120,11 (C<sub>4'</sub>) ; 110,63 (C<sub>7</sub>) ; 20,38 (C<sub>27</sub>) ; 19,66 (C<sub>27'</sub>) ; 17,96 (C<sub>28</sub>) ; 17,45 (C<sub>28'</sub>)

ESI-HRMS: POS *m/z* = 696,0422 calculé pour [C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>187</sup>Re+Na]<sup>+</sup> = 696,0424.

IR (KBr pastille): ν cm<sup>-1</sup>(CO) = 2021 ; 1913 ; 1881.



## B. Données cristallographiques

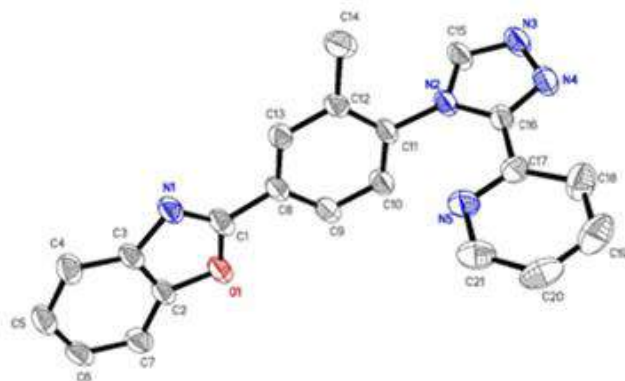


Figure S1 : Structure et numérotation RX du ligand L5

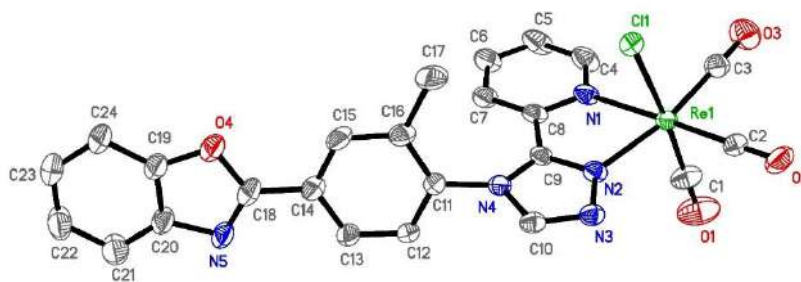


Figure S2 : Structure et numérotation RX du complexe ReL5

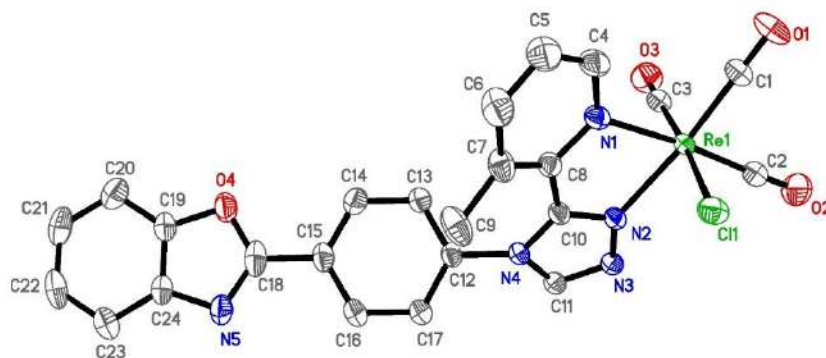


Figure S3 : Structure et numérotation RX du complexe ReL6

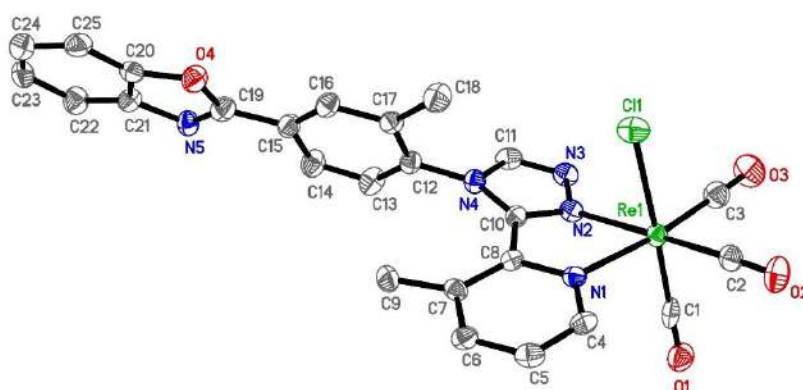


Figure S4 : structure et numérotation RX du complexe ReL7

Liaison	ReL5	Liaison	ReL6	Liaison	ReL7	ReL4
Re(1)-Cl(1)	2.474	Re(1)-Cl(1)	2.480	Re(1)-Cl(1)	2.482	2.488
Re(1)-N(1)	2.197	Re(1)-N(1)	2.160	Re(1)-N(1)	2.130	2.198
Re(1)-N(2)	2.150	Re(1)-N(2)	2.202	Re(1)-N(2)	2.195	2.155
Re(3)-C(3)	1.928	Re(3)-C(1)	1.917	Re(3)-C(2)	1.914	1.92
Re(2)-C(2)	1.920	Re(2)-C(2)	1.908	Re(2)-C(3)	1.924	1.90
Re(1)-C(1)	1.916	Re(1)-C(3)	1.910	Re(1)-C(1)	1.912	1.90
O(3)-C(3)	1.135	O(3)-C(1)	1.150	O(3)-C(2)	1.154	1.15
O(2)-C(2)	1.147	O(2)-C(2)	1.156	O(2)-C(3)	1.149	1.16
O(1)-C(1)	1.128	O(1)-C(3)	1.143	O(1)-C(1)	1.133	1.15

Table S1 : longueurs de liaisons de la sphère de coordination de ReL5, ReL6, ReL7

### Chapitre III

Angle	ReL5	Angle	ReL6	Angle	ReL7
C(2)-Re(1)-C(1)	89.46	C(2)-Re(1)-C(1)	87.56	C(3)-Re(1)-C(1)	89.61
C(3)-Re(1)-C(1)	90.06	C(1)-Re(1)-C(1)	91.91	C(2)-Re(1)-C(1)	88.59
C(3)-Re(1)-C(2)	88.91	C(1)-Re(1)-C(2)	87.95	C(2)-Re(1)-C(2)	88.47
C(1)-Re(1)-N(2)	94.61	C(3)-Re(1)-N(2)	92.67	C(1)-Re(1)-N(2)	88.59
C(2)-Re(1)-N(2)	100.21	C(2)-Re(1)-N(2)	101.87	C(3)-Re(1)-N(2)	99.42
C(3)-Re(1)-N(2)	169.76	C(1)-Re(1)-N(2)	169.32	C(2)-Re(1)-N(2)	170.40
C(1)-Re(1)-N(1)	95.46	C(3)-Re(1)-N(1)	96.01	C(1)-Re(1)-N(1)	92.84
C(2)-Re(1)-N(1)	172.55	C(2)-Re(1)-N(1)	174.77	C(3)-Re(1)-N(1)	172.05
C(3)-Re(1)-N(1)	96.65	C(1)-Re(1)-N(1)	95.74	C(2)-Re(1)-N(1)	99.14
N(2)-Re(1)-N(1)	73.86	N(2)-Re(1)-N(1)	74.20	N(2)-Re(1)-N(1)	72.78
C(1)-Re(1)-Cl(1)	175.71	C(3)-Re(1)-Cl(1)	176.05	C(1)-Re(1)-Cl(1)	177.97
C(2)-Re(1)-Cl(1)	92.24	C(2)-Re(1)-Cl(1)	94.42	C(3)-Re(1)-Cl(1)	91.92
C(3)-Re(1)-Cl(1)	93.92	C(1)-Re(1)-Cl(1)	91.58	C(2)-Re(1)-Cl(1)	92.78
N(2)-Re(1)-Cl(1)	81.20	N(2)-Re(1)-Cl(1)	83.58	N(2)-Re(1)-Cl(1)	81.58
N(1)-Re(1)-Cl(1)	82.48	N(1)-Re(1)-Cl(1)	81.80	N(1)-Re(1)-Cl(1)	85.46
O(3)-C(3)-Re(1)	178.50	O(1)-C(1)-Re(1)	177.16	O(2)-C(2)-Re(1)	177.33
O(2)-C(2)-Re(1)	179.30	O(2)-C(2)-Re(1)	177.74	O(3)-C(3)-Re(1)	178.17
O(1)-C(1)-Re(1)	177.46	O(3)-C(3)-Re(1)	177.40	O(1)-C(1)-Re(1)	178.00

**Table S2** : Angles de la sphère de coordination de **ReL5**, **ReL6** et **ReL7**

	ReL5	ReL6	ReL7
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Re	C <sub>27.5</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Re	C <sub>25.50</sub> H <sub>19</sub> Cl N <sub>5</sub> O <sub>4.50</sub> Re
Formula weight	733.18	956.3	689.11
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P-1	<u>Pbcn</u>
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	7.9159(4)	10.1844(4)	19.1647(12)
<i>b</i> (Å)	14.0960(6)	12.4230(5)	12.4517(8)
<i>c</i> (Å)	14.2939(7)	15.2607(6)	20.2131(11)
$\alpha$ (°)	116.7249(16)	105.3059(16)	90
$\beta$ (°)	100.6337(19)	104.1318(15)	90
$\gamma$ (°)	93.6070(17)	92.3734(16)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1380.63(12)	1794.35(12) Å <sup>3</sup>	4823.5(5)
Z	2	2	8
Density (calculated) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.764	1.7700	1.898
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.250 x 0.050 x 0.030	0.130x0.150x0.200	0.140 x 0.060 x 0.050
Reflections collected	36786	54016	184788
Independent reflections	6857	8824	5996
$R_{int}$	0.0459	0.0242	0.1680
Restraints/parameters	129 / 408	338 / 564	8 / 347
Final R1 index I>2 $\sigma$ (I)	0.0266	0.0212	0.0304
wR2 (all data)	0.0629	0.0582	0.0638
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.836 and -0.749	0.816 and -0.762	0.842 and -0.663

**Table S3** : données cristallographiques de **ReL5**, **ReL6** et **ReL7**

## C. Données théoriques

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	H-1 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	422.3	2.94	0.1119
S <sub>0</sub> → S <sub>8</sub>	H-4 → LUMO	$\pi$ (PBO) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LMCT	359.1	3.45	0.0431
S <sub>0</sub> → S <sub>19</sub>	H-7 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	294.7	4.21	0.7799
S <sub>0</sub> → S <sub>22</sub>	H-2 → LUMO+1	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (PBO)	MLCT	288.3	4.30	0.3969
S <sub>0</sub> → S <sub>30</sub>	H-8 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	254	4.88	0.0955
S <sub>0</sub> → S <sub>32</sub>	H-5 → LUMO+2	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	251.5	4.93	0.0406
S <sub>0</sub> → S <sub>34</sub>	H-1 → LUMO+8	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	251.4	4.93	0.0598
S <sub>0</sub> → S <sub>44</sub>	H-7 → LUMO+2	p(Cl)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	234.1	5.30	0.0720
S <sub>0</sub> → S <sub>47</sub>	H-5 → LUMO+3	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	224.3	5.53	0.0317
S <sub>0</sub> → S <sub>49</sub>	H-9 → LUMO+1	$\pi$ (PBO)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (PBO)	ILCT	222.8	5.57	0.0634
S <sub>0</sub> → S <sub>52</sub>	H-2 → LUMO+5	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (PBO)+ p(Re)	MLCT	221.4	5.60	0.1025
S <sub>0</sub> → S <sub>54</sub>	H-12 → LUMO	$\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LMCT	220.6	5.62	0.0488
S <sub>0</sub> → S <sub>55</sub>	H-9 → LUMO+1	$\pi$ (PBO)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (PBO)	ILCT	220.2	5.63	0.1247
S <sub>0</sub> → S <sub>59</sub>	H-5 → LUMO+4	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	213.8	5.80	0.0680

**Table S4** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL5** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

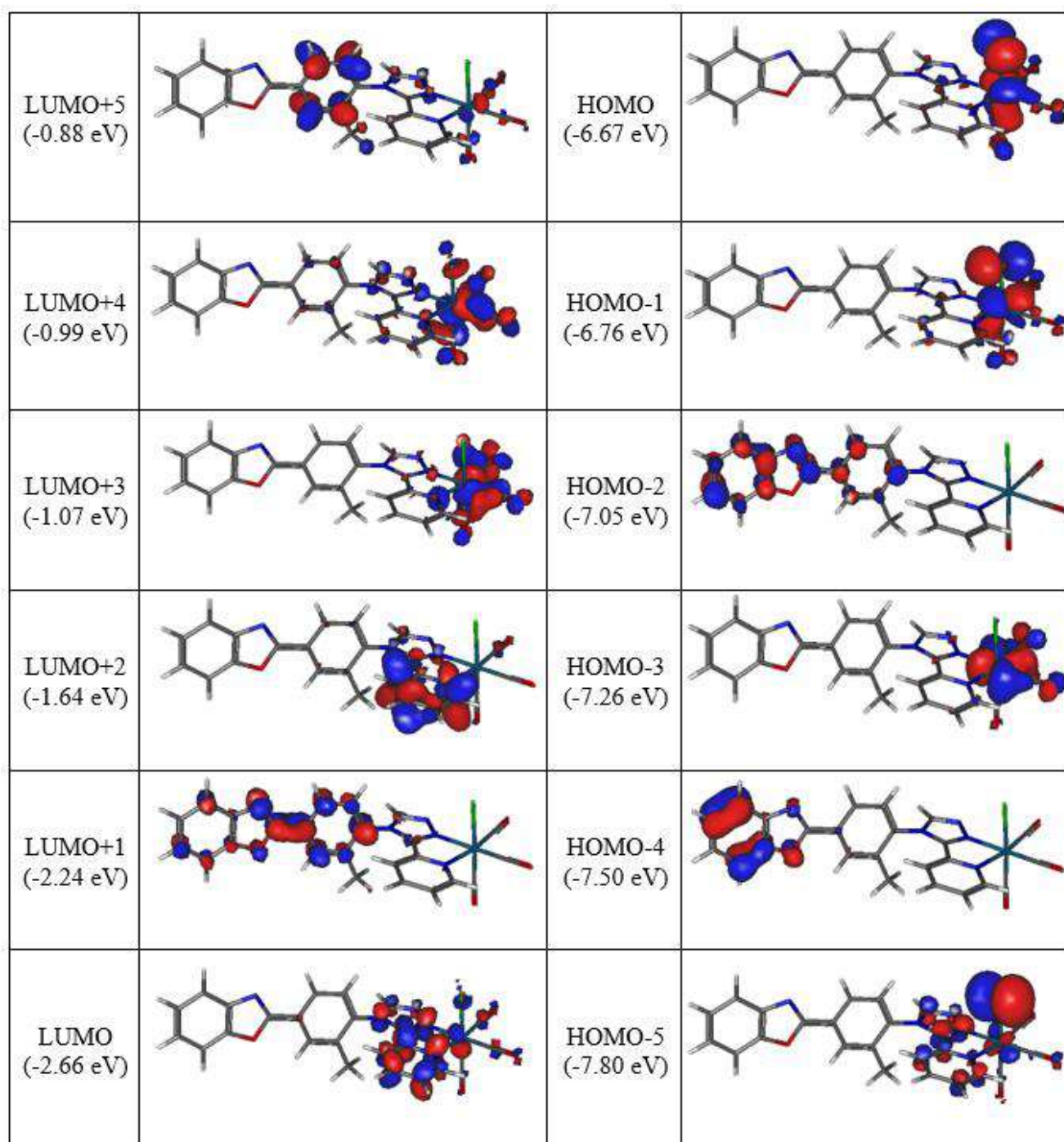
Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	H-1 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	423.2	2.93	0.1273
S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub>	H-2 → LUMO	$\pi$ (PBO) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	LMCT	388	3.20	0.2502
S <sub>0</sub> → S <sub>8</sub>	H-4 → LUMO	$\pi$ (BO) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	LMCT	323	3.84	0.1692
S <sub>0</sub> → S <sub>12</sub>	H-6 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	300.9	4.12	0.1367
S <sub>0</sub> → S <sub>15</sub>	H-2 → LUMO+1	$\pi$ (PBO) → $\pi^*$ (Pyta)+ $\pi^*$ (PBO)	ILCT	289.1	4.29	0.6605
S <sub>0</sub> → S <sub>24</sub>	H-7 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	265.2	4.68	0.0936
S <sub>0</sub> → S <sub>32</sub>	H-9 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re)+ $\pi$ (PBO) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	251.5	4.93	0.0572
S <sub>0</sub> → S <sub>39</sub>	H-5 → LUMO+2	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	235.5	5.27	0.0611
S <sub>0</sub> → S <sub>46</sub>	H-5 → LUMO+3	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (CO)+p(Re)	MLCT	225.3	5.50	0.0716
S <sub>0</sub> → S <sub>54</sub>	H-2 → LUMO+4	$\pi$ (PBO) → $\pi^*$ (phenyl)	ILCT	221.7	5.59	0.0418
S <sub>0</sub> → S <sub>55</sub>	H-9 → LUMO+1	p(Cl)+ $\pi$ (PBO)+ $\pi$ (Pyta)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+ $\pi^*$ (PBO)	MLCT	220.3	5.63	0.1139

**Table S5** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL6** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

### Chapitre III

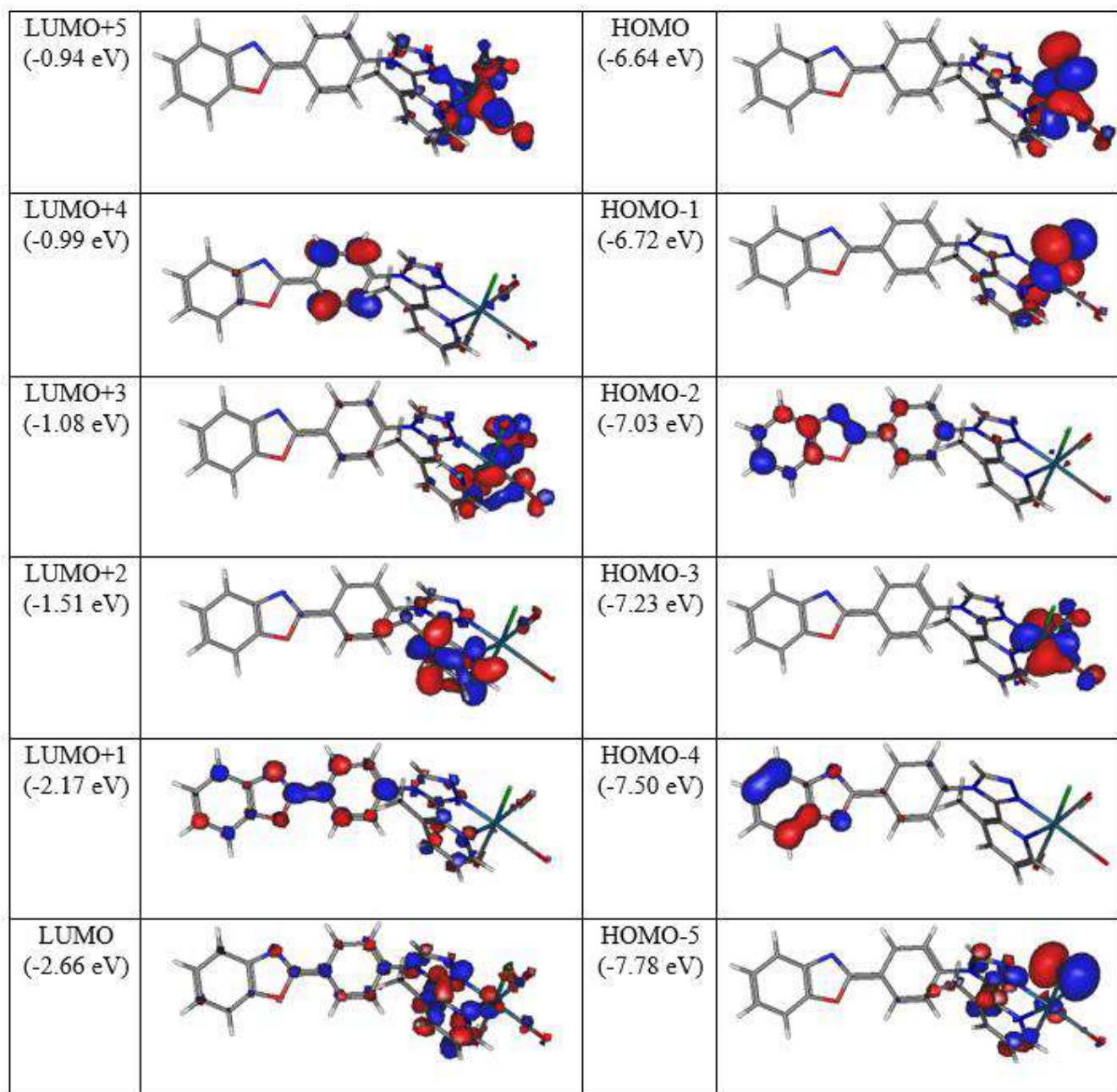
Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_2$	H-1 $\rightarrow$ LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	419.7	2.95	0.1288
$S_0 \rightarrow S_5$	H-2 $\rightarrow$ LUMO	$\pi$ (PBO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	LMCT	400.4	3.10	0.1214
$S_0 \rightarrow S_{12}$	H-4 $\rightarrow$ LUMO	$\pi$ (BO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	LMCT	302.3	4.10	0.4034
$S_0 \rightarrow S_{15}$	H-1 $\rightarrow$ LUMO+2	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	297	4.18	0.0505
$S_0 \rightarrow S_{17}$	H-2 $\rightarrow$ LUMO+1	$\pi$ (PBO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+ $\pi^*$ (PBO)	ILCT	294.5	4.21	0.5933
$S_0 \rightarrow S_{18}$	H-6 $\rightarrow$ LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (phenyl)+d(Re) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	292.6	4.24	0.0883
$S_0 \rightarrow S_{22}$	H-3 $\rightarrow$ LUMO+2	$\pi$ (CO)+d(Re) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	273.6	4.53	0.0576
$S_0 \rightarrow S_{28}$	H-7 $\rightarrow$ LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (PBO)+d(Re) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)	MLCT	260.5	4.76	0.0413
$S_0 \rightarrow S_{42}$	H-5 $\rightarrow$ LUMO+2	p(Cl)+ $\pi$ (Pyta)+ $\pi$ (PBO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Pyta)	MLCT	235.8	5.26	0.0622
$S_0 \rightarrow S_{50}$	H-2 $\rightarrow$ LUMO+5	$\pi$ (PBO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (Phenyl)+p(Re)	LMCT	222.3	5.58	0.0839
$S_0 \rightarrow S_{53}$	H-4 $\rightarrow$ LUMO+3	$\pi$ (BO) $\rightarrow$ $\pi^*$ (CO)+p(Re)	LMCT	221.3	5.60	0.1376

**Table S6** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL7** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$ : énergie,  $f$ : force d'oscillateur



**Figure S5** : Isodensité électronique des orbitales frontières de **ReL5** dans le dichlorométhane (PCM) calculée avec le couple PBE0/LANL2DZ





**Figure S6** : Isodensité électronique des orbitales frontières de **ReL6** dans le dichlorométhane (PCM) calculé avec le couple PBE0/LANL2DZ.



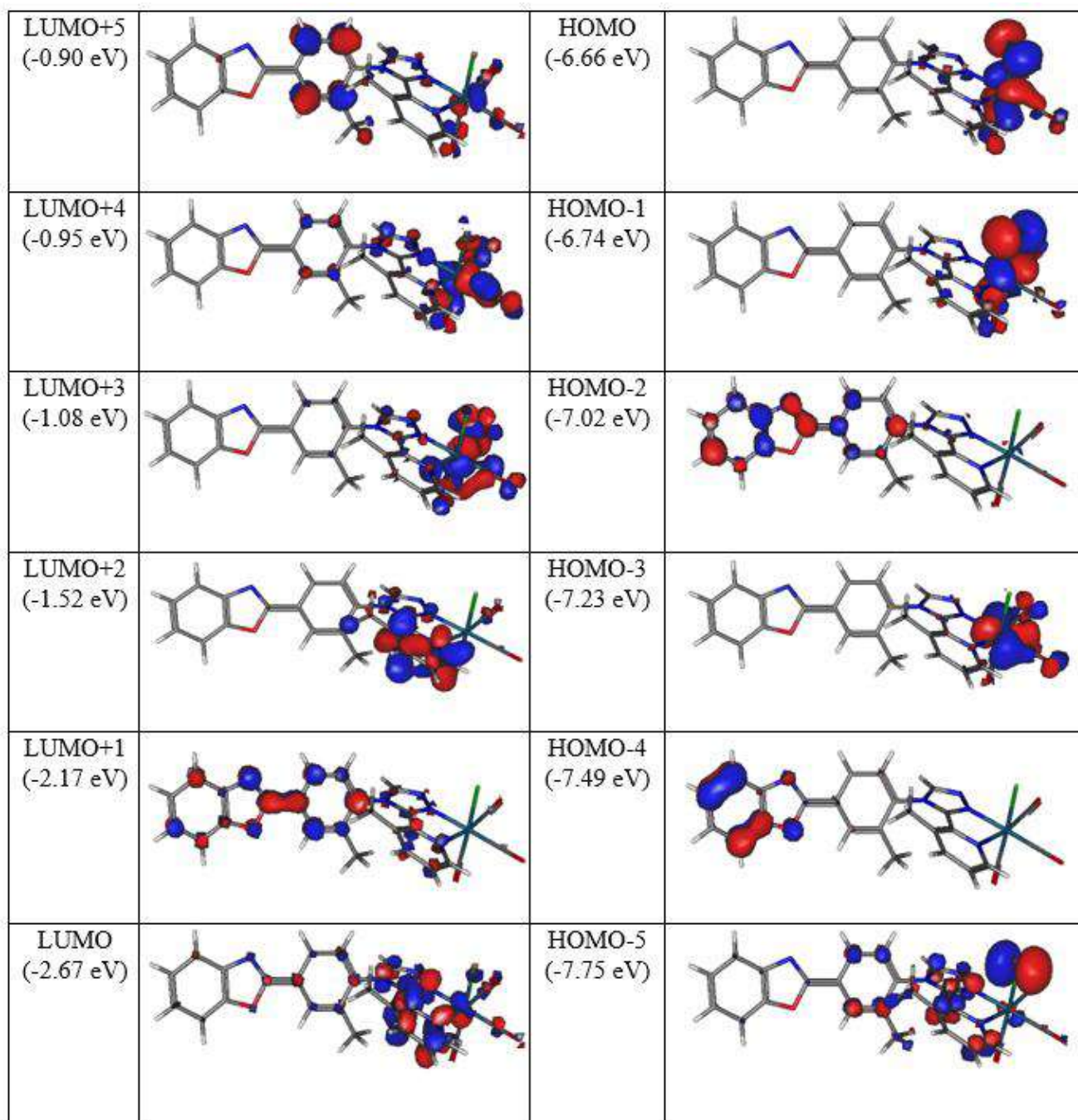


Figure S7 : Isodensité électronique des orbitales frontières de **ReL7** dans le dichlorométhane (PCM) calculée avec le couple PBE0/LANL2DZ





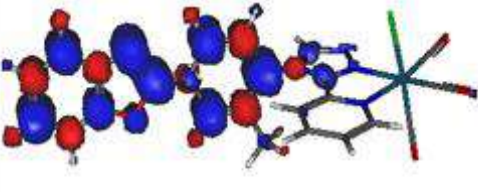
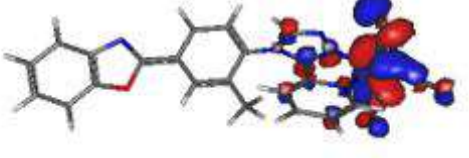
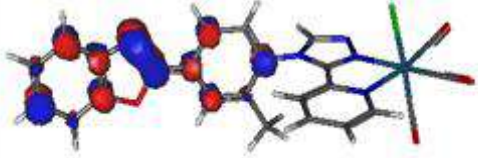
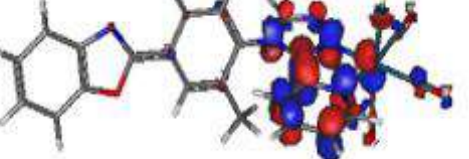

Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-Pyta: <math>96^\circ</math> angle levier : <math>-180^\circ</math></p> 	
	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{ILCT}$
Géométrie de l'état	 <p>angle PBO-Pyta: <math>110^\circ</math> angle levier : <math>-179^\circ</math></p>	 <p>angle PBO-Pyta: <math>99^\circ</math> angle levier : <math>-180^\circ</math></p>
Densité de spin		
Trou	 <p>HOMO</p>	 <p>HOMO-2</p>
Particule	 <p>LUMO</p>	 <p>LUMO+1</p>

Figure S8 : Description de la géométrie et de la position des électrons non appariés dans les deux états triplets de ReL5

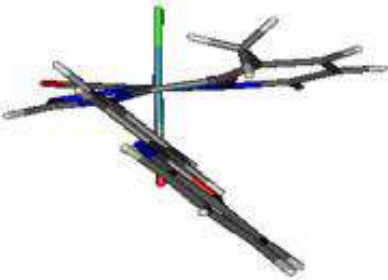


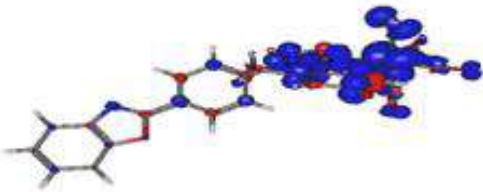
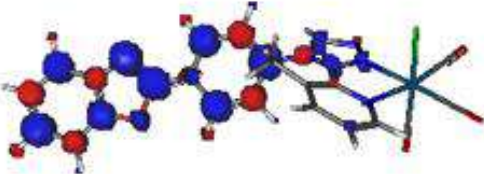



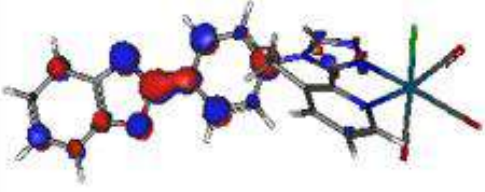





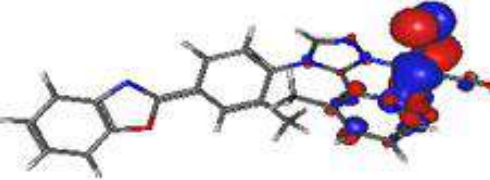

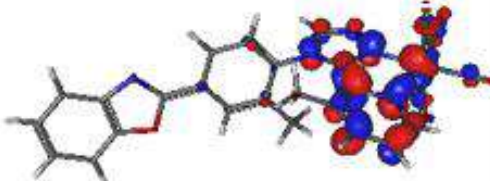

Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-Pyta: <math>132^\circ</math> angle levier : <math>-167^\circ</math></p> 	
	$^3\text{MLCT}$	$^3\text{ILCT}$
Géométrie de l'état	 <p>angle PBO-Pyta: <math>147^\circ</math> angle levier : <math>-159^\circ</math></p>	 <p>angle PBO-Pyta: <math>138^\circ</math> angle levier : <math>-167^\circ</math></p>
Densité de spin		
Trou	 <p>HOMO</p>	 <p>HOMO-2</p>
Particule	 <p>LUMO</p>	 <p>LUMO+1</p>

Figure S9 : Description de la géométrie et de la position des électrons non appariés dans les deux états triplets de ReL6



Géométrie de l'état fondamental	<b>angle PBO-Pyta: 120°</b> <b>angle levier : -171°</b> 	
	<b><sup>3</sup>MLCT</b>	<b><sup>3</sup>ILCT</b>
Géométrie de l'état	 <b>angle PBO-Pyta: 123°</b> <b>angle levier : -168°</b>	 <b>angle PBO-Pyta: 121°</b> <b>angle levier : -171°</b>
Densité de spin		
Trou	 <b>HOMO-1</b>	 <b>HOMO-2</b>
Particule	 <b>LUMO</b>	 <b>LUMO+1</b>

**Figure S10** : Description de la géométrie et de la position des électrons non appariés dans les deux états triplets de **ReL7**



## **Chapitre IV**

### **Simplification de synthèse et développement de structures sans benzoxazole**

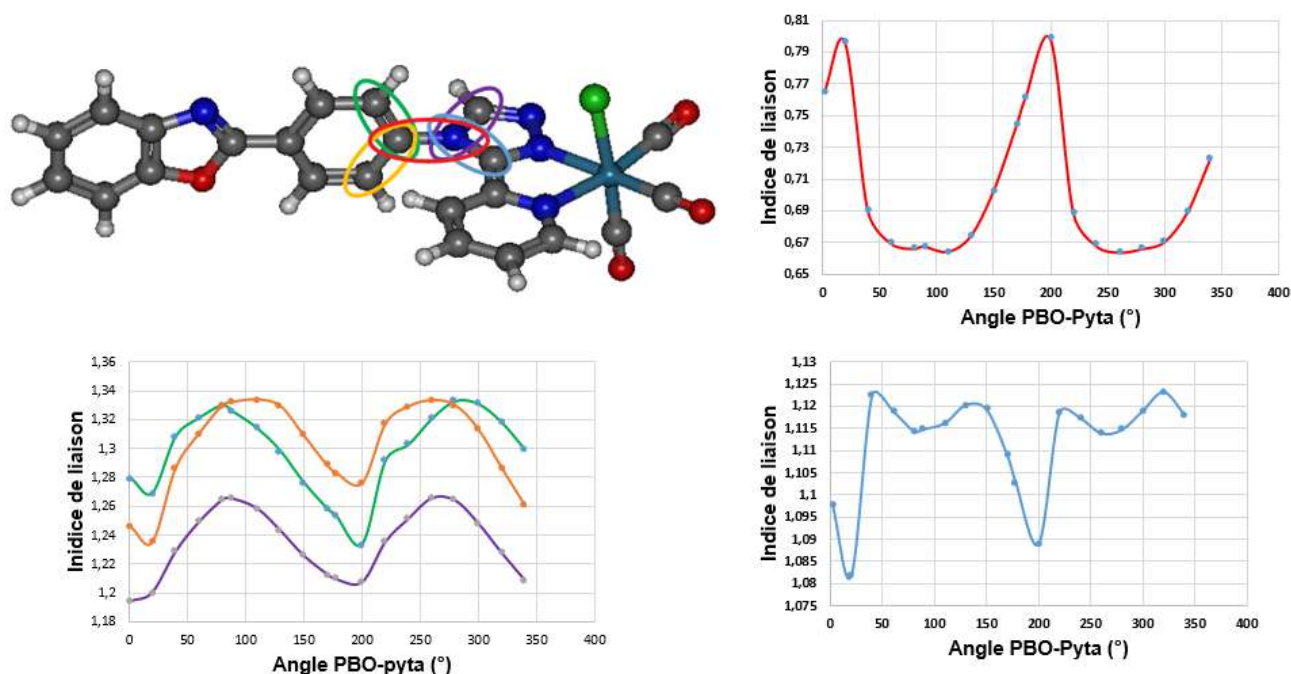
# I. Objectif et synthèse

## A. Focus sur la conjugaison de ReL4

De par ses propriétés optiques intéressantes et sa tendance à produire des arrangements solides favorables à la luminescence à l'état cristallin, le benzoxazole nous a toujours paru nécessaire au sein de la structure de **ReL4**. Pourtant, lorsque nous regardons attentivement les données théoriques de **ReL4** en solution<sup>1</sup>, à aucun moment les orbitales du PBO ne semblent intervenir dans le processus d'absorption et d'émission du complexe. Toutes les transitions électroniques restent centrées sur le rhénium et le groupement Pyta (pyridine-triazole).

Le fait que les électrons se délocalisent sur l'ensemble du système aromatique conjugué quand celui-ci est plan est largement connu. À l'inverse, si deux systèmes aromatiques sont à 90° l'un de l'autre, ils ne sont pas conjugués. Mais qu'en est-il si cet angle est à 45° ? ou 83.3° dans le cas de **ReL4** ? En clair, nous cherchons à savoir quel est le degré de conjugaison du groupement PBO avec le groupement Pyta dans le cas de **ReL4** afin de montrer, ou non, l'isolation électronique du groupement PBO par rapport au groupement Pyta, et par extension, à la sphère de coordination.

Pour cela, nous réalisons un scan de surface en fonction de l'angle PBO-Pyta sur **ReL4** puis nous relevons les indices de Mayer de la liaison PBO-Pyta et des quatre liaisons environnantes (Figure 1).

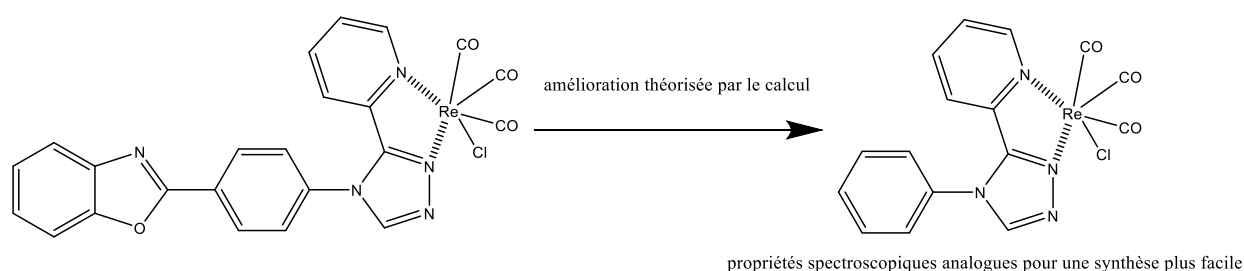


**Figure 1** Représentation des indices de liaison (Mayer) en fonction de l'angle PBO-Pyta de **ReL4**. En rouge : la liaison PBO-Pyta, en vert/jaune/violet/bleu : les 4 liaisons environnantes



Ainsi, lorsque l'angle PBO-Pyta approche de  $180$  ou  $0^\circ$ , la molécule est plane et la liaison PBO-Pyta est enrichie en électron tandis que les quatre autres environnantes sont électroniquement appauvries. En revanche, lorsque l'angle est situé entre  $50$  et  $130^\circ$ , nous observons un palier où la liaison PBO-Pyta est appauvrie en électron et les liaisons voisines sont électroniquement enrichies. Il est possible de qualifier ce palier de "palier de non-conjugaison".

Par ce calcul, preuve est faite que l'angle proche de  $90^\circ$  entre les groupements PBO et Pyta isole électroniquement le groupement PBO aussi bien que pourrait le faire un espaceur de type  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  par exemple. Il est donc possible de déduire que le groupement benzoxazole n'est peut-être pas si nécessaire que nous le pensions. Les propriétés spectroscopiques d'un analogue de **ReL4** sans benzoxazole ont été simulées (Figure 2). Les résultats suggèrent que la molécule obtenue a des maxima d'absorption et d'émission en solution analogues à **ReL4**. Le détail de ces calculs sera donné dans la partie dédiée à l'étude théorique.



**Figure 2** Simplification de la structure de **ReL4** suggérée par le calcul

Dans cette partie nous nous intéresserons en premier lieu à la synthèse de ce complexe, qui par comparaison avec **ReL4** nous permettra de mieux comprendre le rôle du benzoxazole, puis à la synthèse de deux autres analogues (Figure 3). Ces analogues possèdent des groupements encombrants *tert*-butyle et adamantyle afin de modifier l'arrangement cristallin de la molécule et ainsi modifier les propriétés spectroscopiques à l'état solide.

Ce travail fait l'objet d'une publication présentée dans la partie B. En résumé, la nouvelle voie de synthèse permet un accès plus facile aux complexes sans benzoxazole. En solution, l'absence du benzoxazole affecte peu les propriétés spectroscopiques des complexes. Cela valide notre théorie qui stipule que les phénomènes d'absorption et d'émission du complexe impliquent uniquement les orbitales du rhenium-Pyta. Les changements structuraux sur le phényle non conjugué au reste du système ont peu d'impact sur les longueurs d'absorption et d'émission du complexe.

À l'état solide, comme le chapitre précédent l'a bien montré, le moindre changement structural va changer l'empilement des molécules et modifier certaines propriétés. Les rendements quantiques de luminescence restent importants mais sont plus élevés chez les molécules encombrées. La gêne stérique limite les interactions intermoléculaires dans la maille et donc les pertes d'énergie non radiatives. L'effet de mécanochromisme constaté sur **ReL4** n'est plus si intense sur ces molécules. Il est possible qu'un système conjugué plus étendu soit nécessaire pour observer ce type de propriété. Enfin, des propriétés de guidage d'onde ont été constatées avec les cristaux du complexe possédant un groupement adamantyle. À notre connaissance, aucun complexe de rhenium n'avait montré un tel effet jusqu'à maintenant.

Dans un deuxième temps, nous avons également envisagé la synthèse d'un dérivé bromé à la place du chlore. Notre objectif est de rendre le complexe plus photoactif grâce à l'ajout de ce brome<sup>2</sup>.

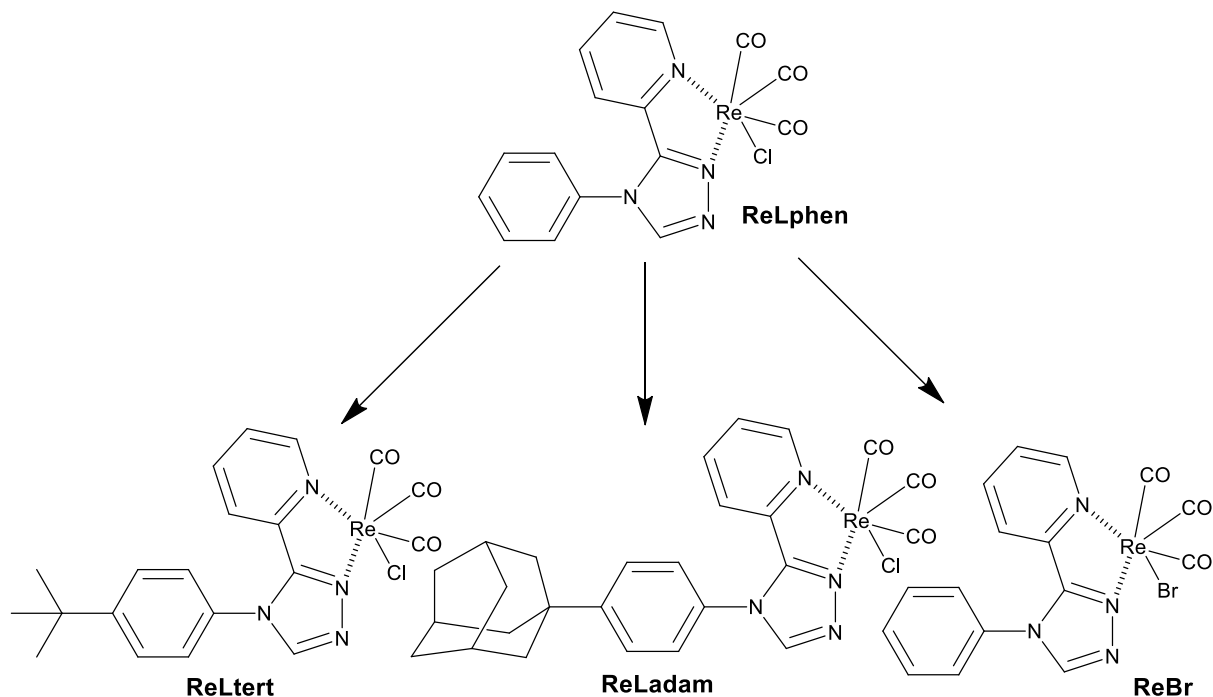
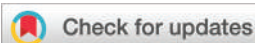


Figure 3 Présentation des complexes sans benzoxazole dérivé de **ReL4**

## B. Publication



Cite this: DOI: 10.1039/d1dt02161c

# Phenyl-pyta-tricarbonylrhenium(i) complexes: combining a simplified structure and steric hindrance to modulate the photoluminescence properties†

Alexandre Poirot,<sup>a</sup> Corinne Vanucci-Bacqué,<sup>a</sup> Béatrice Delavaux-Nicot,<sup>b</sup> Nadine Leygue,<sup>a</sup> Nathalie Saffon-Merceron,<sup>c</sup> Fabienne Alary,<sup>d</sup> Florence Bedos-Belval,<sup>a</sup> Eric Benoist<sup>a</sup> and Suzanne Fery-Forgues<sup>\*a</sup>

Strongly luminescent tricarbonylrhenium(i) complexes are promising candidates in the field of optical materials. In this study, three new complexes bearing a 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (pyta) bidentate ligand with an appended phenyl group were obtained in very good yields owing to an optimized synthetic procedure. The first member of this series, *i.e.* complex **1**, was compared with the previously studied complex **RePBO** to understand the influence of the fluorescent benzoxazole unit grafted on the phenyl ring. Then, to gauge the effect of steric hindrance on the luminescence properties, the phenyl group of complex **1** was substituted in the *para* position by a bulky *tert*-butyl group or an adamantyl moiety, affording complexes **2** and **3**, respectively. The results of theoretical calculations indicated that these complexes were quite similar from an electronic point of view, as evidenced by the electrochemical study. In dichloromethane solution, under excitation in the UV range, all the complexes emitted weak phosphorescence in the red region. In the solid state, they could be excited in the blue region of the visible spectrum and they emitted strong yellow light. The photoluminescence quantum yield was markedly increased with raising the size of the substituent, passing from 0.42 for **1** to 0.59 for **3**. The latter complex also exhibited clear waveguiding properties, unprecedented for rhenium complexes. From this point of view, these easy-synthesized and spectroscopically attractive complexes constitute a new generation of emitters for use in imaging applications and functional materials. However, the comparison with **RePBO** showed that the presence of the benzoxazole group leads to unsurpassed mechanoresponsive luminescence (MRL) properties, due to the involvement of a unique photophysical mechanism that takes place only in this type of complex.

Received 29th June 2021,  
Accepted 2nd September 2021  
DOI: 10.1039/d1dt02161c  
rsc.li/dalton

## Introduction

Over the last decade, considerable attention has been paid to the development of luminescent molecules that strongly emit in the solid state and display unconventional behaviours like solid-state luminescence enhancement (SLE) with respect to solutions, and mechanoresponsive luminescence (MRL), *i.e.* the modification of the emission properties upon grinding, crushing, *etc.* Transition metal complexes that meet these specifications possess a great potential for practical applications such as chemosensors, bioprobes, stimuli-responsive nanomaterials, and optoelectronic materials.<sup>1</sup> Most of them contain noble metals such as Pt(II), Au(I), Ir(III), Ru(II), Os(IV) and Pd(II), and to a lesser extent Cu(I) and Zn(II). It is therefore of major interest to investigate other types of complexes and to develop a rational design for obtaining materials with efficient and well-controlled luminescence properties.

<sup>a</sup>SPCMIB, CNRS UMR 5068, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France. E-mail: sff@chimie.ups-tlse.fr

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS (UPR 8241), Université de Toulouse (UPS, INPT), 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

<sup>c</sup>Service Diffraction des Rayons X, Institut de Chimie de Toulouse, ICT- UAR 2599, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>d</sup>Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), CNRS UMR 5626, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details including molecular views, and CIF data; additional computational, electrochemical and spectroscopic data; proton numbering and NMR spectra of compounds **1–3**. CCDC 2089469–2089471. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1dt02161c

Owing to their rich photophysical properties, the air- and moisture-stable phosphorescent tricarbonyl rhenium(i) complexes are very attractive light emitters in the solid state. They have been identified for applications as functional materials in the fields of electroluminescence<sup>2,3</sup> solar energy conversion,<sup>4</sup> photocatalysis,<sup>5</sup> and they have emerged as potential thermochromic<sup>6</sup> and photochromic sensors.<sup>7</sup> Some examples of SLE behaviour have been reported, encompassing tetranuclear,<sup>8</sup> dinuclear<sup>9</sup> and mononuclear complexes.<sup>2,10,11</sup> In the last few years, our group has introduced a new family of mononuclear tricarbonyl rhenium(i) complexes incorporating a pyridyl-triazole (pyta) bidentate ligand with appended phenylbenzoxazole (PBO) moiety.<sup>12</sup> Structural optimization allowed complex **RePBO** (Fig. 1) to be selected for its excellent photoluminescence (PL) properties in the solid state.<sup>13</sup> This compound exhibits clear SLE behaviour and was the first reported example of Re(i) complex that displays MRL behaviour.<sup>14</sup> However, the demanding synthesis and purification of **RePBO** may be a drawback for subsequent developments.

Therefore, to overcome this problem while keeping – and even improving – the essential optical properties of **RePBO**, the framework of this complex was simplified and the phenyl functionalization strategy was rethought, as reported in the present work. First, the benzoxazole group was suppressed and replaced by a hydrogen atom, giving complex **1**. Then, it was replaced by two R (*tert*-butyl<sup>15</sup> and adamantyl<sup>16</sup>) bulky groups, affording complexes **2** and **3**, respectively (Fig. 1). These chemical modifications were realized, on the one hand, to clarify the role of the benzoxazole moiety in the PL properties and, on the other hand, to study the impact of steric hindrance on the crystal packing mode and thus on the relevant solid-state emission properties.<sup>17,18</sup> This work shows that one of the new complexes compares well with **RePBO** as regards PL efficiency, and could also lead to Re(i)-based materials with unprecedented optical properties. However, the presence of benzoxazole remains essential for some precise applications.

## Results and discussion

### Synthesis

The access to ligands **L1–L3** was initially envisioned by condensation of aniline derivatives on *N,N*-dimethyl-*N'*-picolinoyl-

formohydrazone according to a previously described procedure.<sup>13</sup> However, low yield and challenging purification due to presence of many by-products prompted us to develop an alternative strategy. 2-(Pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole was initially efficiently synthesized in a one-step procedure by heating pyridine-2-carbohydrazide in triethylorthoformate in the presence of *p*-TsOH (85%).<sup>19</sup> Then, as depicted in Scheme 1, the triazole ligands **L1–L3** were obtained by condensation of the required aniline derivatives (aniline, 4-(*tert*-butyl)aniline and 4-(1-adamantyl)aniline<sup>20</sup>) on 2-(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole in the presence of catalytic *p*-TsOH in refluxing xylenes in good 60–71% yields after purification.<sup>21</sup> Doing so, the overall yield passed from ~30% for the ligand with PBO to >54% for ligands **L1–L3**, with much more reproducible results.

The tricarbonylrhenium(i) complexes **1–3** were then readily obtained by reacting the corresponding ligands with [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] in refluxing methanol in high yields (90%, 82.5% and 83.2%, respectively). In summary, the improvement of ligand synthesis thus allowed a marked improvement of the whole synthetic process.

Ligands and complexes were identified by usual methods. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the four complexes in dichloromethane (DCM) solutions showed the characteristic stretching bands of the three CO groups in a *fac*-Re(CO)<sub>3</sub> arrangement. Very close values with average at around 1950 cm<sup>-1</sup> were found for **1**, **2** and **3**, showing that the electron donor ability of the substituted pyta ligand has not significantly varied with substitution.<sup>22</sup> Curiously, it was noticed that the stretching bands of the three complexes were split when using the attenuated total reflectance (ATR) technique on microcrystalline powders (Fig. S1†). The splitting was particularly obvious for **1** and **3**. As this feature was not detected for solutions, it was attributed to an effect of crystallinity.

### Crystal structures

X-Ray quality crystals of the three complexes were obtained by slow evaporation of chloroform solutions. Selected crystallographic data are collected in the Experimental section (Tables S1 and S2†). Crystals of **2** and **3** are solvates. As expected, the complexes exhibit a slightly-distorted octahedral geometry, in which the rhenium atom is coordinated to three carbonyl groups in a *fac* configuration, one chloride anion and two nitrogen atoms of the pyta ligand (Fig. 2). The coordination sphere presents close bond lengths and angles for the three complexes. The values of the dihedral angle between the triazole and phenyl rings are also very close (68.7(13)° and 67.9(13)° for the two molecules in the asymmetric unit of **1**, 66.8(4)° for **2** and 64.8(4)° for **3**) (Fig. S2†). It is noteworthy that these values are significantly lower than for complex **RePBO**, whose dihedral angle reached 83.30(8)°.<sup>13</sup>

Regarding the crystal packing mode, the three complexes show common features. They form antiparallel dimers (Fig. 3a) well structured by strong interactions between the chlorine atom of one molecule and one hydrogen atom of the pyta group of the other molecule (*i.e.* the H4 of the triazole group for **1** and **2**, the H10 of the pyridyl group for **3**). For the

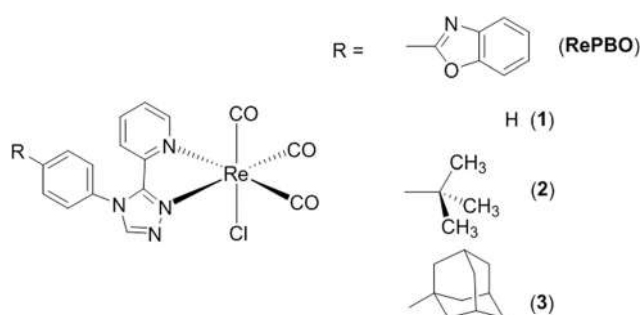
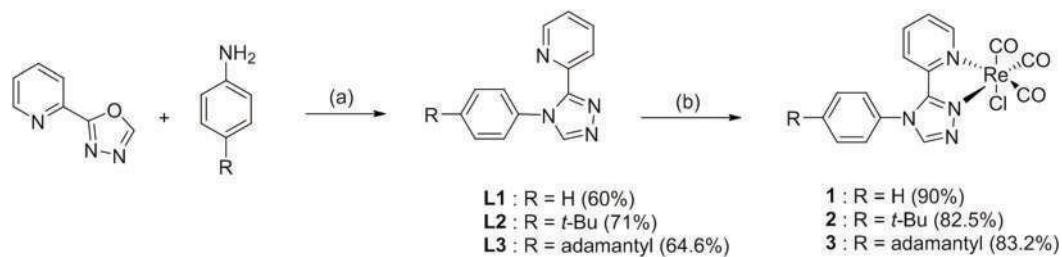
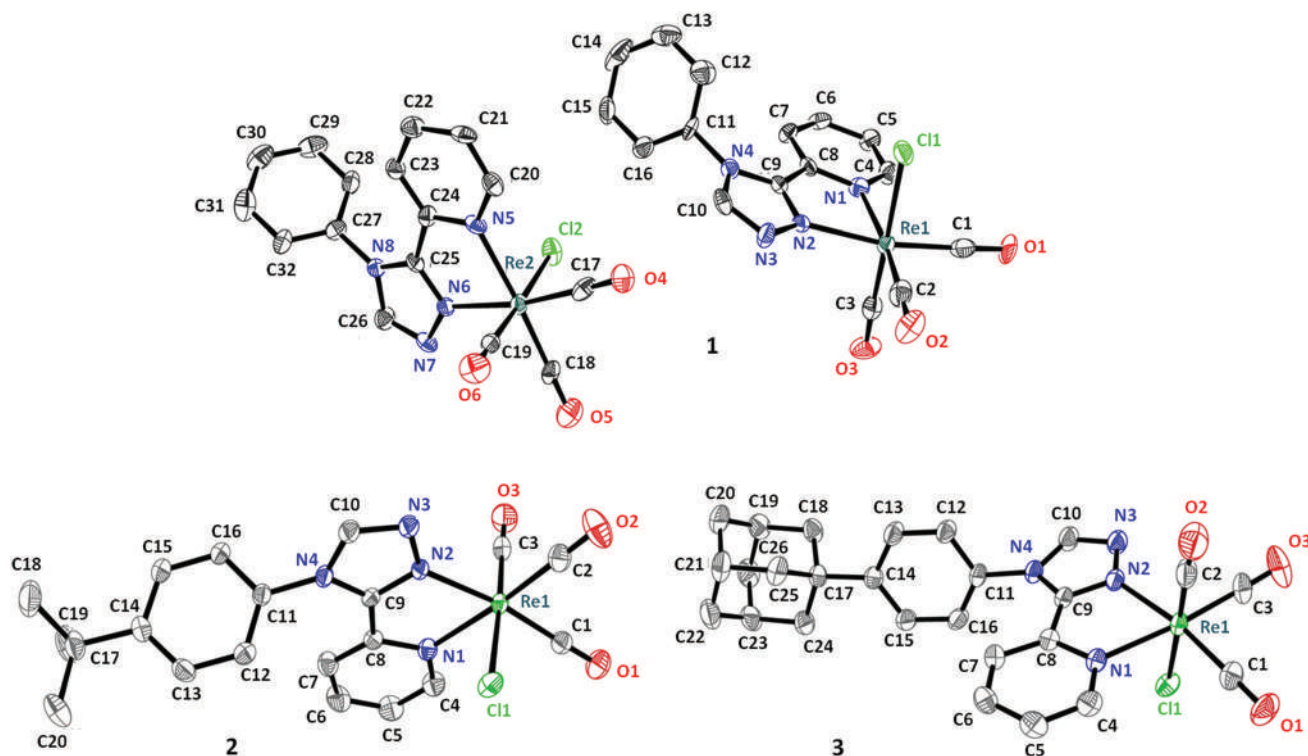


Fig. 1 Chemical structure of the tricarbonyl rhenium(i) complexes.



**Scheme 1** Synthesis of complexes 1–3. Conditions and reagents: (a) *p*-TsOH, xylenes, 140 °C, 24 h. (b) [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], MeOH, 65 °C, 16 h.



**Fig. 2** From top to bottom: Molecular view of the asymmetric unit of complex 1. Molecular views of complexes 2 and 3. Hydrogen atoms are not represented for the sake of clarity. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

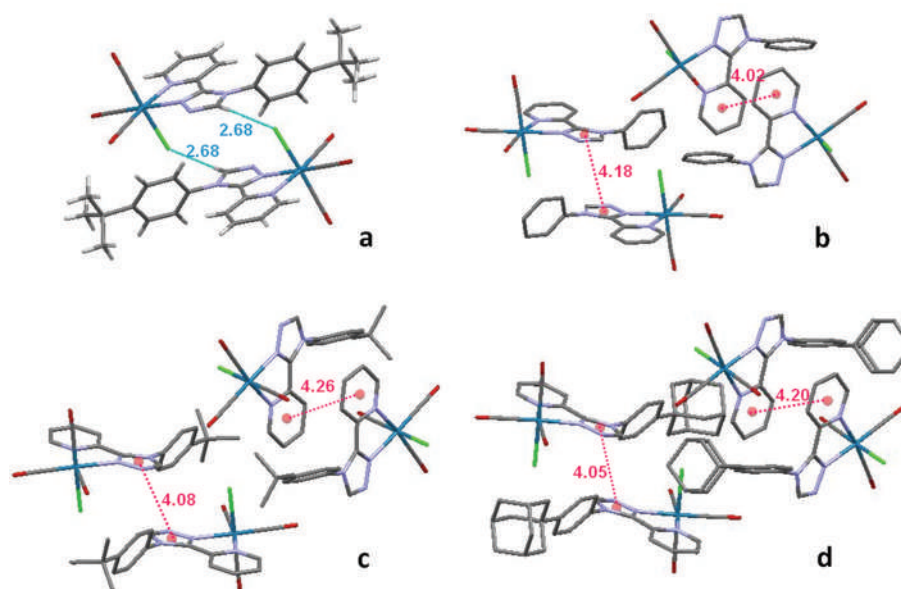
three complexes, the distance between the centers of gravity of two triazole or two pyridyl rings belonging to two distinct molecules is well above 4 Å. Almost no overlap of the aromatic moieties is observed (Fig. S2†). Neighbouring molecules in the stacking direction are distant by more than 3.4 Å. The networks are structured by intermolecular short contacts mainly involving the halogen atom, the carbonyl oxygen atoms and various hydrogen atoms of the organic ligand (Fig. S3†).

However, the substitution of the phenyl ring also impacts the molecular arrangement (Fig. 3 and S4†). For unsubstituted complex 1, the pyta motifs of the two types of molecules that constitute the asymmetric unit form almost a right angle (~85.7°). In the network, molecules are densely intertwined. With their moderately bulky *tert*-butyl group, the eight molecules that constitute the unit cell of complex 2 are displayed along four distinct planes. The *tert*-butyl groups of adjacent

molecules interact with each other. The solvent molecules play an important role in separating the complexes. The adamantyl unit of complex 3 brings additional steric constraint. To minimize the neighbouring interactions, the four molecules in the unit cell show two distinct orientations, in which their pyta motifs are almost perpendicular to each other (83.6°). The complexes are separated from each other by both the adamantyl moieties and the solvent molecules. It is noteworthy that the adamantyl moieties have short contacts only with the solvent molecules. Generally speaking, the shortest distance between two rhenium atoms is slightly increased with raising the size of the R substituent (6.42, 7.62 and 7.76 Å for 1, 2 and 3, respectively).

By comparison, molecules of **RePBO** have a different packing mode. They form antiparallel dimers with a very small overlap between the benzoxazole unit of one molecule and the





**Fig. 3** (a) Short Cl–H contacts (in Å) within a dimer formed by two molecules of **2**. Molecular arrangement in crystals of complexes **1** (b), **2** (c) and **3** (d), showing the relative orientation of two pairs of molecules; Hydrogen atoms are omitted for the sake of clarity; the centers of gravity are represented by pink balls.

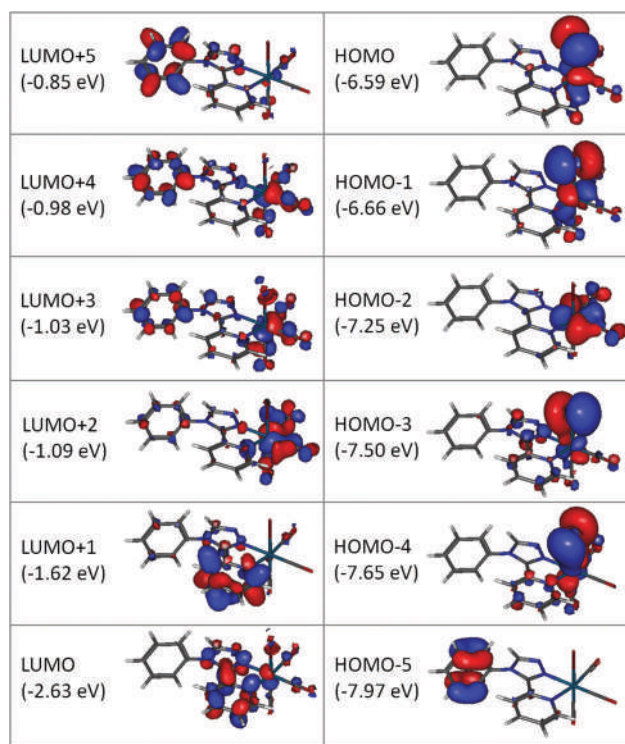
pyridyl ring of the neighbouring one, and the dimers are clearly displayed in a herringbone manner.<sup>13</sup>

### Electronic structure

Computational studies based on the density functional theory (DFT) method were performed for the complexes in DCM. Since the three complexes were close from an electronic point of view, only the results regarding complex **1** are commented below and illustrated in Fig. 4. The three highest occupied molecular orbitals, *i.e.* HOMO, HOMO–1 and HOMO–2, were localized on the rhenium atom with contributions of the carbonyl and chloride ligands. In contrast, the electron density of the lowest unoccupied molecular orbitals LUMO and LUMO+1 was mainly localized on the pyta moiety. From the LUMO+2 to the LUMO+5 orbitals, the electron density was distributed between the rhenium carbonyl part and the phenyl ring, and it became preponderant on the latter group with increasing the orbital number. From an energetic viewpoint, the HOMO–LUMO gap of **1** was 4.04 eV.

### Electrochemical studies

The electrochemical behaviour of the complexes was studied by cyclic voltammetry (CV) and Osteryoung square wave voltammetry (OSWV) measurements in DCM at room temperature. In the OSWV anodic part, the new complexes were characterized by two oxidation processes at around 1.46 V and 1.77 V, respectively (Table S3 and Fig. S5 to S16†). The former process can be mainly assigned to an irreversible Re(I) oxidation process.<sup>23</sup> This process presents some slightly reversible character when increasing the scan rate around 50 V s<sup>−1</sup> for complexes **2** and **3** (see ESI†). Considering the OSWV cathodic part, as for **RePBO**, a clear reduction process was observed for



**Fig. 4** Energy levels and isodensity plots (isovalue = 0.03) of the first frontier molecular orbitals of complex **1** in dichloromethane, according to DFT calculations at the PBE0/LANL2DZ level of theory.

all the new complexes around  $-1.30$  V.<sup>13</sup> It can be attributed to the reduction process of the substituted triazole ring whose value may substantially decrease by complexation as observed

in related compounds.<sup>24</sup> As previously proposed, the value of this first reduction process seems to be characteristic of this family of complexes incorporating a 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand,<sup>12</sup> and could be related to the bent arrangement of the pyta moiety with its connected moiety as illustrated by the X-ray structures. The intensity of the second reduction process around  $-1.8$  V to  $-1.9$  V was much weaker than the first one, or appeared as a shoulder. It was also often ill-defined in CV and situated near the solvent reduction process. In contrast, for **RePBO**, the intensity of the latter process was more important than that of the first one situated at  $-1.30$  V, and it was clearly attributed to the presence of the uncomplexed PBO fragment.<sup>13</sup> In CV, the careful examination of the first reduction process at different scan rates showed that this process becomes quasi-reversible at around  $1$  V  $s^{-1}$  for compounds **1-3**. For **RePBO**, the rather uncommon quasi-reversibility of this process implying the pyta moiety was observed at a lower scan rate, *i.e.*  $0.2$  V  $s^{-1}$ , suggesting the formation of a more stable one-electron reduction species in solution for the latter compound when compared to the others. Moreover, the three complexes clearly evidenced a 1/1 intensity ratio between the first one-electron reduction process and the first one-electron oxidation process, which could be quantified by exhaustive electrolysis of complexes **1** and **2**. The study of this family of complexes by CV (or OSWV) shows at a glance that these compounds have similar electrochemical signatures, close to that of **RePBO** (see for example Fig. 5 and ESI†). Consequently, some common electronic properties could be expected for all these complexes, at least in solution. The presence of the adamantyl group on the phenyl moiety of complex **3** leads to the highest first reduction potential, suggesting a slightly highest LUMO level (Table S4†).

The theoretical calculations, which indicate that the HOMOs and LUMOs are mainly located on the metal center and on the pyta moiety, respectively, support our experimental assignments. In addition, the values of the electrochemical HOMO–LUMO gaps ( $E_g^{el}$ )<sup>25</sup> of compounds **1-3** (2.62 to 2.65 eV) compare well with that of **RePBO** (2.50 eV) under the same conditions, thus indicating that addition of the PBO unit on the phenyl group has only a small influence on this  $E_g^{el}$  value.

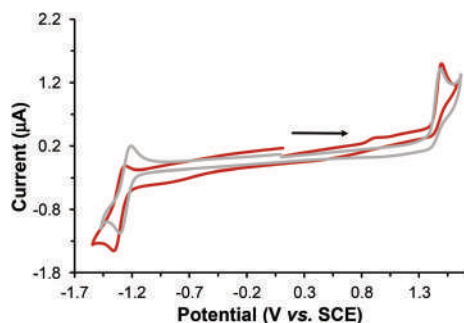


Fig. 5 Cyclic voltammograms of the first oxidation and reduction processes of complexes **3** (red line) and **RePBO** (grey line) in dichloromethane.

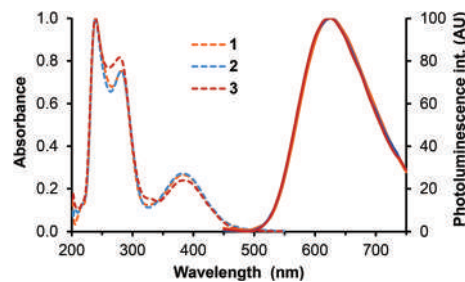


Fig. 6 Normalized UV-vis absorption (dotted lines) and emission spectra (solid lines) of complexes **1** (orange line), **2** (blue line) and **3** (red line) in undegassed dichloromethane. Concentrations  $\sim 7 \times 10^{-5}$  M for absorption,  $\sim 1.8 \times 10^{-5}$  M for emission.  $\lambda_{ex} = 382$  nm.

Moreover, these data fit quite well with those of the theoretical study (Table S4†).

### Electronic transitions and UV-vis absorption studies

According to TD-DFT calculations, the lowest energy transition associated with high oscillation strength is a HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO transition with strong metal to ligand charge transfer (MLCT) character, predicted at 418.2 nm (Fig. S17 and Table S5†). For comparison, the same type of MLCT transition takes place in **RePBO**, where the LUMO is an almost pure  $\pi^*$  (pyta) orbital.<sup>13</sup> Around 300–340 nm, all the transitions are of MLCT and ligand to ligand charge transfer (LLCT) nature. The main transition expected at 305 nm involves the HOMO–4 and HOMO–5 orbitals and the LUMO orbital. Finally, many high-energy transitions have LLCT and intra-ligand charge transfer (ILCT) character, and some of them around 250–210 nm involve orbitals located on the phenyl ring.

Regarding now the experimental data (Fig. 6 and Table 1), the absorption spectra in DCM actually showed three bands, shifted to the blue with respect to the predicted values. The weak MLCT band appeared at 382 nm and two intense bands peaked around 282 nm and  $\sim 238$  nm. With respect to **RePBO**, the high-energy bands of **1-3** showed a hypsochromic shift by 30–40 nm and their molar absorption coefficients  $\epsilon$  were decreased by more than half, which indicates the reduction of the  $\pi$ -conjugated system of the organic ligand. In contrast, the MLCT bands were at the same wavelength as for **RePBO**, with similar  $\epsilon$  value. The reason is probably that, for the two types of complexes, the MLCT band results from the HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO transition, with HOMO–1 located on the rhenium center, CO and halogen atom, and the LUMO almost exclusively located on the pyta moiety. Therefore, the phenyl group and its substituent have very small influence.

### Photochemical stability

Rhenium(i) tricarbonyl complexes that incorporate a diimine ligand and a chloride ligand are known to be photochemically robust, especially in non-coordinating solvents like DCM.<sup>26</sup> Nevertheless, it seemed instructive to check the photochemical behaviour of **1**. A dilute solution in DCM was irradiated at



**Table 1** Spectroscopic data of complexes **1–3** and **RePBO** in dichloromethane solution and in the solid state. Maximum wavelengths of absorption ( $\lambda_{\text{abs}}$ ), phosphorescence emission ( $\lambda_{\text{p}}$ ), excitation ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) and photoluminescence ( $\lambda_{\text{PL}}$ ); molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ); phosphorescence and photoluminescence quantum yields ( $\Phi_{\text{p}}$  and  $\Phi_{\text{PL}}$ ); lifetime ( $\tau$ ) and fraction of intensity ( $f$ ). For solutions, complex concentration  $\sim 7 \times 10^{-5}$  M for absorption,  $\sim 1.8 \times 10^{-5}$  M for emission. For **1–3**, excitation at  $\lambda_{\text{ex}} = 382$  nm for steady-state emission, 370 nm for luminescence decay measurements. For excitation spectra, emission was recorded at the maximum of the emission spectra. All measurements were made at around 20 °C

Compounds	Dichloromethane				Solid state				THF fumed					
					Pristine				Ground					
	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{p}}$ [nm]	$\Phi_{\text{p}}$	$\tau^{\text{a}}$ [ns] ( $\chi^2$ )	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{PL}}$ [nm]	$\Phi_{\text{PL}}$	$\tau^{\text{b}}$ [ns] ( $\chi^2$ )	$\lambda_{\text{PL}}$ [nm]	$\Phi_{\text{PL}}$	$\tau^{\text{b}}$ [ns] ( $\chi^2$ )	$\lambda_{\text{PL}}$ [nm]	$\Phi_{\text{PL}}$
<b>1</b>	240, 282, 382	15 100, 11 600, 4000	626	0.020	74.7 (1.29)	374, 472	550	0.42	190 (1.11)	560	0.13	220 (1.21)	550	0.23
<b>2</b>	238, 282, 382	14 500, 11 600, 4100	626	0.022	87.0 (1.20)	374, 470	548	0.55	188 (1.07)	558	0.24	219 (1.17)	550	0.45
<b>3</b>	238, 282, 382	14 200, 11 600, 3900	626	0.022	85.6 (1.31)	374, 470	550	0.59	204 (1.17)	576	0.11	224 (1.28)	558	0.46
<b>RePBO<sup>c</sup></b>	310, 388	29 600, 5100	632	0.012	80 (1.19)	372, 470	542	0.55	890, $f = 0.76$ , 185, $f = 0.19$	600	0.25	214, $f = 0.71$ , 47, $f = 0.22$	542	0.55

<sup>a</sup> Decays are shown in Fig. S19.† <sup>b</sup> Acquisition details are commented in the ESI section and in Table S6.† <sup>c</sup> From ref. 13 and 14, except  $\lambda_{\text{ex}}$  of the pristine solid (this work). Excitation at 380 nm. Only the main lifetimes are mentioned.

350 nm in a Rayonet reactor. A very slow evolution of the UV–vis absorption spectrum was observed (Fig. S18†). The photolysis was achieved within 8 h. This duration was close to that necessary for the photodegradation of **RePBO** under similar experimental conditions. The identification of the photo-products will be part of a thorough photochemical study, in comparison with related complexes. Complex **1** was therefore relatively stable from a photochemical point of view. The absence of the benzoxazole moiety does not seem to affect noticeably its lightfastness, while this moiety is generally known to bring photochemical stability to the molecules it is associated with.<sup>27</sup>

### Emission properties

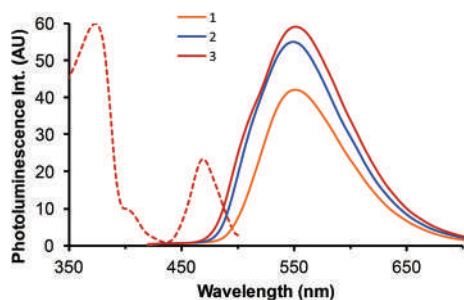
When excited by a hand-held UV lamp, DCM solutions of complexes **1–3** emitted weak red light. The excitation spectra looked like the absorption spectra. The emission spectra, recorded by exciting at the maximum of the MLCT band, displayed only one unresolved band centered at 626 nm (Table 1 and Fig. 6). Bubbling with argon only led to a small increase of intensity. The emission quantum yields were rather low ( $\sim 0.02$ ). Luminescence decays were monoexponential and the lifetimes were between 74 and 87 ns, explaining that luminescence was moderately sensitive to the presence of oxygen. The position of the emission spectra at long wavelengths, the lifetimes in the several tens of ns range, and the similarity of these values with those reported for closely related rhenium complexes, allow the emission to be attributed to phosphorescence. Besides, the maximum wavelength values are in good agreement with the results of DFT calculations for emission arising from the first excited triplet state (606 nm), while fluorescence could be expected at much shorter wavelengths (455 nm) for complex **1**. Remarkably, the emission characteristics of **RePBO** ( $\lambda_{\text{p}} = 632$  nm,  $\Phi_{\text{p}} = 0.012$ ,  $\tau = 80$  ns)<sup>13</sup> were quite close to those of the new complexes.

The microcrystalline powders of **1–3** emitted intense yellow light upon excitation by a hand-held UV lamp. Excitation was first performed at 382 nm, like for solutions. However, the excitation spectra of the powders exhibited a distinct band in the blue region of the visible spectrum, with maximum around 470 nm. This was also the case for **RePBO**, although this feature had been unnoticed until now. DFT calculations performed by considering the geometry of complex **1** in the crystal, without allowing any geometrical optimization, led to a theoretical absorption spectrum fairly close to the experimental excitation spectrum (Fig. S20†). Of course, this calculation is only a rough approximation, but our experience shows that it can give some indications about the absorption spectrum of the complex in the crystalline state. This blue band could be the MLCT band, strongly shifted to long wavelengths in the solid state with respect to solutions. Excitation performed at 470 nm resulted in emission spectra exactly superimposable to those obtained by exciting in the UV (see Fig. S21† for an example). Concomitantly, the emission efficiency was decreased by approximately one third,

suggesting that intersystem crossing and deexcitation pathways may be different according to the nature of the excited state generated by excitation.<sup>16</sup>

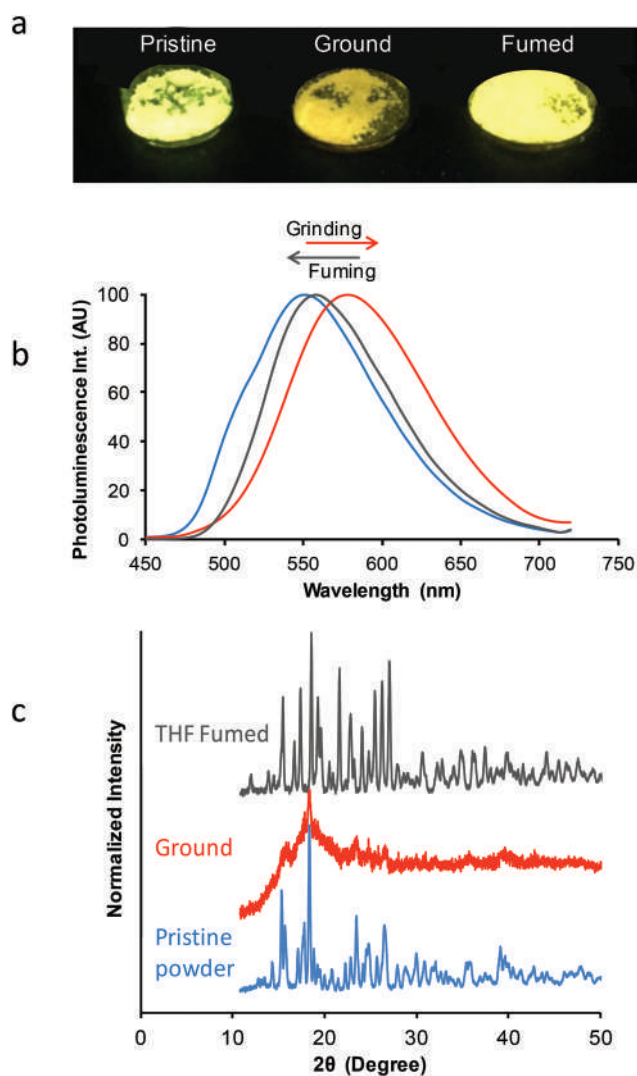
The emission spectra showed only one unresolved band (Fig. 7) with maximum around 550 nm, which reflects well the similarity of the electron conjugated system and intermolecular interactions in the three complexes. The emission decays were monoexponential and the lifetimes were slightly longer for complex 3 (204 ns) than for 1 and 2 (~190 ns). However, the photoluminescence quantum yield (PLQY) was markedly increased from 0.42 to 0.59 with raising the size of the substituent. This difference may be tentatively attributed to the influence of steric hindrance that slightly separates the molecules and may thus reduce some deactivation pathways like the progression of excitons within the crystals and their trapping by crystal defects.<sup>28</sup> With respect to solutions, the solid-state emission was shifted to short wavelengths, the lifetime was significantly longer and the PLQY of the new complexes was multiplied by a factor varying from 21 (complex 1) to 27 (complex 3), which indicates a marked solid-state luminescence enhancement (SLE) effect.<sup>28</sup> Such effects are generally attributed to intermolecular interactions and molecular stiffening. Specifically, in the present case, the calculated dihedral angle of complex 1 in the <sup>3</sup>MLCT triplet excited state is as wide as 125.2°, while it is only 89.3° in the ground state (Fig. S22†). The optimal geometry of the <sup>3</sup>MLCT state is easy to reach when molecules move freely in solution, and emission thus arises from the lowest vibrational levels of the excited state. This is not the case when molecules are embedded in the rigid crystal network, so that emission occurs at higher energy. Besides, the quenching by oxygen and the vibrational modes that favour non-radiative deactivation<sup>14</sup> are reduced for molecules in the solid state compared with solutions, hence the effect on the quantum yields and lifetimes. Finally, it is noticeable that the new complexes emit at slightly longer wavelength, and in the case of 3 with better PL efficiency, than RePBO ( $\lambda_{\text{PL}} = 542 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 0.55$ ).<sup>13</sup>

The sensitivity of the PL response to mechanical stimuli was then investigated.<sup>29,30</sup> Upon grinding with a mortar and a pestle, the yellow emission of the four pristine powders slightly



**Fig. 7** Excitation spectrum of 3 ( $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ , red dotted line) and emission spectra (full lines) of the three complexes 1 (orange line), 2 (blue line) and 3 (red line) as microcrystalline pristine powders. For emission,  $\lambda_{\text{ex}} = 382 \text{ nm}$  and intensity proportional to the PLQY.

turned orange. The emission spectra were shifted to long wavelengths by 10 nm (complexes 1 and 2) and 26 nm (complex 3), the PLQY was markedly decreased and the lifetimes became slightly longer (~220 ns). Fuming the samples with tetrahydrofuran vapours generated the strong yellow emission again, although the initial PLQY values were not fully recovered (Table 1). This mechanoresponsive luminescence (MRL) effect was attributed to a switch from crystalline to amorphous phases on the basis of powder X-ray diffraction (pXRD) analysis, as illustrated for 3 in Fig. 8. It can be noticed that the pXRD patterns of the pristine and fumed samples seemed to be slightly different, suggesting a change in crystallinity, which could explain that the MRL effect was not totally reversible for this compound. The spectroscopic effects observed upon grinding can be explained by new intermolecular inter-



**Fig. 8** (a) Image of the microcrystalline powders of complex 3 before and after grinding, and after THF fuming, upon illumination by a UV lamp (365 nm). (b) Photoluminescence spectra of the pristine (blue line), ground (red line) and THF-fumed (grey line) samples of 3,  $\lambda_{\text{ex}} = 382 \text{ nm}$ . (c) Corresponding pXRD patterns.

actions<sup>30</sup> and by the release of the packing constraints on the molecules, which can thus get closer to the optimal geometry of the <sup>3</sup>MLCT triplet excited state (Fig. S22†). The three new complexes behave the same way, and the slight increase in MRL effect observed for **3** may be related to the fact that the packing forces are stronger in complexes **1** and **2** than in **3**, where the molecules are better separated because of steric hindrance. Consequently, grinding could not lead to total amorphization of the first two samples, but rather to a fragmentation into small particles where molecules remain tightly packed. The loose arrangement of the crystal structure of **3** could then favour the MRL effect.

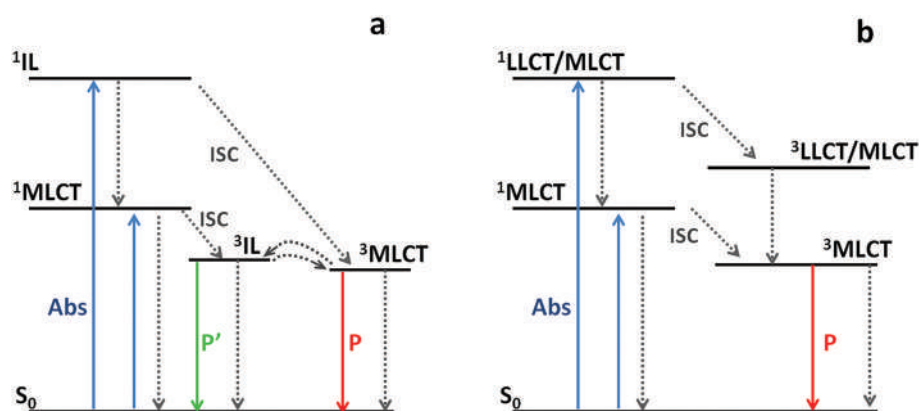
Interestingly, major discrepancies appear when comparing the MLR properties of the new complexes with those of **RePBO**. First of all, the MRL phenomenon was much weaker for complexes **1–3** than for **RePBO**, the emission spectrum of which was red-shifted by 58 nm to long wavelengths upon grinding. Additionally, the pristine powder of **RePBO** shows two main decays, *i.e.* one of minor contribution with a lifetime at 185 nm comparable to that of complexes **1–3**, and a very predominant decay with lifetime at 890 nm, totally absent in the new complexes. After grinding the **RePBO** powder, the long lifetime disappears, and the emitting species has a lifetime of 215 ns, just like in complexes **1–3**.

These different behaviours may be explained as follows. In our previous work on **RePBO**, the MRL effect was shown to arise from the interplay between two low-lying triplet excited states with very close energy levels (Fig. 9a).<sup>14</sup> Our hypothesis was that a triplet excited state having almost pure intraligand (IL) character is responsible from the yellow light and long lifetime that predominate in the emission of pristine microcrystals. In turn, the <sup>3</sup>MLCT triplet excited state gives the orange emission and short lifetime mainly observed in the amorphous phase. Transition between these two states is promoted by rotation around the pyta-PBO bond, occurring more easily

in the amorphous phase than in crystals. At the opposite, for complexes **1–3**, DFT calculations did not allow identifying any low-lying triplet excited state other than the <sup>3</sup>MLCT state, which is therefore fully responsible for emission in both the microcrystalline and amorphous phases. The small spectroscopic variations observed between these phases would be due only to different molecular environment and geometrical constraints.<sup>30</sup>

A glance at the energy levels helps better understand the photophysical processes that take place in our compounds. The <sup>3</sup>MLCT triplet excited state is probably very similar for both types of complexes. For **1–3**, its orbitals are precisely located around the coordination sphere of the rhenium, with almost no involvement of the phenyl ring (Fig. S23†). It is also the case for **RePBO**, where the benzoxazole moiety, situated beyond the phenyl group, plays a weak role in the phosphorescence emission in solution. The presence of benzoxazole only leads to a weak decrease of the energy level of the <sup>3</sup>MLCT triplet excited state, testified by the small red-shift of the emission spectrum in solution. In contrast, the orbitals of the <sup>3</sup>IL triplet excited state of **RePBO** extend on the whole PBO moiety, quite a large delocalized electron system that does not exist in complexes **1–3**. Whatever their nature, triplet excited states other than the <sup>3</sup>MLCT state are probably at much higher energy in **1–3** than in **RePBO**. In this case, the low-lying <sup>3</sup>MLCT state is greatly populated and totally responsible for emission of **1–3** in the solid phases. The comparison of the radiative processes occurring in **RePBO** and in complexes **1–3** is proposed in Fig. 9.

Finally, microcrystals of complexes **1–3** have been observed under the fluorescence microscope. Of course, all of them emitted strong yellow light (Fig. 10 and S24†). A self-waveguided edge-emission effect was particularly clear for the large platelets of **3** grown from chloroform solutions, the surface of which appeared dark, while a strong light was emitted by the edges. According to the literature, this effect is characteristic



**Fig. 9** Schematized photoluminescence processes in the two types of complexes. (a) For **RePBO**, photoluminescence emission *P'* is preponderant in crystals while *P* takes place in the amorphous phase and in solution. (b) For complexes **1–3**, only photoluminescence *P* is observed in every case. Only the main radiative (solid lines) and non-radiative (dotted lines) transitions occurring between the ground state and first excited states are represented. High energy excited states are omitted. Abs: absorption; *P*: phosphorescence; ISC: intersystem crossing.

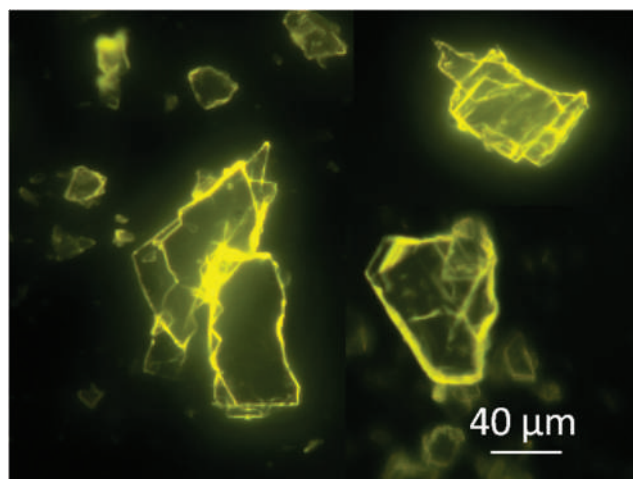


Fig. 10 Fluorescence microscopy image of crystals of complex **3** ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 450\text{--}490\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} > 500\text{ nm}$ ).

of a particular alignment of the transition dipoles in the crystal.<sup>31</sup>

## Conclusions

Owing to its astounding spectroscopic properties in the solid state, **RePBO** was introduced as the prototype of a new generation of tricarbonylrhenium(i) complexes. The present study showed that new benzoxazole-free counterparts are easier to prepare. Indeed, the optimization of the synthetic procedure of the three new ligands allowed complexes **1–3** to be obtained with good yields. The absence of the benzoxazole moiety in **1–3** had little effect on the electrochemical and spectroscopic properties in solution. In the solid state, the colour of the emitted light remained the same, but the presence of a bulky substituent was necessary to obtain PLQY equal to, or even greater than that of **RePBO**. This high PLQY, together with the good photochemical stability and possible excitation in the visible range, make the adamantyl-substituted complex **3** an attractive candidate for applications in the field of photonic materials. From this perspective, this complex could favourably compete with recently reported room-temperature phosphorescence (RTP) organic materials.<sup>32</sup> It also showed clear waveguiding properties, which, to the best of our knowledge, have not been reported for rhenium complexes so far. Generally speaking, taking advantage of the easy synthesis and attractive properties of complexes **1–3**, various derivatives are presently under study with the aim to access new luminescent materials and bioconjugates for SLE-based bio-imaging applications, such as the monitoring of aggregation processes.

However, the MRL properties of **RePBO** were unsurpassed, due to a major change in the photophysical processes of emission between the two types of complexes. This observation highlights the value of the PBO moiety for all applications

linked with MLR properties, and opens the way to further developments in this field.

## Experimental section

### General methods

All purchased chemicals were of the highest purity commercially available and used without further purification. Analytical grade solvents were used as received. Unless otherwise noted, all reactions were carried out under a nitrogen atmosphere. They were monitored by TLC on silica gel Alugram® Xtra SIL G/UV<sub>254</sub>. Column chromatography was performed on Machery–Nagel silica gel or neutral alumina.

NMR, mass and infrared spectra were obtained in the relevant ‘Services communs de l’Institut de Chimie de Toulouse, Université de Toulouse III Paul-Sabatier’. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 MHz spectrometer. Attributions of the signals were made using 2D NMR data (COSY, HSQC and HMBC). Protons and carbon atoms were numbered according to Fig. S25.† Signals are described as follow: s, singlet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet. App = apparent; \*The multiplicity of the signal is more complex as it is part of an AAXX system. All spectra are given in Fig. S26.† HRMS data were recorded on a Xevo G2 QTOF (Waters) instrument. Infrared spectra were obtained on a Nexus Thermo Nicolet apparatus with DTGS as the detector. Microanalyses were made in the ‘Service d’analyses’ of LCC using a PerkinElmer 2400 series II analyzer. Melting points (Mp) were obtained on a Büchi apparatus and are uncorrected. Measurements above 200 °C were not possible with this apparatus. Fluorescence microscopy was performed with a Leitz Laborlux D fluorescence microscope equipped with an Andor Luca camera.

**2-(Pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole.** A mixture of pyridine-2-carbohydrazide (3 g, 21.9 mmol) and *p*-TsOH (330 mg, 1.73 mmol) in triethylorthoformate (15 mL) was heated at 130 °C for 6 h. After cooling to room temperature, part of the expected product spontaneously precipitated and was collected by filtration. Water was added to the filtrate and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrated under reduced pressure, and the residue was purified by recrystallization from EtOH. The gathering of the precipitated and recrystallized products afforded the expected oxadiazole as a white solid (2.77 g, 85%). Mp = 119.5 °C (lit. [ref. 19] = 115 °C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.79 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H); 8.57 (s, 1H); 8.29 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H); 7.91 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H); 7.49 (ddd, *J* = 7.7, 4.9, 1.2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 163.9; 153.5; 150.3; 143.14; 137.3; 126.1; 123.4.

### General procedure for the preparation of ligands L1–L3

To a solution of 2-(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole (1 mmol) in xylene (3 mL) were added the requisite aniline derivative (1 mmol) and *p*-TsOH (0.1 mmol). The reaction mixture was stirred under nitrogen atmosphere at 140 °C for 24 h. After



cooling to room temperature, EtOAc was added and the organic layer was washed with 1 M aqueous NaOH solution (10 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Column chromatography afforded the pure expected compound.

**2-(4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine (L1).** Following the general procedure, 294 mg of oxadiazole (2 mmol) and 186 mg (2 mmol) of aniline afforded triazole **L1** (266 mg, 60%) as a white solid after column chromatography (alumina, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE = 8 : 2 to 9 : 1). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.41–8.34 (m, 2H, H<sub>1–7</sub>); 8.17 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.53–7.43 (m, 3H, H<sub>9–11</sub>); 7.37–7.23 (m, 3H, H<sub>2–10</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 152.2; 149.1; 146.7; 145.7; 136.9; 135.4; 129.4; 129.1; 126.0; 124.3; 124.1. HRMS (ESI+) *m/z* 223.0980 ([M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>: 223.0984).

**2-(4-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine (L2).** Following the general procedure, 147 mg of oxadiazole (1 mmol) and 160 μL (1 mmol) of 4-(*tert*-butyl)aniline afforded triazole **L2** (196 mg, 71%) as a white solid after column chromatography (silica gel, EtOAc). Mp = 109–111 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.40 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 8.32 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 8.12 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.79 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.44 (app d\*, *J* = 8.6 Hz, 2H, H<sub>10</sub>); 7.27–7.24 (m, 1H, H<sub>2</sub>); 7.20 (app d\*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub>); 1.36 (s, 9H, *t*-Bu). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 152.2; 152.1; 149.1; 146.7; 145.7; 136.8; 132.6; 127.2; 125.3; 124.12; 124.07; 33.8; 31.3. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>) *m/z* 279.1599 ([M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>: 279.1610).

**2-(4-(4-((3*r*,5*r*,7*r*)-Adamantan-1-yl)phenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine (L3).** Following the general procedure, 147 mg of oxadiazole (1 mmol) and 228 mg (1 mmol) of 4-(1-adamantyl)aniline afforded triazole **L3** (230 mg, 64.6%) as a white solid after column chromatography (silica gel, (EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1 : 1). Mp > 220 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.39 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 8.32 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 8.11 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.78 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.41 (app d\*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>10</sub>); 7.26 (m, 1H, H<sub>2</sub>); 7.20 (app d\*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub>); 2.12 (m, 3H, H<sub>14</sub>); 1.93 (m, 6H, H<sub>13</sub>); 1.84–1.79 (m, 6H, H<sub>15</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 152.3; 152.2; 149.1; 146.7; 145.7; 136.7; 132.5; 125.8; 125.3; 124.1; 124.0; 43.0; 36.6; 36.2; 28.8. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>) *m/z* 357.2079 ([M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>: 357.2079).

### General procedure for the preparation of tricarbonylrhenium(I) complexes 1–3

A mixture of the ligand and [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (1.05–1.1 eq.) in methanol was stirred for 16 h at 65 °C. The reaction mixture was cooled to room temperature and the yellow precipitate was collected by filtration, washed with methanol and dried *in vacuo*. The expected product was pure enough to be used without further purification.

**Complex [Re(CO)<sub>3</sub>(L1)Cl], 1.** Following the general procedure, 31.7 mg (0.142 mmol) of **L1** and 54.05 mg (0.150 mmol) of [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] afforded complex **1** (68 mg, 90%) as a yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.13

(ddd, *J* = 5.5, 1.6, 0.8 Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 8.34 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.77 (m, 4H, H<sub>3–10–11</sub>), 7.57 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7.51(ddd, *J* = 7.8, 5.5, 1.3 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 7.04 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 197.3; 195.4; 188.3; 154.9; 154.6; 146.4 (C<sub>7</sub>); 144.9; 138.9 (C<sub>3</sub>); 132.4; 132.2; 131.3; 127.7; 126.8; 122.7. HRMS (ESI) *m/z* 550.9897 ([M + Na]<sup>+</sup> calcd for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NaCl<sup>185</sup>Re: 550.9897). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) = 2027, 1926, 1897 cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd (%) for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ReCl: C 36.40, H 1.91, N 10.61; found: C 36.22, H 1.96, N 10.43.

**Complex [Re(CO)<sub>3</sub>(L2)Cl], 2.** Following the general procedure, 186 mg (0.658 mmol) of **L2** and 266 mg (0.735 mmol) of [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] afforded complex **2** as a yellow solid (322 mg, 82.5%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.13 (ddd, *J* = 5.5, 1.5, 0.8 Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 8.28 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.81 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.71 (app d\*, *J* = 8.8 Hz, 2H, H<sub>10</sub>); 7.52–7.47 (m, 1H, H<sub>2</sub>); 7.46 (app d\*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub>); 7.10 (ddd, *J* = 8.1, 1.3, 0.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 1.44 (s, 9H, *t*-Bu). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 197.8; 197.2; 189.0; 154.6; 154.3; 154.2; 148.5 (C<sub>7</sub>); 143.6; 140.5; 129.7; 128.2; 127.4; 126.5; 122.6; 33.6 (Cq *t*-Bu); 31.0 (CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI) *m/z* 605.0485 ([M + Na]<sup>+</sup> calcd for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NaCl<sup>185</sup>Re: 605.0495), *m/z* 547.0905 ([M – Cl]<sup>+</sup> calcd for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>185</sup>Re: 547.0908). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) = 2027, 1926, 1897 cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd (%) for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ReCl: C 41.13, H 3.11, N 9.59; found: C 41.01, H 2.96, N 9.47.

**Complex [Re(CO)<sub>3</sub>(L3)Cl], 3.** Following the general procedure, 200 mg (0.651 mmol) of **L3** and 223 mg (0.616 mmol) of [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] afforded complex **3** as a yellow solid (308 mg, 83.2%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.12 (dt, *J* = 5.1, 1.3 Hz, 1H, H<sub>1</sub>); 8.29 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.80 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.68 (app d\*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>10</sub>); 7.52–7.48 (m, 1H, H<sub>2</sub>); 7.47 (app d\*, *J* = 8.6 Hz, 2H, H<sub>9</sub>); 7.09 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 2.19 (m, 3H, H<sub>14</sub>); 2.00 (m, 6H, H<sub>13</sub>); 1.89–1.77 (m, 6H, H<sub>15</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 197.8; 197.2; 189.0; 154.5; 154.4; 154.3; 148.1 (C<sub>7</sub>); 144.2; 140.5; 129.6; 128.2; 126.9; 126.5; 122.6; 42.3; 36.2; 36.0; 28.2. HRMS (ESI) *m/z* 683.0956 ([M + Na]<sup>+</sup> calcd for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NaCl<sup>185</sup>Re: 683.0964), *m/z* 625.1370 ([M – Cl]<sup>+</sup> calcd for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>185</sup>Re: 625.1378). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) = 2027, 1926, 1897 cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd (%) for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ReCl: C 47.16, H 3.65, N 8.46; found: C 47.22, H 3.60, N 8.29.

### X-ray crystallography

Crystal data were collected at 193 K using MoK $\alpha$  radiation (wavelength = 0.71073 Å) on a Bruker AXS Quazar APEX II diffractometer using a 30 W air-cooled microfocus source (ImS) with focusing multilayer optics (1 and 2) and on a Bruker-AXS D8-Venture diffractometer equipped with a Photon III-C14 detector (3). Phi- and omega-scans were used. Space group was determined on the basis of systematic absences and intensity statistics. Semi-empirical absorption correction was employed.<sup>33</sup> The structures were solved using an intrinsic phasing method (ShelXT).<sup>34</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically using the least-square method on *F*<sup>2</sup>.<sup>35</sup> Hydrogen atoms were refined isotropically at calculated positions using a riding model with their isotropic displacement parameters constrained to be equal to 1.5 times the equivalent

isotropic displacement parameters of their pivot atoms for terminal  $sp^3$  carbon and 1.2 times for all other carbon atoms. In structure 3, the solvent (chloroform) was disordered over two or three positions: several restraints (SAME, SIMU, DELU, ISOR) were applied to refine some moieties of the molecules and to avoid the collapse of the structures during the least-squares refinement by the large anisotropic displacement parameters. Selected crystallographic data are collected in Table 2.

The powder X-ray diffraction patterns were recorded in the "Nano X platform of CEMES-CNRS". The powders were placed in a sample holder with no background noise. The measurements were made in reflection mode using a Bragg–Brentano configuration on a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Copper anticathode (Cu  $K\alpha_1 = 1.54059 \text{ \AA}$  and  $K\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) and a 1D Lynx eye detector.

### Electrochemistry

The electrochemical properties of the new compounds were determined by cyclic voltammetry (CV) and Osteryoung square wave voltammetry (OSWV) in DCM. The solutions used during the electrochemical studies were typically  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  in complex, and 0.1 M in supporting electrolyte. The supporting electrolyte ( $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{BF}_4)$ ) (Fluka, 99% electrochemical grade) was used as received and simply degassed under Ar. DCM was dried using an MB SPS-800 solvent purification system just prior to use. The measurements were carried out with an Autolab PGSTAT100 potentiostat controlled by GPES 4.09 software. Experiments were performed at room temperature (r.t.) in a homemade airtight three-electrode cell connected to a vacuum/Ar line. The reference electrode consisted of a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge compartment. The counter electrode was a Pt wire of

ca.  $1 \text{ cm}^2$  apparent surface. The working electrode was a Pt microdisk (0.5 mm diameter). Before each measurement, the solutions were degassed by bubbling Ar and the working electrode was polished with a polishing machine (Presi P230). Under these experimental conditions,  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  is observed at  $+0.55 \pm 0.01 \text{ V vs. SCE}$ . OSWVs were obtained using an amplitude of 20 mV, a frequency of 20 Hz, and a step potential of 5 mV.

### Spectroscopy and photochemistry

Spectroscopic measurements in solutions were conducted at 20 °C in a temperature-controlled cell. UV–visible absorption spectra and emission spectra in solutions were measured with a Xenius SAFAS spectrofluorometer using cells of 1 cm optical pathway. All emission spectra were corrected. The emission quantum yields in solution ( $\Phi_F$ ) were determined using the classical formula:  $\Phi_x = (A_s \times F_x \times n_x^2 \times \Phi_s) / (A_x \times F_s \times n_s^2)$  where  $A$  is the absorbance at the excitation wavelength,  $F$  the area under the emission curve and  $n$  the refraction index. Subscripts  $s$  and  $x$  refer to the standard and to the sample of unknown quantum yield, respectively. Coumarin 153 (fluorescence  $\Phi_F = 0.53$ ) in ethanol was used as the standard.<sup>36</sup> The absorbance of the solutions was equal or below 0.06 at the excitation wavelength. The error on the emission quantum yield values is estimated to be about 10%.

Solid state spectra were recorded on the same Xenius SAFAS spectrofluorometer equipped with an integrating sphere and corrected using a home-made correction curve. Solid samples were deposited on a metal support. The absolute photoluminescence quantum yield values ( $\Phi_P$ ) were determined by a method based on the one developed by de Mello *et al.*,<sup>37</sup> as described elsewhere.<sup>13</sup> The error was estimated to be about 20%.

**Table 2** Selected crystallographic data of complexes 1, 2 and 3

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Re}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Re}, \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Re}, \text{CHCl}_3$
Formula weight	527.94	703.40	781.51
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$Pbca$	$P2_1/n$
Unit cell dimensions			
$a$ (Å)	10.8275(13)	10.9645(7)	16.9598(9)
$b$ (Å)	12.8483(16)	18.8237(11)	10.7879(5)
$c$ (Å)	13.1018(18)	25.0238(15)	17.1754(8)
$\alpha$ (°)	89.948(4)	90	90
$\beta$ (°)	76.460(4)	90	112.3536(18)
$\gamma$ (°)	73.825(4)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1697.8(4)	5164.7(5)	2906.3(2)
$Z$	4	8	4
Density (calculated) (Mg m <sup>-3</sup> )	2.065	1.809	1.786
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	$0.020 \times 0.020 \times 0.060$	$0.200 \times 0.120 \times 0.040$	$0.200 \times 0.200 \times 0.100$
Reflections collected	35 952	165 560	145 772
Independent reflections	6908	8050	7201
$R_{\text{int}}$	0.1083	0.0665	0.0329
Restraints/parameters	12/451	0/301	360/427
Final $R_1$ index $I > 2\sigma(I)$	0.0435	0.0284	0.0239
$wR_2$ (all data)	0.0901	0.0561	0.0700
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.264 and $-1.657$	1.323 and $-1.303$	1.026 and $-1.138$
CCDC†	2089469	2089470	2089471

Emission decay curves of dilute DCM solutions (Abs at  $\lambda_{\text{ex}} < 0.1$ ) were recorded using the time-correlated single-photon counting method (TCSPC) on a Fluorolog 3-2(iHR320) spectrofluorimeter equipped with a nanoled-370 ( $\lambda_{\text{ex}} = 371$  nm). Emitted photons were detected at 90° through a monochromator by means of a Hamamatsu R928 photomultiplier. Emission was recorded near the maximum with a bandpass of 10–15 nm. The instrumental response was recorded directly on the sample at 626 nm before each decay curve. All analyzes were recorded using the DataStation v2.7 software. The decay curves were analyzed with reconvolution and global non-linear least-squares minimization method using DAS6 v6.8 software.

For photochemistry, non-degassed dilute dye solutions were placed in fluorescence 1 cm × 1 cm quartz cuvettes and irradiated in a Rayonet reactor equipped with lamps emitting at 350 nm.

### Computational details

The ORCA software was employed for all calculations (the geometry optimization, the ground-state and excited-state electronic structures, and optical spectra) with the aid of the Gabedit visualization program.<sup>38</sup> Density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations were performed with the PBE0 functional.<sup>39</sup> The ground state ( $S_0$ ) and the lowest triplet state ( $T_1$ ) geometries of compounds were fully optimized with the DFT method using the Perdew–Burke–Ernzerhof PBE0 functional without symmetry constraints.<sup>40</sup> In all calculations, the “double- $\zeta$ ” quality basis set LANL2DZ with Hay and Wadt’s relative effective core potential ECP (outer-core  $[[5s^25p^6]]$  electrons and the  $(5d^6)$  valence electrons)<sup>41</sup> was employed for the Re atom. The solvent effect (DCM,  $\epsilon = 9.08$ ) was simulated using the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM).<sup>42</sup> The vibrational frequencies calculations were performed using the optimized structural parameters of compounds, to confirm that each optimized structure represents a local minimum on the potential energy surface. On the basis of the optimized ground state geometry, the absorption properties were calculated by the TD-DFT method at the PBE0/LANL2DZ level. The emission has been calculated by DFT considering the difference of energy between the optimized triplet state and the singlet state at the same geometry.

### Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

### Acknowledgements

We thank Mr Nicolas Ratel-Ramond (CEMES-CNRS) for the measurement of powder XRD patterns, Dr Charles-Louis Serpentine (IMRCP) for the measurement of emission lifetimes, Ms Marie Goizet (ENSIACET) for the study of photochemical stability, as well as Dr Alix Sournia-Saquet and Mr Alain Moreau (LCC) for the electrochemical measurements.

### References

- V. Sathish, A. Ramdass, P. Thanasekaran, K.-L. Lu and S. Rajagopal, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2015, **23**, 25–44; L. Ravotto and P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **346**, 62–76; P. Alam, C. Climent, P. Alemany and I. R. Laskar, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2019, **41**, 100317.
- K. Choroba, A. Maroń, A. Świtlicka, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, T. Pedzinski, E. Schab-Balcerzak and B. Machura, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 3943–3958; A. M. Maroń, A. Szłapa-Kula, M. Matussek, R. Kruszynski, M. Siwy, H. Janeczek, J. Grzelak, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak and B. Machura, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4441–4453; T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt and P. Lodowski, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 56335–56352; A. Świtlicka, T. Klemens, B. Machura, E. Schab-Balcerzak, K. Laba, M. Lapkowski, M. Grucela, J. Nycz, M. Szala and M. Kania, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 112908–112918; T. Klemens, A. Świtlicka, B. Machura, S. Kula, S. Krompiec, K. Laba, M. Korzec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, M. Szalkowski, J. Grzelak and S. Maćkowski, *Dyes Pigm.*, 2019, **163**, 86–101; T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski and A. Chrobok, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1746–1762; T. Klemens, K. Czerwińska, A. Szłapa-Kula, S. Kula, A. Świtlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, E. Schab-Balcerzak and B. Machura, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9605–9620.
- M. V. Werrett, G. S. Huff, S. Muzzioli, V. Fiorini, S. Zacchini, B. W. Skelton, A. Maggiore, J. M. Malicka, M. Cocchi, K. C. Gordon, S. Stagni and M. Massi, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8379–8393; G.-W. Zhao, J.-H. Zhao, Y.-X. Hu, D.-Y. Zhang and X. Li, *Synth. Met.*, 2016, **212**, 131–141; Y.-X. Hu, G.-W. Zhao, Y. Dong, Y.-L. Lü, X. Li and D.-Y. Zhang, *Dyes Pigm.*, 2017, **137**, 569–575.
- V. Komreddy, K. Ensz, H. Nguyen and D. P. Rillema, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **511**, 119815; L. Veronese, E. Quartapelle Procopio, T. Moehl, M. Panigati, K. Nonomura and A. Hagfeldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 7534–7543; X. Ji, P. Zhang, W. Wei, H. Zhang and B. Xia, *J. Organomet. Chem.*, 2018, **862**, 40–52.
- Y. Kuramochi, O. Ishitani and H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 333–356.
- M. Y. Petyuk, A. S. Berezin, A. L. Gushchin, I. Yu. Bagryanskaya, A. Yu. Baranov and A. V. Artem’ev, *Inorg. Chim. Acta*, 2021, **516**, 120136; M. Yu. Petyuk, A. S. Berezin, I. Yu. Bagryanskaya, O. I. Artyushin, V. K. Brel and A. V. Artem’ev, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **119**, 108058.
- G.-X. Jin, T. Wang, Y. Sun, Y.-L. Li and J.-P. Ma, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 15019–15027.



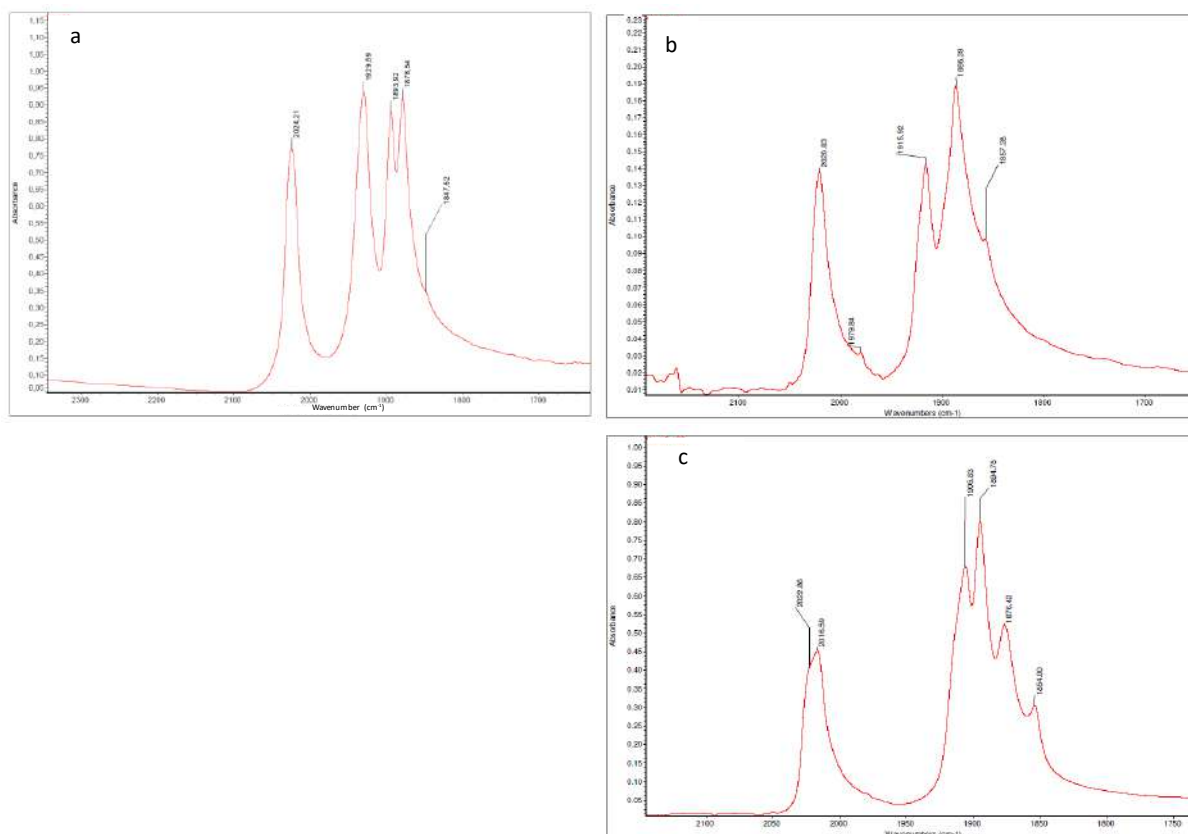
- 8 E. Quartapelle Procopio, M. Mauro, M. Panigati, D. Donghi, P. Mercandelli, A. Sironi, G. D'Alfonso and L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14397–14399.
- 9 V. Sathish, A. Ramdass, Z.-Z. Lu, M. Velayudham, P. Thanasekaran, K.-L. Lu and S. Rajagopal, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 14358–14366; B. Manimaran, P. Thanasekaran, T. Rajendran, R.-J. Lin, I.-J. Chang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S. Rajagopal and K.-L. Lu, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5323–5325; Y.-J. Pu, R. E. Harding, S. G. Stevenson, E. B. Namdas, C. Tedeschi, J. P. J. Markham, R. J. Rummings, P. L. Burn and I. D. W. Samuel, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4255–4264.
- 10 Z. Wang, Y. Wang, Y. Xu, J. Li, X. Ke, C. Jia, Z. Si, Y. Wan and Q. Duan, *Opt. Mater.*, 2020, **105**, 109876.
- 11 Q. Wei, Y. Dai, C. Chen, L. Shi, Z. Si, Y. Wan, Q. Zuo, D. Han and Q. Duan, *J. Mol. Struct.*, 2018, **1171**, 786–792; M. T. Gabr and F. C. Pigge, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15040–15047; T. Tao, H. Fang, Y.-X. Peng, M.-D. Zhang and W. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **84**, 15–19.
- 12 J. Wang, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, R. Métivier, E. Benoist and S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 8087–8099.
- 13 J. Wang, A. Poirot, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, J. P. Calupitan, C. Allain, E. Benoist and S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15906–15916.
- 14 J. P. Calupitan, A. Poirot, J. Wang, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, M. Jaworska, R. Métivier, E. Benoist, C. Allain and S. Fery-Forgues, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 4191–4196.
- 15 P. Bisel, L. Al-Momanib and M. Müller, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 2655–2665.
- 16 J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa and R. Codd, *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, **46**, 1949–1963; K. Spilovska, F. Zemek, J. Korabecny, E. Nepovimova, O. Soukup, M. Windisch and K. Kuca, *Curr. Med. Chem.*, 2016, **23**, 3245–3266.
- 17 Y.-X. Li, H. Zhang, M.-N. Yu, S.-S. Wang, Y.-R. Liu, D.-Q. Lin, L.-H. Xie, Z.-Q. Lin and W. Huang, *Nanoscale*, 2019, **11**, 5158–5162.
- 18 L. Zhang, J. Liu, J. Gao, R. Lu and F. Liu, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 46354–46357; M.-M. Shi, V. C. Tung, J.-J. Nie, H.-Z. Chen and Y. Yang, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 281–285.
- 19 C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1148–1150.
- 20 Z. Geng, Y. Lu, S. Zhang, X. Jiang, P. Huo, J. Luan and G. Wang, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 333–337.
- 21 J. Lincke, D. Lässig, K. Stein, J. Moellmer, A. V. Kuttatheyil, C. Reichenbach, A. Moeller, R. Staudt, G. Kalies, M. Bertmer and H. Krautscheid, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 817–824.
- 22 L. Suntrup, S. Klenk, J. Klein, S. Sobottka and B. Sarkar, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5771–5783.
- 23 R. Eychenne, S. Guizani, J.-H. Wang, C. Picard, N. Malek, P.-L. Fabre, M. Wolff, B. Machura, N. Saffon, N. Lepareur and E. Benoist, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **1**, 69–81; T. Y. Kim, A. B. S. Elliott, K. J. Shaffer, C. J. McAdam, K. C. Gordon and J. D. Crowley, *Polyhedron*, 2013, **52**, 1391–1398.
- 24 W. K. C. Lo, G. S. Huff, J. R. Cubanski, A. D. W. Kennedy, C. J. McAdam, D. A. McMorran, K. C. Gordon and J. D. Crowley, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 1572–1587; P. Datta, D. Sarkar, A. P. Mukhopadhyay, E. Lopez-Torrez, C. J. Pastor and C. Sinha, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 488–495.
- 25 Y. Zhou, J. W. Kim, R. Nandhakumar, M. J. Kim, E. Cho, Y. S. Kim, Y. H. Jang, C. Lee, S. Han, K. M. Kim, J.-J. Kim and J. Yoon, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6512–6514 and references therein. G. V. Loukova, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**, 244–252.
- 26 S. Sato and O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 50–59; A. Vlček, *Top. Organomet. Chem.*, 2010, **29**, 73–114.
- 27 C. Carayon and S. Fery-Forgues, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, **16**, 1020–1035 and refs cited therein.
- 28 J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese and S. Y. Park, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 2002251.
- 29 D. Barman, R. Gogoi, K. Narang and P. K. Iyer, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 483; Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder and T. Kato, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 1073–1095; Z. Ma, Z. Wang, M. Teng, Z. Xu and X. Jia, *ChemPhysChem*, 2016, **16**, 1811–1828; C. Wang and Z. Li, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 2174–2194.
- 30 L. Wilbraham, M. Louis, D. Alberga, A. Brosseau, R. Guillot, F. Ito, F. Labat, R. Métivier, C. Allain and I. Ciofini, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1800817.
- 31 S. Mu, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, M. Yamashita and S. Takaishi, *Org. Electron.*, 2016, **34**, 23–27; H.-H. Fang, J. Yang, J. Feng, T. Yamao, S. Hotta and H.-B. Sun, *Laser Photonics Rev.*, 2014, **8**, 687–715; S. Hotta and M. Goto, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 498–501; Z. Lu, Y. Zhang, H. Liu, K. Ye, W. Liu and H. Zhang, *Angew. Chem.*, 2020, **59**, 4299–4303.
- 32 H. Liu, Z. Bian, Q. Cheng, L. Lan, Y. Wang and H. Zhang, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 227–232; Z.-F. Liu, X. Chen and W. J. Jin, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 7330–7335.
- 33 SADABS, Program for data correction, Bruker-AXS.
- 34 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 35 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 36 K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9850–9860.
- 37 J. C. De Mello, H. F. Wittmann and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 230–232.
- 38 A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 174–182.
- 39 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 40 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 41 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283; P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 42 B. Mennucci and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 5151–2158; M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 253–260.

# Phenyl-1,2,4-pyridyl-tricarbonylrhenium(I) complexes: How a simplified structure and some steric hindrance impact the photoluminescence properties

Alexandre Poirot, Corinne Vanucci-Bacqué, Béatrice Delavaux-Nicot, Nadine Leygue, Nathalie Saffon-Merceron, Fabienne Alary, Florence Bedos-Belval, Eric Benoist and Suzanne Fery-Forgues\*

<b>Infrared spectroscopy</b>	
Figure S1. ATR IR spectra of powder complexes <b>1</b> , <b>2</b> and <b>3</b> .....	2
<b>Crystallographic data</b>	
Table S1. Selected bond lengths (Å) for complex <b>1</b> .....	2
Table S2. Selected angles (°) for complex <b>1</b> .....	3
Figure S2. Crystallographic arrangement of complexes <b>1</b> to <b>3</b> , showing the absence of overlap.....	4
Figure S3. Short contacts (in Å) in complexes <b>1</b> , <b>2</b> and <b>3</b> .....	5
Figure S4. Crystal cell units of complexes <b>1</b> , <b>2</b> and <b>3</b> .....	5
<b>Electrochemistry</b>	
Table S3. Selected electrochemical data of Re complexes, determined by OSWV .....	6
Table S4. Experimental electrochemical data and calculated energy gaps ( $E_g$ ) for <b>1-3</b> .....	6
Comments on the evaluation of the energy gap values ( $E_g$ ) for the Re complexes .....	6
Figure S5. OSWVs: anodic (left) and cathodic (right) scans of complex <b>1</b> .....	7
Figure S6. Cyclic voltammograms of <b>1</b> and of its first oxidation and reduction processes .....	7
Figure S7. Complex <b>1</b> : Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 20 V/s and of the first reduction process at 0.2, 1, 5, 10 V/s .....	7
Figure S8. OSWVs: anodic and cathodic scans of complex <b>2</b> .....	8
Figure S9. Cyclic voltammograms of <b>2</b> and of its reduction processes at increasing potential .....	8
Figure S10. Complex <b>2</b> : Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 50 V/s and of the first reduction process at 0.2, 0.5, 1, 5 V/s .....	8
Figure S11. Cyclic voltammograms of the oxidation processes of <b>2</b> at 5 V/s and 50 V/s.....	9
Figure S12. OSWVs: anodic (left) and cathodic (right) scans of complex <b>3</b> .....	9
Figure S13. Cyclic voltammograms of <b>3</b> and of its first oxidation and reduction processes.....	9
Figure S14. Complex <b>3</b> : Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 50 and 100 V/s and of the first reduction process at 0.2, 1, 5, 10 V/s .....	9
Figure S15. Complex <b>3</b> : Cyclic voltammograms of the oxidation part at increasing potential and of the reduction part at 0.5, 1, and 5 V/s .....	10
Figure S16. Cyclic voltammogram of complex <b>3</b> in the presence of ferrocene .....	10
<b>Quantum chemistry calculations</b>	
Figure S17. Theoretical UV-vis absorption spectrum and main electronic transitions for <b>1</b> in DCM .....	10
Table S5. Main electronic transitions for <b>1</b> in DCM calculated using the TD-DFT method, with corresponding wavelength ( $\lambda$ ), energy ( $E$ ) and oscillator strength ( $f$ ) .....	11
<b>Photochemistry</b>	
Figure S18. Evolution of the UV-vis absorption spectrum of <b>1</b> in DCM under irradiation at 350 nm .....	11
<b>Emission spectroscopy</b>	
Figure S19. Photoluminescence decay curves of complexes <b>1</b> , <b>2</b> and <b>3</b> in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	12
Comments on the solid-state emission decay acquisition .....	12
Table S6. Results of the emission decay measurements of <b>1-3</b> in the solid state .....	12
Figure S20. Theoretical UV-vis absorption spectrum and main electronic transitions for complex <b>1</b> calculated considering crystal geometry and using the TD-DFT method .....	13
Figure S21. Emission spectra of <b>3</b> as pristine microcrystalline powder, excitation at 382 nm and 470 nm .....	13
Figure S22. Geometry and phenyl-pyridyl angle value of <b>1</b> in the ground and first triplet excited state .....	13
Figure S23. Graphical representation of the triplet excited state spin density of <b>1</b> .....	13
Figure S24. Simplified photophysical diagram .....	14
<b>Fluorescence microscopy</b>	
Figure S25. Fluorescence microscopy image of crystals of <b>1</b> and <b>2</b> .....	14
<b>NMR</b>	
Figure S26. Carbon numbering for $^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}$ NMR chemical shift attribution .....	15
Figure S27. NMR spectra of complexes <b>1-3</b> .....	15

## Infrared spectroscopy



**Figure S1.** ATR IR spectra of complexes **1** (a), **2** (b) and **3** (c). The sample of **1** was a powder dispersed in KBr. Samples of **2** and **3** were as-prepared microcrystalline powders.

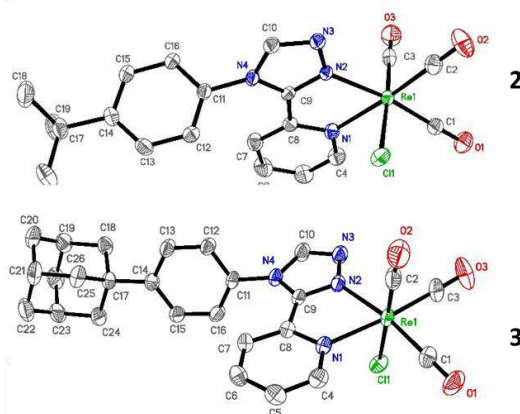
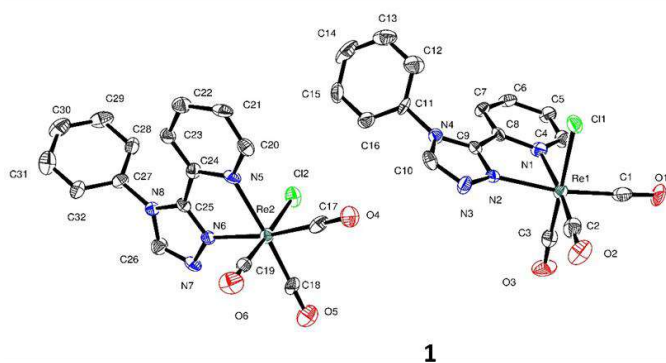
## Crystallographic data

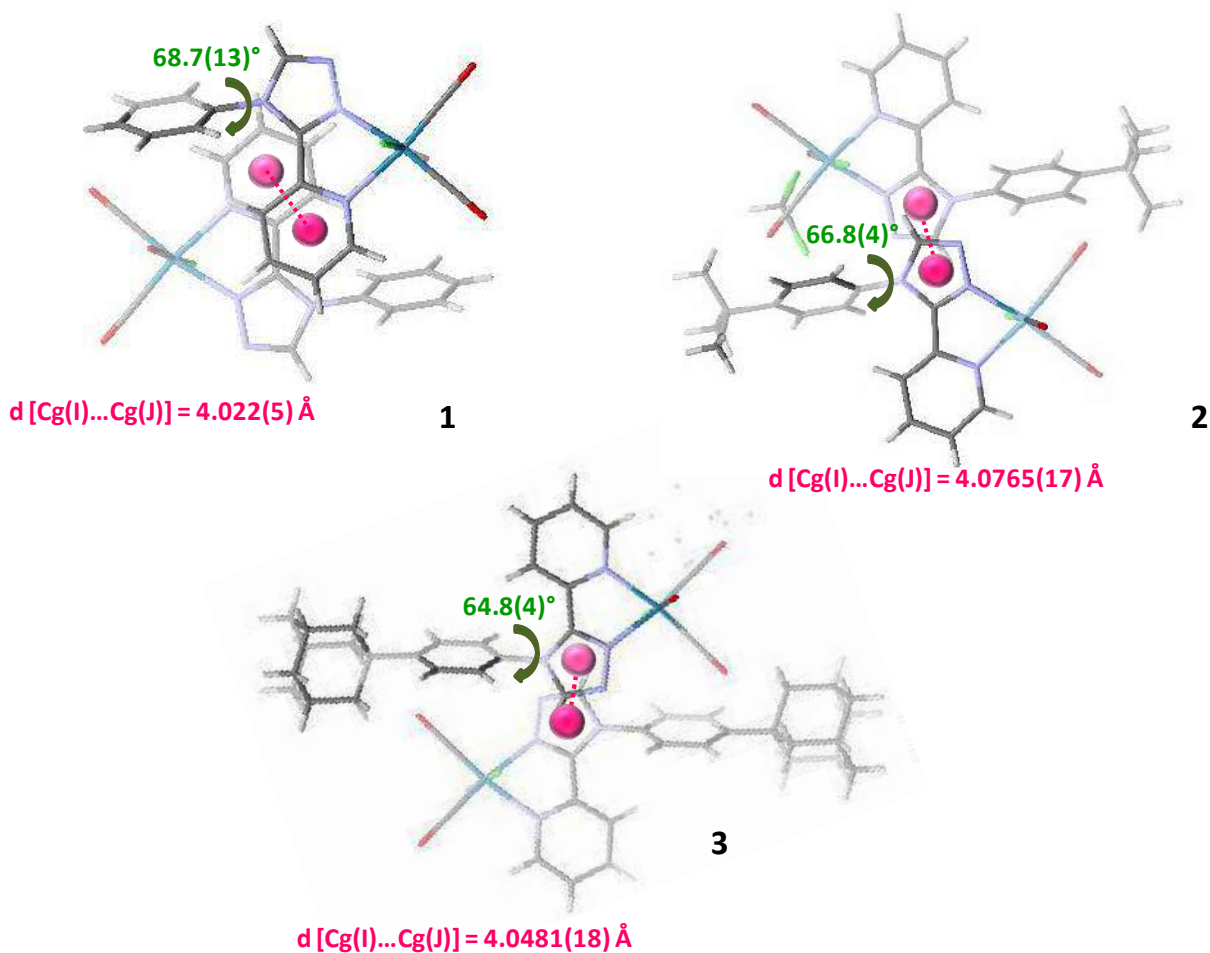
**Table S1.** Selected bond lengths (Å) for complexes **1** to **3**. Data related to the second molecule of the asymmetric unit of **1** are mentioned in blue ink. The atoms were numbered like on the molecular views. For the sake of comparison, each line corresponds to the same bond in every complex.

Bond	<b>1</b>	<b>2</b>	Bond	<b>3</b>
Re1-Cl1/Re2-Cl2	2.474(2)/2.476(2)	2.4766(8)	Re1-Cl1	2.4712(7)
Re1-N1/Re2-N5	2.200(7)/2.191(7)	2.202(3)	Re1-N1	2.204(2)
Re1-N2/Re2-N6	2.147(7)/2.157(8)	2.153(2)	Re1-N2	2.147(2)
Re1-C1/Re2-C17	1.935(10)/1.899(10)	1.921(3)	Re1-C1	1.908(3)
Re1-C2/Re2-C18	1.902(11)/1.900(10)	1.917(4)	Re1-C3	1.914(3)
Re1-C3/Re2-C19	1.869(10)/1.895(10)	1.908(4)	Re1-C2	1.916(3)
O1-C1/O4-C17	1.140(11)/1.150(10)	1.144(4)	O1-C1	1.156(4)
O2-C2/O5-C18	1.171(11)/1.148(10)	1.147(4)	O3-C3	1.147(4)
O3-C3/O6-C19	1.182(10)/1.159(10)	1.147(4)	O2-C2	1.144(4)

**Table S2.** Selected angles ( $^{\circ}$ ) for complexes **1** to **3**. Data related to the second molecule of the asymmetric unit of **1** are mentioned in blue ink. The atoms were numbered like on the molecular views. The atoms were numbered like on the molecular views. For the sake of comparison, each line corresponds to the same bond in each complex.

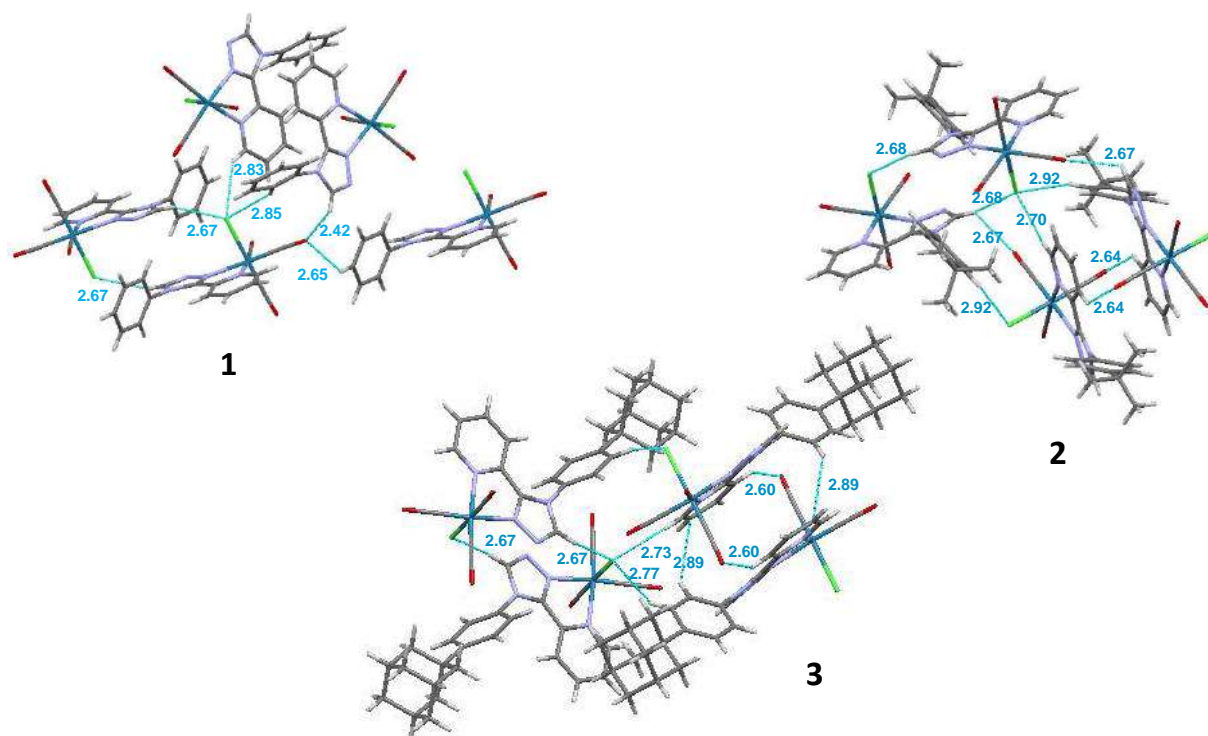
Bond angles	<b>1</b>	<b>2</b>	Bond angles	<b>3</b>
C3-Re1-C2/C19-Re2-C18	89.0(4)/89.5(4)	89.67(15)	C2-Re1-C3	88.85(15)
C3-Re1-C1/C19-Re2-C17	89.5(4)/87.0(4)	88.16(15)	C2-Re1-C1	87.74(14)
C2-Re1-C1/C18-Re2-C17	90.1(4)/89.3(4)	88.16(14)	C3-Re1-C1	88.80(14)
C3-Re1-N2/C19-Re2-N6	97.2(3)/96.7(3)	96.32(12)	C2-Re1-N2	97.59(12)
C2-Re1-N2/C18-Re2-N6	98.1(3)/99.1(3)	98.37(12)	C3-Re1-N2	98.37(12)
C1-Re1-N2/C17-Re2-N6	169.5(3)/170.8(3)	172.08(12)	C1-Re1-N2	171.12(12)
C3-Re1-N1/C19-Re2-N5	93.0(3)/93.9(3)	93.70(13)	C2-Re1-N1	93.98(12)
C2-Re1-N1/C18-Re2-N5	171.9(3)/173.1(3)	171.87(12)	C3-Re1-N1	172.05(11)
C1-Re1-N1/C17-Re2-N5	97.7(3)/97.0(3)	99.33(12)	C1-Re1-N1	98.73(11)
N2-Re1-N1/N6-Re2-N5	73.9(3)/74.5(3)	73.92(10)	N2-Re1-N1	73.91(9)
C3-Re1-Cl1/C19-Re2-Cl2	176.5(3)/177.1(3)	176.99(10)	C2-Re1-Cl1	178.49(11)
C2-Re1-Cl1/C18-Re2-Cl2	94.5(3)/93.5(3)	93.04(11)	C3-Re1-Cl1	92.66(11)
C1-Re1-Cl1/C17-Re2-Cl2	90.7(3)/92.9(3)	93.23(11)	C1-Re1-Cl1	92.30(10)
N2-Re1-Cl1/N6-Re2-Cl2	82.09(18)/82.94(18)	82.00(7)	N2-Re1-Cl1	82.19(7)
N1-Re1-Cl1/N5-Re2-Cl2	83.53(19)/83.23(18)	83.44(7)	N1-Re1-Cl1	84.53(6)
O1-C1-Re1/O4-C17-Re2	178.3(9)/176.4(9)	178.5(3)	O1-C1-Re1	178.8(3)
O2-C2-Re1/O5-C18-Re2	177.5(9)/179.7(9)	178.5(3)	O3-C3-Re1	177.7(3)
O3-C3-Re1/O6-C19-Re2	177.1(8)/176.7(8)	177.9(3)	O2-C2-Re1	178.7(4)



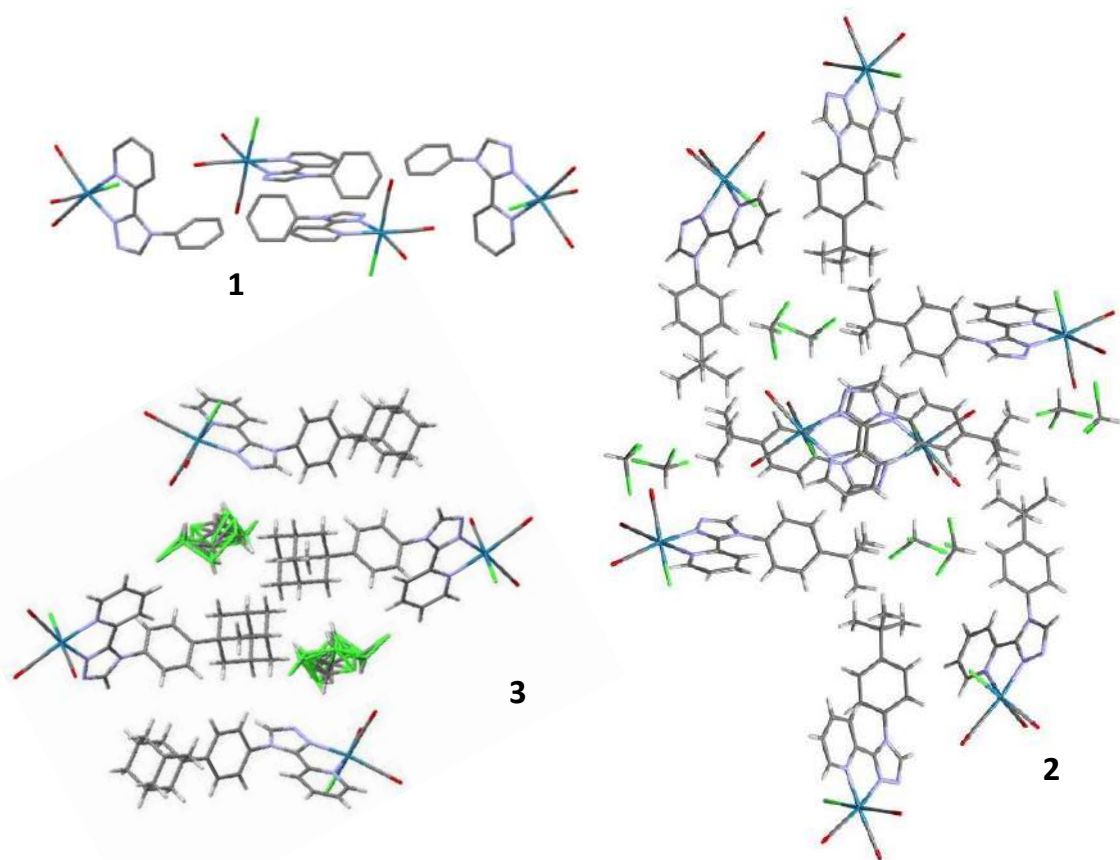


**Figure S2.** Crystallographic arrangement of complexes 1, 2 and 3. The values of the dihedral pyta-phenyl angle are indicated with green ink. View perpendicular to the plane formed by the pyta moieties, showing the absence of overlap between the aromatic moieties of neighbouring molecules I and J. Pyta-phenyl dihedral angles are indicated in red ink. The distances between the ring center-of-gravity Cg indicated by orange balls are the shortest ones.





**Figure S3.** Short contacts (in Å) in complexes **1**, **2** and **3**.



**Fig. S4.** Crystal cell units of complexes **1**, **2** and **3**.

## Electrochemistry

**Table S3.** Selected electrochemical data of Re complexes [ $1.0 \times 10^{-3}$  M]. Values determined by OSWV on a Pt working electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1$  M  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  at room temperature.<sup>a,b</sup> Ferrocene was used as internal reference.

Compound	Oxidation		Reduction		
	$E_2$	$E_1$	$E_1$	$E_2^c$	$E_3$
<b>1</b>	1.78	1.46	-1.29 <sup>d</sup>	-1.78	
<b>2</b>	1.81	1.49 <sup>c</sup>	-1.28 <sup>d</sup>	-1.89	
<b>3</b>	1.78	1.46 <sup>c</sup>	-1.33 <sup>d</sup>	-1.78	
<b>RePBO<sup>h</sup></b>	1.73	1.44	-1.28 <sup>f</sup>	-1.58	-1.83 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> OSWVs were obtained using a sweep width of 20 mV, a frequency of 20 Hz, and a step potential of 5 mV.

<sup>b</sup> Potential values in Volts vs. SCE ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  is observed at  $0.55 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V vs. SCE}$ ).

<sup>c</sup> This process presents some slightly reversible character at 50 V/s.

<sup>d</sup> One-electron quasi-reversible process at 1.0 V/s.

<sup>e</sup> This process has a weak intensity when compared to the  $E_1$  reduction process or appears as a shoulder.

<sup>f</sup> Quasi-reversible process at 0.2 V/s.

<sup>g</sup> With a shoulder at the right side

<sup>h</sup> From J. Wang, A. Poirot, B. Delavaux-Nicot, M. Wolff, S. Mallet-Ladeira, J. P. Calupitan, C. Allain, E. Benoist and S. Fery-Forgues, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 15906–15916.

**Table S4.** Experimental electrochemical data used, and calculated values of the energy gaps ( $E_g$ ) for compounds **1-3**.

Compound	$E_{\text{onset ox}}$ (V)	$E_{\text{onset red}}$ (V)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_g^{\text{el}}$ (eV)	$E_{\text{calc}}^a$ (eV)
<b>1</b>	1.42	-1.23	-6.16	-3.51	2.65	2.73
<b>2</b>	1.40	-1.22	-6.14	-3.52	2.62	2.74
<b>3</b>	1.41	-1.24	-6.15	-3.50	2.65	2.74
<b>RePBO</b>	1.34	-1.16	-6.08	-3.58	2.50	2.73 2.65 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> When not specified, values obtained from theoretical study in the present work, using TD-DFT method and considering the  $S_1$  state.

<sup>b</sup> Value obtained in a previous work using another procedure: (*Dalton Trans.*, **2019**, 48, 15906–15916).

### Comments on the evaluation of the energy gap values ( $E_g$ ) for the Re complexes.

The onset oxidation and reduction potentials ( $E_{\text{onset ox}}$ ,  $E_{\text{onset red}}$ ) were measured by cyclic voltammetry in volt *versus* SCE. The CVs were carried out at a potential scan rate of 200 mV s<sup>-1</sup> at room temperature.

The HOMO and LUMO energy levels ( $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$ ) in electron volt (eV) were calculated according to the empirical equations (1) and (2):<sup>[1]</sup>

$$E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = -e (E_{\text{onset ox}} (\text{V vs. SCE}) + 4.74 \text{ V}) \quad \text{Eq(1)}$$

$$E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) = -e (E_{\text{onset red}} (\text{V vs. SCE}) + 4.74 \text{ V}) \quad \text{Eq(2)}$$

and the energy gap value was obtained as follows:  $E_g^{\text{el}} = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ .

The differences observed for the estimation of the energy gaps using experimental methods or theoretical calculations are well known. See for example: R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414-3420.

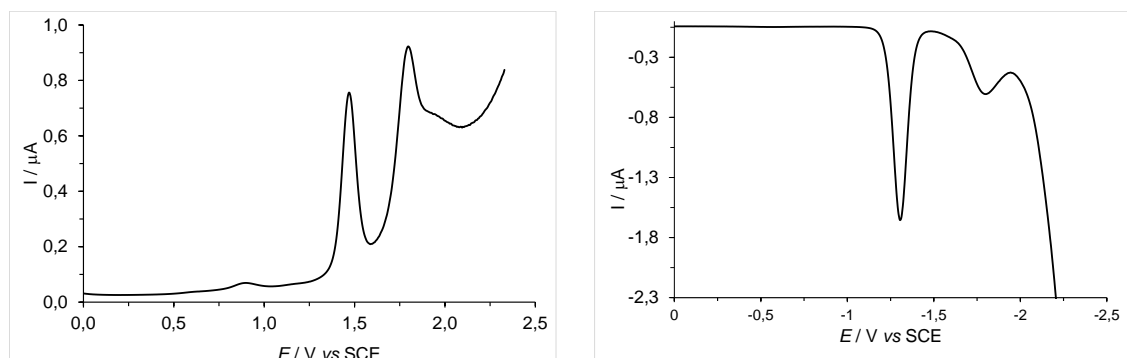
[1] a) Y. Zhou, J. W. Kim, R. Nandhakumar, M. J. Kim, E. Cho, Y. S. Kim, Y. H. Jang, C. Lee, S. Han, K. M. Kim, J.-J. Kim and J. Yoon, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6512-6514 and references therein; b) G. V. Loukova, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 353, 244–252



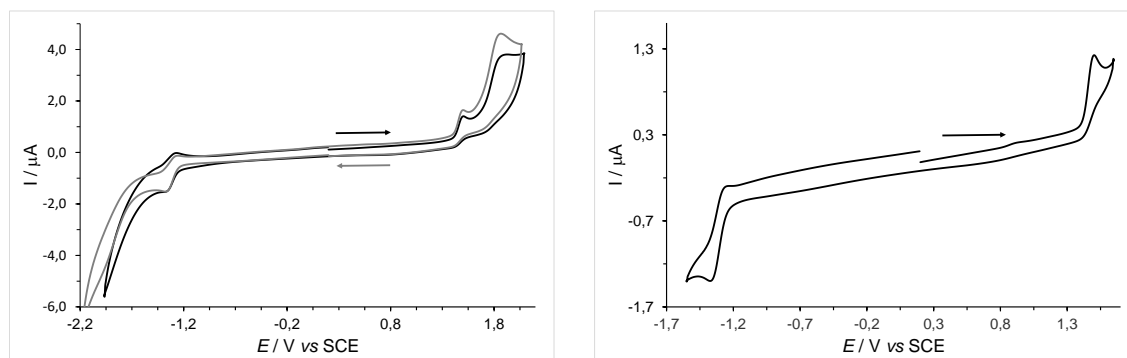
## Electrochemical selected curves

**OSWV study** was performed on a Pt working electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M } n[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  at room temperature in the presence of ferrocene used as internal reference. Frequency 20 Hz, amplitude 20 mV, step potential 5 mV.

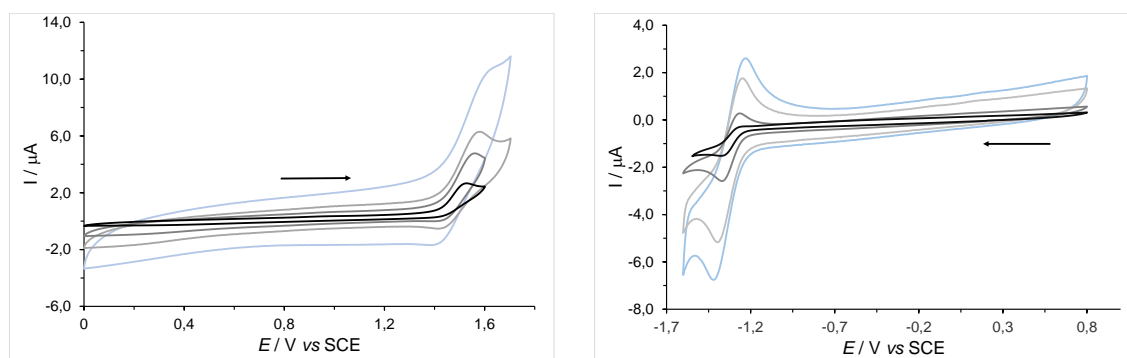
**Cyclic voltammograms** of the indicated compounds were performed on a Pt working electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.1 \text{ M } n[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  at room temperature at a scan rate of  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  or at other mentioned scan rates.



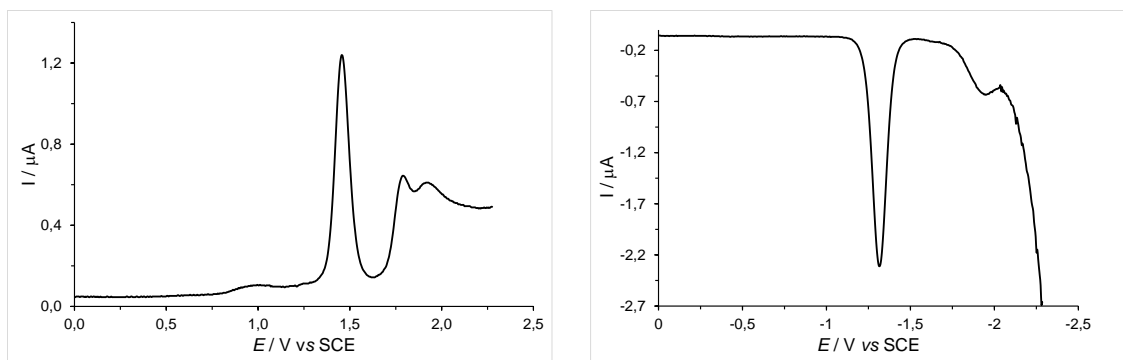
**Figure S5.** OSWVs: anodic (left) and cathodic (right) scans of complex **1**.



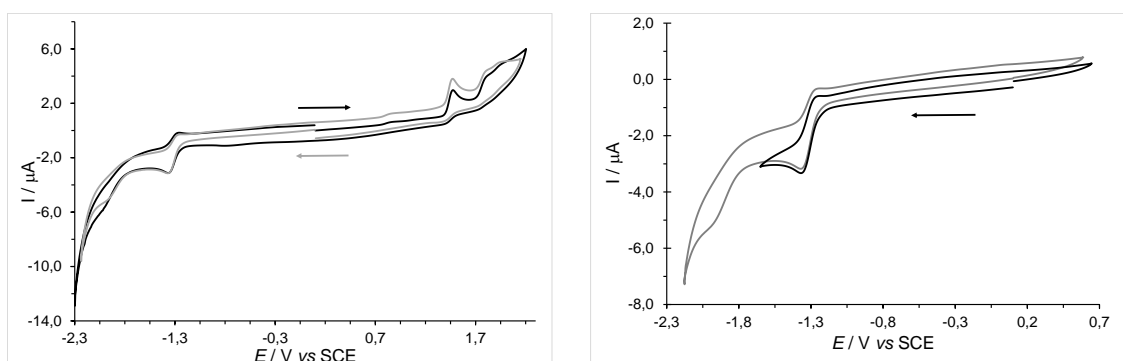
**Figure S6.** Cyclic voltammograms of complex **1** (left), and of its first oxidation and reduction processes (right).



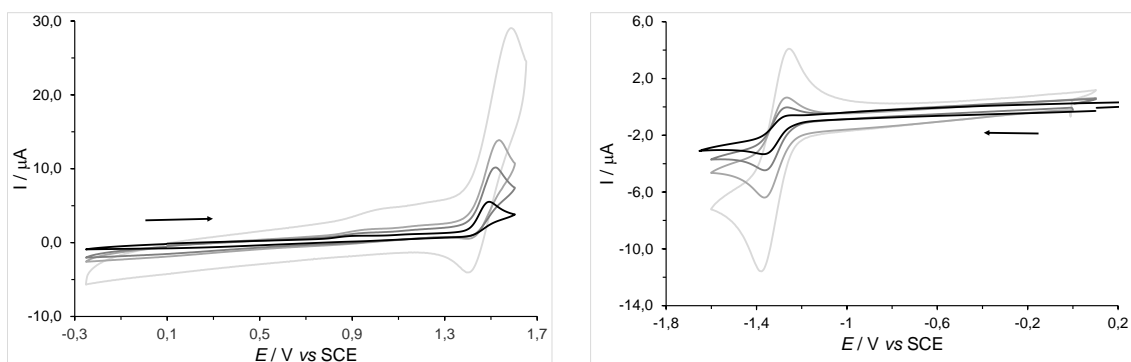
**Figure S7.** Complex **1**: Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 20 V/s from bottom to top (left), and of the first reduction process at 0.2, 1, 5, 10 V/s from bottom-black line to top-blue line (right).



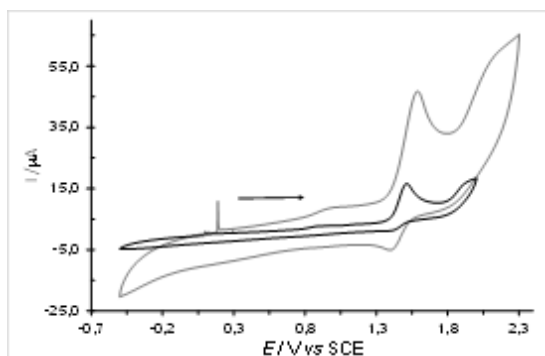
**Figure S8.** OSWVs: anodic (left) and cathodic (right) scans of complex **2**.



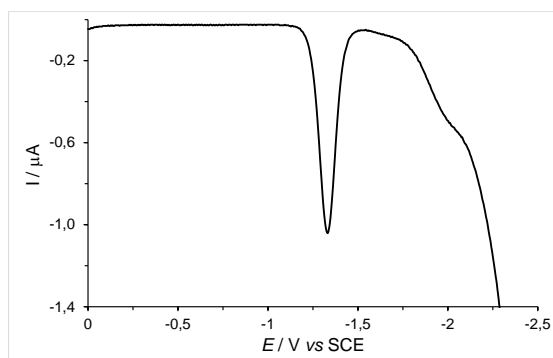
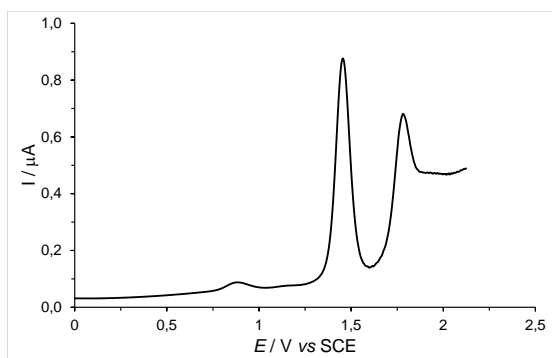
**Figure S9.** Cyclic voltammograms of complex **2** (left), and of its reduction processes at increasing potential (right).



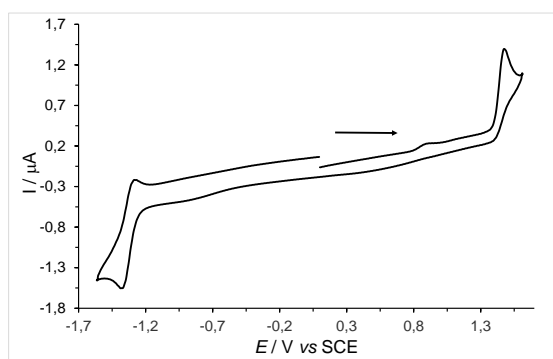
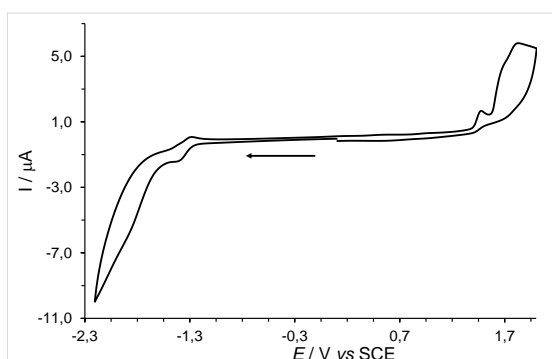
**Figure S10.** Complex **2**: Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 50 V/s from bottom-black line to top-grey line (left) and of the first reduction process at 0.2, 0.5, 1, 5 V/s from bottom-black line to top-grey line (right).



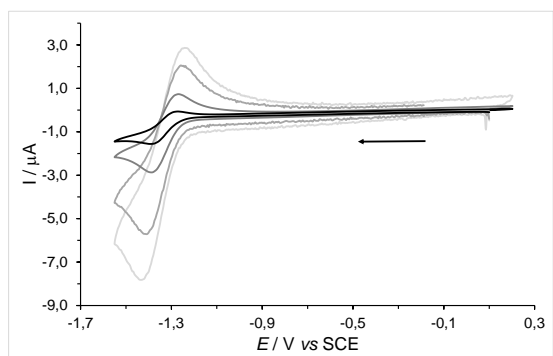
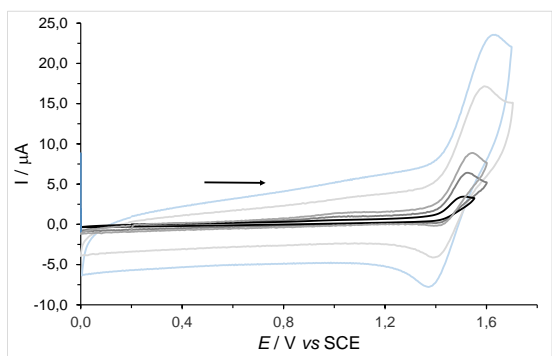
**Figure S11.** Cyclic voltammograms of the oxidation processes of complex **2** at 5 V/s (black line), and 50 V/s (grey line).



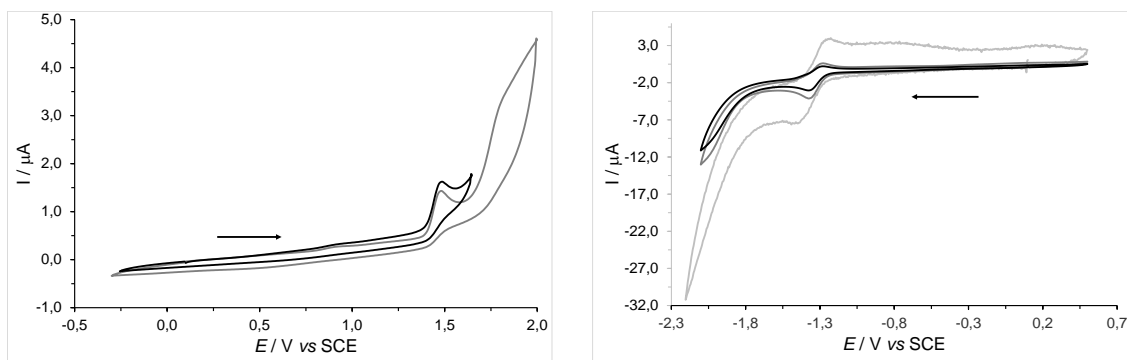
**Figure S12.** OSWVs: anodic (left) and cathodic (right) scans of complex **3**.



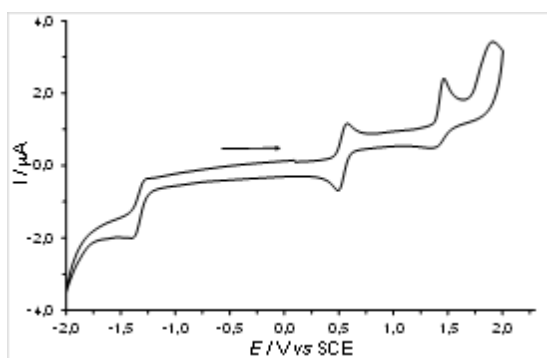
**Figure S13.** Cyclic voltammograms of complex **3** (left), and of its first oxidation and reduction processes (right).



**Figure S14.** Complex **3**: Cyclic voltammograms of the first oxidation process at 1, 5, 10, 50 and 100 V/s from bottom-black line to top-blue line (left), and of the first reduction process at 0.2, 1, 5, 10 V/s from bottom-black line to top-grey line (right).

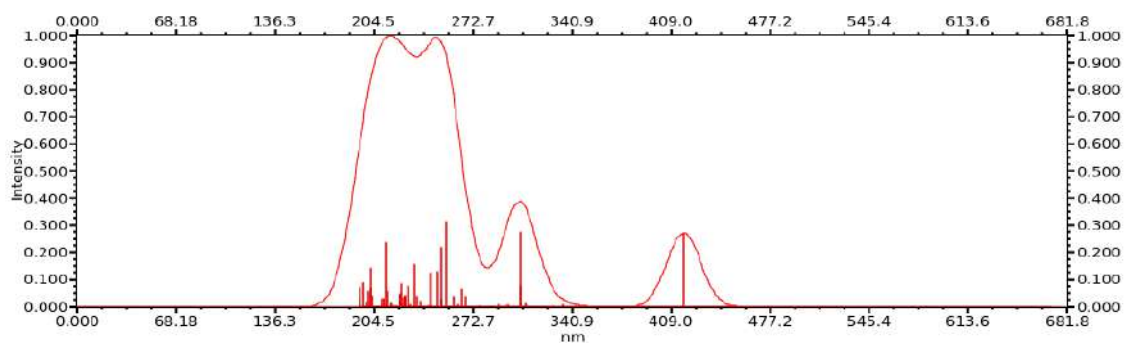


**Figure S15.** Complex **3**: Cyclic voltammograms of the oxidation part at increasing potential and of the reduction part at 0.5, 1, and 5 V/s from bottom-black line to top-light grey-line (right).



**Figure S16.** Cyclic voltammogram of complex **3** in the presence of ferrocene.

### Quantum chemistry calculations

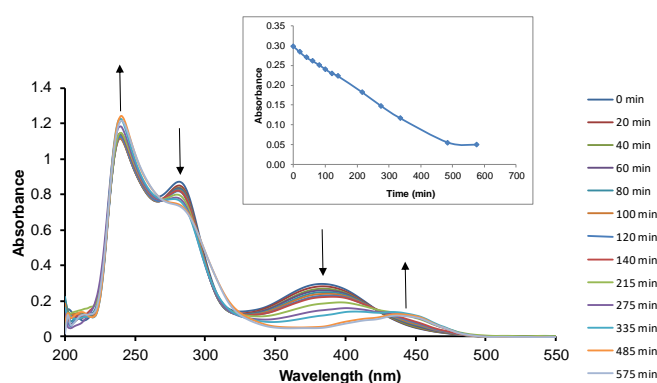


**Figure S17.** Theoretical UV-vis absorption spectrum and main electronic transitions for complex **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calculated using the TD-DFT method at the PBE0/LANL2DZ level.

**Table S5.** Description of the main electronic transitions for complex **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> calculated using the TD-DFT method at the PBEO/LANL2DZ level, with corresponding wavelength ( $\lambda$ ), energy ( $E$ ) and oscillator strength ( $f$ ).

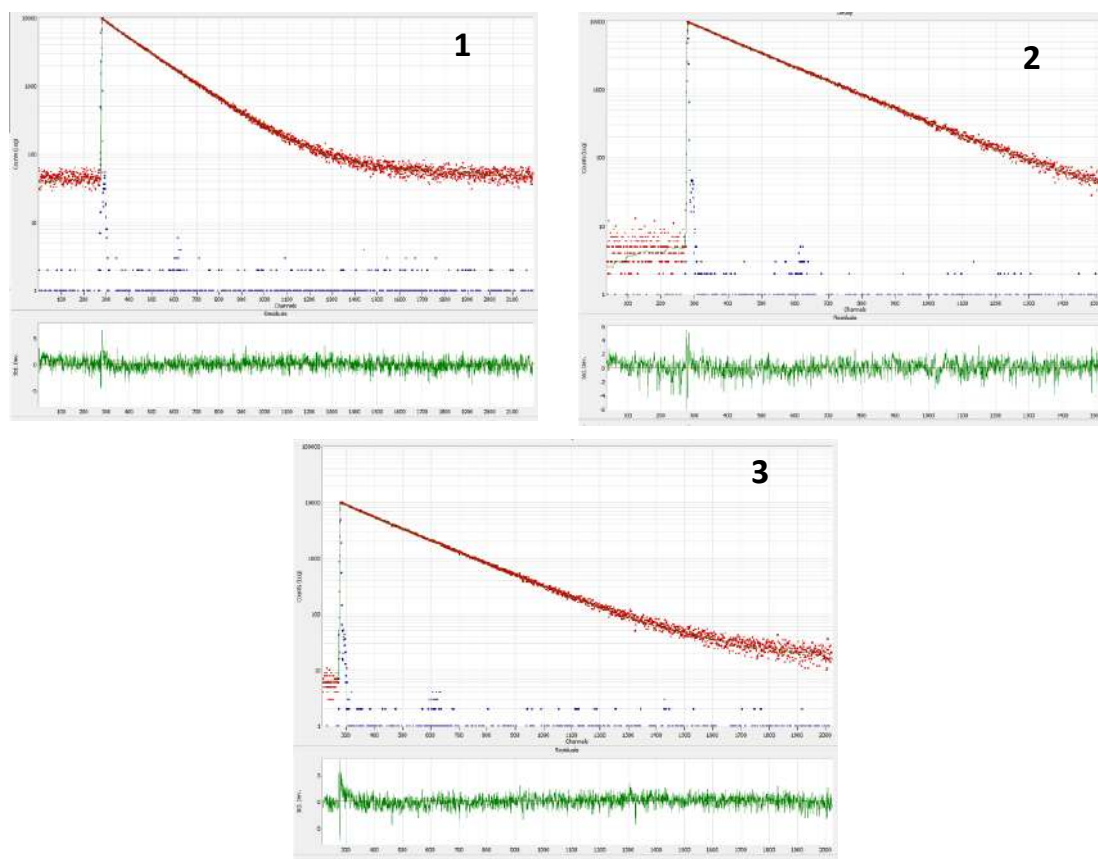
Electronic transition	Contribution	Assignment	$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$	
S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	H-1 → LUMO	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	418.2	2.97	0.0919
S <sub>0</sub> → S <sub>10</sub>	H-4 → LUMO	p(Cl)+d(Re)+ $\pi$ (Phe) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT/LLCT	305.3	4.06	0.0925
	H-5 → LUMO	$\pi$ (Phe)+p(Cl)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>20</sub>	H-7 → LUMO	p(Cl)+d(Re)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	MLCT	254.2	4.88	0.1057
S <sub>0</sub> → S <sub>21</sub>	H-2 → L+2	d(Re)+ $\pi$ (CO)+p(Cl) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)+ $\pi^*$ (Phe)	MLCT	251.4	4.93	0.0742
	H-1 → L+7	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (CO)+ $\pi^*$ (Pyta)	MLCT			
	H-7 → LUMO	p(Cl)+d(Re)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>21</sub>	H-3 → L+1	p(Cl)+d(Re)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)	LLCT/MLCT	248.8	4.98	0.0435
S <sub>0</sub> → S <sub>24</sub>	H-1 → L+5	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → $\pi^*$ (Phe)+ $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LLCT	243.4	5.09	0.0424
	H-8 → LUMO	p(Cl)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>30</sub>	H-5 → L+1	$\pi$ (Phe)+p(Cl)+d(Re) → $\pi^*$ (Pyta)	ILCT/LLCT/ MLCT	232.7	5.33	0.0522
S <sub>0</sub> → S <sub>48</sub>	H-1 → L+10	p(Cl)+ $\pi$ (CO)+d(Re) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)+ $\pi^*$ (Pyta)	LLCT	213.2	5.82	0.0799
	H-3 → L+4	p(Cl)+d(Re)+ $\pi$ (Pyta) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)+ $\pi^*$ (Phe)	LLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>54</sub>	H-13 → LUMO	$\pi$ (CO)+ $\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LLCT	202.7	6.12	0.0488
	H-2 → L+10	d(Re)+ $\pi$ (CO)+p(Cl) → p(Re)+ $\pi^*$ (CO)+ $\pi^*$ (Pyta)	LLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>58</sub>	H-11 → LUMO	$\pi$ (Pyta) → $\pi^*$ (Pyta)+p(Re)+ $\pi^*$ (CO)	LMCT	197.1	6.29	0.0300

## Photochemistry



**Figure S18.** Evolution of the UV-vis absorption spectrum of **1** in undegassed dichloromethane solution ( $7.5 \times 10^{-5}$  M) under irradiation at 350 nm over almost 9h30. Arrows indicate the evolution of absorbance. Inset: Variation of absorbance at 382 nm as a function of time.

## Emission spectroscopy

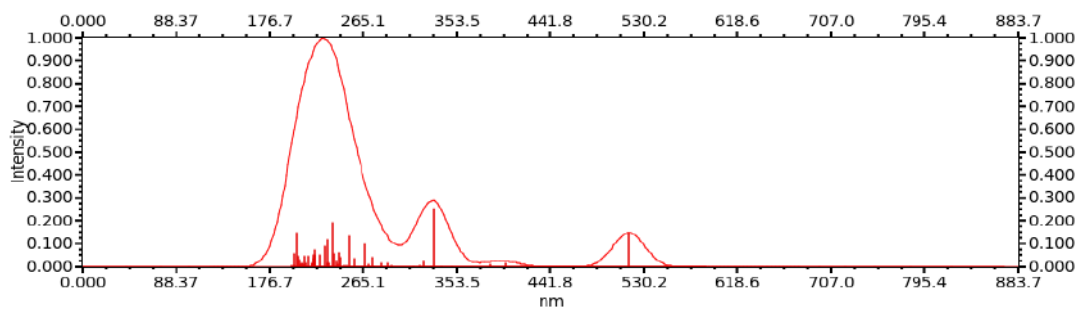


**Fig. S19.** Photoluminescence decay curves of complexes **1–3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 626 \text{ nm}$ .

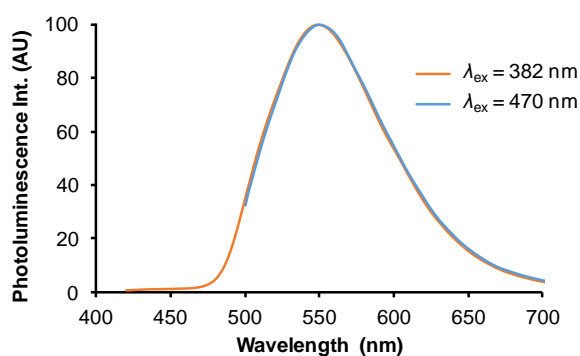
**Comments on the solid-state emission decay acquisition.** Regarding the collection of data on solid samples, the spectrofluorimeter used has a flaw: the decay is dominated by an artifact, which generates a signal in the  $\mu\text{s}$  range. We could not fix this problem, but measurements were done on many closely related complexes, the emission decay of which had been previously measured on a properly working apparatus by our collaborators in the ENS of Paris Saclay (see refs. 13 and 14, for example). If the long lifetime is not considered, the results were very close. Fitting with two exponentials is enough to obtain satisfying  $\chi^2$  values. Of course, the  $\chi^2$  values are improved when fitting with three exponentials. In this case, a short lifetime appears, the contribution of which is about one tenth of the contribution of the emission due to the complexes, and very minor with respect to the whole signal. According to the difficulties encountered in data recording, it seemed reasonable to consider only the results of the two-exponential fitting.

**Table S6.** Results of the emission decay measurements of the complexes **1–3** in the solid state (pristine and ground powders). Luminescence decay times ( $\tau_i$ ) with their respective fractions of intensity ( $f_i$ ) defined by the multiexponential analysis of the decay curves:  $I_{\text{F}}(t) = \sum a_i \times \exp(-t/\tau_i)$  and  $f_i = a_i \times \tau_i / (\sum a_j \times \tau_j)$  where  $a_i$  is the normalized pre-exponential factor.

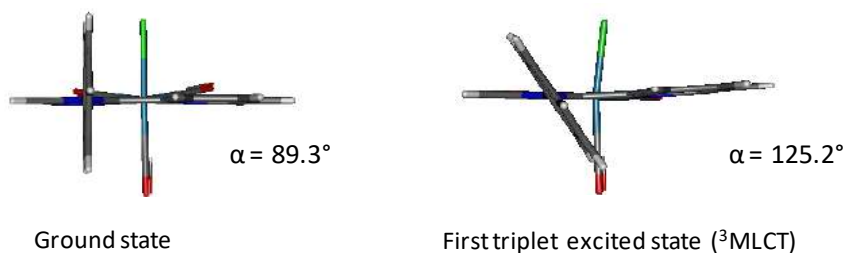
Complex		$\tau_1$	$f_1$	$\tau_2$	$f_2$	$\chi^2$
1	Pristine	190	5.43	1255	94.57	1.11
	Ground	220	17.05	1141	82.95	1.21
2	Pristine	188	5.38	1400	94.62	1.07
	Ground	219	13.43	1415	80.25	1.17
3	Pristine	204	6.49	2385	93.51	1.17
	Ground	224	22.05	1718	77.95	1.28



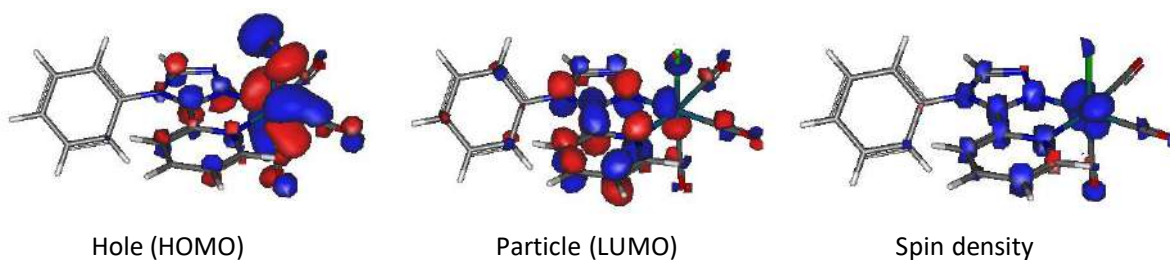
**Figure S20.** Theoretical UV-vis absorption spectrum and main electronic transitions for complex **1** calculated considering the crystal geometry and using the TD-DFT method at the PBE0/LANL2DZ level.



**Figure S21.** Normalized emission spectra of complex **3** as pristine microcrystalline powder, with excitation at 382 nm (orange line) and 470 nm (blue line).

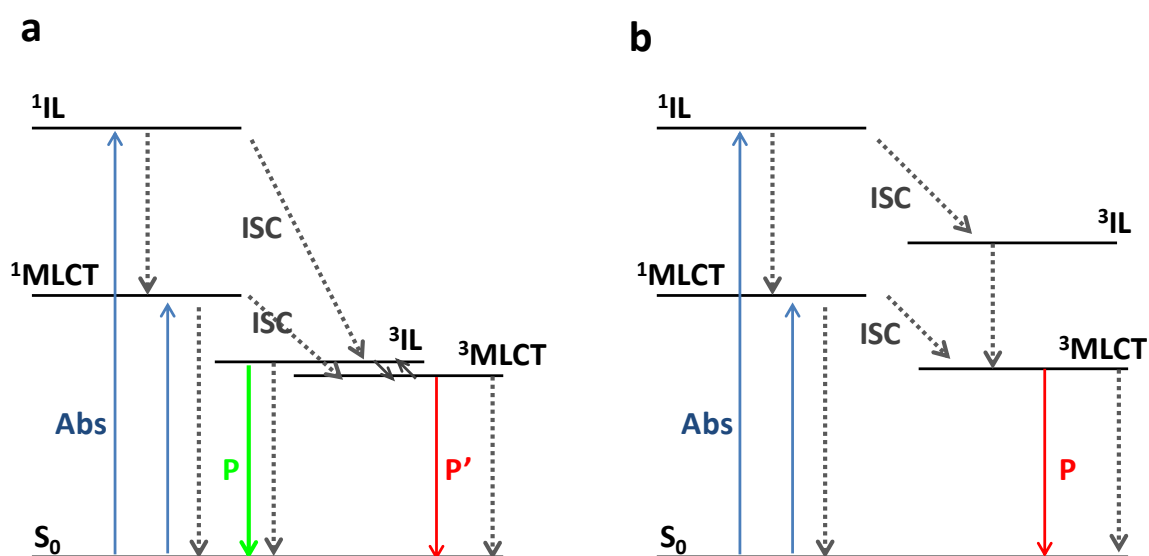


**Figure S22.** Geometry and phenyl-pyta dihedral angle value of complex **1** in the ground and first triplet excited state.



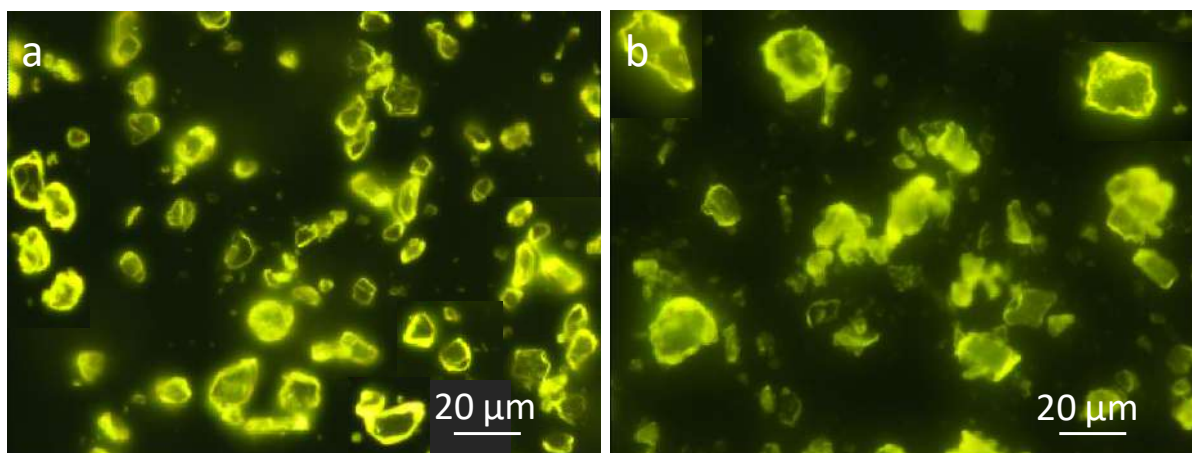
**Fig. S23.** Graphical representation of the triplet excited state spin density of **1**. The isodensity plots are calculated for isovalue of 0.03 eV.





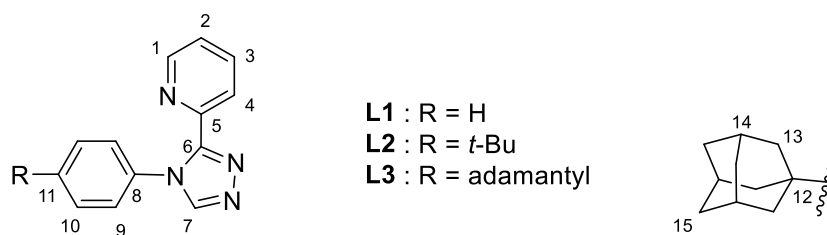
**Fig. S24.** Simplified photophysical diagram: tentative representation of the radiative (solid lines) and non-radiative transitions (dotted lines) occurring between the ground state and first excited states of complex **RePBO** (a) and complexes **1-3** (b). Abs: absorption; P: phosphorescence; ISC: intersystem crossing. We have no information about the respective energy of the excited states and the identity of the singlet excited states that populate the triplet excited states.

## Fluorescence microscopy



**Figure S25.** Fluorescence microscopy images of crystals of complexes **1** (a) and **2** (b).

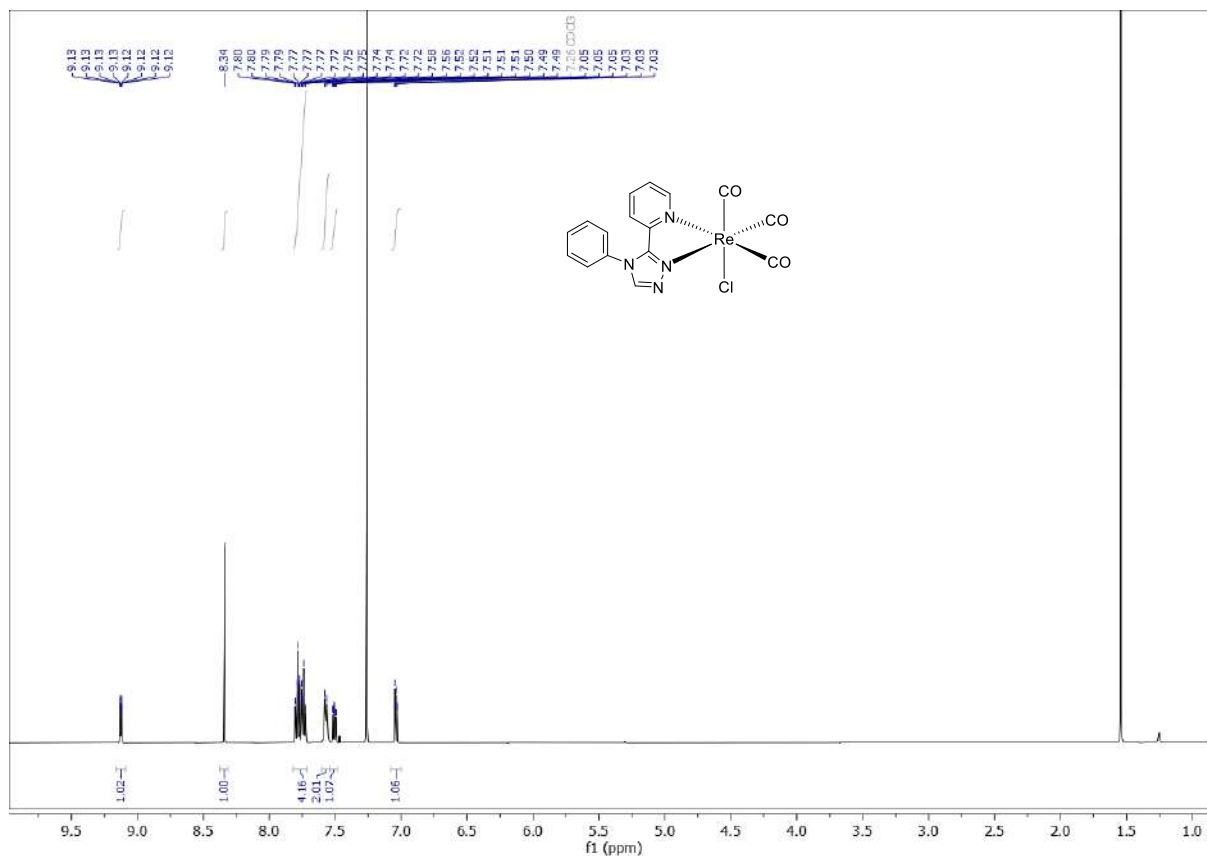
## NMR



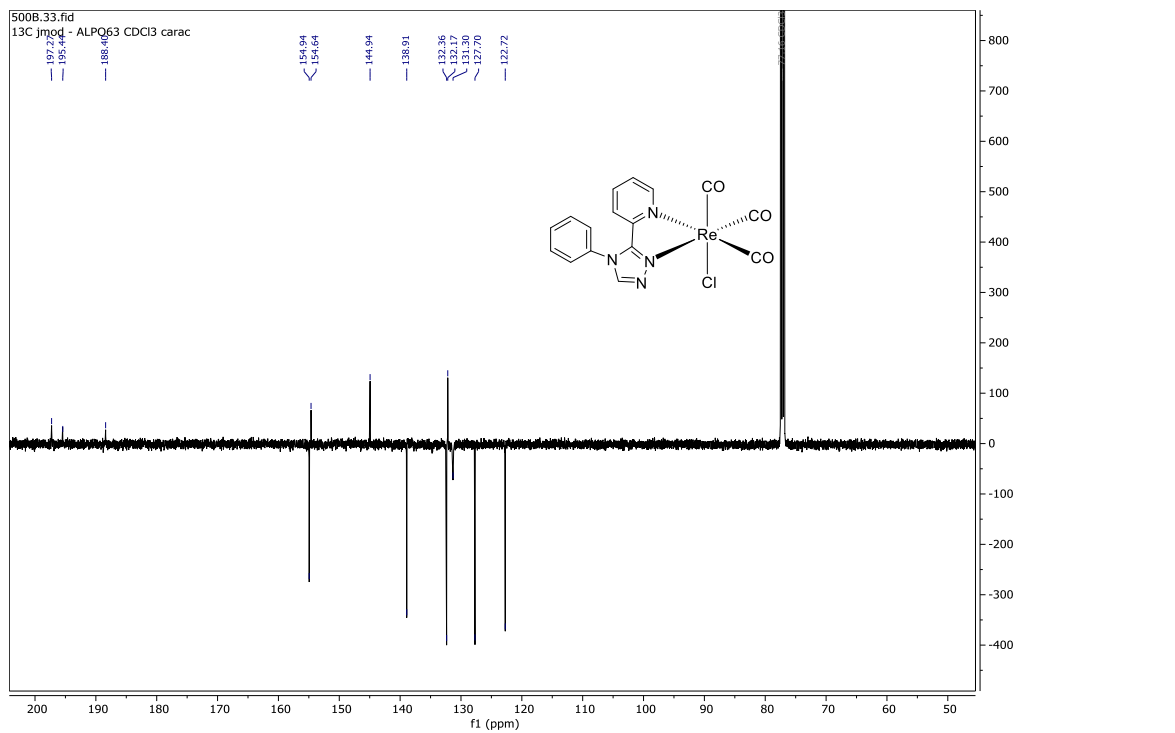
**Figure S26.** Carbon numbering for attribution of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts.

**Figure S27.** NMR spectra of complexes **1-3** in solution.

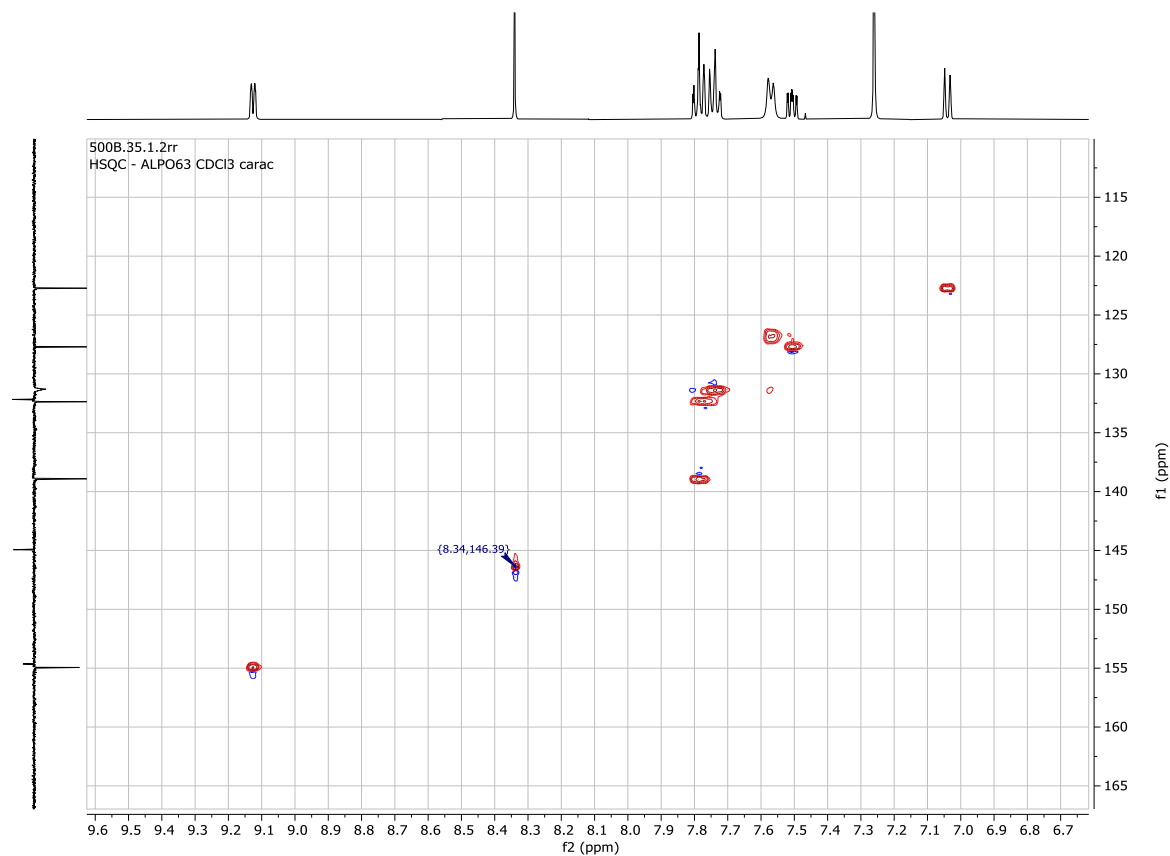
### $^1\text{H}$ NMR spectrum of complex **1**



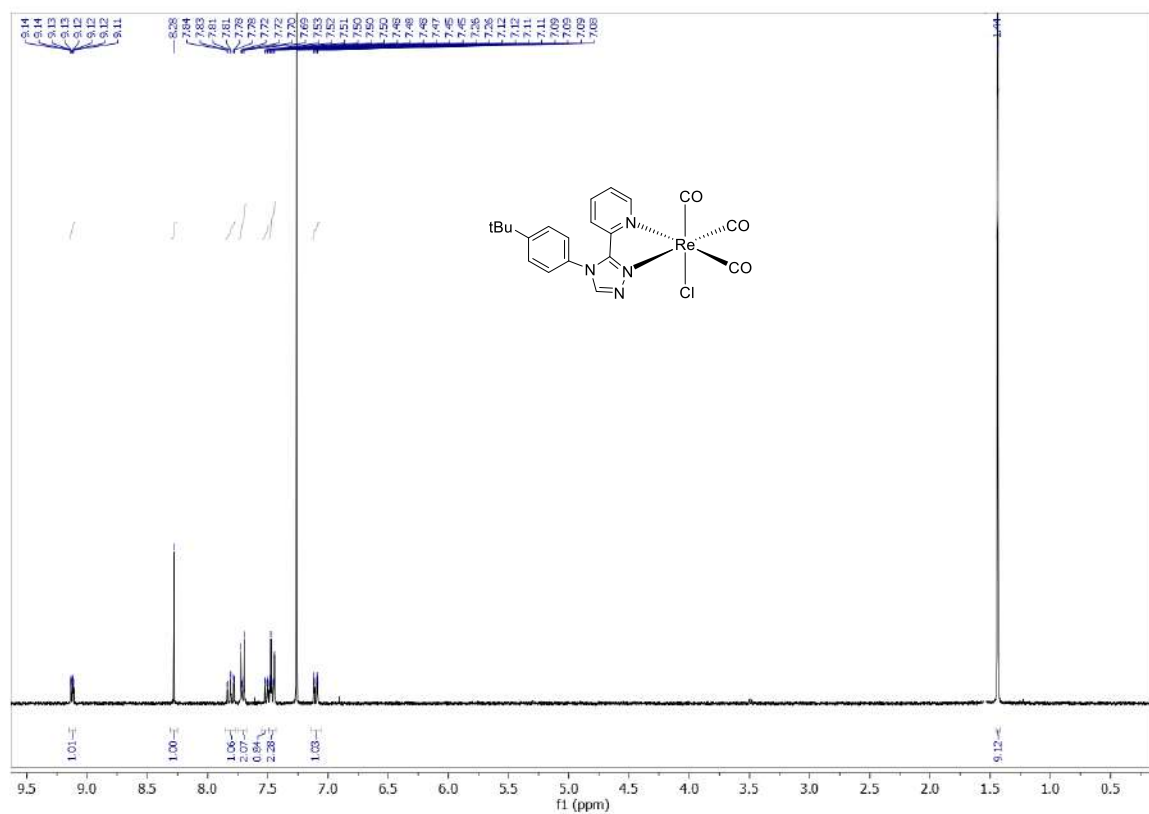
### <sup>13</sup>C NMR spectrum of complex 1



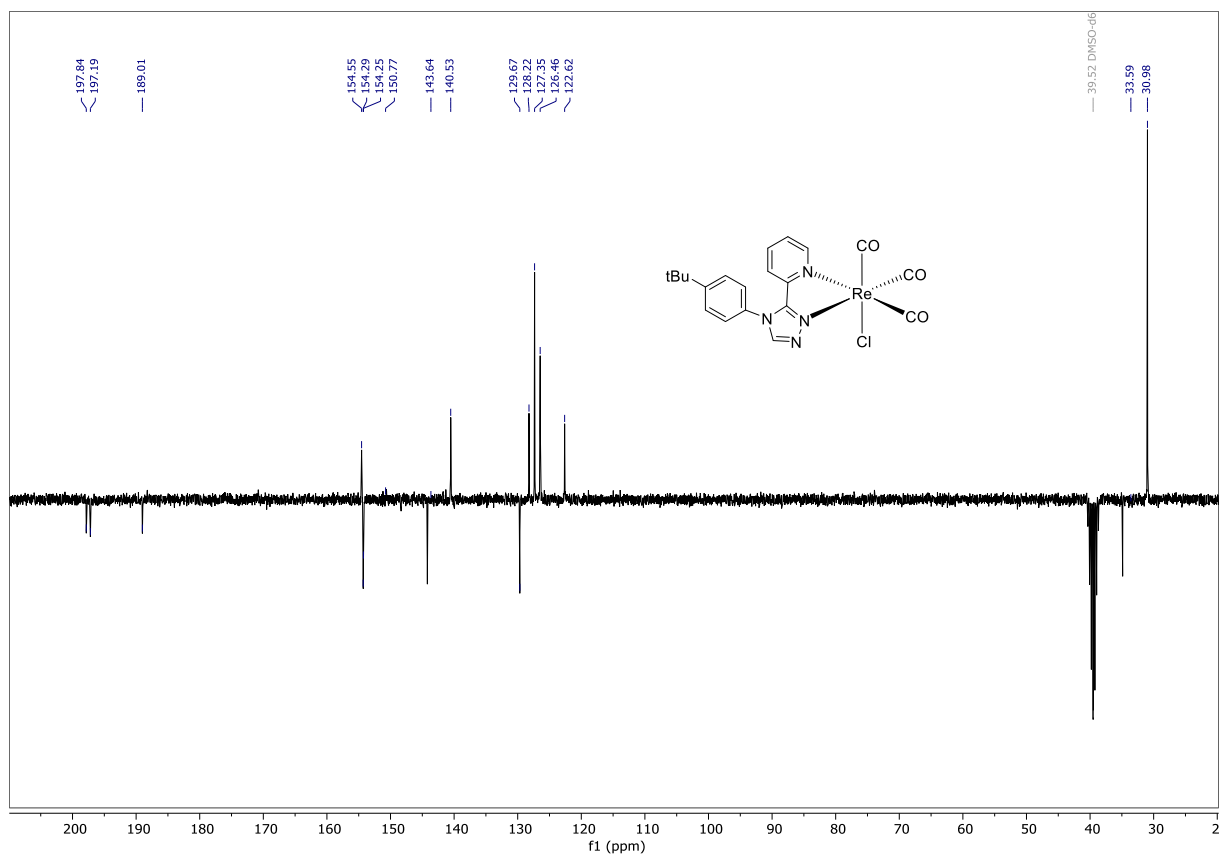
### HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C 2D NMR spectrum of complex 1 (in CDCl<sub>3</sub>)



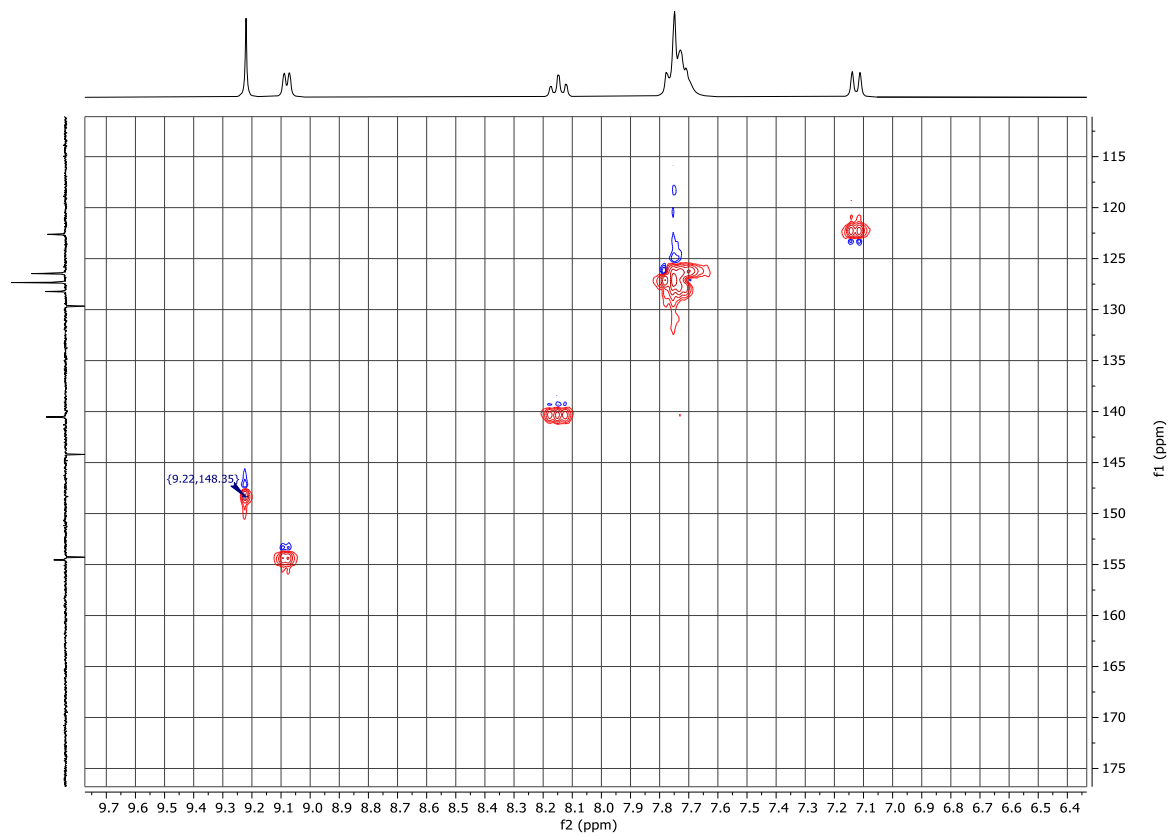
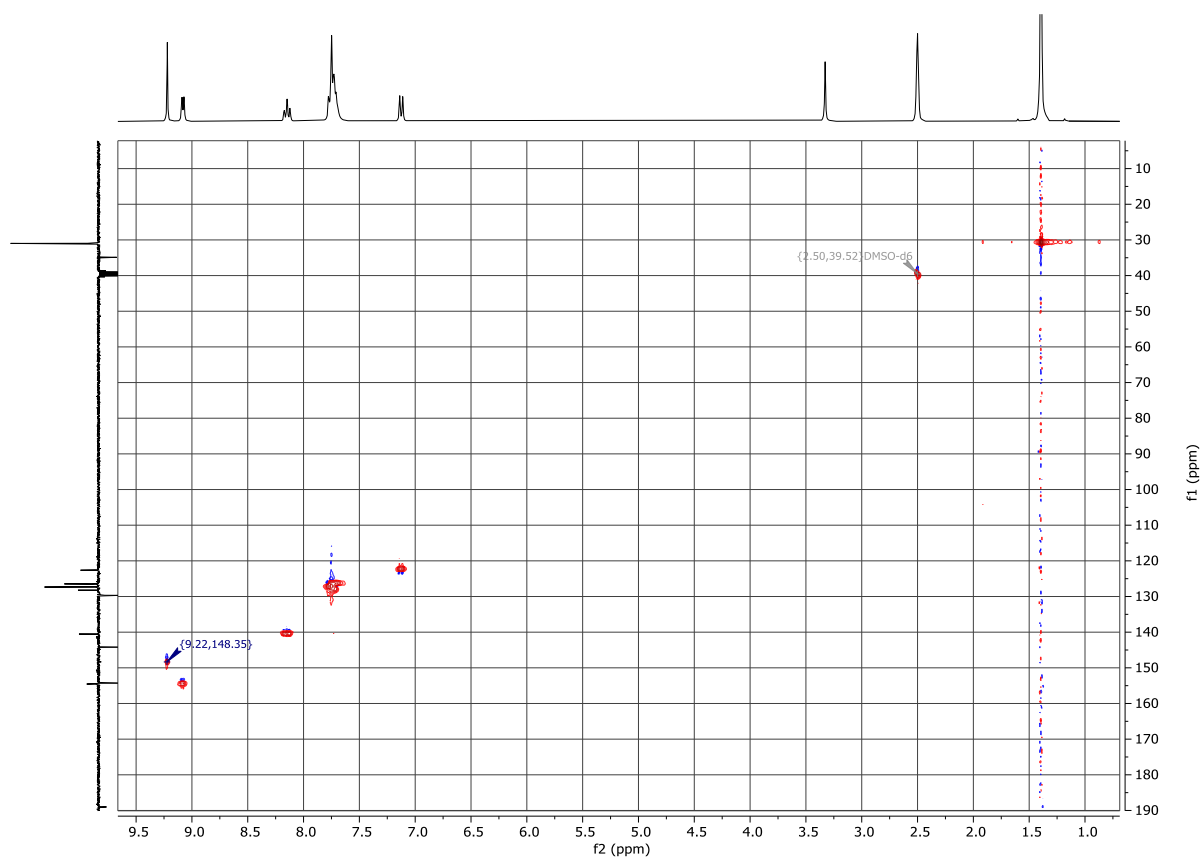
### <sup>1</sup>H NMR spectrum of complex 2



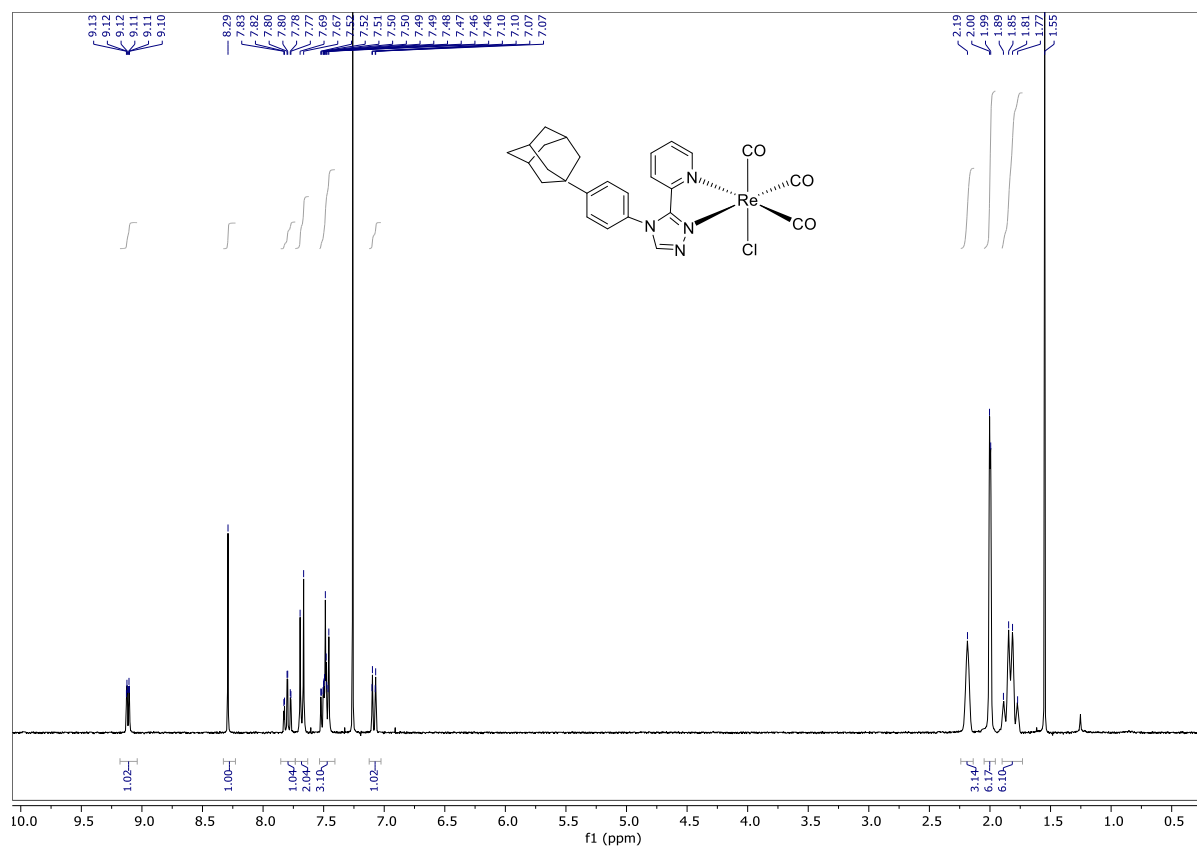
### <sup>13</sup>C NMR spectrum of complex 2



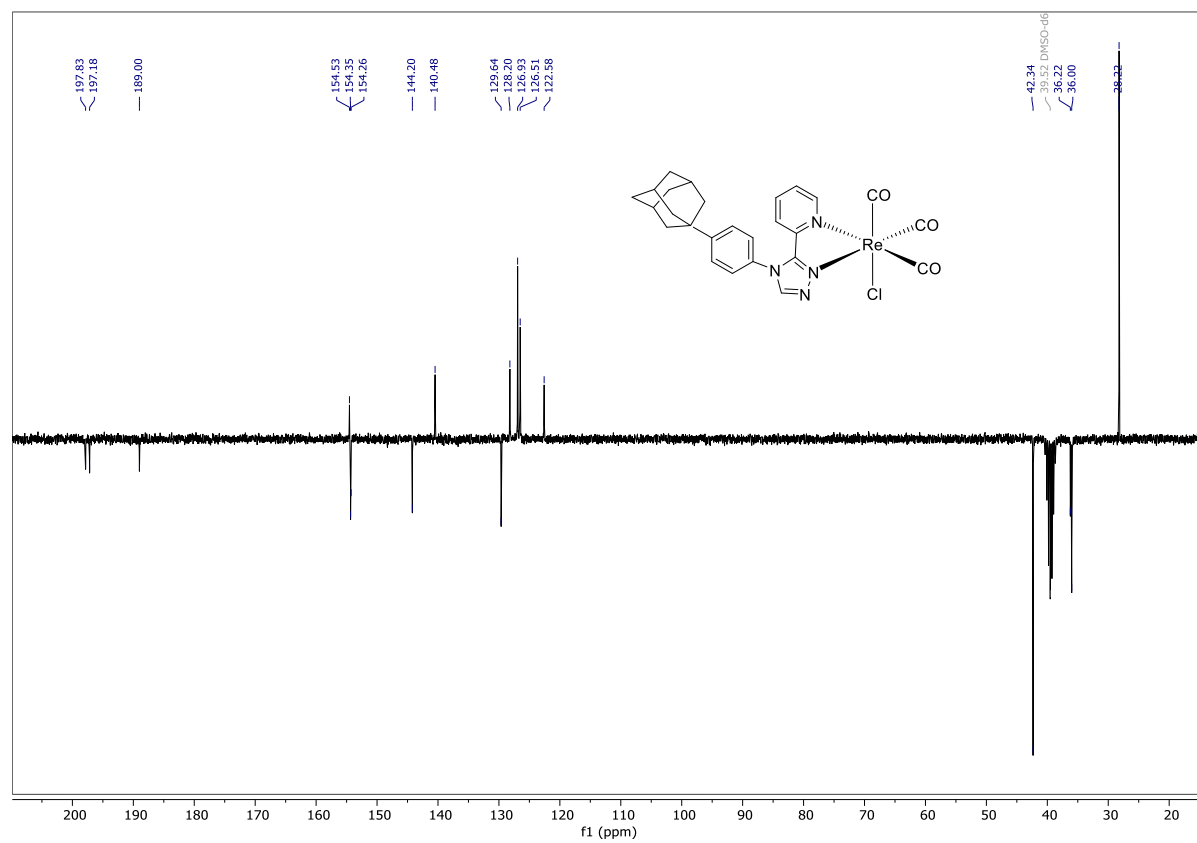
# HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 2D NMR spectrum of complex 2 (in DMSO-d<sub>6</sub>)



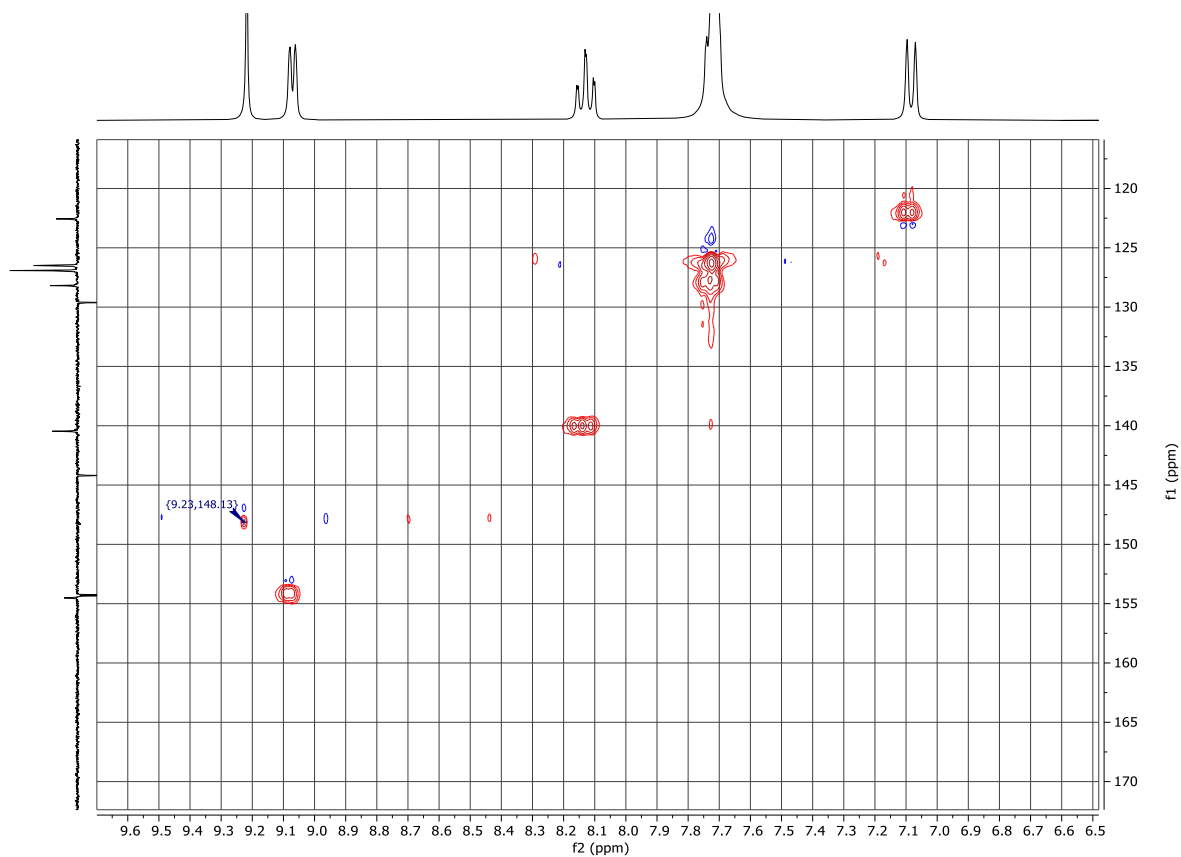
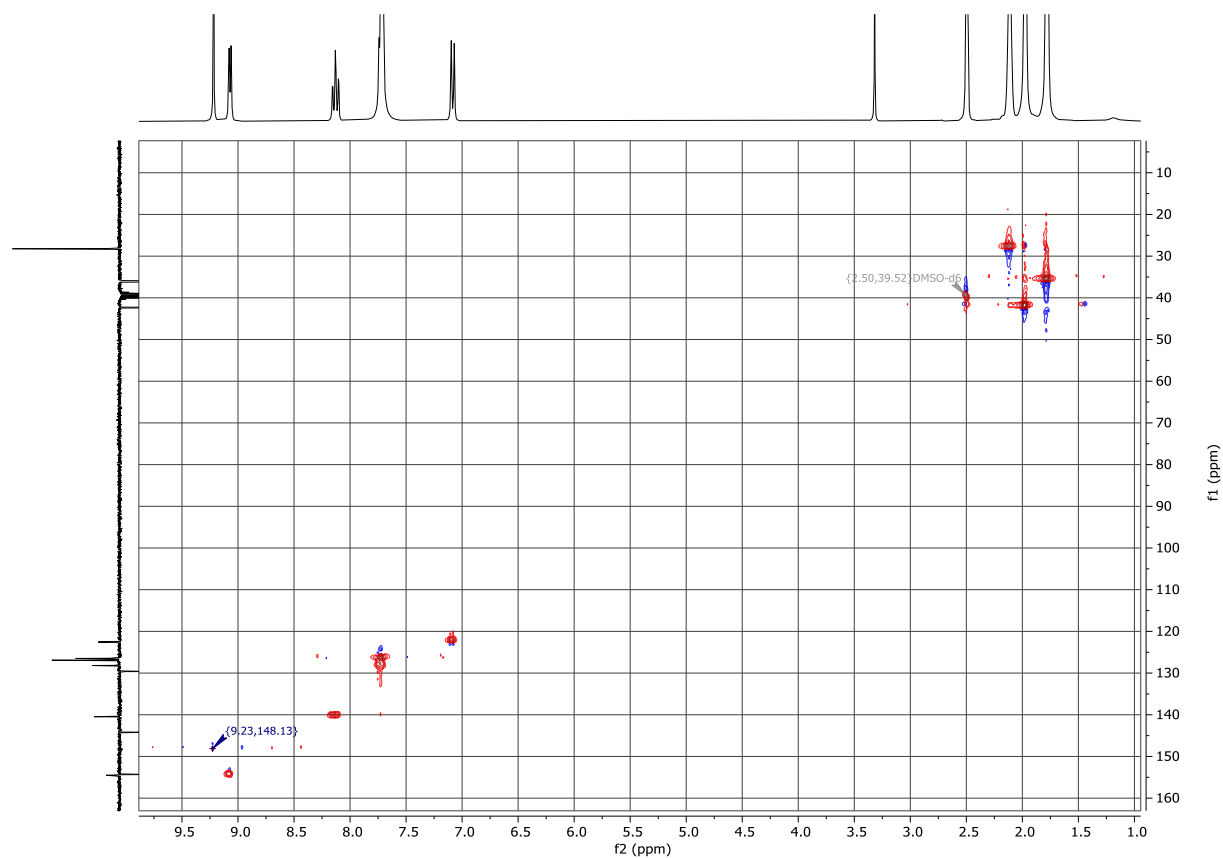
### <sup>1</sup>H NMR spectrum of complex 3



### <sup>13</sup>C NMR spectrum of complex 3



# HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 2D NMR spectrum of complex 3 (in DMSO- $d_6$ )





## C. Etude du complexe bromé ReBr

Au cours de ce travail de recherche, un quatrième complexe a été synthétisé, un équivalent bromé du complexe **ReLphen** dans la publication (Figure 4). Notre objectif initial était de rendre le complexe plus photoactif grâce à la présence du brome<sup>2</sup>. Cela va également permettre d'étudier l'influence de la nature de l'halogène sur les propriétés spectroscopiques du complexe.

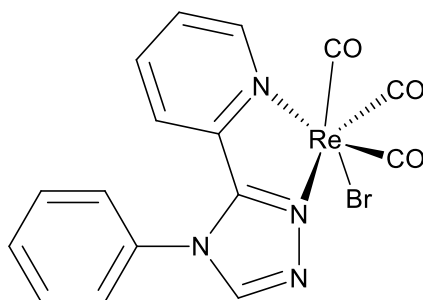


Figure 4 Structure du complexe ReBr

### 1. Synthèse du complexe ReBr

Le complexe bromé est synthétisé globalement de la même manière que le complexe **ReLphen** à ceci près que le précurseur métallique utilisé dans la dernière étape est  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (Figure 5). Le rendement global est de 42%.

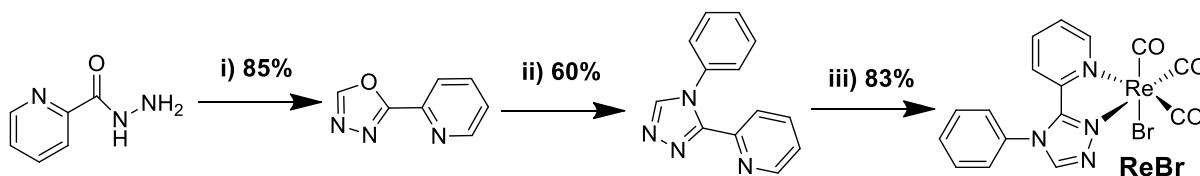
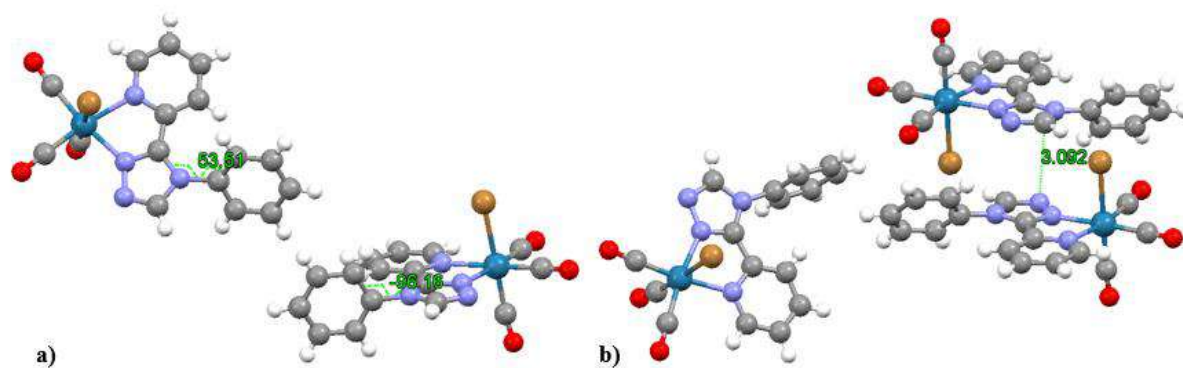


Figure 5 Synthèse de **ReBr**, conditions de réaction : (i) orthoformiate d'éthyle, acide paratoluène sulfonique, 6 h, 130°C (ii) aniline, acide paratoluène sulfonique, xylène, 140°C, 24 h (iii)  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ , MeOH, 65°C, 16 h

### 2. Etude spectroscopique et théorique

#### a) Caractérisation par diffraction des RX

Les cristaux de ce complexe ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme. Ils possèdent une unité asymétrique constituée d'une molécule de chloroforme et de deux molécules de complexe. Le tout cristallise dans le groupe d'espace P-1. Ici, la maille cristalline a la particularité d'être constituée de deux molécules possédant des angles phényl-Pyta très différents, l'un est de 54° et l'autre, proche d'un angle perpendiculaire, de 84°. L'arrangement cristallin ne permet pas de recouvrement facile en face à face des cycles aromatiques du complexe. Néanmoins, une distance relativement courte de 3,1 Å entre deux triazoles est mesurée.

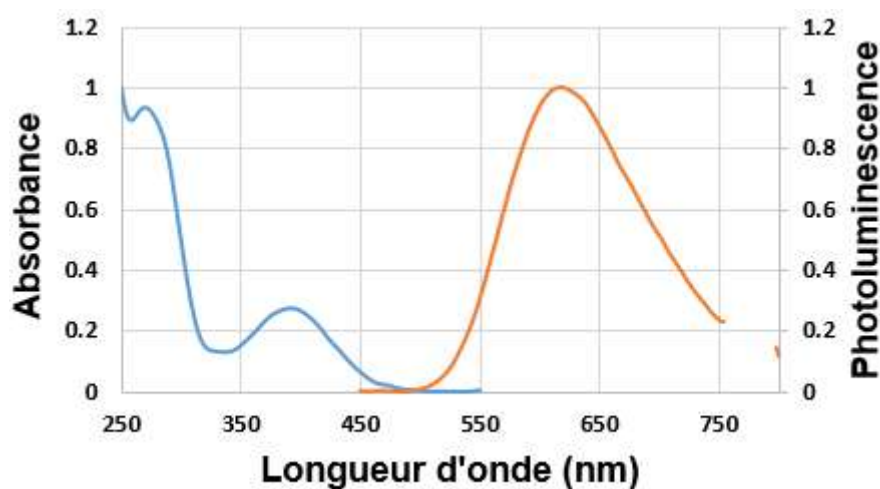


**Figure 6** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReBr**. **a)** complexes avec l'angle phényl-Pyta ; **b)** empilement de deux complexes voisins, montrant l'espacement minimum entre deux triazoles (3,1 Å)

## b) Etude spectroscopique

➤ En solution dans le dichlorométhane

Avec une absorption maximale à 392 nm, ce complexe possède l'absorption la plus proche du visible de tous les complexes synthétisés avec une pince chélatante pyridine-triazole (Figure 7). L'émission est centrée à 616 nm.



**Figure 7** Spectres d'absorption ( $1,29 \cdot 10^{-4}$  M) et d'émission ( $2,11 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\lambda_{ex} = 382$  nm) normalisés du complexe **ReBr** dans le dichlorométhane

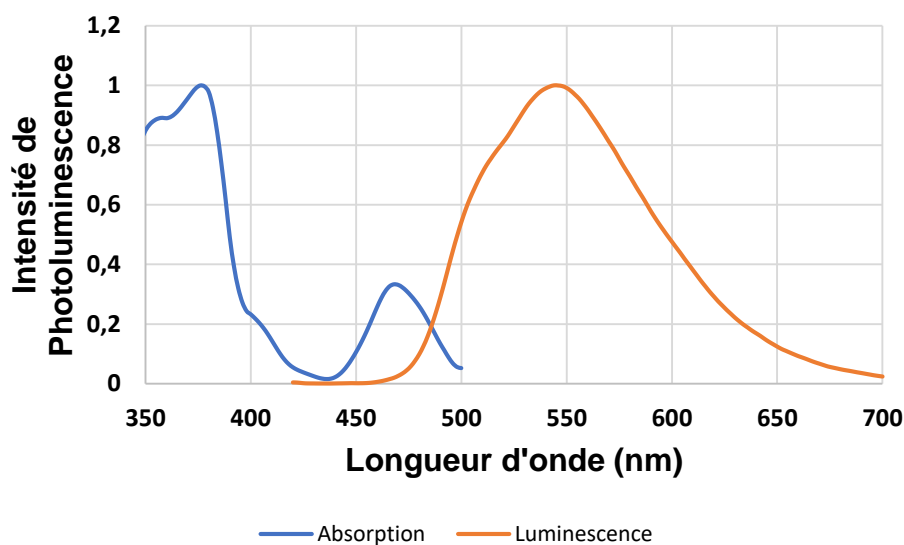
Le détail des propriétés spectroscopiques en solution est présenté ci-dessous (Figure 8). Le rendement quantique en solution de ce complexe est relativement plus haut que celui de son analogue chloré qui possède un rendement quantique de 0,02. Afin d'expliquer ce phénomène, il serait intéressant de synthétiser l'analogue iodé de ce complexe.

En solution dans le dichlorométhane				
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ [ $\chi^2$ ] (ns)
240	14300			
270	10900	616	0.029	115 [1.19]
392	4000			

**Figure 8** Propriétés spectroscopiques en solution dans le dichlorométhane du complexe **ReBr**  $\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence

➤ A l'état solide

Avec une bande d'excitation à 470 nm et une émission à 556 nm (Figure 9), ce complexe est très similaire à son analogue chloré, à un détail près. Le rendement quantique de photoluminescence (0,21) est plus faible. Il est possible que cela soit lié à la distance particulièrement courte entre deux cycles aromatiques évoquée dans l'étude de la maille par diffraction RX. Les interactions des orbitales  $\pi$  entre molécules sont peut-être plus importantes ici. Tout comme dans la publication de la partie B), les propriétés de mécanochromisme de **ReBr** ont été étudiées. Après broyage, le spectre d'émission du complexe se décale de 18 nm vers le rouge, un peu plus que pour l'analogue chloré (10 nm).

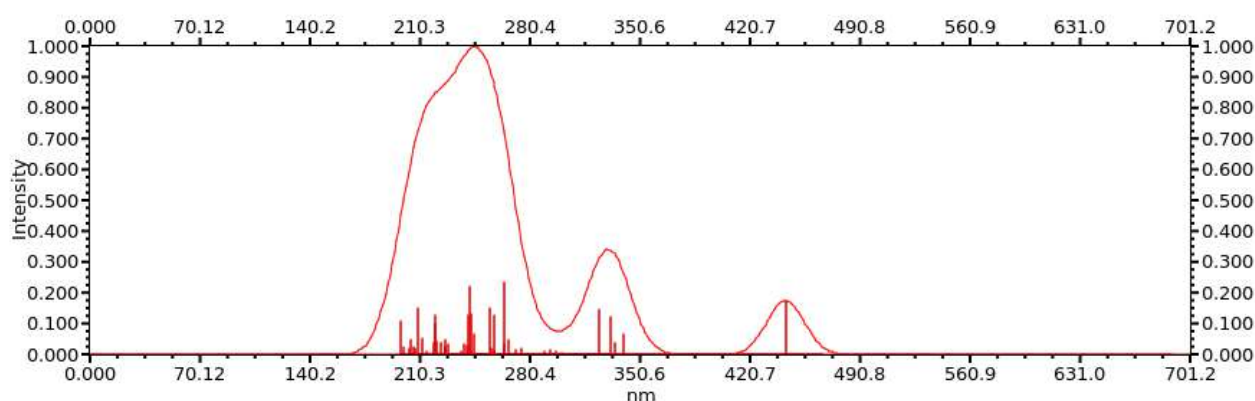


**Figure 9** Spectres d'excitation ( $\lambda_{\text{em}} = 544$  nm) et d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 391$  nm) à l'état solide du complexe **ReBr**

### c) Etude théorique et comparaison avec l'expérience

#### ➤ TD-DFT et absorption

Suivant la même méthode de simulation que dans le chapitre 3, le spectre d'absorption théorique du complexe (Figure 10) et les principales transitions résumées dans le tableau S4 ont été obtenus par TD-DFT. Avec une absorption maximum à 444 nm, l'écart entre la théorie et l'expérience s'élève à 0,37 eV. La transition de plus faible énergie correspond à un passage  $S_0 \rightarrow S_2$  avec une contribution majoritaire HOMO-1 vers LUMO. Cette transition MLCT est classique pour les complexes de ce type.



**Figure 10** Spectre d'absorption théorique de **ReBr** obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ dans le dichlorométhane (PCM))

#### ➤ Etat fondamental et triplet

Les orbitales frontières de **ReBr** (Figure S2) et l'état triplet du complexe (Figure S3) ont été étudiées. Le passage de l'état fondamental à l'état triplet amène l'angle phényl-Pyta d'une géométrie perpendiculaire à une orientation plus proche du plan. Le même phénomène avait été constaté pour **ReL4**. Avec un trou situé sur l'orbitale HOMO et une particule sur LUMO, l'émission théorique du complexe s'élève à 601 nm. Cela correspond à un écart de 0,05 eV avec l'expérience, ce qui est une très bonne prédiction.

#### ➤ Simulation à l'état solide

Ici, la simulation à l'état solide donne une prédiction moyenne dans l'ensemble (**Figure 11**). En comparant avec le chapitre 3, une certaine tendance se dégage. La TD-DFT surévalue systématiquement les longueurs d'onde d'absorption et d'émission du complexe.

absorption solide			émission solide				
$\lambda_{\text{abs exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{p DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$
470	551	0,39	556	512	0,19	634	0,27

**Figure 11** Résultats théoriques d'absorption et d'émission du complexe **ReBr** et comparaison avec l'expérience,  $\lambda_{\text{abs TD-DFT}}$  : valeur maximum d'absorption obtenue par TDDFT avec une force d'oscillateur conséquente ;  $\Delta_{\text{exp}}$  : écart d'énergie entre les valeurs théoriques et expérimentales ;  $\lambda_{\text{p exp}}$  : valeur de la luminescence obtenue expérimentalement ;  $\lambda_{\text{p DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par DFT ;  $\lambda_{\text{p TD-DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par TDDFT

## II. Conclusion

Initialement synthétisé pour rendre le complexe plus photoréactif, **ReBr** s'est révélé plutôt photostable sous irradiation à 350 nm dans l'acétonitrile. L'ajout d'un halogène plus volumineux n'a pas eu l'effet escompté. Suite à la substitution du chlore par le brome, nous avons pu constater respectivement une augmentation et une diminution du rendement quantique en solution et à l'état solide. Afin de continuer sur cette voie et d'éclaircir ce phénomène, il serait intéressant de synthétiser l'analogue iodé de ce complexe.

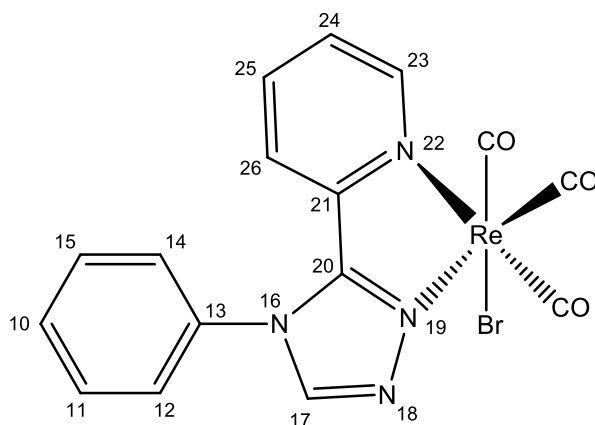
## III. Bibliographie

- (1) Wang, J.; Poirot, A.; Delavaux-Nicot, B.; Wolff, M.; Mallet-Ladeira, S.; Calupitan, J. P.; Allain, C.; Benoist, E.; Fery-Forgues, S. Optimization of Aggregation-Induced Phosphorescence Enhancement in Mononuclear Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes: The Influence of Steric Hindrance and Isomerism. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (42), 15906–15916. <https://doi.org/10.1039/C9DT02786F>.
- (2) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Mascharak, P. K. Design Strategies to Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (PhotoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47 (8), 2603–2611. <https://doi.org/10.1021/ar500172f>.

## IV. Partie expérimentale et informations supplémentaires

### A. Données sur la synthèse

#### [LphenRe(CO)<sub>3</sub>Br], ReBr



Le ligand **Lphen** (21,5 mg ; 0,97 mmol) et le précurseur métallique [ReCO<sub>5</sub>Br] (41,3 mg ; 0,102 mmol) sont mélangés dans 5 mL de méthanol et le mélange est agité à 65°C pendant une nuit. Le milieu est ensuite filtré, le précipité est lavé au méthanol puis séché sous vide conduisant à 38,8 mg d'un solide jaune clair. En effectuant une colonne d'alumine sur le filtrat avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme éluant nous obtenons 7 mg de produit pur supplémentaire. (Rendement = 83%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9,15 (H<sub>23</sub> ; ddd ; *J* = 5,5 ; 1,5 ; 1,0 Hz ; 1H), 8,34 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 7,81 – 7,70 (H<sub>10-11-15-25</sub> ; m ; 4H), 7,59 – 7,54 (H<sub>12-14</sub> ; m ; 2H), 7,49 (H<sub>24</sub> ; ddd ; *J* = 7,8 ; 5,5 ; 1,5 Hz ; 1H), 7,05 (H<sub>26</sub> ; dt ; *J* = 8,1 ; 1,0 Hz ; 1H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 196,8 (CO) ; 195,1 (CO) ; 187,8 (CO) ; 155,1 (C<sub>23</sub>) ; 154,5 (C<sub>20</sub>) ; 146,5 (C<sub>17</sub>) ; 144,9 (C<sub>21</sub>) ; 138,8 (C<sub>25</sub>) ; 132,4 (C<sub>10</sub>) ; 132,2 (C<sub>13</sub>) ; 131,3 (C<sub>11-15</sub>) ; 127,6 (C<sub>24</sub>) ; 126,7 (C<sub>12-14</sub>) ; 122,8 (C<sub>26</sub>).

ESI-HRMS : POS *m/z*=594,9380 calculé pour [C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>187</sup>R +Na]<sup>+</sup> *m/z*=594,9391

IR (KBr pastille): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2021 ; 1914 ; 1880.

## B. Données cristallographiques

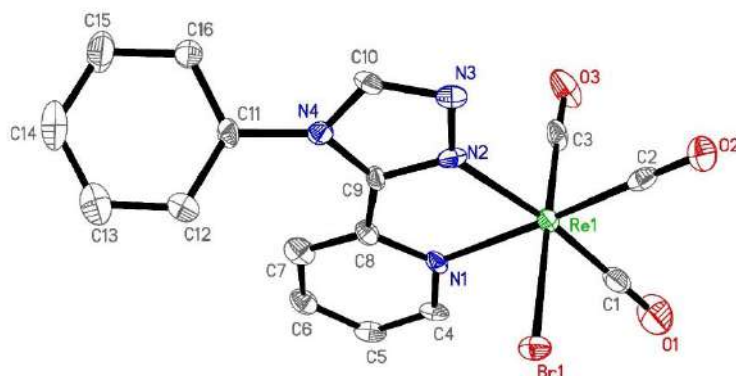


Figure S1 : Structure cristalline et numérotation RX du complexe **ReBr**

Liaison	D (Å)
Re(1)-Br(1)/Re(2)-Br(2)	2.6025(10)/2.6241(9)
Re(1)-Br(1')/Re(2)-Br(2')	2.490(9)/2.570(13)
Re(1)-N(1)/Re(2)-N(5)	2.198(5)/2.206(5)
Re(1)-N(2)/Re(2)-N(6)	2.140(5)/2.150(5)
Re(1)-C(1)/Re(2)-C(17)	1.911(8)/1.918(8)
Re(1)-C(2)/Re(2)-C(18)	1.916(7)/1.918(8)
Re(1)-C(3)/Re(2)-C(19)	1.924(12)/1.920(10)
O(1)-C(1)/O(4)-C(17)	1.151(8)/1.160(8)
O(2)-C(2)/O(5)-C(18)	1.154(8)/1.162(8)
O(3)-C(3)/O(6)-C(19)	1.152(15)/1.144(13)

Table S1 : Longueurs de liaisons de la sphère de coordination de **ReBr**



## Chapitre IV

Angle	(°)
C(3)-Re(1)-C(2)/C(19)-Re(2)-C(17)	90.0(4)/87.3(3)
C(3)-Re(1)-C(1)/C(19)-Re(2)-C(18)	89.9(4)/87.9(3)
C(2)-Re(1)-C(1)/C(17)-Re(2)-C(18)	90.2(3)/88.2(3)
C(3)-Re(1)-N(2)/C(19)-Re(2)-N(6)	91.9(4)/92.9(3)
C(2)-Re(1)-N(2)/C(17)-Re(2)-N(6)	97.0(2)/100.2(2)
C(1)-Re(1)-N(2)/C(18)-Re(2)-N(6)	172.5(2)/171.5(2)
C(3)-Re(1)-N(1)/C(19)-Re(2)-N(5)	95.6(4)/95.4(3)
C(2)-Re(1)-N(1)/C(17)-Re(2)-N(5)	169.6(2)/173.6(2)
C(1)-Re(1)-N(1)/C(18)-Re(2)-N(5)	98.5(2)/97.6(2)
N(2)-Re(1)-N(1)/N(6)-Re(2)-N(5)	74.1(2)/73.9(2)
C(3)-Re(1)-Br(1)/C(19)-Re(2)-Br(2)	179.0(4)/176.6(3)
C(2)-Re(1)-Br(1)/C(17)-Re(2)-Br(2)	89.1(2)/91.82(19)
C(1)-Re(1)-Br(1)/C(18)-Re(2)-Br(2)	90.5(2)/95.30(19)
N(2)-Re(1)-Br(1)/N(6)-Re(2)-Br(2)	87.78(15)/84.09(13)
N(1)-Re(1)-Br(1)/N(5)-Re(2)-Br(2)	85.27(14)/85.16(13)
O(1)-C(1)-Re(1)/O(5)-C(18)-Re(2)	178.9(6)/176.4(6)
O(2)-C(2)-Re(1)/O(4)-C(17)-Re(2)	176.5(6)/179.3(6)
O(3)-C(3)-Re(1)/O(6)-C(19)-Re(2)	177.0(10)/173.6(8)

**Table S2** : Angles de la sphère de coordination de **ReBr**



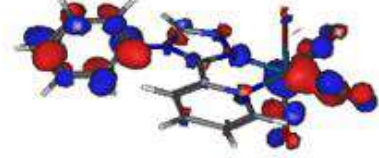

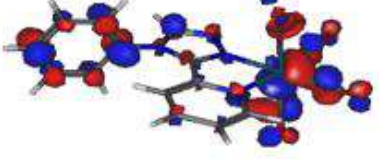
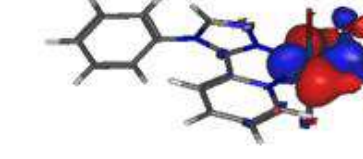

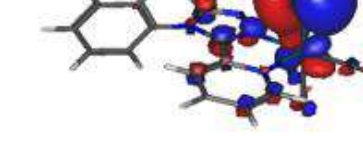
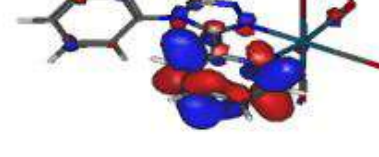
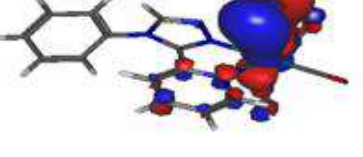
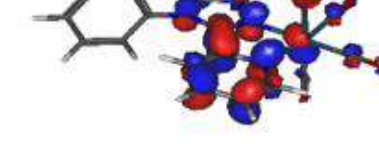

<b>ReBr</b>	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrI <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Re, ½ CHCl <sub>3</sub>
Formula weight	632.07
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	11.5342(11)
<i>b</i> (Å)	11.9767(10)
<i>c</i> (Å)	13.8827(13)
$\alpha$ (°)	99.941(3)
$\beta$ (°)	93.927(3)
$\gamma$ (°)	93.362(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1879.7(3)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) (Mg/m <sup>3</sup> )	2.234
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.120 × 0.040 × 0.020
Reflections collected	42207
Independent reflections	7519
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0742
Restraints/parameters	188/580
Final <i>R</i> 1 index <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )	0.0381
w <i>R</i> 2 (all data)	0.0683
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.941 and -1.285

**Table S3** : Données cristallographiques de **ReBr**



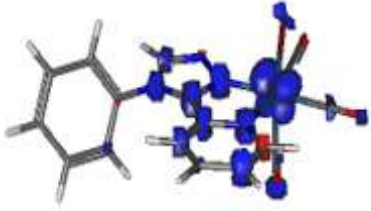
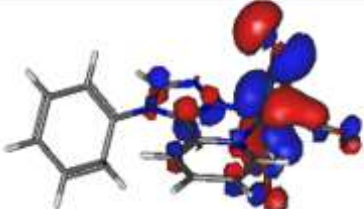
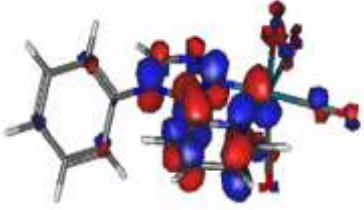
## C. Données théoriques

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_2$	H-1→LUMO	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT	443.8	2.79	0.0625
$S_0 \rightarrow S_4$	H-3→LUMO	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT/LLCT	340.7	3.64	0.0242
$S_0 \rightarrow S_6$	H-1→L+1	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT/LLCT	332.4	3.73	0.0435
$S_0 \rightarrow S_8$	HOMO→L+1	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT/LLCT	325	3.82	0.0518
$S_0 \rightarrow S_{20}$	H-7→LUMO	$\pi(\text{Pyta})+p(\text{Br})+d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT/LLCT	264.3	4.69	0.0831
$S_0 \rightarrow S_{21}$	H-8→LUMO	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	LLCT	258.4	4.80	0.0446
$S_0 \rightarrow S_{24}$	H-8→LUMO H-2→L+2	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$ $d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Phe})$	LLCT MLCT	255.4	4.86	0.0537
$S_0 \rightarrow S_{27}$	H-3→L+2 H-3→L+3	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Phe})$ $p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Phe})$	LMCT/ILCT LMCT/ILCT	245.3	5.06	0.0238
$S_0 \rightarrow S_{28}$	H-3→L+2	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Phe})$	LMCT/ILCT	243.6	5.09	0.0470
$S_0 \rightarrow S_{30}$	H-4→L+1 H-3→L+2	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$ $p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Phe})$	LLCT/MLCT LMCT/ILCT	242.2	5.12	0.0789
$S_0 \rightarrow S_{31}$	HOMO→L+8	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{Pyta})+\pi^*(\text{CO})$	LLCT	241.2	5.14	0.0451
$S_0 \rightarrow S_{44}$	H-8→L+1	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	LLCT/MLCT	220.6	5.62	0.0456
$S_0 \rightarrow S_{46}$	H-6→L+1	$\pi(\text{Phe})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	ILCT	220.1	5.63	0.0353
$S_0 \rightarrow S_{51}$	H-1→L+10	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+\pi^*(\text{Pyta})$	LLCT	209.6	5.92	0.0531
$S_0 \rightarrow S_{60}$	HOMO→L+12 H-11→LUMO	$p(\text{Br})+d(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Phe})+\pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})$ $\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+p(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	LLCT/MLCT LMCT/LLCT	198.8	6.24	0.0386

**Table S4** Description des principales transitions électroniques du complexe **ReBr** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

LUMO+5 (-0.85 eV)		HOMO (-6.59 eV)	
LUMO+4 (-0.98 eV)		HOMO-1 (-6.66 eV)	
LUMO+3 (-1.03 eV)		HOMO-2 (-7.25 eV)	
LUMO+2 (-1.09 eV)		HOMO-3 (-7.50 eV)	
LUMO+1 (-1.62 eV)		HOMO-4 (-7.65 eV)	
LUMO (-2.63 eV)		HOMO-5 (-7.97 eV)	

**Figure S2** : isodensité électronique des orbitales frontières de **ReBr** dans le dichlorométhane (PCM) calculé avec le couple PBE0/LANL2DZ.

Géométrie de l'état fondamental	<b>angle PBO-pyta: 89.6°</b> <b>angle levier: 179.8°</b>	
	<b>MLCT</b>	
Géométrie de l'état	<b>angle PBO-pyta: 125.3°</b> <b>angle levier: 175.7°</b>	
Densité de spin		
Trou	<b>HOMO</b>	
Particule	<b>LUMO</b>	

**Figure S3** : Description de la géométrie et de la position des électrons non appariés dans les deux états triplets de **ReBr**

## **Chapitre V**

### **Complexes de rhénium(I) tricarbonylés ioniques : vers la conception de nouveaux photoCORMs**

## I. Objectif et Synthèse

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, certains complexes de rhénium ont la capacité, sous irradiation lumineuse, de produire une ou plusieurs molécules de monoxyde de carbone. Ce sont des photoCORMs (*photochemically CO-releasing molecules*). Nous avons également évoqué les modifications possibles du ligand ancillaire permettant de passer d'un complexe photochimiquement stable à un photoCORM dans le cas des complexes de rhénium tricarbonylés<sup>1,2</sup> (chap.1 IV, D). C'est cette stratégie qui sera suivie dans ce chapitre. Partant de notre complexe de référence **ReL4**, nous allons remplacer le ligand ancillaire chlorure par une triphénylphosphine (TPP) ou un motif 2,6-diméthylphénylisocyanure<sup>3</sup>. Les améliorations de synthèse abordées dans le chapitre 4 vont également être mises à profit pour préparer les complexes correspondants sans benzoxazole (Figure 1). Des complexes résultant d'autres substitutions seront aussi brièvement évoqués.

Le complexe **ReL8** avait été initialement préparé par une stagiaire de M2, Meriem Rmili, et étudié en spectroscopie et photochimie par un autre stagiaire, Àngel Hernández-Mejías. Il a fait l'objet d'une publication de l'équipe sur le sujet<sup>4</sup>. La photochimie des autres complexes a été explorée en partie par Marie Goizet (stage de 2<sup>ème</sup> année ENSIACET).

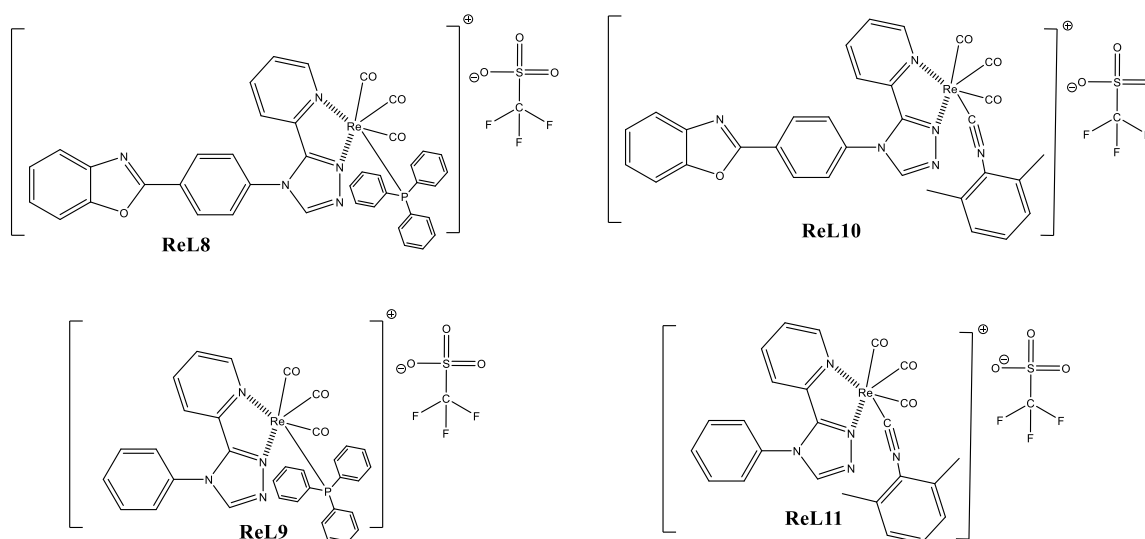


Figure 1 Structures des complexes photochimiquement actifs, **ReL8**, **ReL9**, **ReL10** et **ReL11**

## A. Synthèse de **ReL8** et passage par la substitution du chlorure par l'acétonitrile

Afin de synthétiser le complexe **ReL8** à partir de **ReL4**, un complexe dit activé (correspondant à un complexe rhénium-acétonitrile) est nécessaire, la liaison Re-Cl relativement forte ne permettant pas un déplacement rapide de l'ion chlorure par la molécule organique (TPP). Pour activer le complexe de rhénium, un échange avec une molécule d'acétonitrile, en présence de triflate d'argent et du complexe **ReL4**, est effectuée<sup>5</sup>. Les deux forces motrices de cette réaction sont d'une part le large excès d'acétonitrile par rapport au chlorure, et d'autre part, la précipitation des sels d'argent AgCl formés, ce qui explique le rendement proche de 100% de cette réaction après filtration des sels (Figure 3). Le complexe obtenu est alors cationique, et le contre-anion est un triflate  $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ , que l'on retrouvera jusqu'à la dernière étape de complexation et qui est facilement caractérisable en RMN du carbone. Les cristaux du complexe **ReACN** ont été obtenus dans l'acétonitrile à  $-20^\circ\text{C}$  (Figure 2).

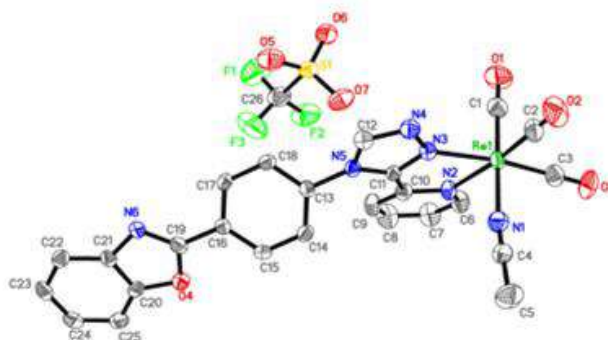
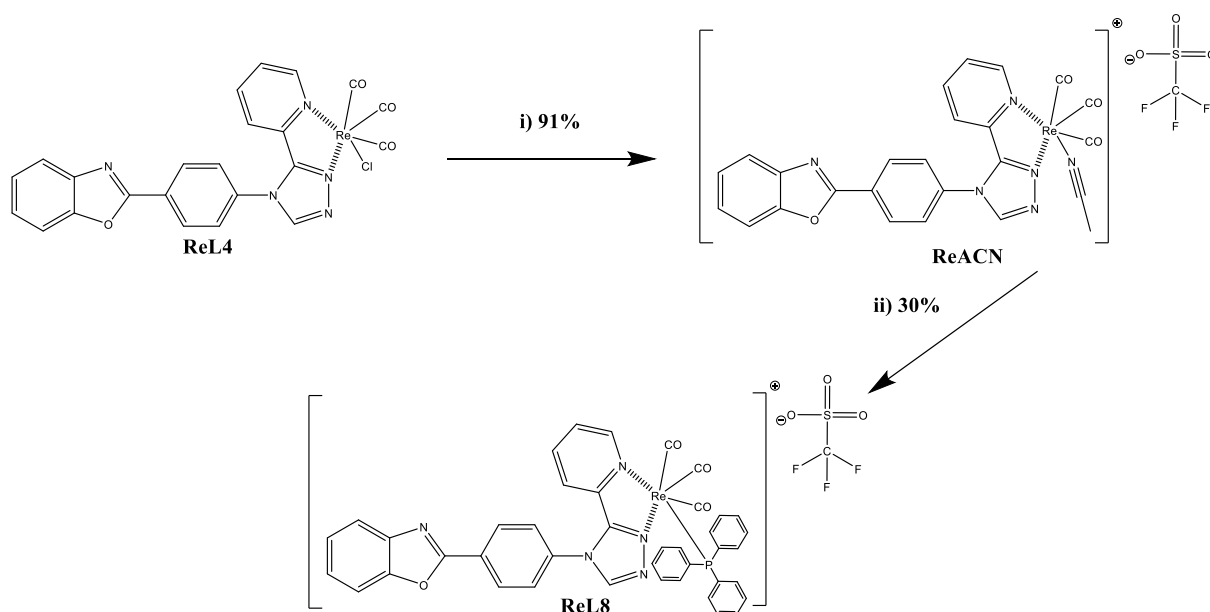


Figure 2 Structure et numérotation RX du complexe **ReACN**

Dans une seconde étape l'acétonitrile, plus labile, est substitué par la triphénylphosphine à  $70^\circ\text{C}$ <sup>2</sup> conduisant au complexe désiré **ReL8** avec un rendement modeste en raison de la difficulté de purification du complexe.



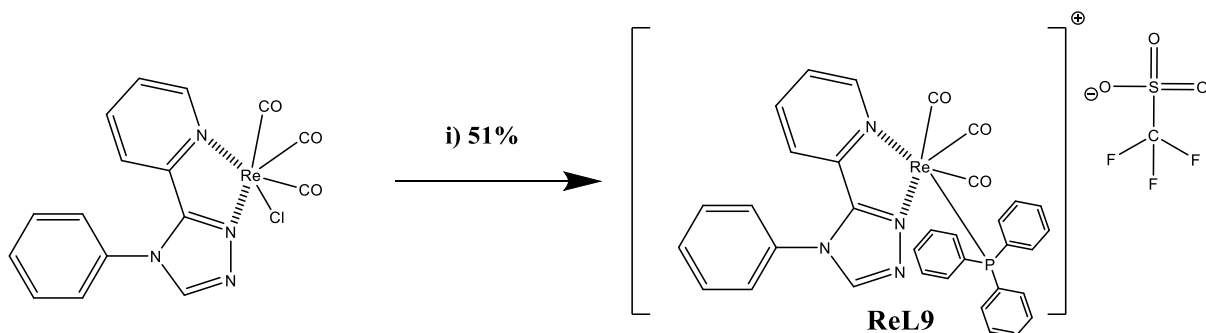


**Figure 3** Synthèse de **ReL8**, conditions de réaction : (i) triflate d'argent, THF, acétonitrile, 90°C, N<sub>2</sub>, à l'abri de la lumière, une nuit (ii) triphénylphosphine, THF, 70°C, N<sub>2</sub>, à l'abri de la lumière, une nuit

Les cristaux du complexe **ReL8** ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le chloroforme. Le complexe a été analysé par spectrométrie de masse haute résolution et la masse obtenue correspond bien à la masse calculée. Il a également été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et par spectroscopie IR.

## B. Synthèse de **ReL9**, version sans benzoxazole de **ReL8**

Afin d'obtenir le composé plus aisément, une seconde méthode de synthèse a été utilisée pour **ReL9**<sup>3</sup> qui est obtenu en une étape à partir du complexe chloré avec un rendement de 51 % (Figure 4).

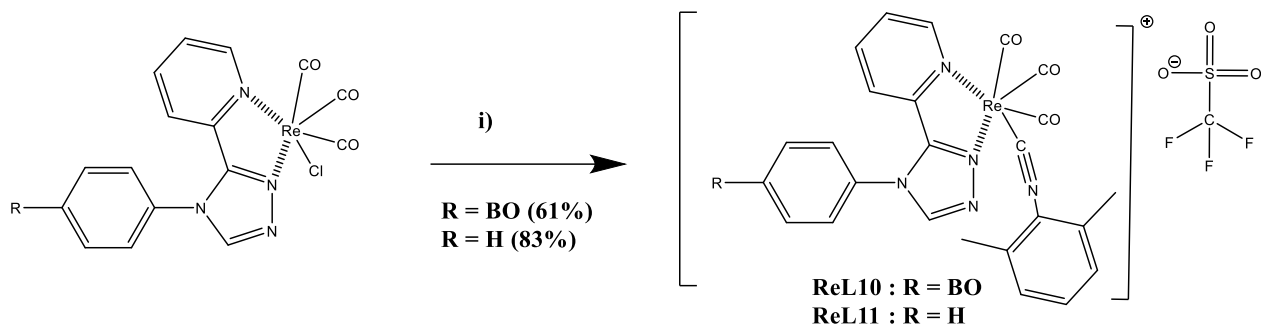


**Figure 4** Synthèse de **ReL9**, conditions de réaction : (i) 1) triflate d'argent, éthanol, 80°C, 5 h, N<sub>2</sub> ; 2) triphénylphosphine, 80°C, une nuit

Le complexe est caractérisé par masse haute résolution, RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et IR.

### C. Synthèse des complexes avec un isocyanure comme ligand ancillaire : ReL10 et ReL11

La synthèse de **ReL10** et **ReL11** suit la même stratégie que pour **ReL9** mis à part que le nouveau ligand ancillaire est le diméthylphénylisocyanure. On peut noter que la purification des complexes sans benzoxazole est plus simple, ce qui se traduit par un rendement plus élevé.

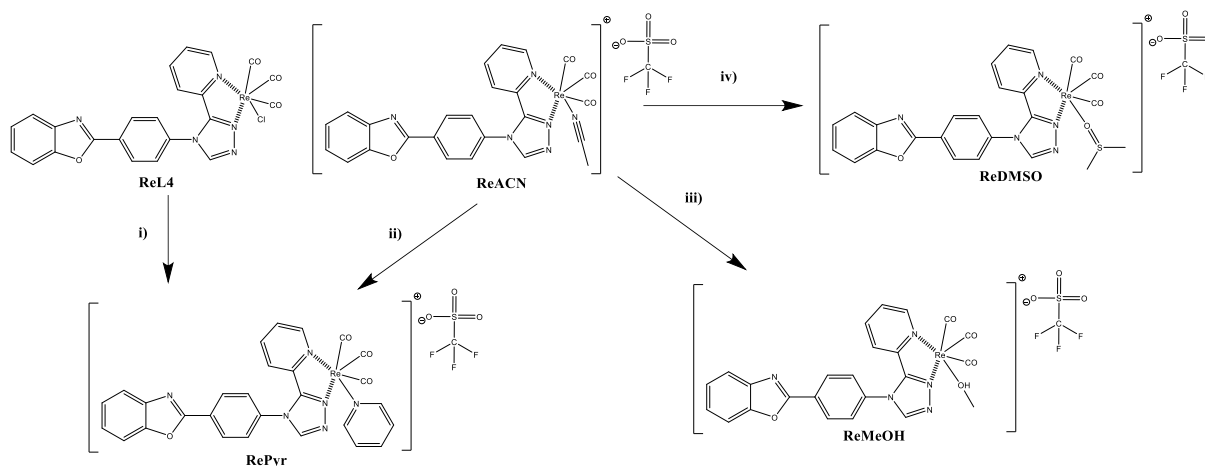


**Figure 5** Synthèse de **ReL10** et **ReL11**, (BO = Benzoxazole), conditions de réaction : i) triflate d'argent, éthanol, 80°C, 5 h, N<sub>2</sub> ; 2) diméthylphénylisocyanure, 80°C, une nuit

Les cristaux de **ReL10** ont été obtenus dans une solution de chloroforme à -20°C. Les deux complexes ont été bien caractérisés par les méthodes habituelles (HRMS, RMN et IR).

### D. Substitution du chlorure par d'autres entités chimiques

Nous avons également tenté de substituer le chlorure par une molécule de pyridine, de DMSO et de méthanol (Figure 6). Les produits attendus ont été obtenus et caractérisés par spectrométrie de masse et RMN. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure de les purifier suffisamment pour permettre une étude photophysique. Par conséquent les synthèses ne seront pas discutées ici mais le lecteur pourra retrouver en partie expérimentale les modes opératoires utilisés et les caractérisations des composés finaux (voir section V.A. dans la partie expérimentale).



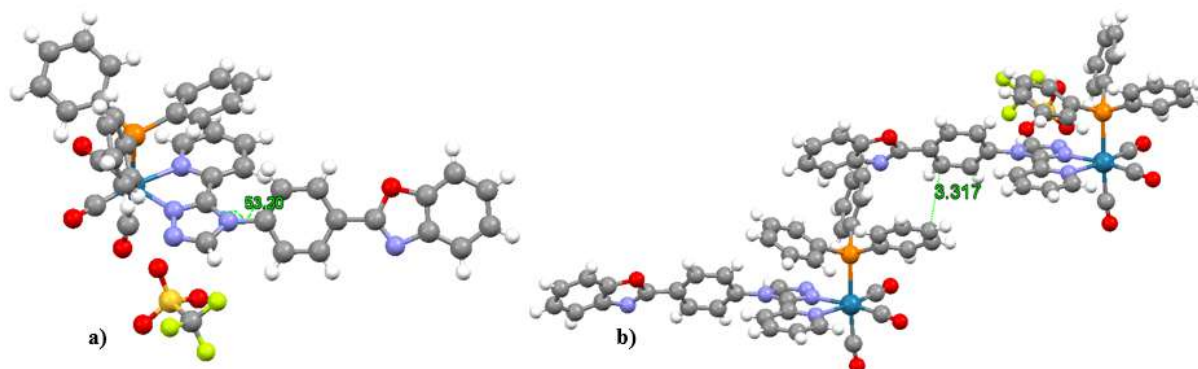
**Figure 6** Synthèse des complexes **RePyr**, **ReMeOH**, **ReDMSO**, conditions de réaction : i) 1) triflate d'argent, THF, reflux, une nuit 2) pyridine, reflux, 7 h. ii) pyridine, 90°C, une nuit ; iii) méthanol, 12 jours, TA iv) DMSO, 2 jours, TA

## II. Etude physico-chimique, spectroscopique et théorique

### A. Caractérisation par diffraction des RX

#### 1. Géométrie du complexe ReL8

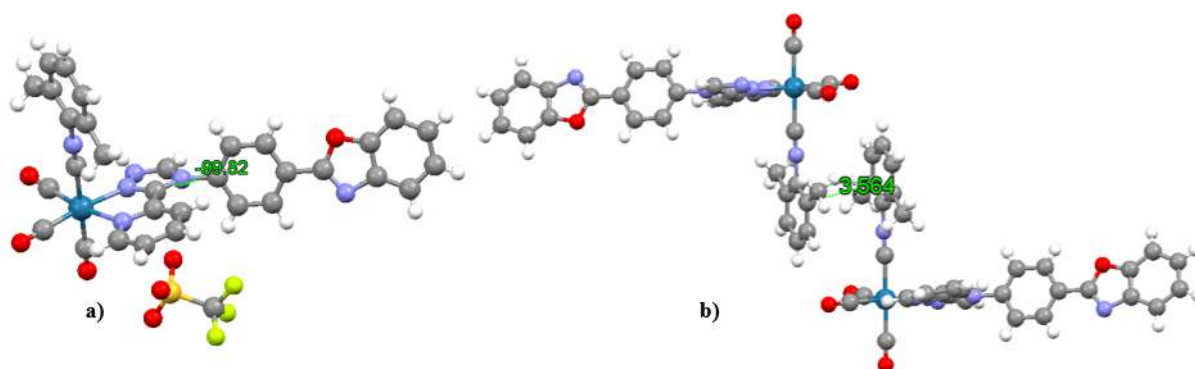
Les cristaux du complexe, obtenus par évaporation d'une solution de chloroforme, ont une unité asymétrique constituée d'une molécule de chloroforme, d'une molécule de contre-ion triflate et d'une molécule de complexe dans le groupe d'espace P-1. L'angle phényl-Pyta du complexe est de 53,2°. L'arrangement cristallin et la présence du groupement encombrant triphénylphosphine ne permettent pas de recouvrement facile entre les cycles aromatiques de molécules différentes. La distance la plus courte entre deux cycles aromatiques s'élève à 3,3 Å.



**Figure 7** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL8**. a) molécule de complexe avec l'angle phényl-Pyta en vert ; b) représentation de la distance entre deux aromatiques

## 2. Géométrie du complexe ReL10

Les cristaux du complexe, obtenus par précipitation dans une solution de chloroforme à  $-20^{\circ}\text{C}$ , ont une unité asymétrique constituée de trois molécules de chloroforme, une molécule de complexe et une molécule de contre-ion triflate cristallisant dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . L'angle phényl-Pyta du complexe est de  $80,2^{\circ}$ . L'arrangement cristallin dénote peu de recouvrement entre les parties aromatiques des molécules de complexe. Avec la présence de molécules de solvant et des contre-ions triflate, la maille devient un système très dense qui a tendance à éloigner les complexes les uns des autres. La distance la plus courte entre deux carbones aromatiques s'élève à  $3,6 \text{ \AA}$ .



**Figure 8** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL10** a) molécule de complexe avec l'angle phényl-Pyta en vert ; b) distance la plus courte entre deux cycles aromatiques ( $3,6 \text{ \AA}$ )

## 3. Géométrie du complexe ReACN

Les cristaux du complexe, obtenus par précipitation dans une solution d'acétonitrile à  $-20^{\circ}\text{C}$ , ont une unité asymétrique constituée d'une molécule de complexe et d'une molécule de contre-ion triflate cristallisant dans le groupe d'espace  $P-1$ . L'angle phényl-Pyta s'élève à  $48,4^{\circ}$ . L'arrangement cristallin ne montre pas de recouvrement facile entre les cycles aromatiques d'une molécule à l'autre. Ici, nous pouvons noter la présence inattendue d'une torsion de  $22,6^{\circ}$  entre le phényle et le benzoxazole. Habituellement, ces deux groupements sont plans l'un par rapport à l'autre. La distance la plus courte entre deux carbones aromatiques s'élève à  $3,4 \text{ \AA}$ .

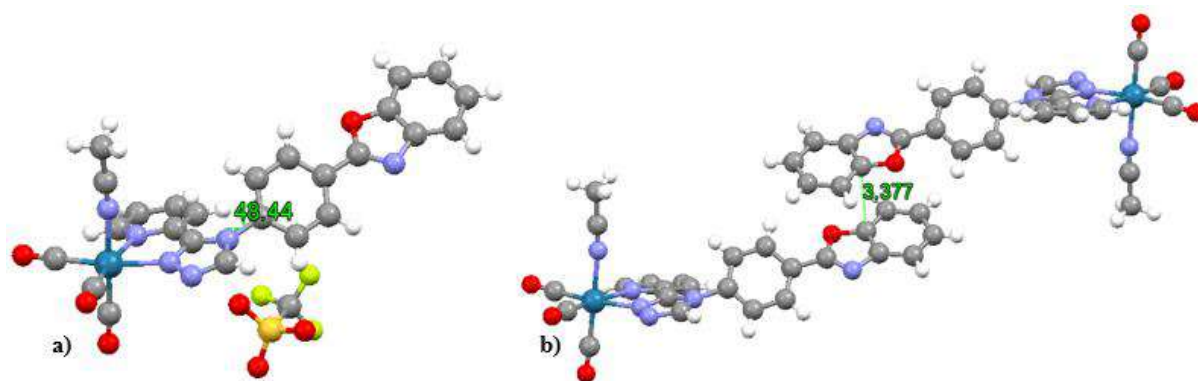


Figure 9 Représentation de l'arrangement cristallin de **ReACN** a) molécule de complexe avec angle PBO-Pyta b) distance la plus courte entre deux cycles aromatiques (3,4 Å)

## B. Etude spectroscopique

### 1. En solution

Les propriétés des complexes ont été étudiées en solution, principalement dans l'acétonitrile, un solvant coordonnant, miscible avec l'eau, qui pourrait être utilisé pour des applications photochimiques (Figure 10). Tous les complexes absorbent fortement dans l'UV. Les complexes à ligand PBO (**ReL8**, **ReL10** et **ReACN**) montrent une bande intense autour de 300 nm. Pour ceux à ligand phényle (**ReL9**, **ReL11**), la bande est déplacée vers les courtes longueurs d'onde. La bande MLCT, peu intense, est située autour de 350 nm dans tous les cas, et selon le recouvrement avec la bande à haute énergie, elle relève plus de l'épaule que d'une bande bien distincte (Figure 11). Ces observations recourent celles effectuées dans le chapitre précédent sur la comparaison entre les complexes portant un motif PBO et ceux portant seulement un phényle.

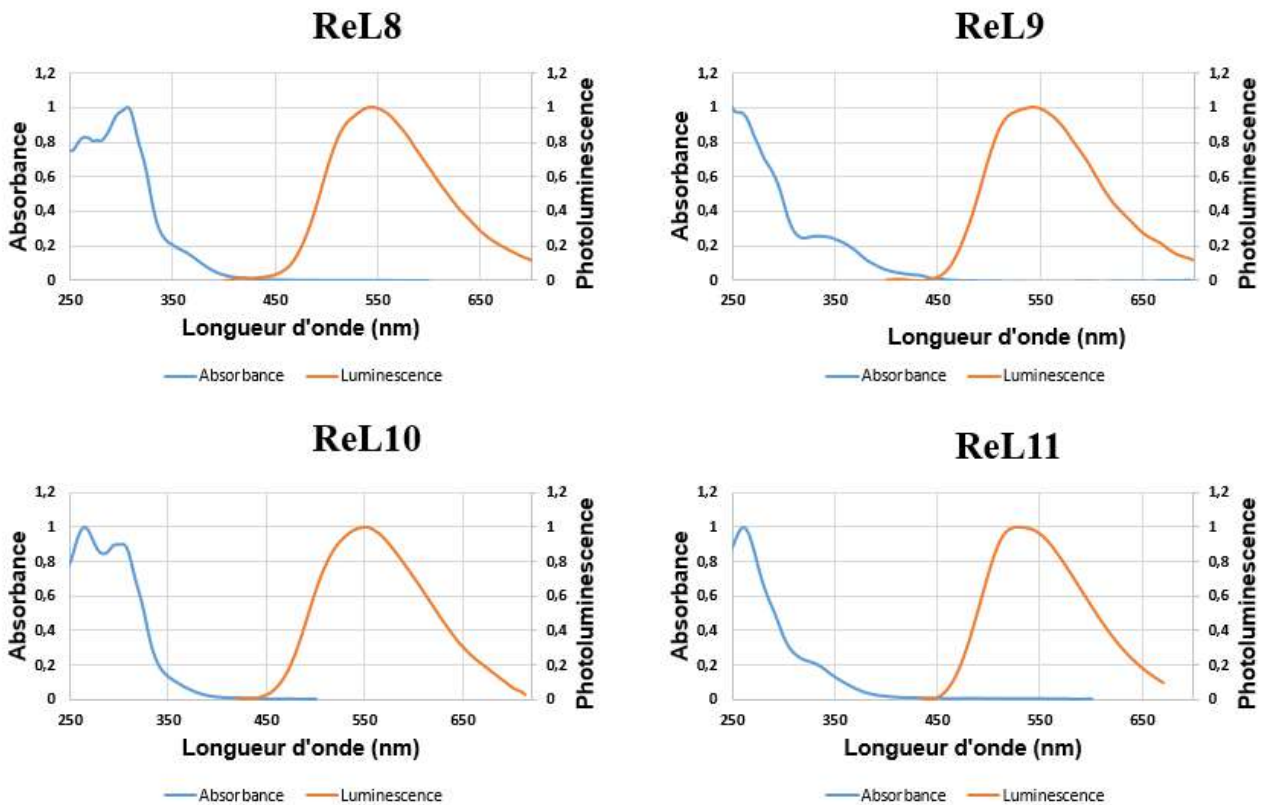
Les cinq complexes émettent faiblement dans le vert, avec de petites différences de l'un à l'autre. Pour les complexes à TPP (**ReL8** et **ReL9**), la perte du benzoxazole n'affecte pas significativement les propriétés d'émission. Pour les complexes possédant un ligand isocyanure (**ReL10** et **ReL11**), la perte du benzoxazole décale l'émission vers le bleu de manière notable. Le complexe à acétonitrile **ReACN** est celui qui émet à la longueur d'onde la plus élevée.

Les rendements quantiques de luminescence des complexes sont faibles dans l'acétonitrile. En particulier, on n'observe pas l'accroissement de luminescence qu'on pouvait attendre pour les complexes à isocyanure d'après les résultats de la bibliographie<sup>3,7,8</sup>

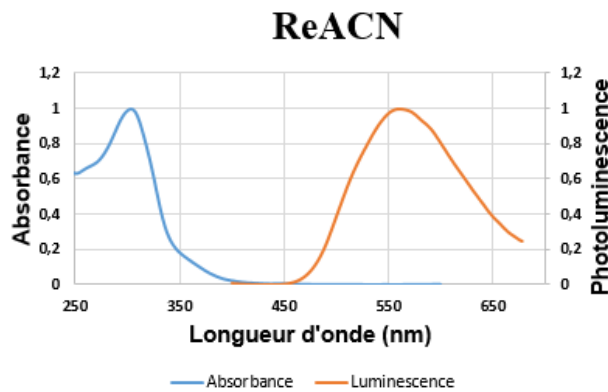
En revanche, le passage dans le dichlorométhane rend **ReL8** et **ReACN** bien plus émissif. Des rendements quantiques qui approchent ou dépassent 10% commencent à être intéressants. Aucun de nos complexes n'a atteint les performances de luminescence de **ReACN** en solution. À ce jour, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce phénomène. Les durées de vie sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes, bien caractéristiques de la phosphorescence. Le passage d'une solution à l'air libre à une solution dégazée augmente le temps de vie de luminescence des complexes à l'exception de **ReL11**. Ces différences montrent bien la sensibilité du complexe excité face à l'oxygène dissous dans le solvant.

	En solution dans l'acétonitrile							Dans le dichlorométhane
	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$	$\tau$ [ $\chi^2$ ] (ns)	$\tau$ [ $\chi^2$ ] (ns) degazé	X <sup>2</sup> temps vie gazé/dégazé	$\phi_p$
<b>ReL8</b>	305, 370	30600, 4100	546	0,033	399 [1,241]	521 [1,712]	1,241/1,712	0,095
<b>ReL9</b>	234, 340	26500, 4900	542	0,039	221 [1,175]	284 [1,191]	1,175 /1,191	DND
<b>ReL10</b>	265, 304, 370*	DND	550	0,015	349 [2,470]	523 [1,796]	2,470/1,796	0,0421
<b>ReL11</b>	262, 330*	32800, 7000*	528	0,051	226 [2,059]	222 [2,830]	2,059/2,830	DND
<b>ReACN</b>	310, 370*	21500, 2200*	560	0,026	253 [2,180]	DND	2,180	0,13

**Figure 10** Propriété spectroscopiques des complexes : absorbances de **ReL8** ( $4,27 \cdot 10^{-5}$  M), **ReL9** ( $2,35 \cdot 10^{-5}$  M), **ReL10**, **ReL11** ( $3,29 \cdot 10^{-5}$  M) et **ReACN** ( $4,28 \cdot 10^{-5}$  M) en solution dans l'acétonitrile. Longueur d'onde de luminescence de **ReL8** ( $1,94 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\lambda_{ex} = 370$  nm), **ReL9** ( $2,77 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\lambda_{ex} = 371$  nm), **ReL10** ( $\lambda_{ex} = 370$  nm), **ReL11** ( $1,82 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\lambda_{ex} = 350$  nm), **ReACN** ( $1,93 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\lambda_{ex} = 350$  nm)  
\* : épaulement ; DND : Donnée Non Disponible



**Figure 11** Spectre normalisés d'absorption et d'émission de **ReL8**, **ReL9**, **ReL10**, **ReL11** (concentrations et  $\lambda_{ex}$  identiques à la figure 10) dans l'acétonitrile



**Figure 12** Spectre normalisés d'absorption et d'émission de **ReACN** (concentrations et  $\lambda_{ex}$  identiques à la figure 10) dans l'acétonitrile

## 2. À l'état solide

Les spectres d'émission et, quand cela était possible, d'excitation des complexes ont été regroupés dans la Figure 14. Leurs propriétés d'émission sont résumées dans la Figure 13.

Pour **ReL8**, le spectre est centré sur 554 nm, légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la solution. Dans le cas de **ReL9**, nous parvenons à obtenir un signal à l'état solide mais, il est tellement faible que des mesures supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer les résultats. À titre indicatif, nos mesures iraient dans le sens d'un maximum d'émission autour de 648 nm. L'émission à l'état solide serait beaucoup plus décalée vers le rouge que celle des autres complexes étudiés jusque-là.

Pour les complexes isocyno **ReL10** et **ReL11**, le passage à l'état solide décale l'émission vers le rouge de 36 et 20 nm respectivement. Ce comportement semble donc commun à tous nos complexes ioniques et il est opposé à celui observé sur les complexes possédant un ligand chlorure où le passage à l'état solide produit un décalage de l'émission vers le bleu.

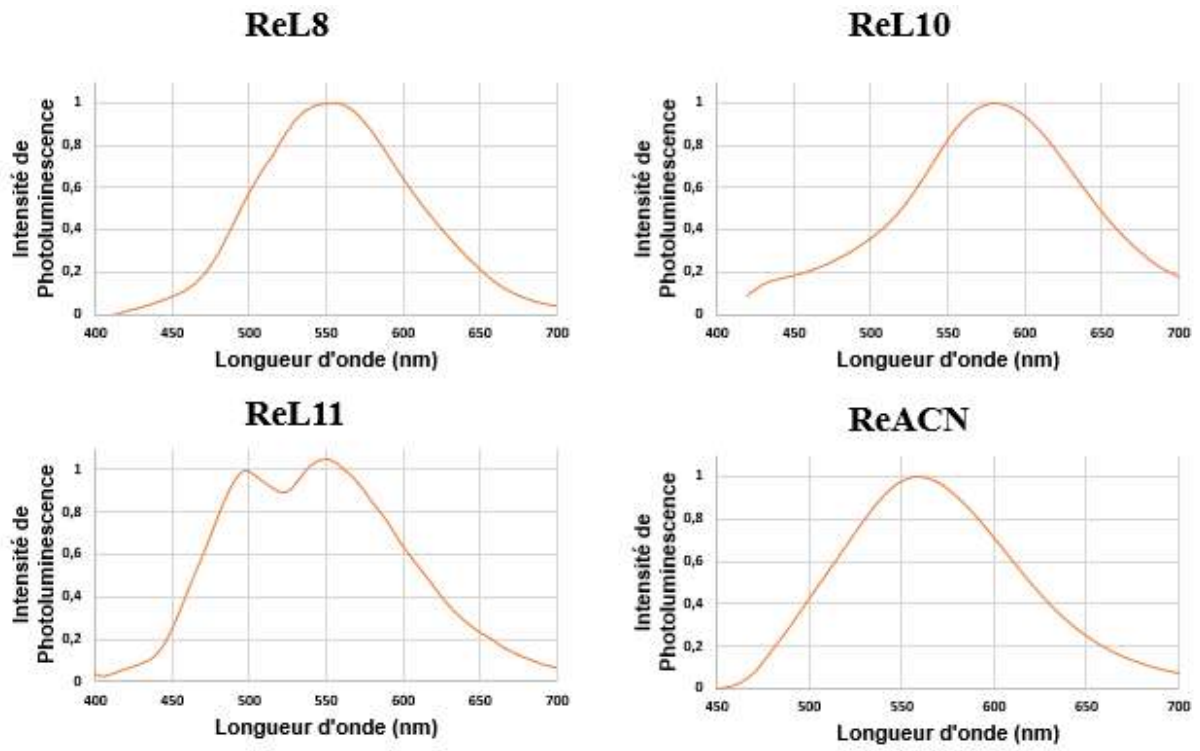
On note la présence de deux pics à 498 nm et 548 nm dans la bande d'émission de **ReL11**. Ces deux bandes semblent bien provenir du complexe car les deux spectres d'excitation correspondants sont rigoureusement identiques. Comprendre leur origine demanderait un travail plus approfondi.

Dans tous les cas, les rendements quantiques de photoluminescence sont modestes. Pour les complexes avec un ligand isocyanure **ReL10** et **ReL11**, le fait de ne pas avoir de benzoxazole double le rendement quantique de luminescence. La tendance inverse a été observée avec les mêmes complexes possédant un ligand chlorure à la place de l'isocyanure. Pour rappel, nous avons observé un passage du rendement de 55% pour **ReL4** à 42% pour son équivalent sans benzoxazole.

	A l'état solide	
	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$
<b>ReL8</b>	554	0.018
<b>ReL10</b>	586	0.037
<b>ReL11</b>	548	0.079
<b>ReACN</b>	558	0.073

**Figure 13** Propriétés spectroscopiques des complexes **ReL8** ( $\lambda_{ex} = 380\text{nm}$ ), **ReL10** ( $\lambda_{ex} = 380\text{nm}$ ), **ReL11** ( $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ ) et **ReACN** ( $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ ) à l'état solide





**Figure 14** Spectres normalisés d'émission des complexes **ReL8**, **ReL10**, **ReL11** et **ReACN** à l'état de poudre native excités à 380, 380, 370 et 370 nm respectivement

## C. Etude théorique et comparaison avec l'expérience

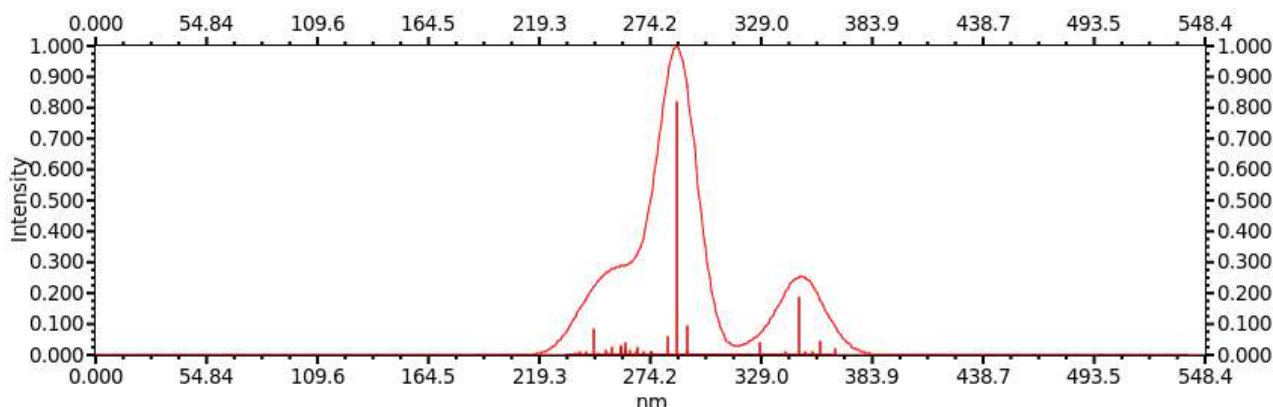
### 1. TD-DFT et absorption

Les spectres d'absorption théorique des composés (Figure 16-20) et les tableaux résumant les contributions des principales transitions (Table S3-S7) ont été obtenus par TD-DFT. Si l'on compare ces résultats avec les données expérimentales (Figure 15), on peut voir que dans l'ensemble, la prédiction est moyenne concernant les complexes avec triphénylphosphine et isocyanure. Cela est notamment dû au fait que les longueurs d'ondes d'absorption expérimentales ont été estimées à partir d'un épaulement et non d'un maximum d'absorption facilement identifiable (voir partie II.B.1). Dans les cinq complexes, la transition de plus faible énergie est toujours une transition MLCT.

Contrairement aux complexes avec un ligand chlorure, la première transition de ces complexes n'est pas automatiquement une transition  $S_0$  vers  $S_1$ , ni une contribution majoritaire HOMO-1 vers LUMO. Ici, les contributions peuvent être plus complexes (voir détail dans les Tables S3-S7), mais elles concernent toujours une transition partant des orbitales du Pyta et du ligand ancillaire (triphénylphosphine ou isocyanure) vers les orbitales du rhénium.

	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) expérimental	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) théorique	différence (eV)
<b>ReL8</b>	370	347.7	0.21
<b>ReL9</b>	340	354	-0.14
<b>ReL10</b>	370	386.8	-0.15
<b>ReL11</b>	330	367.8	-0.39
<b>ReACN</b>	370	367.6	0.02

**Figure 15** Comparaison entre les valeurs d'absorption théorique et expérimentale obtenues pour les complexes **ReL8**, **ReL9**, **ReL10**, **ReL11** et **ReACN**



**Figure 16** Spectre d'absorption théorique de **ReL8** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

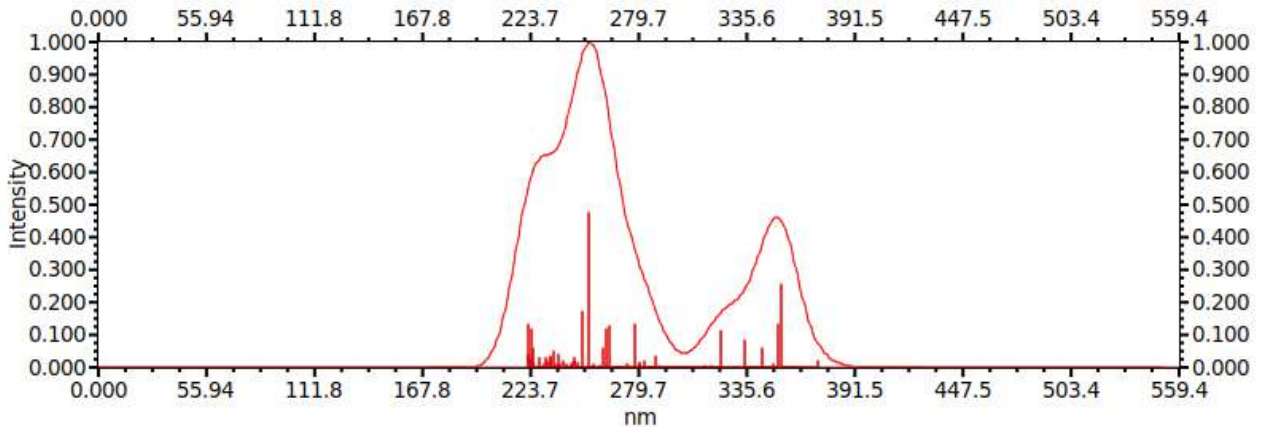


Figure 17 Spectre d'absorption théorique de **ReL9** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

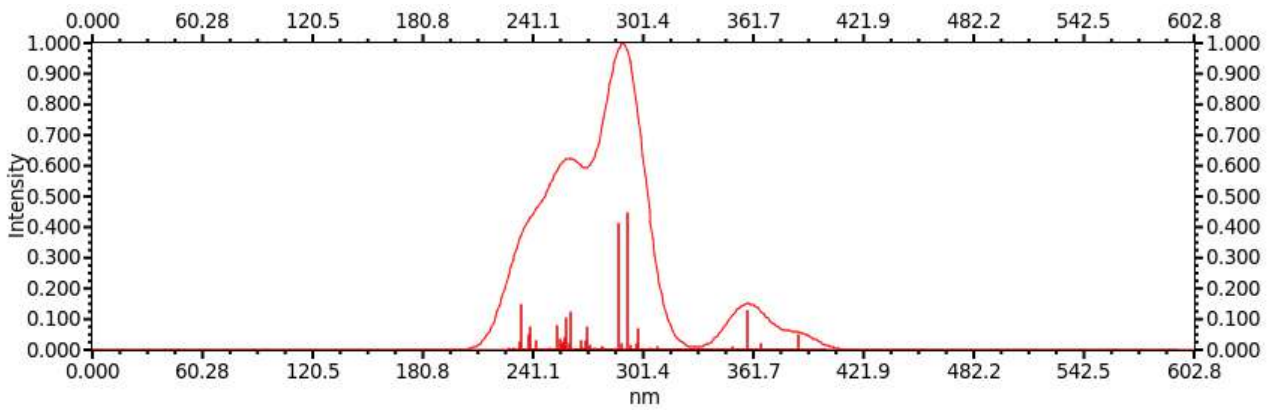


Figure 18 Spectre d'absorption théorique de **ReL10** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

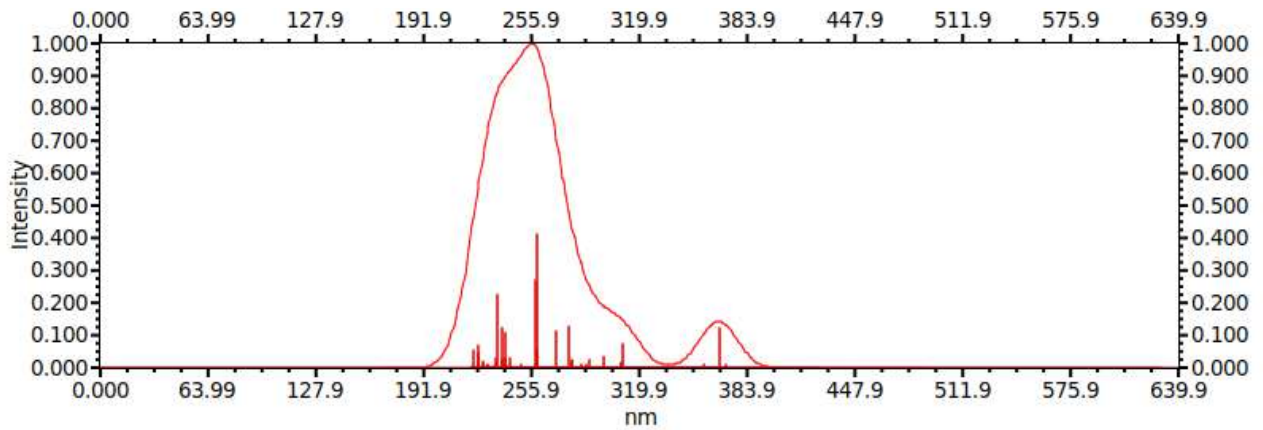


Figure 19 Spectre d'absorption théorique de **ReL11** obtenu dans le dichlorométhane (PCM) par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

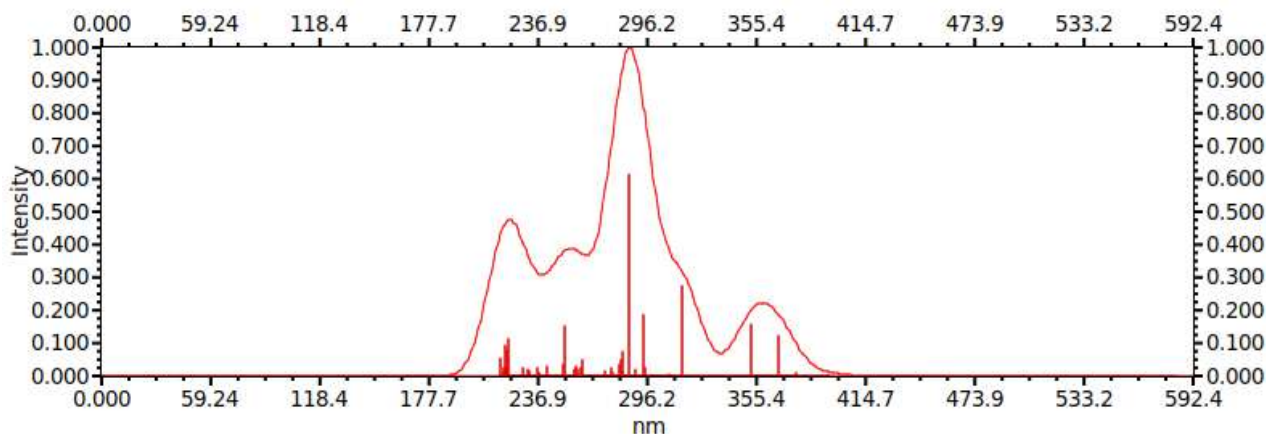


Figure 20 Spectre d'absorption théorique de **ReACN** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

## 2. Etats fondamentaux et triplets

Les orbitales frontières des composés ont été regroupées dans les figures S4-S8. Pour chaque complexe, un état triplet MLCT a été défini. L'étude complète de l'état MLCT des complexes et de leur géométrie a été effectuée et regroupée dans les figures S9-S13. Dans le cas des deux complexes avec un ligand triphénylphosphine, l'angle PBO-triazole augmente lorsque l'on passe de l'état fondamental à l'état triplet. On s'éloigne de l'angle droit entre les deux plans. Le même constat peut être fait avec les complexes possédant un ligand isocyanure ou acétonitrile. Lorsque l'on prête attention aux différences géométriques entre l'état fondamental et l'état triplet, le passage à l'état triplet rend l'angle PBO-triazole plus proche d'un angle de  $0^\circ$  entre les deux plans.

Avec la même méthode DFT décrite dans le chapitre I, l'émission des complexes a été calculée théoriquement et comparée avec les données expérimentales (Figure 21). La prédiction est de très bonne qualité, plus particulièrement avec les complexes sans benzoxazole et avec un ligand ancillaire acétonitrile.

	$\lambda_{em}$ (nm) expérimentale	$\lambda_{em}$ (nm) théorique	différence (eV)
<b>ReL8</b>	546	595,4	0,19
<b>ReL9</b>	542	540,3	-0,01
<b>ReL10</b>	550	583,8	0,13
<b>ReL11</b>	528	535	0,03
<b>ReACN</b>	560	554,1	-0,02

Figure 21 Comparatif entre l'émission expérimentale dans l'acétonitrile des complexes **ReL8**, **ReL9**, **ReL10**, **ReL11** et **ReACN** et l'émission théorique

En général, les trous et particules se situent sur les couples [HOMO-1 ; LUMO] ou [HOMO ; LUMO], c'est le cas pour tous les complexes de rhénium étudiés à deux exceptions près. Dans le cas de **ReL10**, lorsque l'on compare les orbitales du trou avec les orbitales frontières du complexe (Figure S6), on trouve une correspondance sur l'orbitale HOMO-3. Cette orbitale est plutôt basse pour un état  $^3\text{MLCT}$  de plus faible énergie. Le second cas ambigu est celui de

**ReL11.** Cette fois-ci le trou pourrait correspondre à l'orbitale frontière HOMO-1, notamment si l'on compare l'orientation des orbitales autour du noyau rhénium. Mais le trou ne possède pas de densité électronique sur l'isocyanure contrairement à HOMO-1. Si l'on cherche une orbitale HOMO qui ne possède pas de densité électronique sur l'isocyanure, l'orbitale HOMO-3 pourrait correspondre mais le reste ne coïncide pas. Si nous avons constaté ce problème sur une molécule unique, il aurait été possible de suspecter une erreur ou un artefact de calcul. Ici, ce sont précisément les deux seuls complexes avec un ligand isocyanure qui produisent ces résultats étranges, et uniquement sur le trou de leur triplet  $^3\text{MLCT}$ . Deux explications peuvent être avancées : 1) la méthode de calcul est mal adaptée pour définir correctement les orbitales d'un état triplet d'un cœur rhénium complexé à un isocyanure 2) le fait d'avoir un isocyanure complexé sur du rhénium change grandement l'allure des orbitales frontières du complexe et ne permet plus une comparaison facile des orbitales frontières de l'état fondamental avec celles de l'état triplet.

### 3. Simulation à l'état solide

Selon les approximations décrites dans le chapitre 3, les propriétés spectroscopiques à l'état solide des complexes ont été simulées et comparées aux données expérimentales (Figure 22). Même si l'on rappelle que la simulation a très bien prévu les propriétés des complexes en solution, la prédiction n'est clairement pas idéale à l'état solide. Les écarts avec l'expérience sont trop importants. On constate ici les limites du modèle.

cristaux	absorption solide			émission solide				
	$\lambda_{\text{abs exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{p DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$
<b>ReL8</b>	DND			554	431	0.64	654	0.34
<b>ReL10</b>	470	371	0.70	586	379	1.16	407	0.93
<b>ReLACN</b>	DND			558	382	1.02	472	0.40

**Figure 22** Résultats théoriques d'absorption et d'émission des complexes **ReL8**, **ReL10** et **ReACN** et comparaison avec l'expérience,  $\lambda_{\text{abs TD-DFT}}$  : valeur maximum d'absorption obtenue par TDDFT avec une force d'oscillateur conséquente ;  $\Delta_{\text{exp}}$  : écart d'énergie entre les valeurs théoriques et expérimentale ;  $\lambda_{\text{p exp}}$  : valeur de la luminescence obtenue expérimentalement ;  $\lambda_{\text{p DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par DFT ;  $\lambda_{\text{p TD-DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par TDDFT

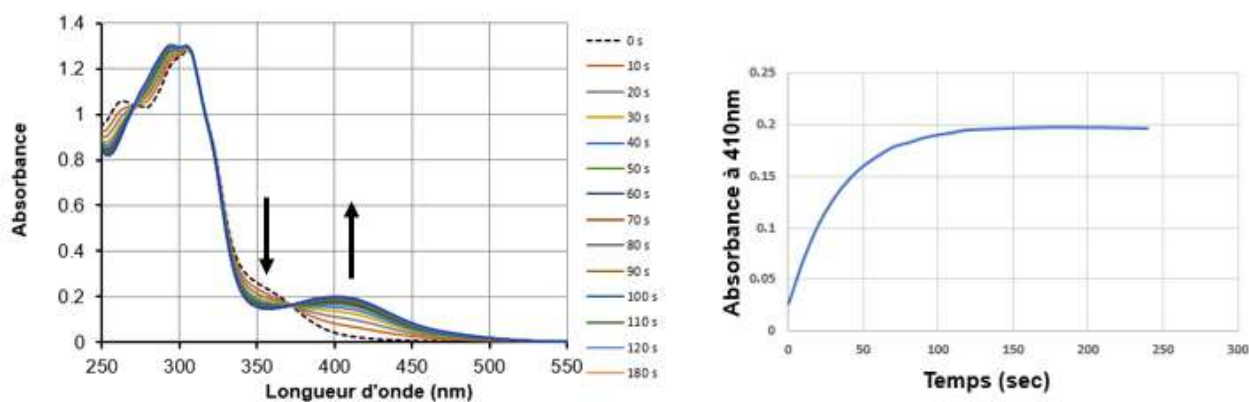
## D. Photochimie des complexes

### 1. Complexes avec un ligand triphénylphosphine

#### a) Suivi par spectroscopie optique

Les complexes **ReL8** et **ReL9** ont été irradiés en solution diluée dans l'acétonitrile à 350 nm dans un réacteur Rayonet. La photoréaction a d'abord été suivie par spectroscopie d'absorption UV-vis (Figure 23, 25). Elle se traduit par une déformation de la bande à haute énergie et par l'apparition d'une bande bien distincte au-dessus de 400 nm. La formation de points isosbestiques clairs indique la présence d'un équilibre entre le produit initial et un seul produit formé. Pour les deux complexes, la photoréaction se produit assez rapidement. Elle est terminée en moins de 3 min. Avec le complexe sans benzoxazole, cette réaction est plus rapide.

La photoréaction peut aussi être suivie en spectroscopie d'émission (Figure 24, 26), où on observe la décroissance de la bande d'émission dans le vert et l'apparition d'une bande peu intense dans le rouge. Les photoproduits principaux de **ReL8** et **ReL9** possèdent un temps de vie de 33 et 35 nanosecondes respectivement dans un solvant non dégazé. L'identification de ce photoproduit a été réalisée à l'aide de la spectroscopie RMN et infrarouge.



**Figure 23** Variation du spectre d'absorbance de **ReL8** dans l'acétonitrile ( $4,17 \cdot 10^{-5}$  M) en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche), évolution de l'absorbance à 410 nm en fonction du temps (à droite)



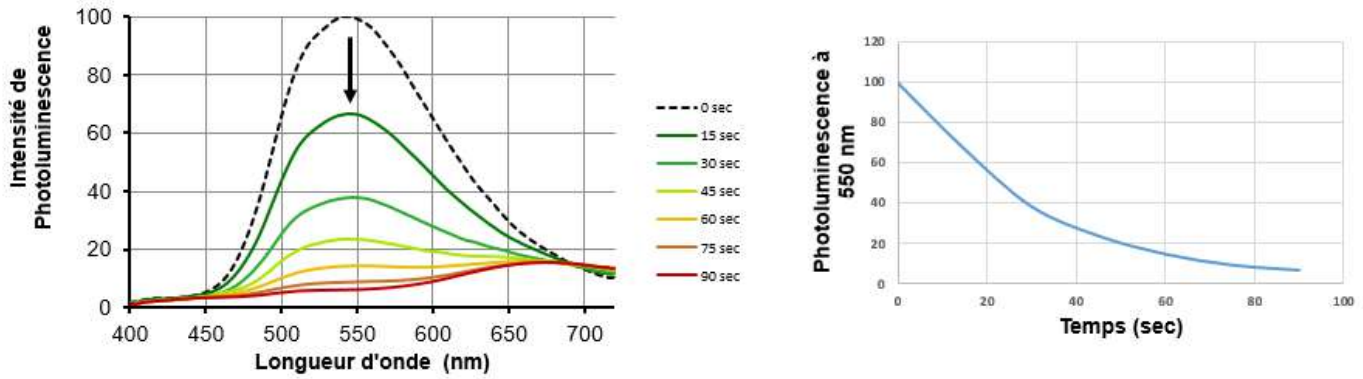


Figure 24 Variation du spectre d'émission de **ReL8** dans l'acétonitrile ( $4,17 \cdot 10^{-5}$  M) en fonction du temps d'irradiation à 350 nm ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) (à gauche) ; évolution de l'intensité d'émission à 550 nm en fonction du temps (à droite)

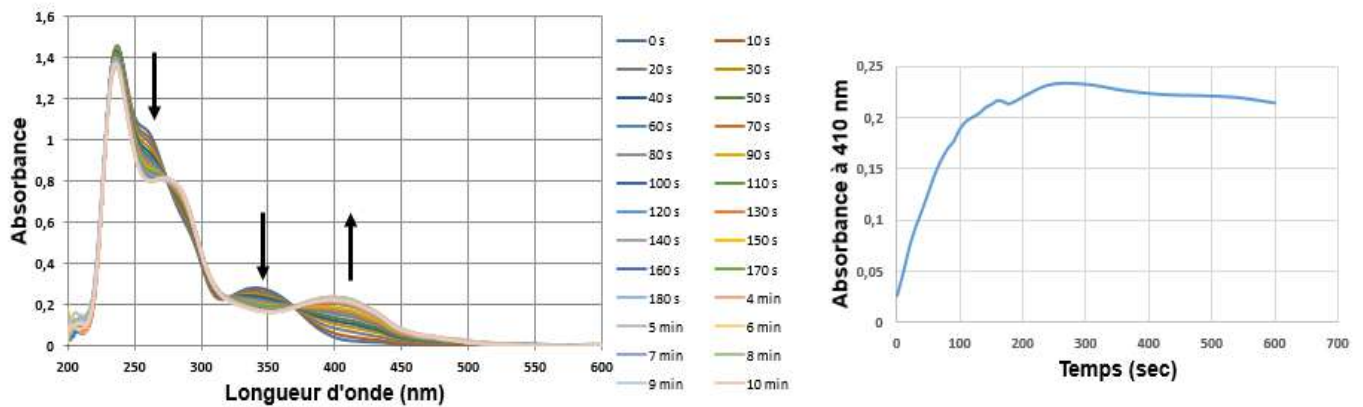


Figure 25 Variation du spectre d'absorption de **ReL9** dans l'acétonitrile ( $2,35 \cdot 10^{-5}$ ) en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche) ; évolution de l'absorbance à 410 nm en fonction du temps (à droite)

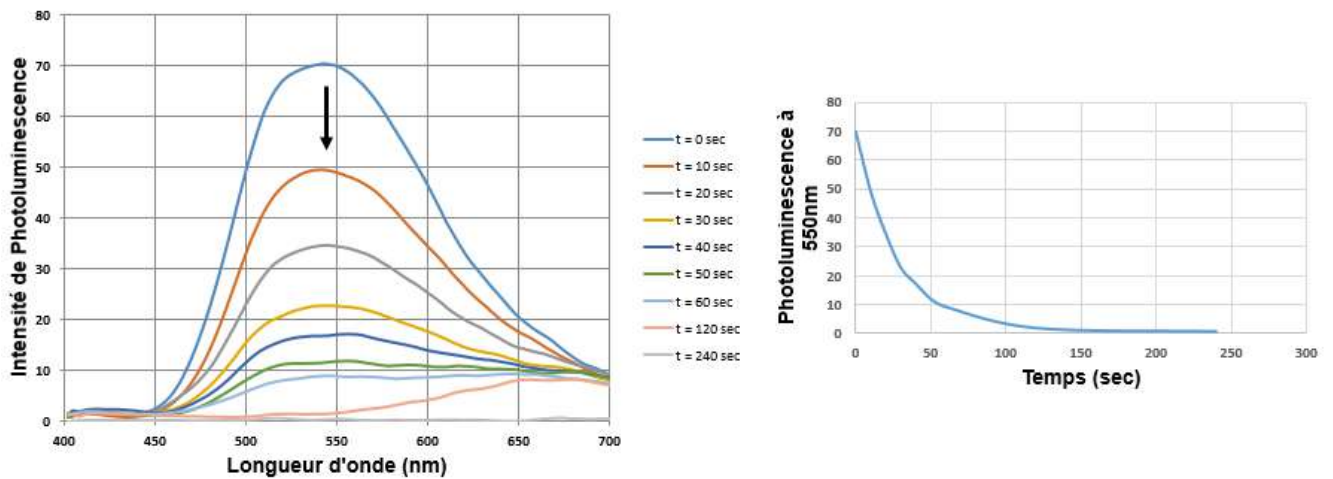


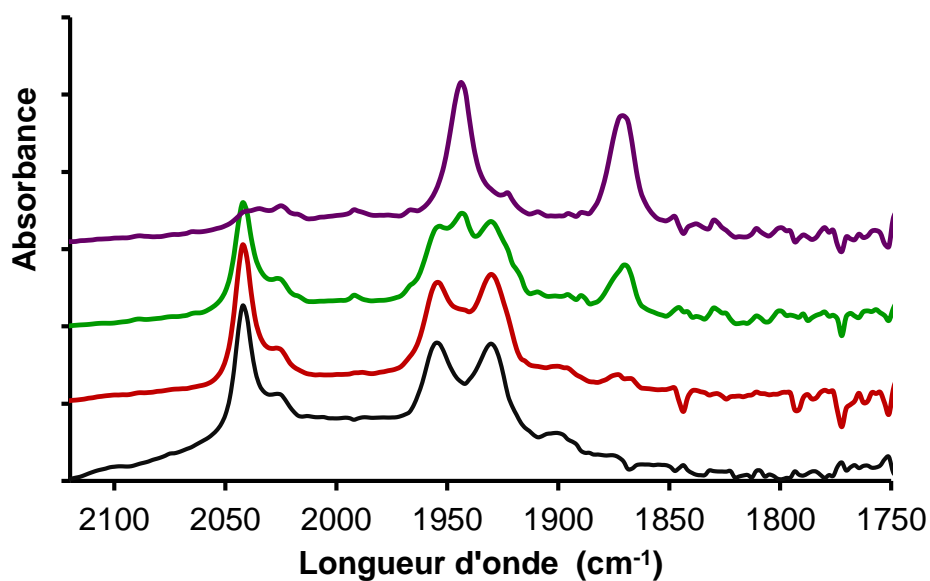
Figure 26 Variation du spectre d'émission de **ReL9** dans l'acétonitrile ( $2,35 \cdot 10^{-5}$ ) en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche), évolution de l'intensité d'émission à 550 nm (à droite) ;  $\lambda_{ex} = 371$  nm



### b) Suivi par spectroscopie infrarouge

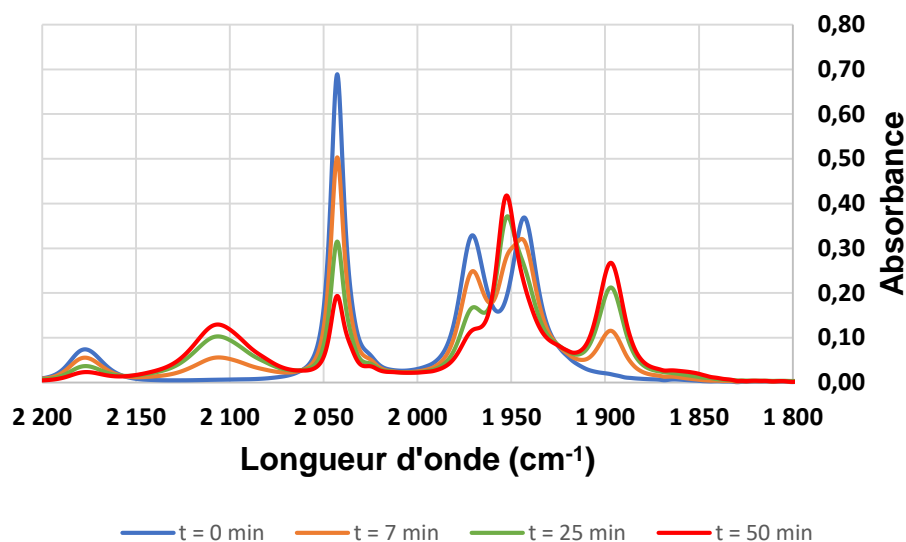
Le suivi de l'irradiation par spectroscopie infrarouge donne d'autres indications sur ce qu'il se passe dans la molécule **ReL8** pendant l'irradiation (Figure 27). Lorsque l'on se focalise sur les bandes caractéristiques des carbonyles complexés, on voit que le spectre passe progressivement de trois bandes pour le produit initial à deux bandes après irradiation à 350 nm, avec un déplacement important des bandes. Cela indique le départ d'un ligand carbonyle de la sphère de coordination du rhénium.

Un spectre de masse haute résolution a été réalisé sur le photoproduit de **ReL8**. Deux pics sont obtenus,  $m/z = 844$  et  $m/z = 885$ . Le premier correspond au complexe **ReL8** avec un départ d'une molécule de monoxyde de carbone, le second pic correspond à **ReL8** avec une molécule de monoxyde de carbone substituée par de l'acétonitrile. La même expérience a été réalisée sur **ReL9**. Elle donne les mêmes résultats infrarouges. Le spectre de masse haute résolution du photoproduit de **ReL9** indique deux pics possédant des répartitions isotopiques du rhénium,  $m/z = 727$  et  $m/z = 768$ . Ici encore, le premier correspond au complexe **ReL9** avec un départ d'une molécule de monoxyde de carbone, le second pic correspond à **ReL9** avec une molécule de monoxyde de carbone substituée par de l'acétonitrile.



**Figure 27** Suivi par spectroscopie infrarouge de l'irradiation de **ReL8** à 350 nm dans l'acétonitrile ( $9,9 \cdot 10^{-4}$  M) pendant (de bas en haut) 0 min, 3 min, 8 min et 15 min

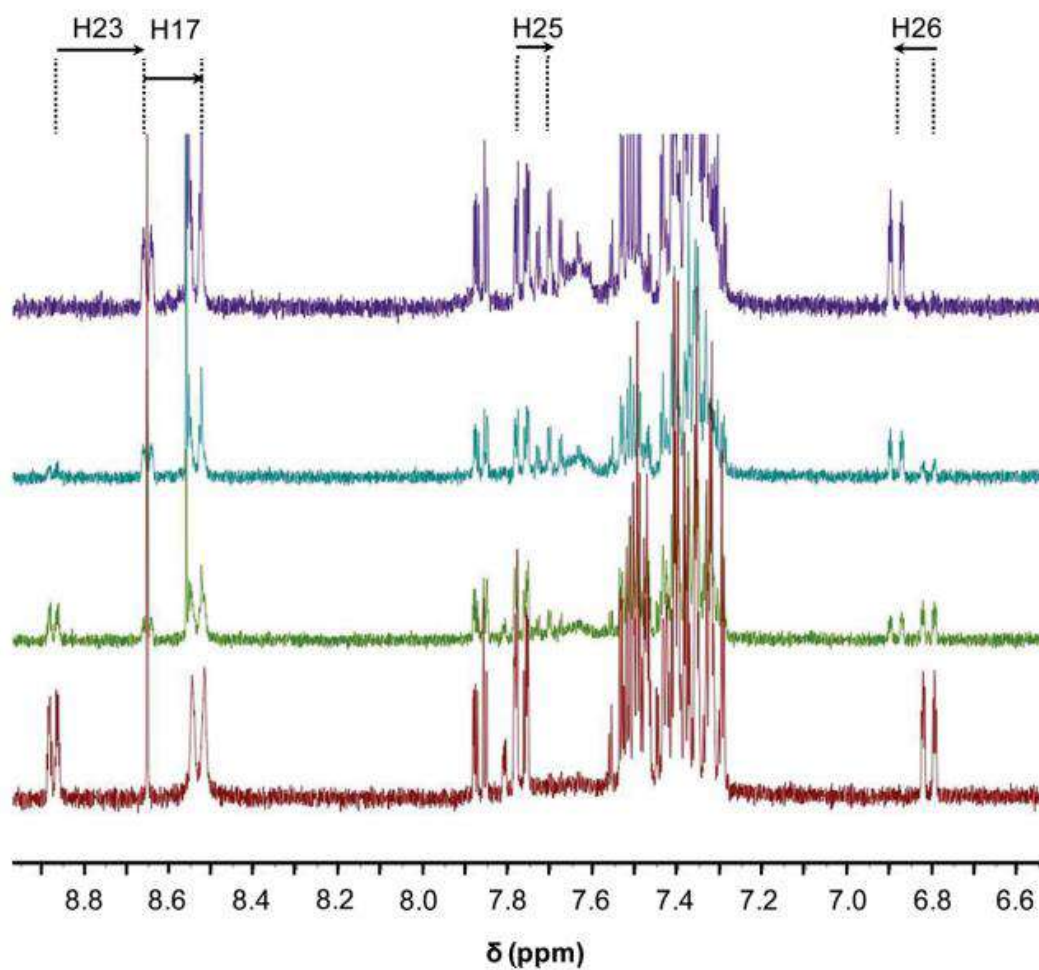
Le même type de suivi infrarouge a été réalisé sur **ReL11** (Figure 28). Le spectre passe également de 3 bandes correspondant à trois carbonyles à deux bandes après 50 minutes d'irradiation à 350 nm dans l'acétonitrile. La bande correspondant à l'isocyanure ( $2200\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ ) est également affectée par la photoréaction.



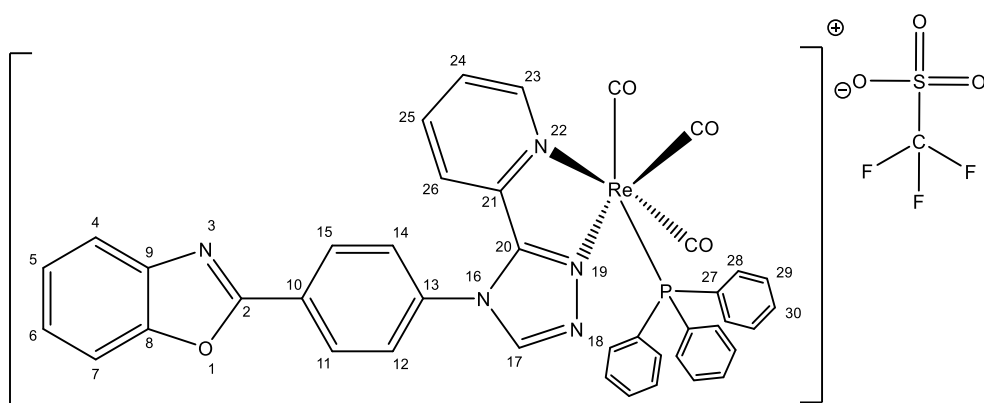
**Figure 28** Suivi par spectroscopie infrarouge de l'irradiation de **ReL11** à 350 nm dans l'acétonitrile

### c) Suivi par RMN $^1\text{H}$

La réaction de photolyse de **ReL8** a également été suivie par RMN (Figure 29). Dans un premier temps, le spectre dans son intégralité indique qu'aucun proton aromatique n'apparaît ou ne disparaît après photoréaction. Cela indique bien que la photoréaction ne dénature pas le ligand PBO-Pyta. Néanmoins, le changement d'environnement chimique blinde ou déblinde certains protons, plus précisément, les protons proches de la sphère de coordination qui a subi des changements. Les protons du PBO, plus éloignés du rhénium, ne voient pas leur déplacement chimique changer de manière notable. Ces indices pointent bien en direction d'une photoréaction qui a eu lieu sur la sphère de coordination du rhénium.



**Figure 29** Zone aromatique du spectre RMN  $^1\text{H}$  de **ReL8** dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (300 MHz) irradié à 350 nm pendant (de bas en haut) 0 min, 3,5 min, 10 min et 19 min

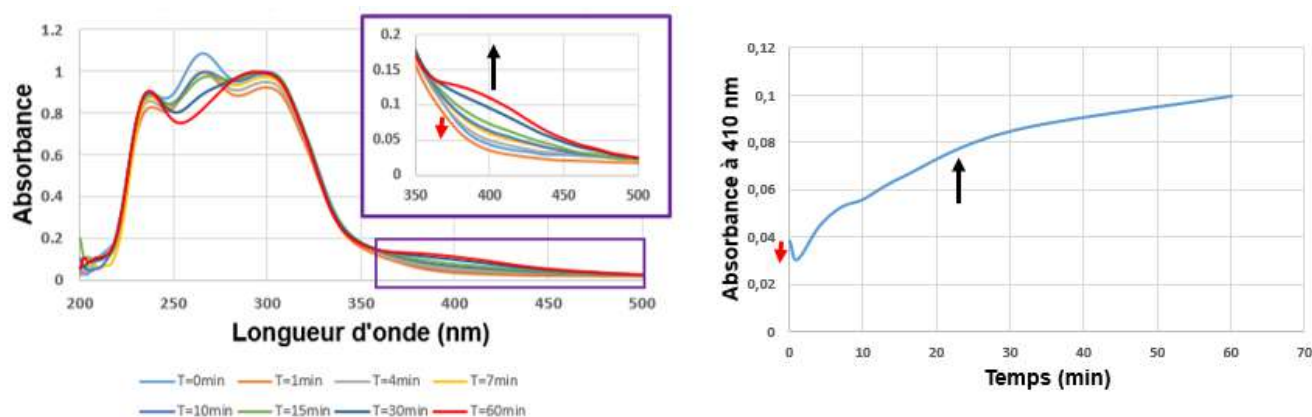


**Figure 30** Structure et numérotation des atomes de **ReL8**

## 2. Complexes avec un ligand ancillaire isocyanure

Le suivi par spectroscopie d'absorption de la photoréaction de **ReL10** sous irradiation à 350 nm dans l'acétonitrile (Figure 31) montre essentiellement une déformation du massif à haute énergie et l'apparition progressive d'une nouvelle bande d'absorption dans le visible autour de 410 nm. On note que le phénomène est biphasique, ce qui se visualise bien par une légère diminution de l'absorbance à 410 nm en tout début de réaction. En émission, on observe la disparition de la bande à 550 nm et l'apparition d'une nouvelle bande située environ 100 nm plus loin vers le rouge (Figure 32). Au bout de 60 min, la photoréaction n'est pas terminée. La perte du point isoémissif sur le spectre d'émission suggère qu'elle se poursuit par une autre étape beaucoup plus lente. Comparé à son analogue avec triphénylphosphine **ReL8**, **ReL10** subit une photoréaction plus lente.

Contrairement à **ReL8** et **ReL9**, le passage de **ReL10** à **ReL11**, l'analogue sans benzoxazole, change la photoréactivité du produit. Pour **ReL11**, on distingue deux photoréactions successives (Figures 33-34). La première est rapide, de l'ordre de la dizaine de minutes. Les variations spectroscopiques correspondent à celles observées pour **ReL10**, en plus rapide : le massif à haute énergie se modifie, une nouvelle bande d'absorption apparaît dans le visible autour de 400 nm. La bande d'émission du produit à 550 nm décroît et une nouvelle bande faible apparaît dans le rouge à 650 nm. Ensuite, la seconde photoréaction plus lente et de l'ordre de plusieurs heures, prend le relais. L'intégralité du spectre d'absorption chute. En émission, la bande à 650 nm disparaît, remplacée par une nouvelle bande d'émission à 470 nm.



**Figure 31** Variation du spectre d'absorption de **ReL10** dans l'acétonitrile en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche) ; variation de l'absorbance à 410 nm en fonction du temps (à droite)

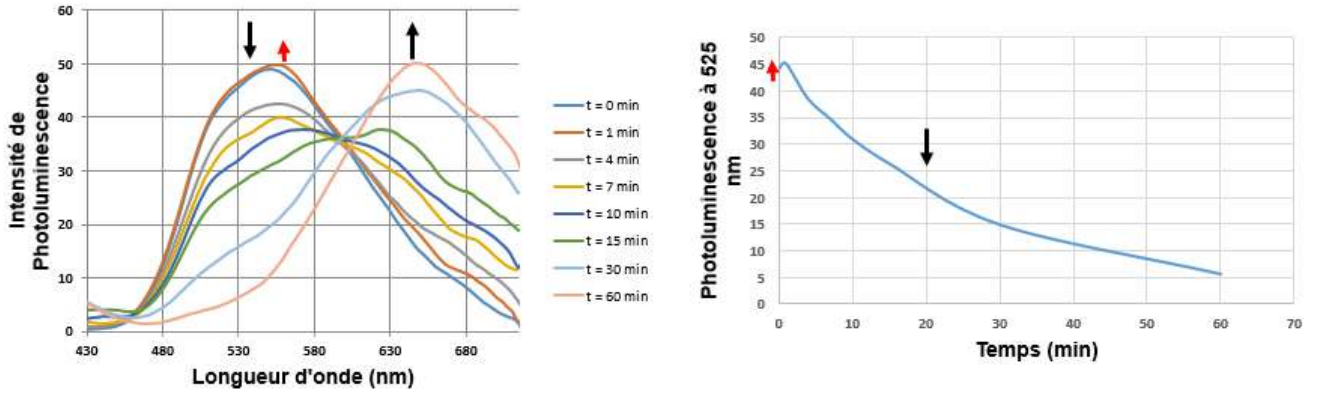


Figure 32 Variations du spectre d'émission de **ReL10** dans l'acétonitrile en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche) ; Variation de l'intensité d'émission à 525 nm en fonction du temps (à droite).  $\lambda_{ex} = 370$  nm

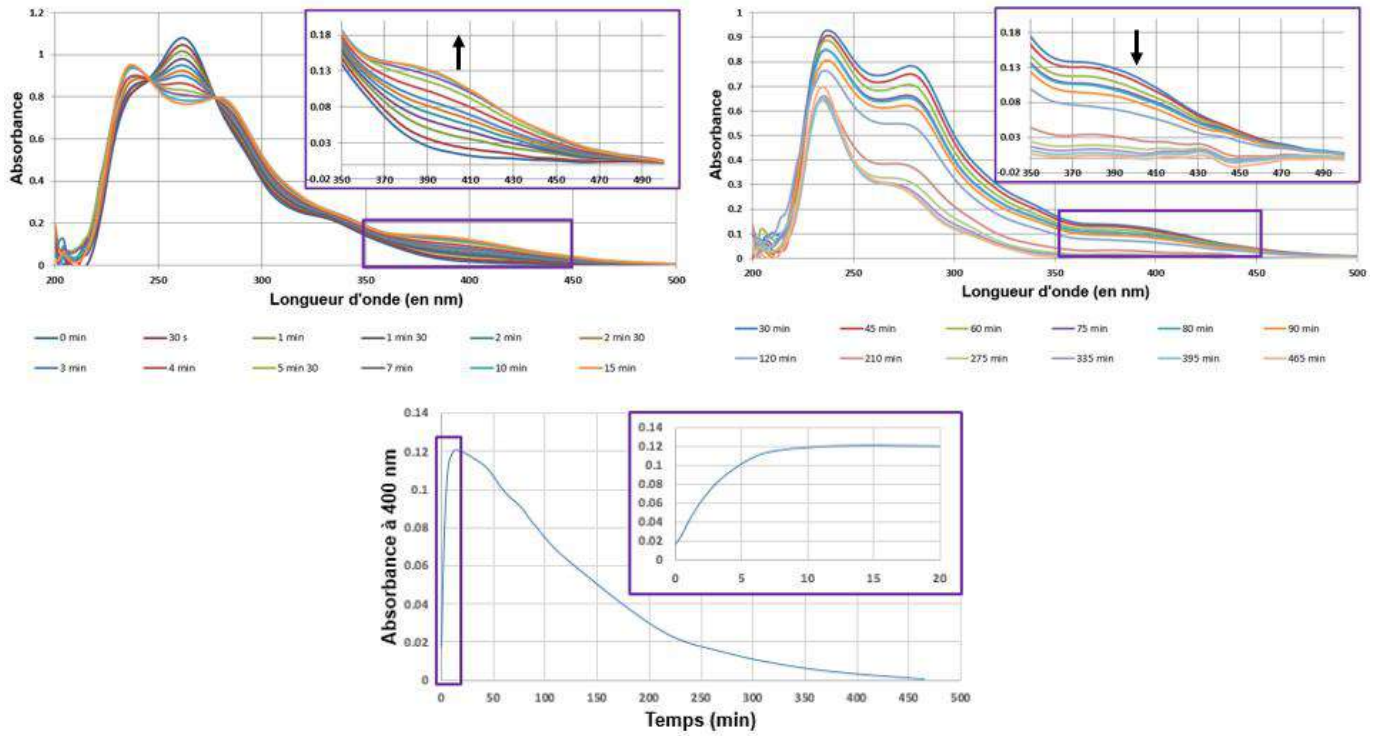
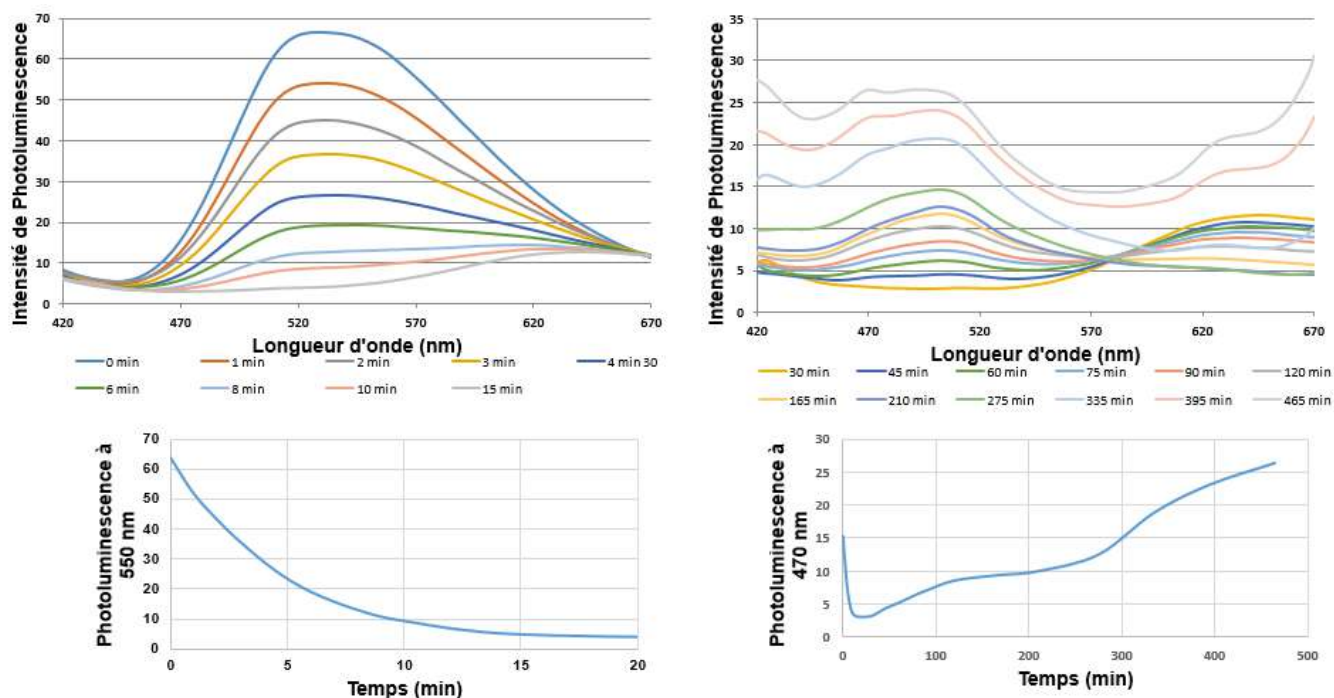


Figure 33 Variations du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation à 350 nm de **ReL11** dans l'acétonitrile ( $3,28 \cdot 10^{-5}$  M) entre 0 et 15 min (à gauche en haut) et entre 30 min et 465 min (à droite en haut) ; Evolution de l'absorbance à 400 nm en fonction du temps (en bas), avec grossissement pour les 20 premières minutes (encart en bas)



**Figure 34** Variation du spectre d'émission de **ReL11** dans l'acétonitrile ( $3,28 \cdot 10^{-5}$  M) en fonction du temps d'irradiation à 350 nm (à gauche) ; Evolution de l'intensité de photoluminescence à 550 nm (en bas à gauche) et à 470 nm (en bas à droite) en fonction du temps.  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm

### III. Conclusion

En définitive, ce chapitre montre bien qu'il est possible de rendre nos complexes plus photoréactifs via la substitution du ligand ancillaire chlorure par une triphénylphosphine ou un isocyanure. Pour **ReL8**, le photoproduit a pu être identifié et le départ du monoxyde de carbone est bien visible par spectroscopie infrarouge. Le temps de réaction est relativement court, surtout pour les complexes avec un ligand triphénylphosphine. On voit pour les complexes à isocyanure pour lesquels la photolyse a été prolongée plus longtemps, que le processus est en fait plus complexe et se poursuit par d'autres étapes. Afin de poursuivre sur cette voie, il va être nécessaire d'identifier les produits de photolyse des quatre autres complexes et de déterminer les rendements quantiques de photoréaction comme cela a été fait pour **ReL8**<sup>4</sup>. Enfin, il sera possible de modifier la structure, sur le phényle ou le benzoxazole, afin de rendre ces molécules plus biocompatibles. À terme, ce projet pourrait conduire à de nouveaux agents de photothérapie.



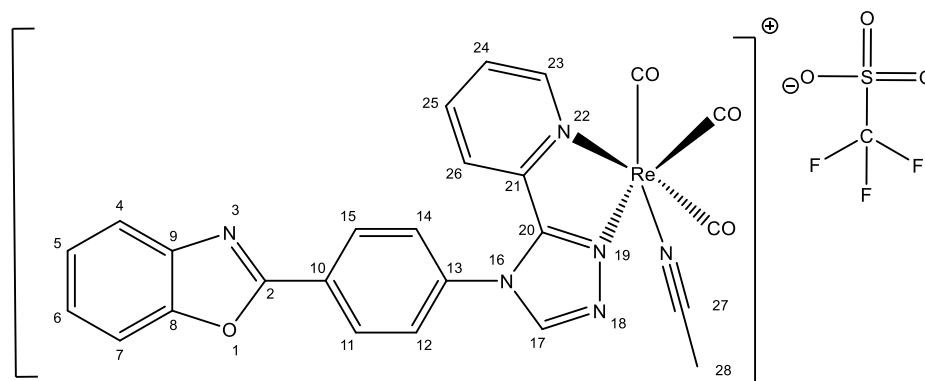
## IV. Bibliographie

- (1) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J. Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of Fac-[Re(Bpy)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sup>+</sup> Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11448–11455. <https://doi.org/10.1021/ja017032m>.
- (2) Chakraborty, I.; Jimenez, J.; Sameera, W. M. C.; Kato, M.; Mascharak, P. K. Luminescent Re(I) Carbonyl Complexes as Trackable PhotoCORMs for CO Delivery to Cellular Targets. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2863–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02999>.
- (3) Villegas, J. M.; Stoyanov, S. R.; Huang, W.; Rillema, D. P. Photophysical, Spectroscopic, and Computational Studies of a Series of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-Derivatized Phenanthroline Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2297–2309. <https://doi.org/10.1021/ic048786f>.
- (4) Mejías, Á. D. H.; Poirot, A.; Rmili, M.; Leygue, N.; Wolff, M.; Saffon-Merceron, N.; Benoist, E.; Fery-Forgues, S. Efficient Photorelease of Carbon Monoxide from a Luminescent Tricarbonyl Rhenium(I) Complex Incorporating Pyridyl-1,2,4-Triazole and Phosphine Ligands. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (4), 1313–1323. <https://doi.org/10.1039/D0DT03577G>.
- (5) François, A.; Auzanneau, C.; Morvan, V. L.; Galaup, C.; Godfrey, H. S.; Marty, L.; Boulay, A.; Artigau, M.; Mestre-Voegtli, B.; Leygue, N.; Picard, C.; Coulais, Y.; Robert, J.; Benoist, E. A Functionalized Heterobimetallic <sup>99m</sup>Tc/Re Complex as a Potential Dual-Modality Imaging Probe: Synthesis, Photophysical Properties, Cytotoxicity and Cellular Imaging Investigations. *Dalton Trans.* **2013**, *43* (2), 439–450. <https://doi.org/10.1039/C3DT51968F>.
- (6) Wang, J.; Delavaux-Nicot, B.; Wolff, M.; Mallet-Ladeira, S.; Métivier, R.; Benoist, E.; Fery-Forgues, S. The Unsuspected Influence of the Pyridyl-Triazole Ligand Isomerism upon the Electronic Properties of Tricarbonyl Rhenium Complexes: An Experimental and Theoretical Insight. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (24), 8087–8099. <https://doi.org/10.1039/C8DT01120F>.
- (7) Villegas, J. M.; Stoyanov, S. R.; Huang, W.; Rillema, D. P. A Spectroscopic and Computational Study on the Effects of Methyl and Phenyl Substituted Phenanthroline Ligands on the Electronic Structure of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide. *Dalton Trans.* **2005**, No. 6, 1042–1051. <https://doi.org/10.1039/B415079A>.
- (8) Chan, K.-C.; Tong, K.-M.; Cheng, S.-C.; Ng, C.-O.; Yiu, S.-M.; Ko, C.-C. Design of Luminescent Isocyano Rhenium(I) Complexes: Photophysics and Effects of the Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (21), 13963–13972. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02536>.



## V. Partie expérimentale et informations supplémentaires

### A. Données sur la synthèse



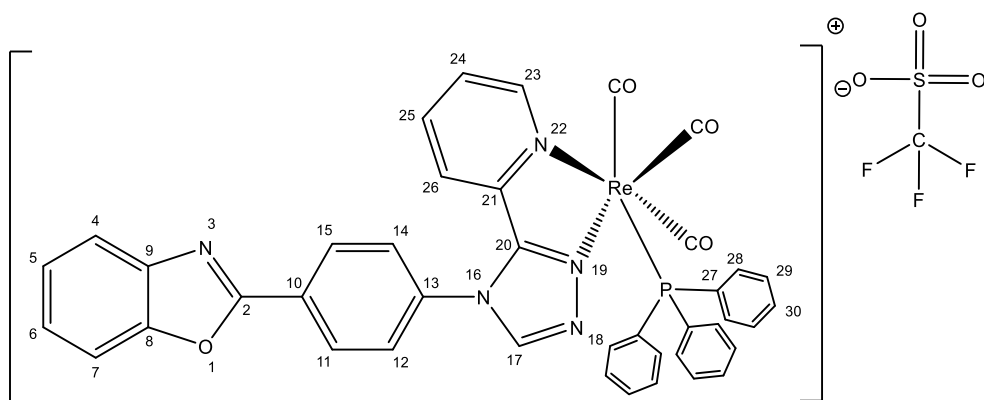
Sous atmosphère inerte, **ReL4** (100 mg ; 0,154 mmol) et le triflate d'argent (60 mg ; 0,23 mmol) sont dissous dans 4 mL de THF et 25 mL d'acétonitrile puis chauffés à 90°C pendant une nuit à l'abri de la lumière. Après retour à température ambiante, les solvants sont évaporés. Le résidu est dissous dans quelques mL d'acétonitrile et filtré sur verre fritté (porosité 4) puis successivement sur filtres micropore 0,45µm PTFE et 0,22µm-GV. L'acétonitrile est évaporé à sec et 112mg d'une poudre jaune-verte sont obtenus. (Rendement = 91%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 9,08 ( $\text{H}_{23}$  ; ddd ;  $J = 5,5 ; 1,5 ; 0,8$  Hz ; 1H), 8,75 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 1H), 8,57 ( $\text{H}_{11-15}$  ; app. d\* ;  $J = 8,8$  Hz ; 2H), 8,01 ( $\text{H}_{25}$  ; td ;  $J = 7,9 ; 1,5$  Hz ; 1H), 7,88 ( $\text{H}_{12-14}$  ; app. d\* ;  $J = 8,8$  Hz ; 2H), 7,87–7,82 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,78–7,73 ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H), 7,69 ( $\text{H}_{24}$  ; ddd ;  $J = 7,9 ; 5,5 ; 1,5$  Hz ; 1H), 7,51–7,47 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 7,35 ( $\text{H}_{26}$  ; td ;  $J = 8,3 ; 1,2$  Hz ; 1H), 2,15 ( $\text{H}_{28}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 194,9 (CO) ; 193,9 (CO) ; 190,4 (CO) ; 162,2 ( $\text{C}_2$ ) ; 156,7 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 156,6 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 151,8 ( $\text{C}_8$ ) ; 148,9 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 145,7 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 142,7 ( $\text{C}_9$ ) ; 142,1 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 135,3 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 131,1 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 130,4 ( $\text{C}_{11-15}$ ) ; 129,8 ( $\text{C}_{24}$ ) ; 128,7 ( $\text{C}_{12-14}$ ) ; 127,1 ( $\text{C}_5$ ) ; 126,1 ( $\text{C}_6$ ) ; 124,8 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 123,5 ( $\text{C}_{27}$ ) ; 121,1 ( $\text{C}_4$ ) ; 111,9 ( $\text{C}_7$ ) ; 4,0 ( $\text{C}_{28}$ ).

MS-ESI NEG  $m/z = 148,9520$  [ $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}$ ] $^-$  MS-ESI POS  $m/z = 649,0780$  calculé pour [ $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4^{185}\text{Re}$ ] $^+$   $m/z = 649,0763$ .

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (CO) = 2042 ; 1938 (Nous pensons que deux carbonyles absorbent à la même longueur d'onde 1938  $\text{cm}^{-1}$ )

**[L4Re(CO)<sub>3</sub>P(Ph)<sub>3</sub>][OTf], ReL8**

Sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière, **ReACN** (120 mg ; 0,15 mmol) et la triphénylphosphine (393 mg ; 1,5 mmol) sont dissous dans 20 mL de THF et chauffés à 70°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, 20 mL de pentane sont ajoutés au milieu afin de faire précipiter la triphénylphosphine en excès. Après filtration, le filtrat est concentré par évaporation jusqu'à un volume d'environ 3 mL. La solution est mélangée à de l'éther diéthylique. Le précipité est recueilli par filtration et placé dans un appareil de soxhlet avec de l'éther diéthylique pendant 4 h. La poudre orange obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine avec un gradient d'éluion EtOAc/MeOH (100:0) jusqu'à (96:4). (Rendement = 30%)

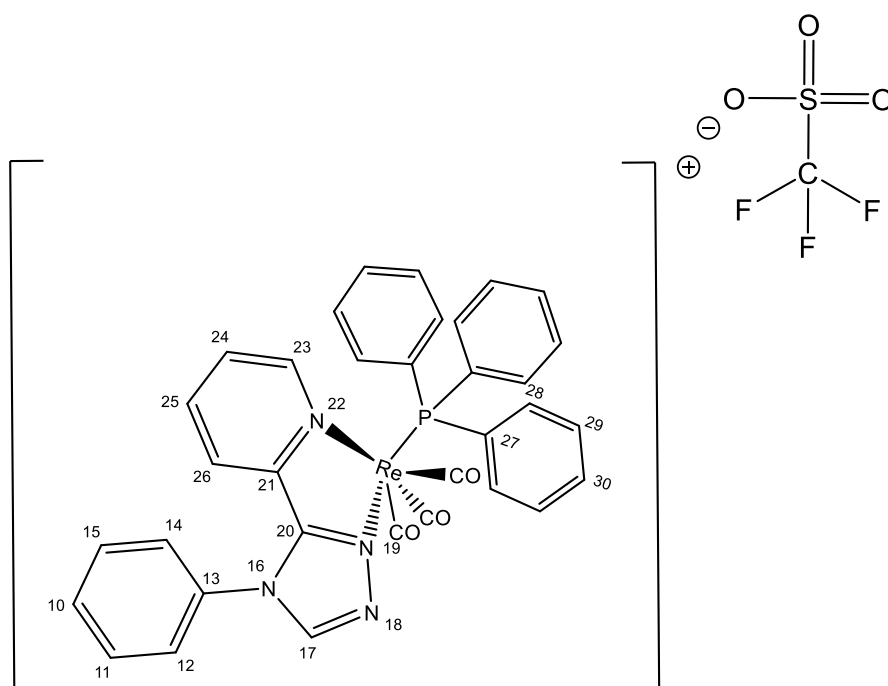
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,70 - 8,64 (H<sub>23</sub> ; m ; 1H), 8,58 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 8,50 (H<sub>11-15</sub> ; app. d\* ; J = 8,9 Hz ; 2H), 7,95 (H<sub>25</sub> ; td ; J = 8,0 ; 2,1 Hz ; 1H), 7,80 - 7,74 (H<sub>4</sub> ; m ; 1H), 7,64 - 7,58 (H<sub>7</sub> ; m ; 1H), 7,50 (H<sub>24</sub> ; ddd ; J = 8,0 ; 5,5 ; 1,3 Hz ; 1H), 7,47 - 7,30 (H<sub>5-6-12-14-29-30</sub> ; m ; 13H), 7,25 7,14 (H<sub>28</sub> ; m ; 6H), 7,03 - 6,97 (H<sub>26</sub> ; m ; 1H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 194,8 (d ; J<sub>C-P</sub> = 8,3 Hz ; CO), 193,0 (d ; J<sub>C-P</sub> = 7,6 Hz ; CO), 185,52 (d ; J<sub>C-P</sub> = 5,7 Hz ; CO), 160,6 (C<sub>2</sub>) ; 154,6 (C<sub>23</sub>) ; 153,9 (C<sub>20</sub>) ; 150,9 (C<sub>8</sub>) ; 147,5 (C<sub>17</sub>) ; 143,6 (C<sub>21</sub>) ; 141,8 (C<sub>9</sub>) ; 140,7 (C<sub>25</sub>) ; 133,1 (d ; J<sub>C-P</sub> = 10,8 Hz ; C<sub>28</sub>) ; 132,9 (C<sub>10</sub>) ; 131,19 (d ; J<sub>C-P</sub> = 2,2 Hz ; C<sub>30</sub>) ; 130,8 (C<sub>13</sub>) ; 129,9 (C<sub>11-15</sub>) ; 129,10 (d ; J<sub>C-P</sub> = 10,0 Hz ; C<sub>29</sub>) ; 129,03 (C<sub>24</sub>) ; 128,6 (d ; J<sub>C-P</sub> = 46,2 Hz ; C<sub>27</sub>) ; 127,2 (C<sub>12-14</sub>) ; 126,1 (C<sub>5</sub>) ; 125,0 (C<sub>6</sub>) ; 124,1 (C<sub>26</sub>) ; 122,2 (q ; J<sub>C-F</sub> = 94 Hz ; CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ; 120,4 (C<sub>4</sub>) ; 111,0 (C<sub>7</sub>).

ESI-HRMS: POS m/z=870,1407 calculé pour [C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P<sup>185</sup>Re]<sup>+</sup> m/z=870,1407 NEG m/z=148,9519 [CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>-</sup>

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2044 ; 1957 ; 1910

IR (CDCl<sub>3</sub>): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2042 ; 1955 ; 1930

**[LphenRe(CO)<sub>3</sub>P(Ph)<sub>3</sub>][OTf], ReL9**

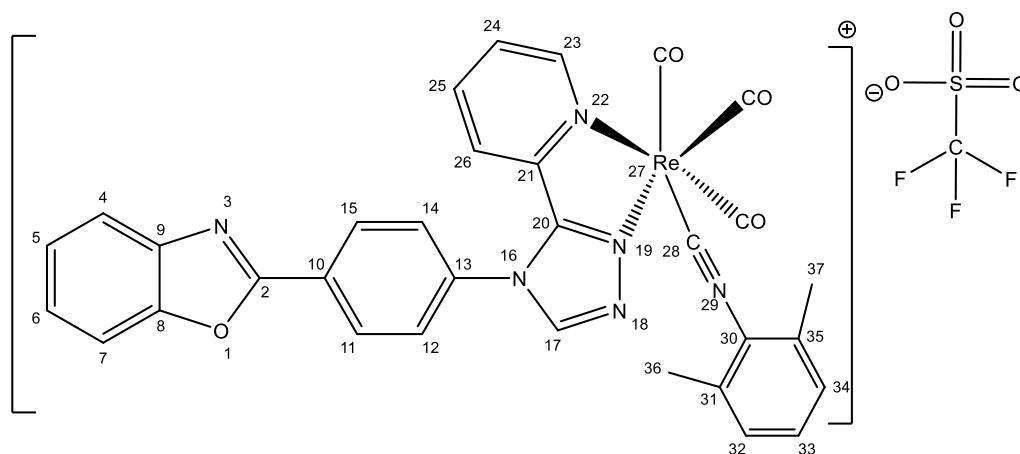
Sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière, le complexe **ReLphen** (61 mg ; 0,1156 mmoles) et le trifluoroacetate d'argent (45 mg ; 0,1734 mmol) dans l'éthanol (25 mL) sont chauffés à 80°C pendant 5 h. A température ambiante le milieu réactionnel est filtré à l'abri de l'air sur filtre en PTFE de porosité 0,2 mm. Au filtrat jaune pâle, la PPh<sub>3</sub> (302 mg ; 1,156 mmol) est ajoutée et la solution chauffée à 80°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée et le filtrat évaporé à sec, puis purifié par chromatographie sur colonne d'alumine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (98:2). Une masse de 53 mg d'un solide jaune est récupérée (Rendement = 51%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,64 (H<sub>23</sub> ; dd ; *J* = 5,5 ; 1,5 Hz ; 1H), 8,42 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 8,04 (H<sub>25</sub> ; td ; *J* = 7,8 ; 1,8 Hz ; 1H), 7,74–7,64 (H<sub>11-12-14-15</sub> ; m ; 4H), 7,53 (H<sub>24</sub> ; ddd ; *J* = 7,8 ; 5,5 ; 1,3 Hz ; 1H), 7,48–7,32 (H<sub>10-29-30</sub> ; m ; 10H), 7,23–7,13 (H<sub>28</sub> ; m ; 6H), 6,93 (H<sub>26</sub> ; d ; *J* = 8,0 Hz ; 1H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 194,7 (d ; *J* = 7,3 Hz ; CO), 193,0 (d ; *J* = 8,4 Hz ; CO), 185,2 (d ; *J* = 61,3 Hz ; CO), 154,5 (C<sub>23</sub>) ; 154,0 (C<sub>20</sub>) ; 147,5 (C<sub>17</sub>) ; 143,4 (C<sub>21</sub>) ; 141,1 (C<sub>25</sub>) ; 133,1 (d ; *J* = 10,8 Hz ; C<sub>28</sub>) ; 132,5 (C<sub>11-15</sub>) ; 131,4 (C<sub>12-14</sub>) ; 131,2 (d ; *J* = 2,3 Hz ; C<sub>30</sub>) ; 130,8 (C<sub>13</sub>) ; 129,2 (C<sub>24</sub>) ; 129,1 (d ; *J* = 10,4 Hz ; C<sub>29</sub>) ; 128,5 (d ; *J* = 46,1 Hz ; C<sub>27</sub>) ; 126,2 (C<sub>10</sub>) ; 124,2 (C<sub>26</sub>).

ESI-HRMS: POS *m/z* = 753,1194 calculé pour [C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sup>185</sup>Re]<sup>+</sup> *m/z* = 753,1187.

IR (CH<sub>3</sub>CN): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2042 ; 1955 ; 1929

**[L4Re(CO)<sub>3</sub>(isocya)][OTf], ReL10**

Le protocole de cette réaction est réalisé en deux parties. Le produit intermédiaire n'est pas isolé.

Dans un ballon sous azote à l'abri de la lumière, **ReL4** (64,5 mg ; 0,1 mmol) et le triflate d'argent (51,4 mg ; 0,2 mmol) sont dissous dans de l'éthanol (25 mL) puis chauffés à 80°C pendant 5 h. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur filtre en PTFE de porosité 0,22µm (0,22µm-GF-Millipore®).

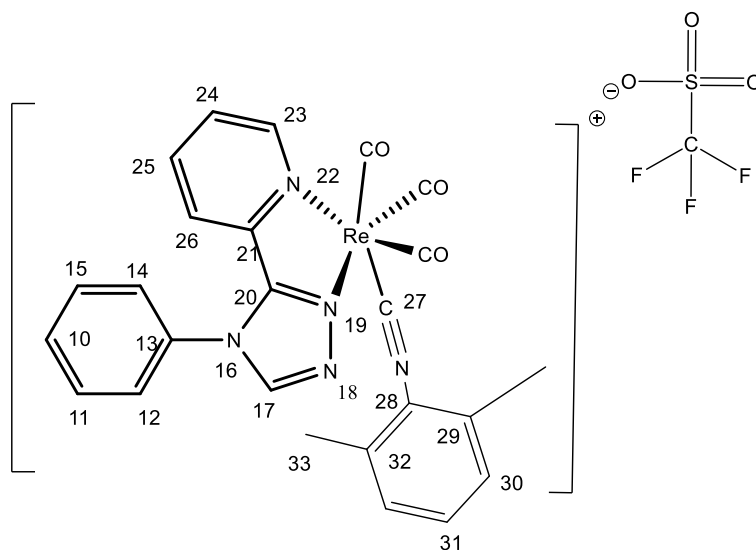
Dans un ballon sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière, le diméthylphénylisocyanure (29 mg ; 0,22 mmol) est ajouté à la solution d'éthanol obtenue précédemment puis l'ensemble est chauffé à 80°C toute une nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié sur colonne d'alumine avec un mélange DCM/MeOH (98:2), conduisant à 54.2 mg d'une poudre orange/marron. (Rendement = 61 %).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9,09 (H<sub>23</sub> ; ddd ; J = 5,5 ; 1,6 ; 0,8 Hz ; 1H), 8,69 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 8,55–8,49 (H<sub>11-15</sub> ; d\* ; J = 8,8 Hz ; 2H), 8,04 (H<sub>25</sub> ; td ; J = 7,9 ; 1,5 Hz ; 1H), 7,90 (H<sub>12-14</sub> ; d\* ; J = 8,8 Hz ; 2H), 7,77–7,68 (H<sub>4-26</sub> ; m ; 2H), 7,62–7,56 (H<sub>7</sub> ; m ; 1H), 7,45–7,33 (H<sub>5-6-24</sub> ; m ; 3H), 7,17 (H<sub>33</sub> ; dd ; J = 8,2 ; 6,8 Hz ; 1H), 7,04 (H<sub>32</sub> ; d ; J = 8,2 Hz ; 2H), 2,16 (H<sub>36</sub> ; s ; 6H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 191,3 (CO) ; 189,6 (CO) ; 186,2 (CO) ; 160,6 (C<sub>2</sub>) ; 156,3 (C<sub>28</sub>) ; 155,2 (C<sub>23</sub>) ; 154,7 (C<sub>20</sub>) ; 150,8 (C<sub>8</sub>) ; 147,9 (C<sub>17</sub>) ; 144,6 (C<sub>21</sub>) ; 141,7 (C<sub>9</sub>) ; 141,1 (C<sub>25</sub>) ; 135,5 (C<sub>28</sub>) ; 133,4 (C<sub>10</sub>) ; 130,7 (C<sub>13</sub>) ; 130,1 (C<sub>33</sub>) ; 129,9 (C<sub>11-15</sub>) ; 129,0 (C<sub>26</sub>) ; 128,1 (C<sub>32</sub>) ; 127,5 (C<sub>12-14</sub>) ; 126,1 (C<sub>5</sub>) ; 125,0 (C<sub>6</sub>) ; 124,4 (C<sub>24</sub>) ; 120,3 (C<sub>4</sub>) ; 118,3 (C<sub>27</sub>) ; 110,9 (C<sub>7</sub>) ; 18,3 (C<sub>36</sub>).

ESI-HRMS: POS m/z = 739,1232 calculé pour [C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>185</sup>Re]<sup>+</sup> m/z = 739,1246.

IR (KBr pastille): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2039 ; 1970 ; 1932

**[LphenRe(CO)<sub>3</sub>(isocya)][OTf], ReL11**

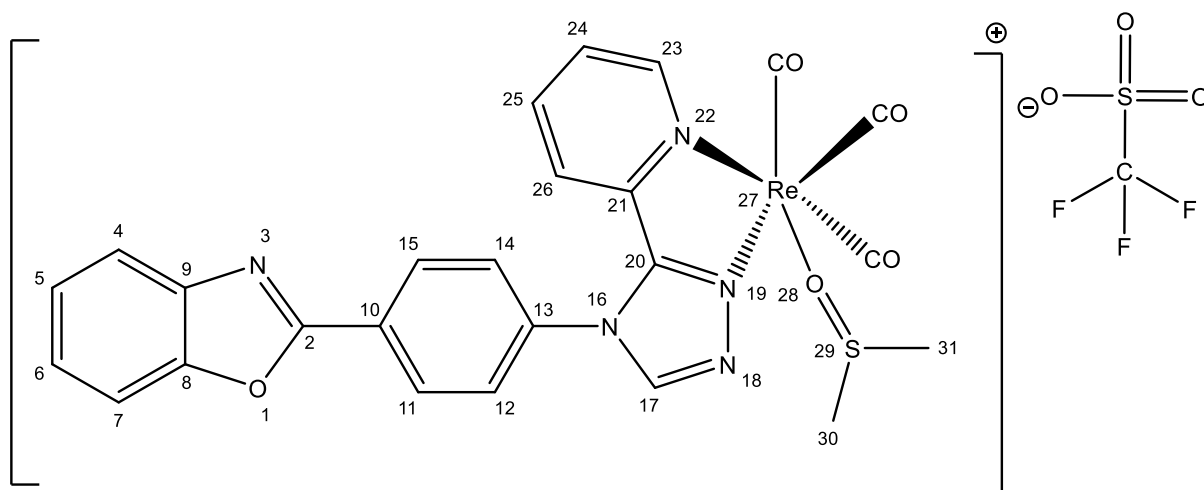
En reprenant la même procédure que pour **ReL10**, **ReLphen** (52,7 mg ; 0,1 mmol), le triflate d'argent (51,4 mg ; 0,2 mmol) et le diméthylphénylisocyanure (29 mg ; 0,22 mmol) conduisent à 64 mg de solide orange (Rendement = 83 %).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)= 9,09 (H<sub>23</sub> ; ddd ; J = 5,5 ; 1,6 ; 0,8 Hz ; 1H), 8,69 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 8,10 (H<sub>24</sub> ; td ; J = 8,0 ; 1,6 Hz ; 1H), 7,79–7,64 (H<sub>10-11-12-14-15-25</sub> ; m ; 6H), 7,35 (H<sub>26</sub> ; dt ; 1H ; J = 8,3 ; 1,2 Hz ; 1H), 7,20 (H<sub>32</sub> ; dd ; J = 8,4 ; 6,9 Hz ; 1H), 7,07 (H<sub>31</sub> ; d ; J = 7,9 Hz ; 2H), 2,21 (H<sub>33</sub> ; s ; 6H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 191,3 (CO) ; 189,6 (CO) ; 186,4 (CO) ; 155,1 (C<sub>23</sub>) ; 154,9 (C<sub>20</sub>) ; 148,8 (C<sub>28</sub>) ; 147,8 (C<sub>17</sub>) ; 144,6 (C<sub>21</sub>) ; 141,5 (C<sub>25</sub>) ; 135,6 (C<sub>30</sub>) ; 132,4 (C<sub>11-15</sub>) ; 131,28 (C<sub>10</sub>) ; 131,25 (C<sub>13</sub>) ; 130,2 (C<sub>31</sub>) ; 129,1 (C<sub>24</sub>) ; 128,2 (C<sub>32</sub>) ; 126,6 (C<sub>12-14</sub>) ; 124,6 (C<sub>26</sub>) ; 122,7 (C<sub>27</sub>) ; 18,3 (C<sub>33</sub>).

ESI-HRMS: POS m/z = 622,1017 calculé pour [C<sub>25</sub> H<sub>19</sub> N<sub>5</sub> O<sub>3</sub> <sup>185</sup>Re]<sup>+</sup> m/z = 622,1017

IR (CH<sub>3</sub>CN): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2043 ; 1971 ; 1943

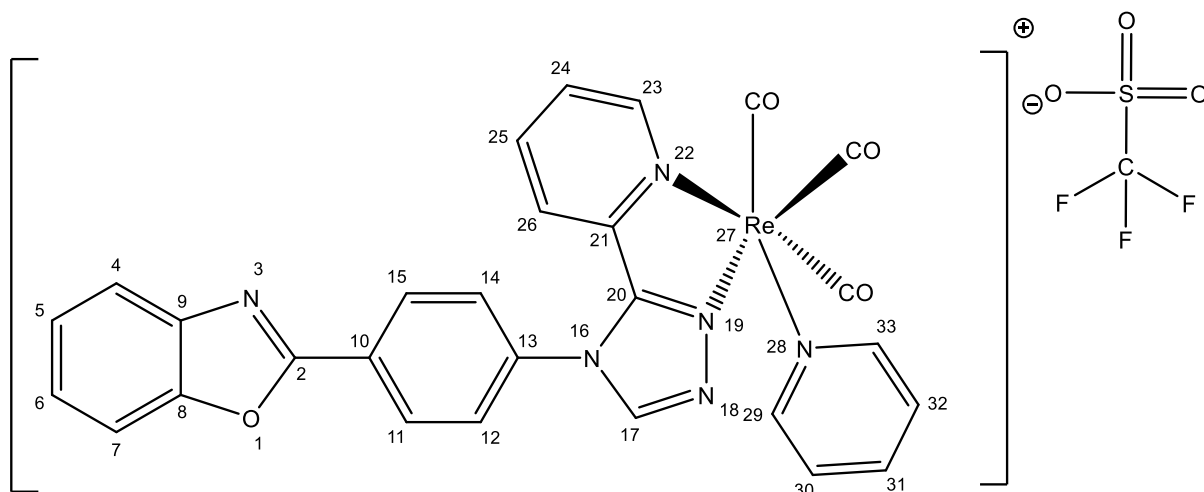
**[L4Re(CO)<sub>3</sub>(DMSO)][OTf], ReDMSO**

**ReACN** (99 mg ; 0,152 mmol) est mélangé avec 2 mL de DMSO pendant 2 jours à température ambiante. Le solvant est évaporé en chauffant sous vide. Le produit purifié contient des traces de DMSO.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) = 9,42 (H<sub>17</sub> ; s ; 1H), 9,17 (H<sub>23</sub> ; dt ; *J* = 5,5 ; 1,1 Hz ; 1H), 8,63–8,52 (H<sub>11-15</sub> ; app. d\* ; 2H), 8,20 (H<sub>25</sub> ; td ; *J* = 8,1 ; 1,5 Hz ; 1H), 8,10 (H<sub>12-14</sub> ; app. d\* ; *J* = 8,3 Hz ; 2H), 7,95–7,79 (H<sub>4-7-24</sub> ; m ; 3H), 7,58–7,45 (H<sub>5-6</sub> ; m ; 2H), 7,31 (H<sub>26</sub> ; d ; *J* = 8,1 ; 1,0 Hz ; 1H), 2,54 (H<sub>30-31</sub> ; s ; 6H).

L'analyse de masse a été faite sur un complexe lié à du DMSO-*d*<sub>6</sub>.

ESI-MS POS: *m/z* = 694,1 calculé pour [C<sub>25</sub>H<sub>13</sub>D<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>185</sup>ReS]<sup>+</sup>: *m/z* = 694,1041

**[L4Re(CO)<sub>3</sub>(Pyr)][OTf], RePyr**

Deux protocoles ont été testés, l'un à partir de **ReL4**, l'autre à partir de **ReLACN**. Dans chaque cas, les méthodes de purification utilisées n'ont pas permis de purifier correctement le produit final voire ont conduit à la décomposition continue du produit.

**Premier protocole :** **ReL4** (50 mg , 0,0775 mmol), et le triflate d'argent (30 mg , 0,116 mmol) dissous dans de 5 mL de THF sont chauffés à reflux pendant une nuit. Le milieu est filtré sur filtre micropore 0,2  $\mu\text{m}$  PTFE puis la pyridine (6,1 mg ; 0,0775 mmol) est ajoutée. Le milieu est laissé à reflux pendant 7 h. Les solvants sont évaporés. Le résidu est dissous dans un minimum de DCM et le produit est précipité à l'éther diéthylique.

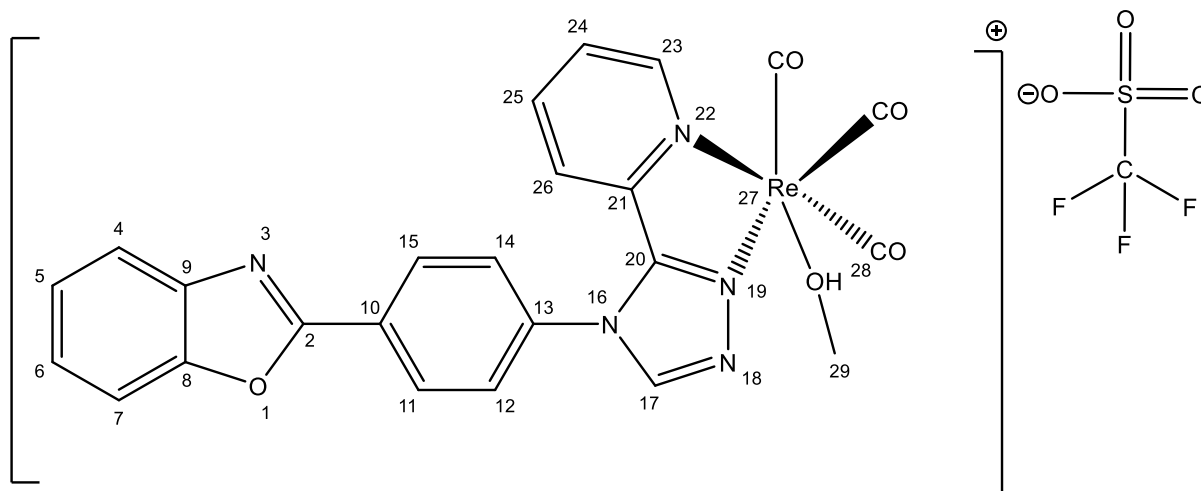
**Deuxième protocole :** **ReACN** (100 mg, 0,15 mmol) et 2 mL de pyridine sont mélangés à 90°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, la pyridine est évaporée et le solide obtenu placé dans un appareil de soxhlet avec de l'éther pendant 4 h.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 9,34 ( $\text{H}_{23}$  ; dt ;  $J = 5,5$  ; 1,1 Hz ; 1H), 8,81 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 1H), 8,59–8,52 ( $\text{H}_{11-15}$  ; app. d\* ; 2H), 8,49 ( $\text{H}_{29-33}$  ; dt ;  $J = 5,1$  ; 1,6 Hz ; 2H), 8,10–7,68 ( $\text{H}_{4-7-12-14-24-25-31}$  ; m ; 7H), 7,58–7,41 ( $\text{H}_{5-6-30-32}$  ; m ; 4H), 7,25 ( $\text{H}_{26}$  ; d ;  $J = 8,1$  ; 1,1 Hz ; 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 161,2 ( $\text{C}_2$ ) ; 156,0 ( $\text{C}_{20}$ ) ; 155,4 ( $\text{C}_{23}$ ) ; 152,6 ( $\text{C}_{30-32}$ ) ; 151,0 ( $\text{C}_8$ ) ; 148,5 ( $\text{C}_{17}$ ) ; 144,8 ( $\text{C}_{21}$ ) ; 141,9 ( $\text{C}_9$ ) ; 141,3 ( $\text{C}_{25}$ ) ; 139,7 ( $\text{C}_{31}$ ) ; 134,2 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 130,4 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 129,4 ( $\text{C}_{11-15-24}$ ) ; 127,8 ( $\text{C}_{12-14}$ ) ; 126,7 ( $\text{C}_{29-33}$ ) ; 126,2 ( $\text{C}_5$ ) ; 125,2 ( $\text{C}_6$ ) ; 124,1 ( $\text{C}_{26}$ ) ; 120,3 ( $\text{C}_4$ ) ; 111,0 ( $\text{C}_7$ ). (CO non visibles)

ESI-HRMS: POS  $m/z = 687,0922$  calculé pour  $[\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4^{185}\text{Re}]$   $m/z = 687,0919$ .

[**L4Re(CO)<sub>3</sub>(Pyr)**][MeOH], **ReMeOH**



**ReACN** (96 mg ; 0,148 mmol) est mélangé à 2 mL de méthanol pendant 12 jours. Nous obtenons un solide jaune dans une solution orange. Après filtration, le solide jaune obtenu est le produit attendu.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 9,35 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 1H), 9,12 ( $\text{H}_{23}$  ; d ;  $J = 5,3$  Hz ; 1H), 8,59 – 8,50 ( $\text{H}_{11-15}$  ; app. d\* ;  $J = 8,9$  Hz ; 2H), 8,18–8,03 ( $\text{H}_{12-14-25}$  ; m ; 3H), 7,95–7,87 ( $\text{H}_{4-7}$  ; m ; 2H), 7,79–7,72 ( $\text{H}_{24}$  ; m ; 1H), 7,58–7,47 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 7,29 ( $\text{H}_{26}$  ; d ;  $J = 8,1$  Hz ; 1H), 4,11 ( $\text{H}_{28}$  ; q ;  $J = 5,2$  Hz ; 0,5H), 3,19 ( $\text{H}_{29}$  ; d ;  $J = 5,2$  Hz ; 1,5H).

ESI-HRMS: POS  $m/z = 642,1$  calculé pour  $[\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5^{187}\text{Re}]$   $m/z = 642,0787$  NEG  $m/z = 148,9519$  [ $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}$ ]



## B. Données cristallographiques

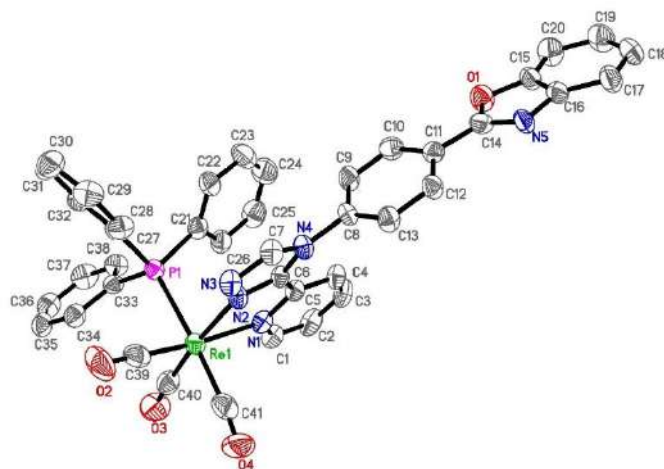


Figure S1 Structure cristallographique et numérotation de la partie cationique du complexe **ReL8**

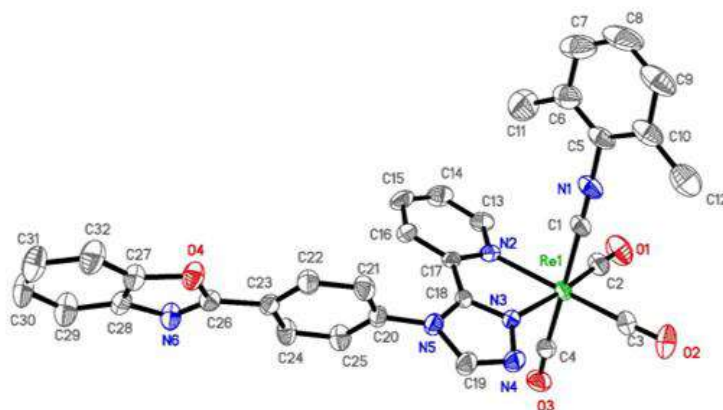


Figure S2 Structure cristallographique et numérotation de la partie cationique du complexe **ReL10**

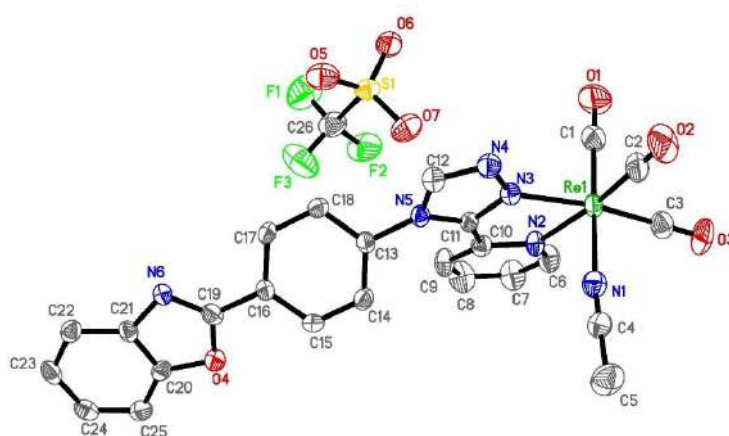


Figure S3 Structure cristallographique et numérotation du complexe **ReACN**

ReL8		ReL10		ReACN	
Liaison	D (Å)	Liaison	D (Å)	Liaison	D (Å)
Re(1)-P(1)	2.495	Re(1)-C(1)	2.081	Re(1)-C(1)	2.152
Re(1)-N(2)	2.134	Re(1)-N(3)	2.149	Re(1)-N(3)	2.142
Re(1)-N(1)	2.195	Re(1)-N(2)	2.200	Re(1)-N(2)	2.197
Re(3)-C(40)	1.897	Re(1)-C(2)	1.931	Re(1)-C(3)	1.920
Re(2)-C(39)	1.891	Re(1)-C(3)	1.915	Re(1)-C(2)	1.924
Re(1)-C(41)	1.956	Re(1)-C(4)	1.980	Re(1)-C(4)	1.908
O(3)-C(40)	1.168	O(1)-C(2)	1.142	O(3)-C(3)	1.148
O(2)-C(39)	1.163	O(2)-C(3)	1.145	O(2)-C(2)	1.139
O(4)-C(41)	1.148	O(3)-C(4)	1.132	O(1)-C(1)	1.154

Table S1 Longueurs de liaisons de la sphère de coordination de ReL8, ReL10 et ReACN

ReL8		ReL10		ReACN	
Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
C(39)-Re(1)-P(1)	87.79	C(3)-Re(1)-C(4)	90.17	C(2)-Re(1)-C(1)	89.90
C(40)-Re(1)-P(1)	87.44	C(2)-Re(1)-C(4)	89.59	C(3)-Re(1)-C(1)	88.34
C(40)-Re(1)-C(39)	91.61	C(2)-Re(1)-C(3)	87.98	C(3)-Re(1)-C(2)	91.00
C(41)-Re(1)-N(2)	91.63	C(4)-Re(1)-N(3)	88.65	C(1)-Re(1)-N(3)	95.97
C(39)-Re(1)-N(2)	97.05	C(3)-Re(1)-N(3)	99.08	C(2)-Re(1)-N(3)	95.73
C(40)-Re(1)-N(2)	171.25	C(2)-Re(1)-N(3)	172.73	C(2)-Re(1)-N(3)	172.00
C(41)-Re(1)-N(1)	93.65	C(4)-Re(1)-N(2)	95.62	C(1)-Re(1)-N(2)	92.42
C(39)-Re(1)-N(1)	170.42	C(3)-Re(1)-N(2)	170.44	C(2)-Re(1)-N(2)	169.63
C(40)-Re(1)-N(1)	97.91	C(2)-Re(1)-N(2)	99.63	C(3)-Re(1)-N(2)	99.16
N(2)-Re(1)-N(1)	73.45	N(3)-Re(1)-N(2)	73.53	N(3)-Re(1)-N(2)	73.98
C(41)-Re(1)-P(1)	176.78	C(4)-Re(1)-C(1)	178.91	C(1)-Re(1)-N(1)	178.87
C(39)-Re(1)-P(1)	89.65	C(3)-Re(1)-C(1)	90.85	C(2)-Re(1)-N(1)	88.98
C(40)-Re(1)-P(1)	90.69	C(2)-Re(1)-C(1)	90.05	C(3)-Re(1)-N(1)	91.84
N(2)-Re(1)-P(1)	90.61	N(3)-Re(1)-C(1)	91.67	N(3)-Re(1)-N(1)	83.98
N(1)-Re(1)-P(1)	89.20	N(2)-Re(1)-C(1)	83.41	N(2)-Re(1)-N(1)	88.65
O(3)-C(40)-Re(1)	175.73	O(1)-C(2)-Re(1)	178.64	O(3)-C(3)-Re(1)	178.63
O(2)-C(39)-Re(1)	177.27	O(2)-C(3)-Re(1)	178.10	O(2)-C(2)-Re(1)	177.61
O(4)-C(41)-Re(1)	173.73	O(3)-C(4)-Re(1)	177.18	O(1)-C(1)-Re(1)	178.33

Table S2 Angles de la sphère de coordination de ReL8, ReL10 et ReACN

## C. Données théoriques

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_6$	H-2→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	347.7	3.57	0.2027
	H→LUMO	$\pi(\text{PBO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	LMCT			
	H-1→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT			
$S_0 \rightarrow S_{14}$	H-1→LUMO+1	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	MLCT	292.8	4.23	0.1009
$S_0 \rightarrow S_{19}$	H→LUMO+1	$\pi(\text{PBO}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	ILCT	287.7	4.31	0.8771
$S_0 \rightarrow S_{20}$	H-2→LUMO+3	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})+\text{p}(\text{Re})$	LMCT	283	4.38	0.0666
$S_0 \rightarrow S_{51}$	H-14→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	246.7	5.03	0.0925

**Table S3** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL8** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_3$	H→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	354	3.50	0.0740
	H-1→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT			
$S_0 \rightarrow S_4$	H-4→LUMO	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	352	3.52	0.0386
$S_0 \rightarrow S_8$	H-9→LUMO	$\pi(\text{Pyta})+\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	LMCT	322.5	3.84	0.0327
$S_0 \rightarrow S_{19}$	H-1→LUMO+1	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT	277.9	4.46	0.0383
$S_0 \rightarrow S_{23}$	H-3→LUMO+1	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT	264.8	4.68	0.0364
$S_0 \rightarrow S_{25}$	H-4→LUMO+1	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT	263.4	4.71	0.0341
$S_0 \rightarrow S_{31}$	H-3→LUMO+1	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT	254.5	4.87	0.1370
$S_0 \rightarrow S_{33}$	H→LUMO+3	$\pi(\text{PPh}_3)+\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{CF}_3\text{SO}_3)$		251.3	4.93	0.0492
$S_0 \rightarrow S_{57}$	H-18→LUMO	$\pi(\text{CF}_3\text{SO}_3) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$		224.1	5.53	0.0337

**Table S4** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL9** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_2$	H→LUMO	$\pi(\text{PBO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	386.8	3.21	0.0614
	H-1→LUMO	$\pi(\text{isocyanide})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT			
$S_0 \rightarrow S_4$	H-3→LUMO	$\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	358.5	3.46	0.1464
	H→LUMO	$\pi(\text{PBO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT			
$S_0 \rightarrow S_{11}$	H-6→LUMO	$\pi(\text{isocyanide})+\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	MLCT	299.3	4.14	0.0818
	H-4→LUMO	$\pi(\text{BO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	LMCT			
$S_0 \rightarrow S_{16}$	H→LUMO+1	$\pi(\text{PBO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	LMCT	293.3	4.23	0.5129
$S_0 \rightarrow S_{19}$	H-1→LUMO+1	$\pi(\text{isocyanide})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	MLCT	288.2	4.30	0.4734
$S_0 \rightarrow S_{27}$	H-5→LUMO+3	$\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+$ $\pi^*(\text{isocyanide})+\pi^*(\text{CF}_3\text{SO}_3)$	MLCT	271.5	4.57	0.0846
$S_0 \rightarrow S_{32}$	H-9→LUMO	$\pi(\text{CF}_3\text{SO}_3)+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})$	LMCT	261.8	4.74	0.1449
$S_0 \rightarrow S_{35}$	H-3→LUMO+4	$\pi(\text{CO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})+\pi^*(\text{isocyanide})$	MLCT	259.8	4.77	0.1230
$S_0 \rightarrow S_{36}$	H-8→LUMO+1	$\pi(\text{phenyl})+\pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	LLCT	258.5	4.80	0.0499
$S_0 \rightarrow S_{39}$	H-6→LUMO+2	$\pi(\text{isocyanide})+\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow$ $\pi^*(\text{isocyanide})+\text{p}(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT	256.7	4.83	0.0432
$S_0 \rightarrow S_{42}$	H→LUMO+3	$\pi(\text{PBO})+\text{d}(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})+\text{p}(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})+$ $\pi^*(\text{isocyanide})+\pi^*(\text{CF}_3\text{SO}_3)$	MLCT	254.7	4.87	0.0941
$S_0 \rightarrow S_{51}$	H-5→LUMO+6	$\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{phenyl})+\text{p}(\text{Re})+$ $\pi^*(\text{isocyanide})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT	240.2	5.16	0.0852
$S_0 \rightarrow S_{52}$	H-3→LUMO+8	$\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \text{p}(\text{Re})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT	239.1	5.19	0.0605
$S_0 \rightarrow S_{55}$	H-5→LUMO+6	$\text{d}(\text{Re})+\pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{phenyl})+\text{p}(\text{Re})+$ $\pi^*(\text{isocyanide})+\pi^*(\text{CO})$	MLCT	235.2	5.27	0.1703

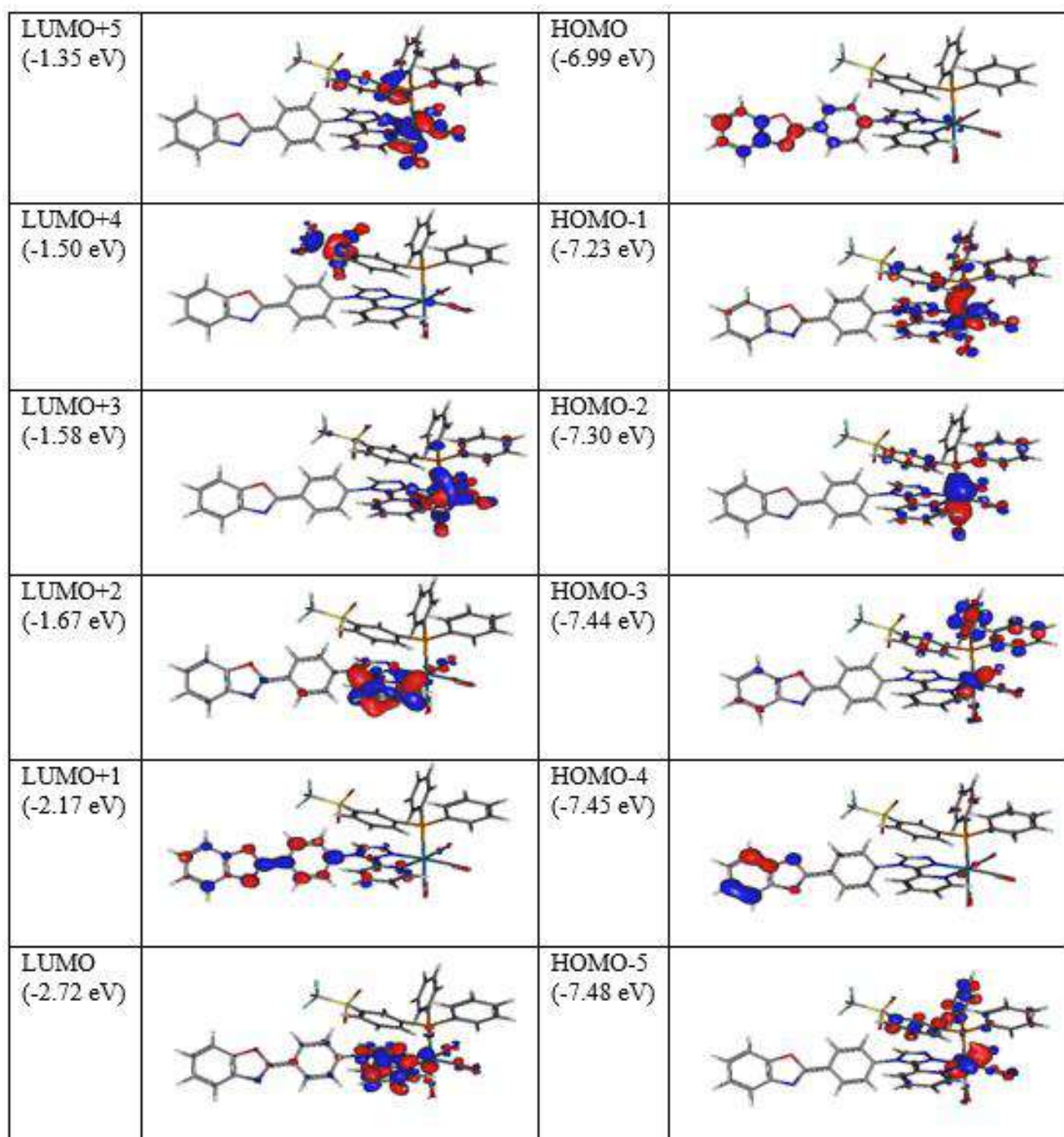
**Table S5** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL10** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	H → LUMO	$\pi(\text{CO}) + \pi(\text{isocyanide}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	MLCT	367.8	3.37	0.0848
S <sub>0</sub> → S <sub>6</sub>	H-5 → LUMO	$\pi(\text{phenyl}) + \pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	LMCT	310.2	4.00	0.0530
S <sub>0</sub> → S <sub>19</sub>	H-2 → LUMO+2	$\pi(\text{isocyanide}) + d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	MLCT	278.5	4.45	0.0904
S <sub>0</sub> → S <sub>22</sub>	H-3 → LUMO+3	$\pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow p(\text{Re}) + \pi^*(\text{isocyanide}) + \pi^*(\text{CO})$	MLCT	271.1	4.57	0.0802
S <sub>0</sub> → S <sub>24</sub>	H-2 → LUMO+8	$\pi(\text{isocyanide}) + d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) \rightarrow \pi^*(\text{phenyl})$	MLCT	259.3	4.78	0.2842
S <sub>0</sub> → S <sub>26</sub>	H-8 → LUMO	$\pi(\text{CF}_3\text{SO}_3) + \pi(\text{Pyta}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	LMCT	258.7	4.79	0.1876
S <sub>0</sub> → S <sub>39</sub>	H-2 → LUMO+5	$\pi(\text{isocyanide}) + d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) \rightarrow p(\text{Re}) + \pi^*(\text{isocyanide}) + \pi^*(\text{CO})$	MLCT	240.8	5.15	0.0753
S <sub>0</sub> → S <sub>42</sub>	H → LUMO+5	$\pi(\text{CO}) + \pi(\text{isocyanide}) + d(\text{Re}) \rightarrow p(\text{Re}) + \pi^*(\text{isocyanide}) + \pi^*(\text{CO})$	MLCT	239	5.19	0.0862
S <sub>0</sub> → S <sub>44</sub>	H-3 → LUMO+5	$\pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow p(\text{Re}) + \pi^*(\text{isocyanide}) + \pi^*(\text{CO})$	MLCT	235.7	5.26	0.1583

**Table S6** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL11** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur


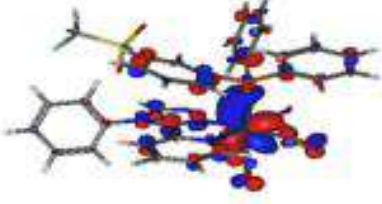
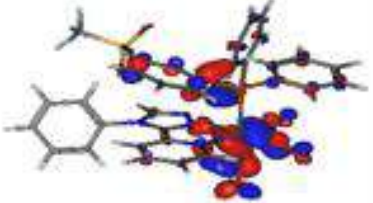
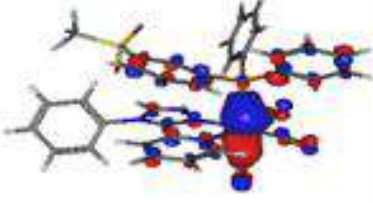
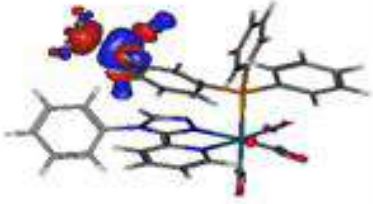
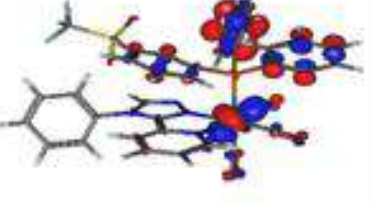
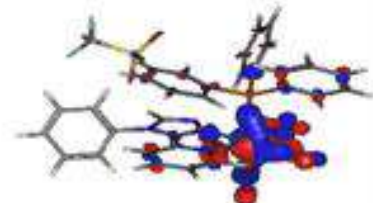
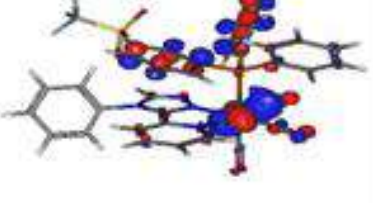
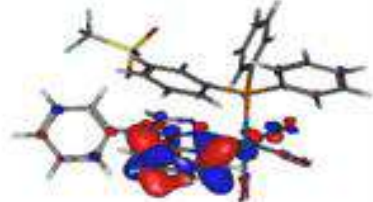
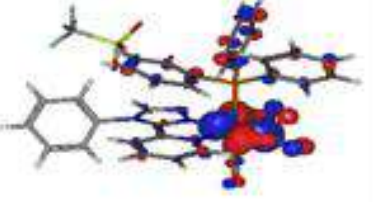
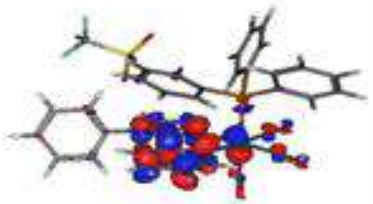
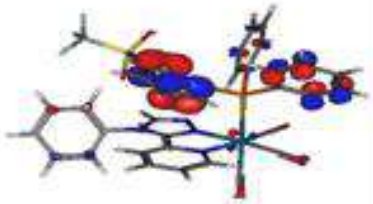
Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	H-2 → LUMO	$\pi(\text{CH}_3\text{CN}) + \pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	MLCT	367.6	3.37	0.1089
	H-4 → LUMO	$\pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	MLCT			
S <sub>0</sub> → S <sub>4</sub>	H-4 → LUMO	$\pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	MLCT	353.2	3.51	0.1372
S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub>	H-3 → LUMO	$\pi(\text{BO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	LMCT	315.5	3.93	0.2389
S <sub>0</sub> → S <sub>10</sub>	H-3 → LUMO	$\pi(\text{BO}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re})$	LMCT	294.8	4.21	0.1614
S <sub>0</sub> → S <sub>13</sub>	H-1 → LUMO+1	$\pi(\text{CH}_3\text{CN}) + \pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	MLCT	286.9	4.32	0.5318
S <sub>0</sub> → S <sub>14</sub>	H-2 → LUMO+3	$\pi(\text{CH}_3\text{CN}) + \pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{CF}_3\text{SO}_3)$	MLCT	282.9	4.38	0.0667
	H-2 → LUMO+4	$\pi(\text{CH}_3\text{CN}) + \pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta}) + p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CH}_3\text{CN})$				
S <sub>0</sub> → S <sub>40</sub>	H-2 → LUMO+2	$\pi(\text{CH}_3\text{CN}) + \pi(\text{CO}) + d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	MLCT	252	4.92	0.1333
S <sub>0</sub> → S <sub>53</sub>	H-8 → LUMO+1	$\pi(\text{PBO}) \rightarrow \pi^*(\text{PBO})$	ILCT	221.6	5.60	0.0981
S <sub>0</sub> → S <sub>56</sub>	H-6 → LUMO+2	$\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	LLCT	220.4	5.63	0.0689
S <sub>0</sub> → S <sub>57</sub>	H-6 → LUMO+2	$\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyta})$	LLCT	219.2	5.66	0.0834

**Table S7** : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReACN** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$  : énergie,  $f$  : force d'oscillateur



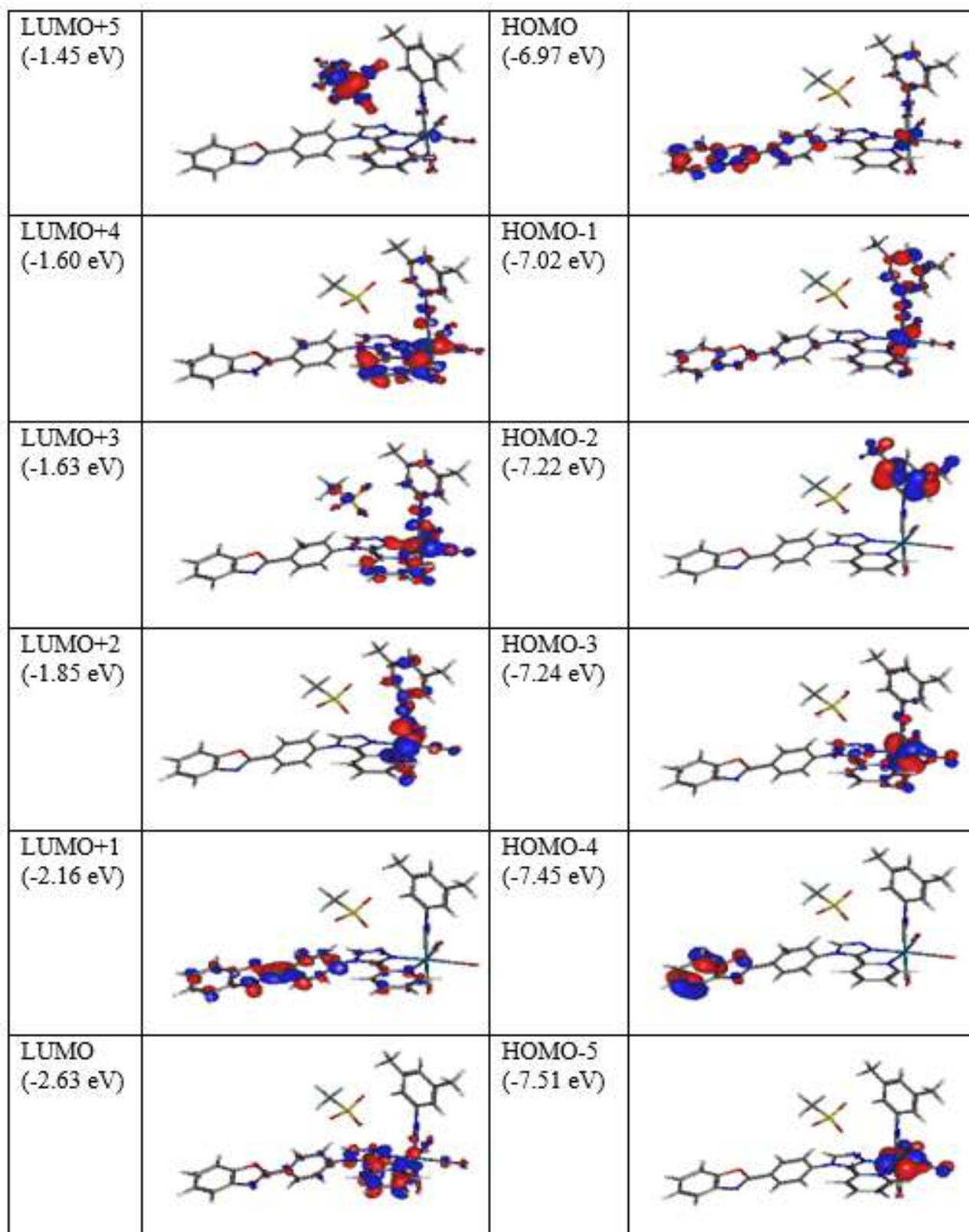
**Figure S4** Isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReL8** dans le dichlorométhane (PCM) calculées avec le couple PBE0/LANL2DZ



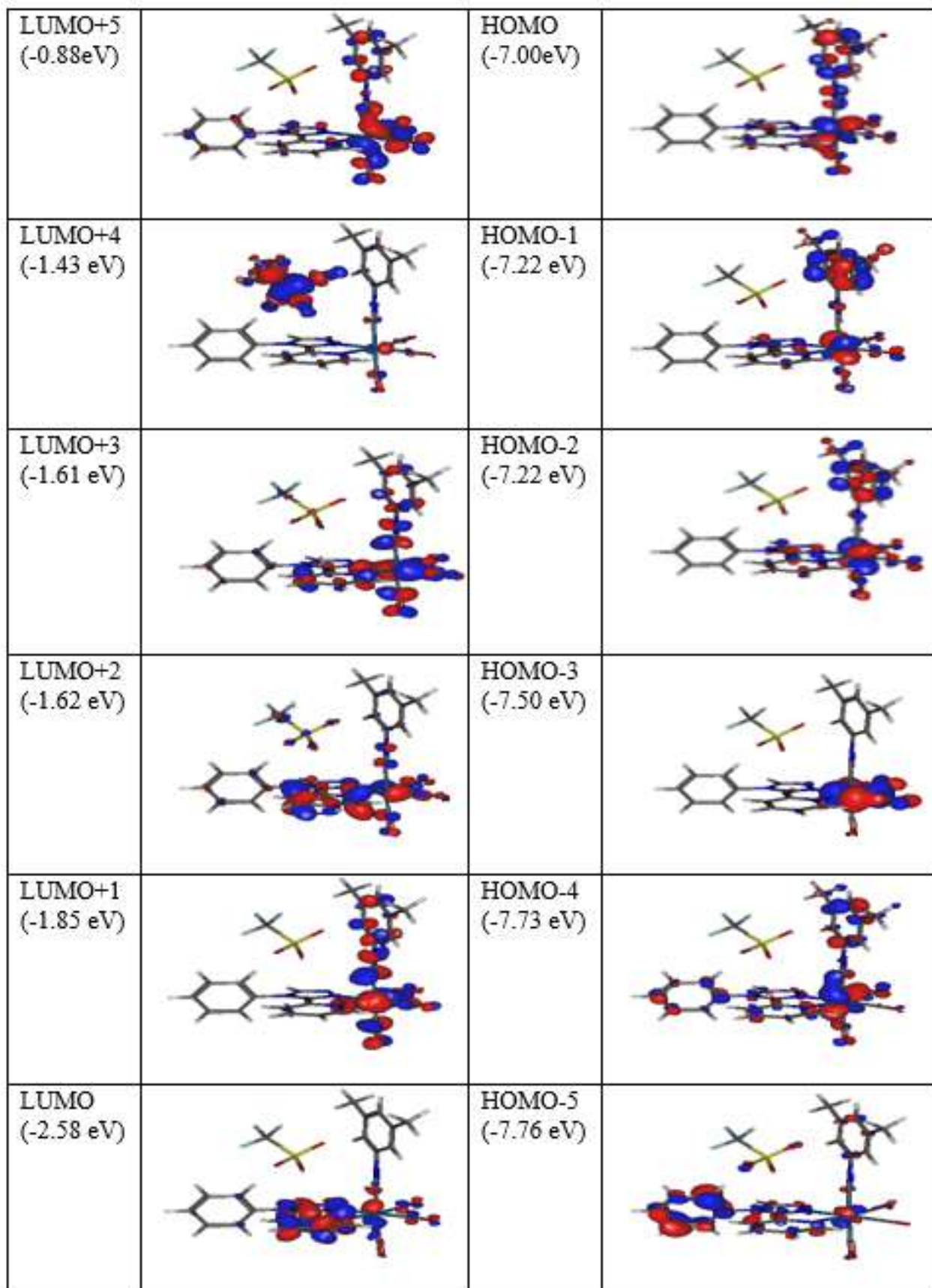
LUMO+5 (-0.98 eV)		HOMO (-7.20 eV)	
LUMO+4 (-1.34 eV)		HOMO-1 (-7.29 eV)	
LUMO+3 (-1.48 eV)		HOMO-2 (-7.44 eV)	
LUMO+2 (-1.57 eV)		HOMO-3 (-7.47 eV)	
LUMO+1 (-1.68 eV)		HOMO-4 (-7.53 eV)	
LUMO (-2.67 eV)		HOMO-5 (-7.56 eV)	

**Figure S5** Isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReL9** dans le dichlorométhane (PCM) calculées avec le couple PBE0/LANL2DZ

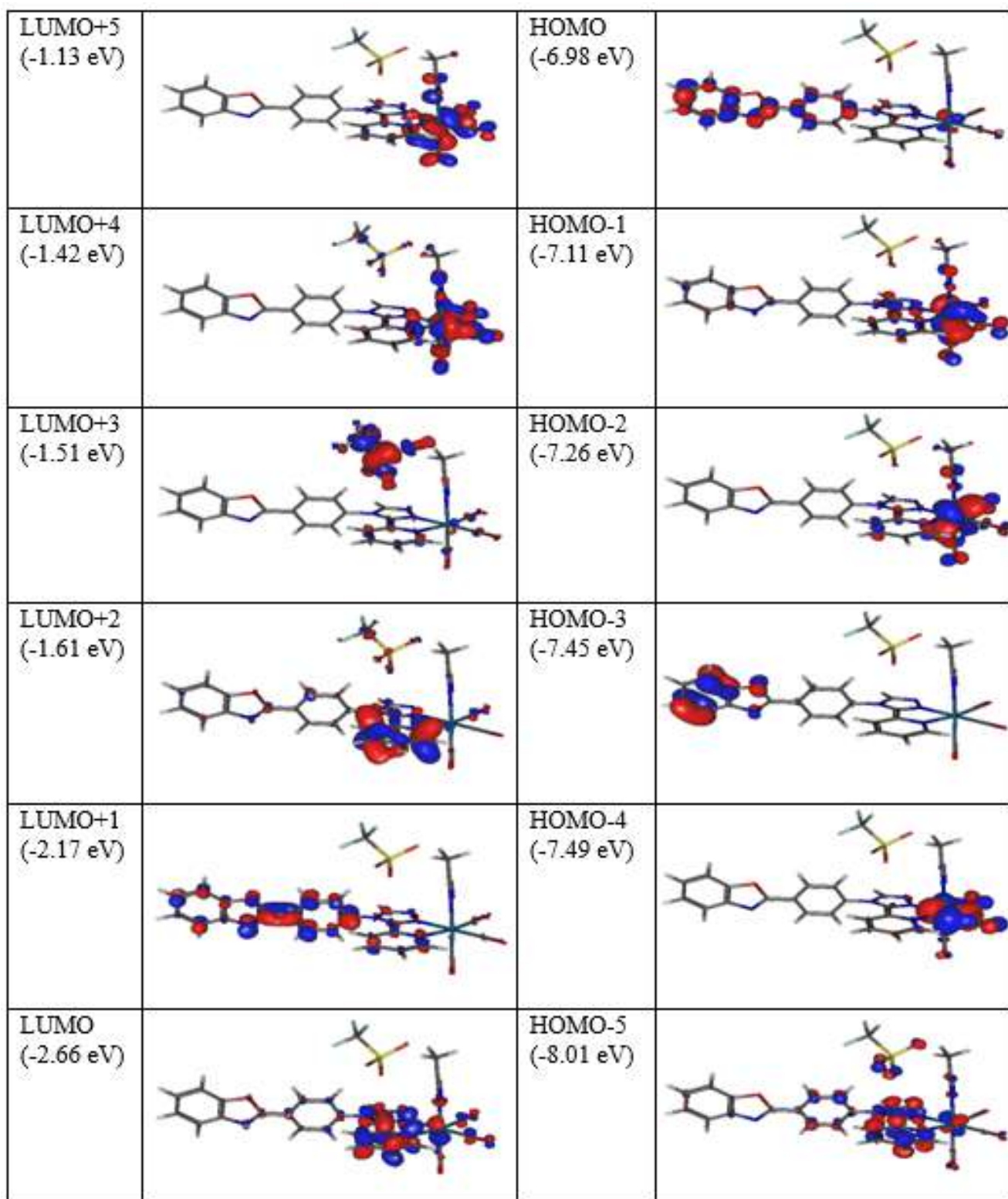




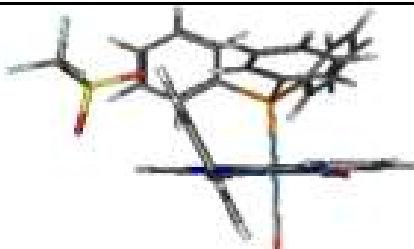
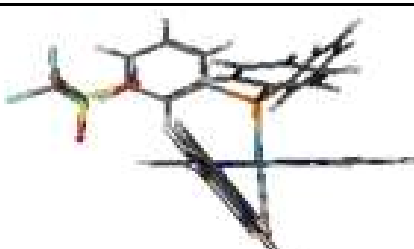
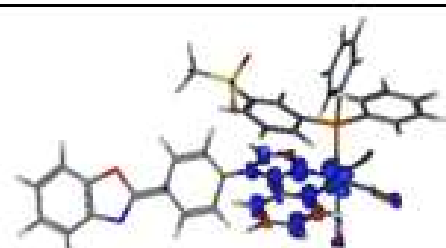
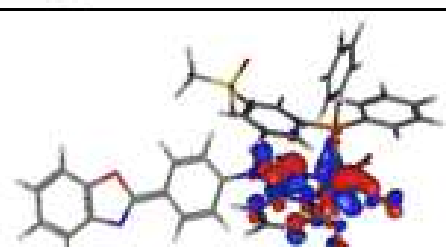
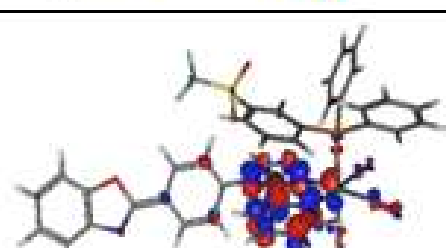
**Figure S6** Isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReL10** dans le dichlorométhane (PCM) calculées avec le couple PBE0/LANL2DZ



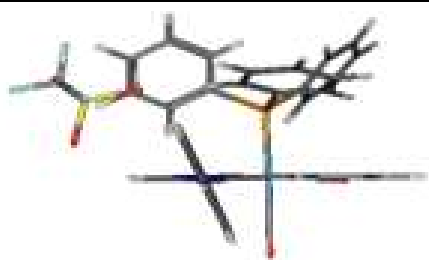
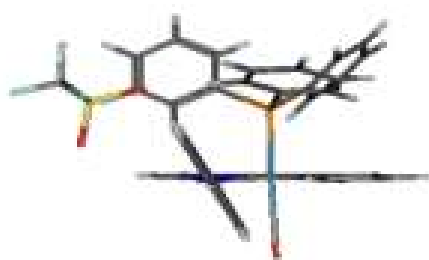
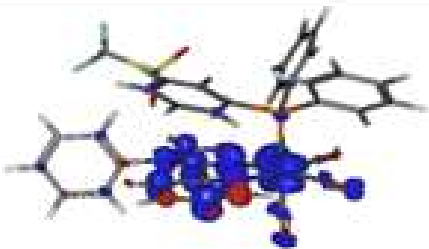
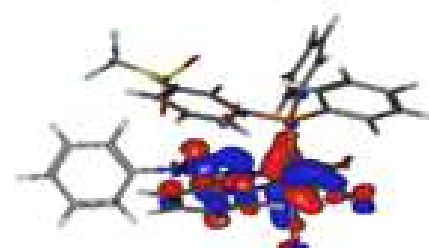
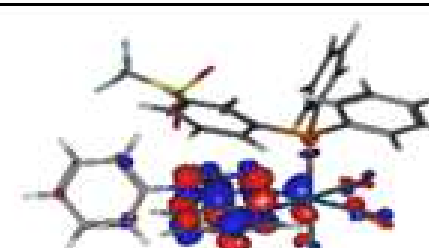
**Figure S7** Isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReL11** dans le dichlorométhane (PCM) calculées avec le couple PBE0/LANL2DZ



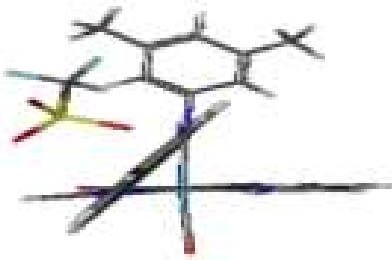

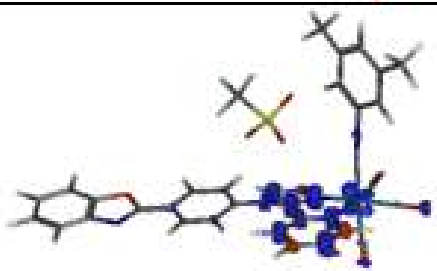
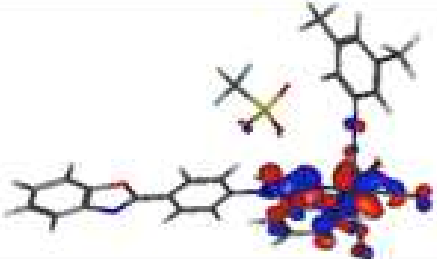
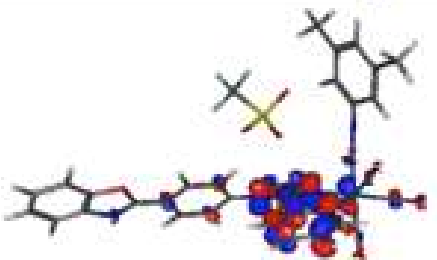
**Figure S8** Isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReACN** dans le dichlorométhane (PCM) calculées avec le couple PBE0/LANL2DZ

Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>112.1^\circ</math>  angle levier: <math>-178.9^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>128.0^\circ</math>  angle levier: <math>-175.6^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p>HOMO-1</p> 
Particule	<p>LUMO</p> 

**Figure S9** De haut en bas : description de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$ , et de la position des électrons non appariés dans l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  de **ReL8**

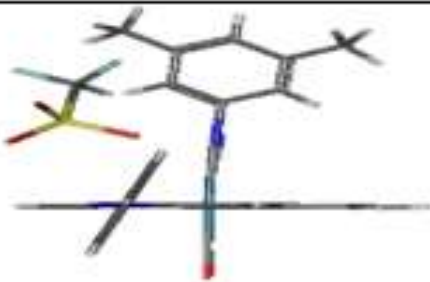

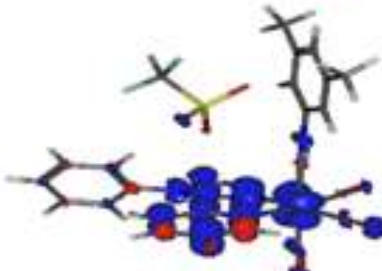
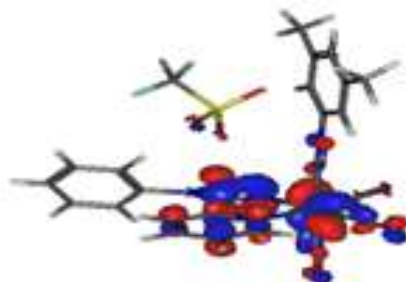
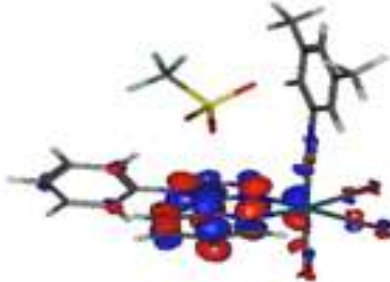
Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>111.2^\circ</math>  angle levier: <math>-178.2^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>119.0^\circ</math>  angle levier: <math>-178.3^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p>HOMO</p> 
Particule	<p>LUMO</p> 

**Figure S10** De haut en bas : description de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$ , et de la position des électrons non appariés dans l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  de **ReL9**

Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>68.2^\circ</math>  angle levier: <math>177.9^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>46.9^\circ</math>  angle levier: <math>172.2^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p>HOMO-3</p> 
Particule	<p>LUMO</p> 



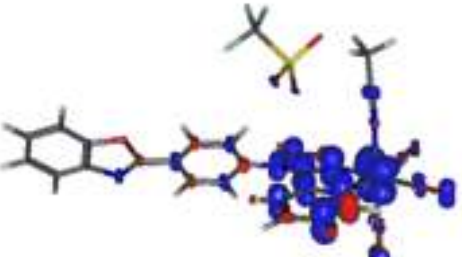
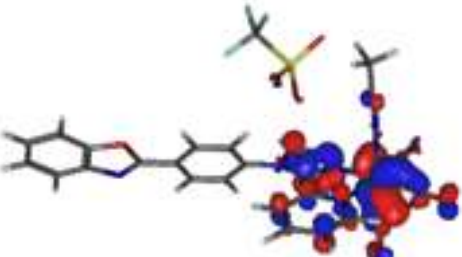
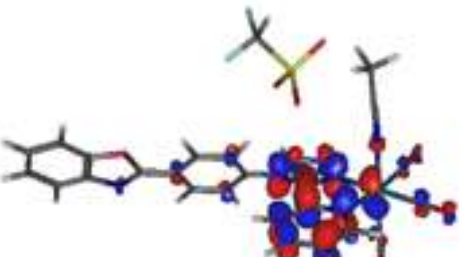
**Figure S11** De haut en bas : description de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$ , et de la position des électrons non appariés dans l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  de **ReL10**



Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>69.3^\circ</math> angle levier: <math>178.3^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>57^\circ</math> angle levier: <math>178.3^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p>HOMO-1</p> 
Particule	<p>LUMO</p> 

**Figure S12** De haut en bas : description de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$ , et de la position des électrons non appariés dans l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  de **ReL11**



Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>69.3^\circ</math>  angle levier: <math>179.1^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>51.0^\circ</math>  angle levier: <math>174.9^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p>HOMO-1</p> 
Particule	<p>LUMO</p> 

**Figure S13** De haut en bas : description de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$ , et de la position des électrons non appariés dans l'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  de **ReACN**

## **Chapitre VI**

**Conception de complexes originaux capables  
d'émettre dans le rouge et le proche infrarouge**

## I. Utilisation du modèle prédictif

La synthèse des complexes de rhénium est parfois délicate et l'étude physicochimique demande aussi un certain investissement en temps. Aussi, pour augmenter l'efficacité de notre approche, une cinquantaine de complexes différents ont été simulés théoriquement afin de sélectionner les meilleurs candidats d'intérêt.

Ici, l'objectif était uniquement d'obtenir une idée de la longueur d'onde d'absorption et d'émission des complexes. Une attention était également portée sur la géométrie optimisée du complexe. Les chapitres précédents ont prouvé qu'elle pouvait grandement influencer l'efficacité de luminescence à l'état solide.

À terme, nous souhaitons obtenir des complexes capables d'absorber et d'émettre à la plus grande longueur d'onde possible et être en mesure de les synthétiser facilement. *Chaque simulation s'accompagne d'un travail de mise en place de la voie de synthèse et d'évaluation des prix et disponibilités des produits de départ.* Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, un complexe capable d'absorber et d'émettre le plus possible vers l'infrarouge est plus à même d'être détecté profondément dans les tissus vivants.

À l'issue de ce travail théorique, trois candidats ont été sélectionnés (Figure 1).

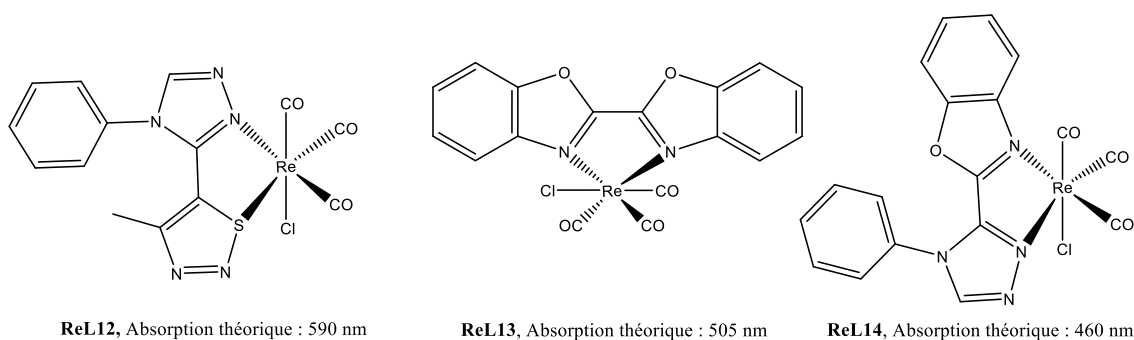
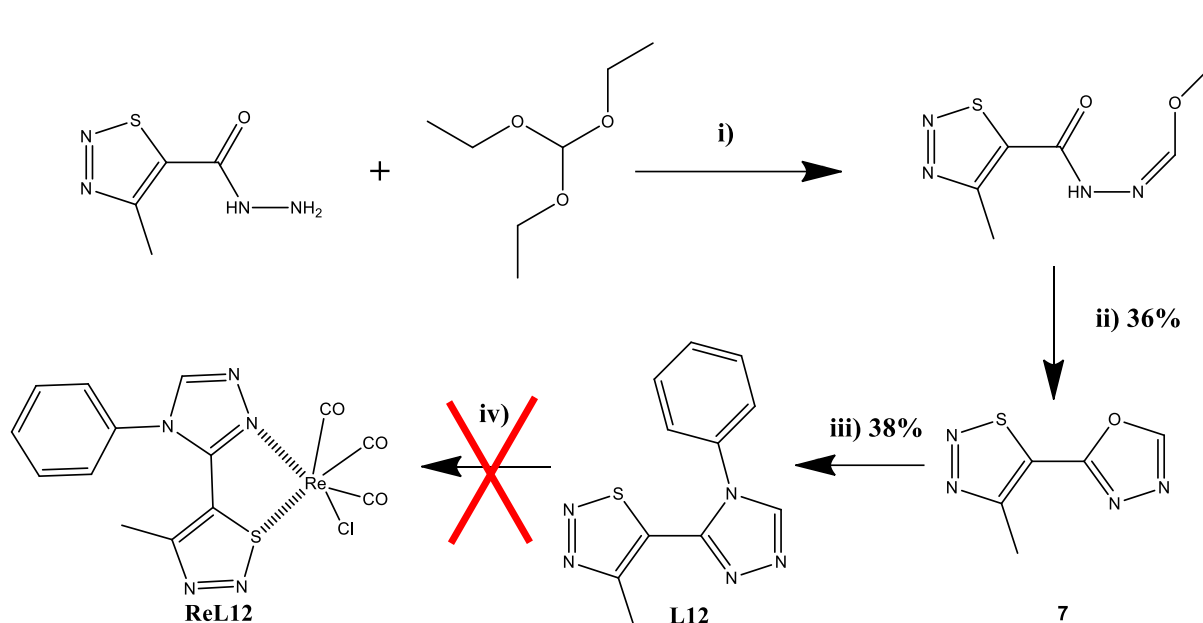


Figure 1 Structure des trois candidats retenus pour la synthèse

## II. Complexe avec une pince soufrée

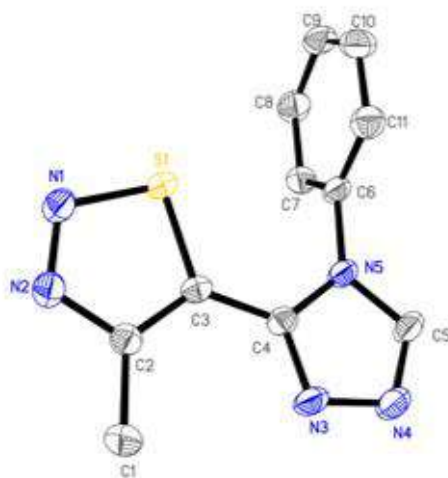
### A. Synthèse

L'un des intérêts principaux de ce complexe était la disponibilité commerciale de l'hydrazide de départ. Même si ce n'est pas l'argument le plus scientifique qui peut être évoqué, il reste pourtant un puissant moteur de l'orientation des recherches de tous. La synthèse envisagée pour le ligand **L12** est représentée sur la Figure 2. Cette synthèse reprend les optimisations de synthèse des ligands à base de 1,2,4 triazole décrites dans le chapitre 4. Le ligand **L12** est obtenu avec un rendement global de 14%.



**Figure 2** Synthèse envisagée pour le complexe **ReL12**, conditions de réaction : (i) une nuit, 150°C (ii) 3 h, 220°C (iii) aniline, acide paratoluène sulfonique, xylène, reflux, 20 h (iv)  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , MeOH, 65°C, une nuit. Le rendement indiqué à l'étape ii) correspond au rendement des deux premières étapes car le produit intermédiaire n'est pas isolé

Des cristaux du ligand ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le dichlorométhane (**Figure 3**).

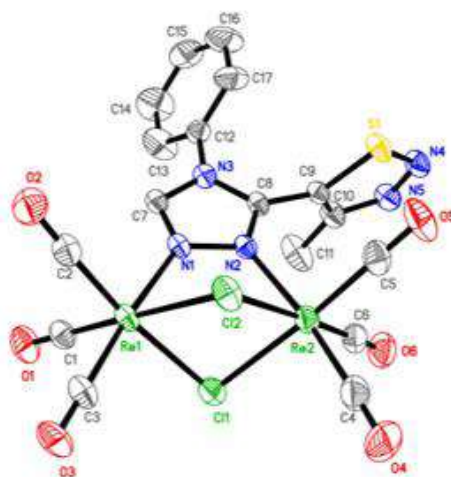


**Figure 3** Structure cristallographique du ligand **L12**

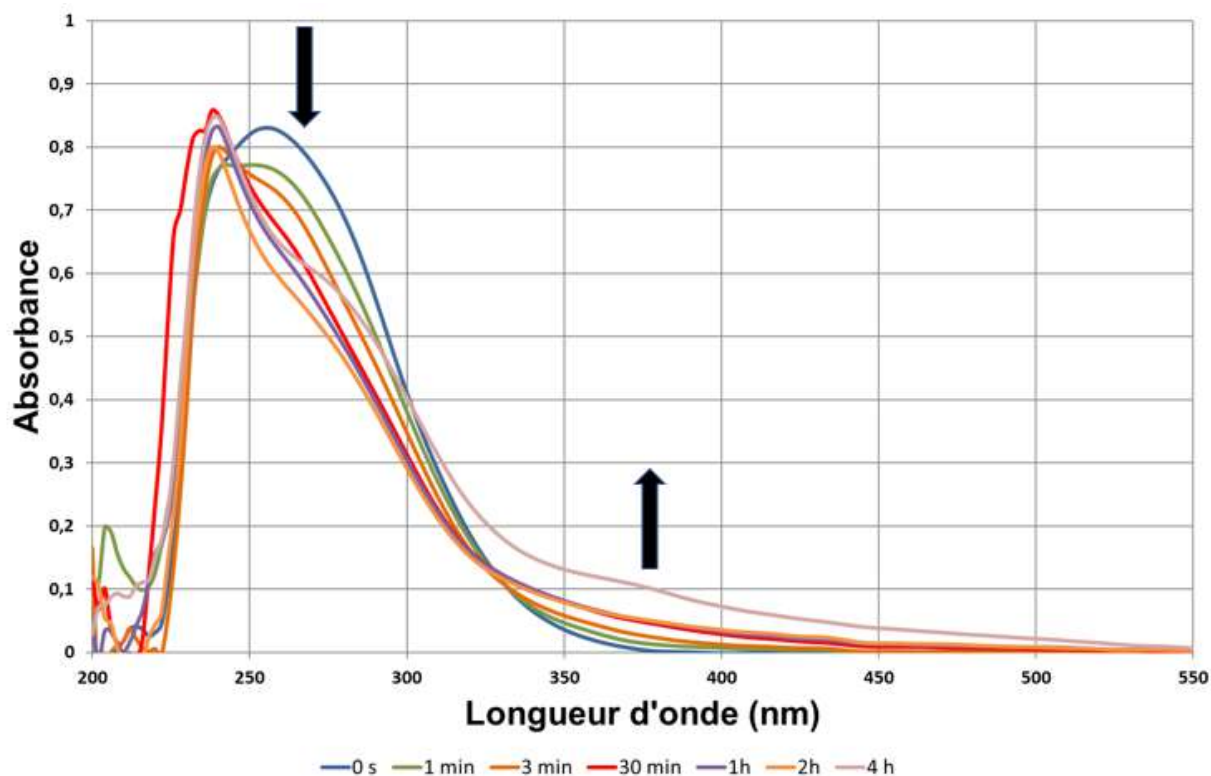
Habituellement, l'étape de complexation d'un cœur tricarbonylrhénium(I) ne pose aucun problème mais ici, nous tentons de complexer un soufre, qui est plutôt mou, avec un cœur rhénium(I), qui est plutôt dur. Ainsi, nous avons pu isoler les produits de réaction et montrer que le soufre ne participe pas à la complexation du rhénium.

En effet, l'étape de complexation (dernière étape de synthèse de la figure 2) a conduit à deux complexes différents caractérisés par diffraction aux rayons X. Le premier (Figure 4) était présent dans le solide pur après filtration et le second (Figure 6) a été obtenu après purification du filtrat sur colonne. Dans le premier complexe, chacun des cœurs rhénium tricarbonylés est coordonné à un atome d'azote du triazole (N1 et N2) et ponté à son homologue par deux atomes

de chlore. Il n'est pas émissif sous irradiation UV, que ce soit en solution dans le dichlorométhane ou à l'état solide. Le spectre d'absorption UV-visible présente une bande intense centrée sur 256 nm. La stabilité photochimique a été étudiée grâce à un suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible sur une solution dans le dichlorométhane, sous irradiation à 350 nm. Il est possible d'affirmer que ce produit est photochimiquement instable (Figure 5). En quelques minutes, le spectre d'absorption change : la bande à 256 nm diminue et une nouvelle bande apparaît à 250 nm. Puis un épaulement apparaît lentement à 380 nm avec une augmentation lente de l'intensité du spectre entre 350 et 400 nm. De toute évidence, la photolyse s'effectue en plusieurs étapes et sa compréhension demanderait une étude approfondie.

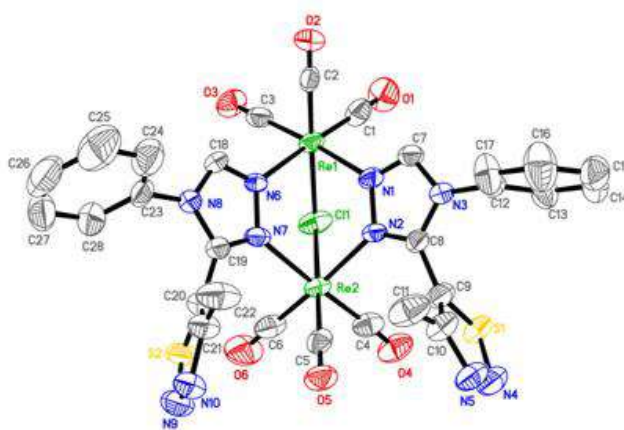


**Figure 4** Structure du premier complexe issu de **L12** obtenue par diffraction aux rayons X.



**Figure 5** Suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible du premier complexe en fonction du temps d'irradiation à 350 nm

Le second complexe obtenu est constitué de deux molécules de ligands et de deux cœurs métalliques rhénium. Le produit brut solide obtenu émet dans le rouge quand il est irradié sous une lampe à 365 nm. Malheureusement, la purification ne permet pas d'obtenir un échantillon parfaitement pur. Il est possible que le complexe obtenu par diffraction aux rayons X soit effectivement le produit émissif, mais à ce stade ce n'est pas une certitude absolue. Des purifications supplémentaires sont nécessaires afin d'être en mesure de poursuivre les études spectroscopiques.

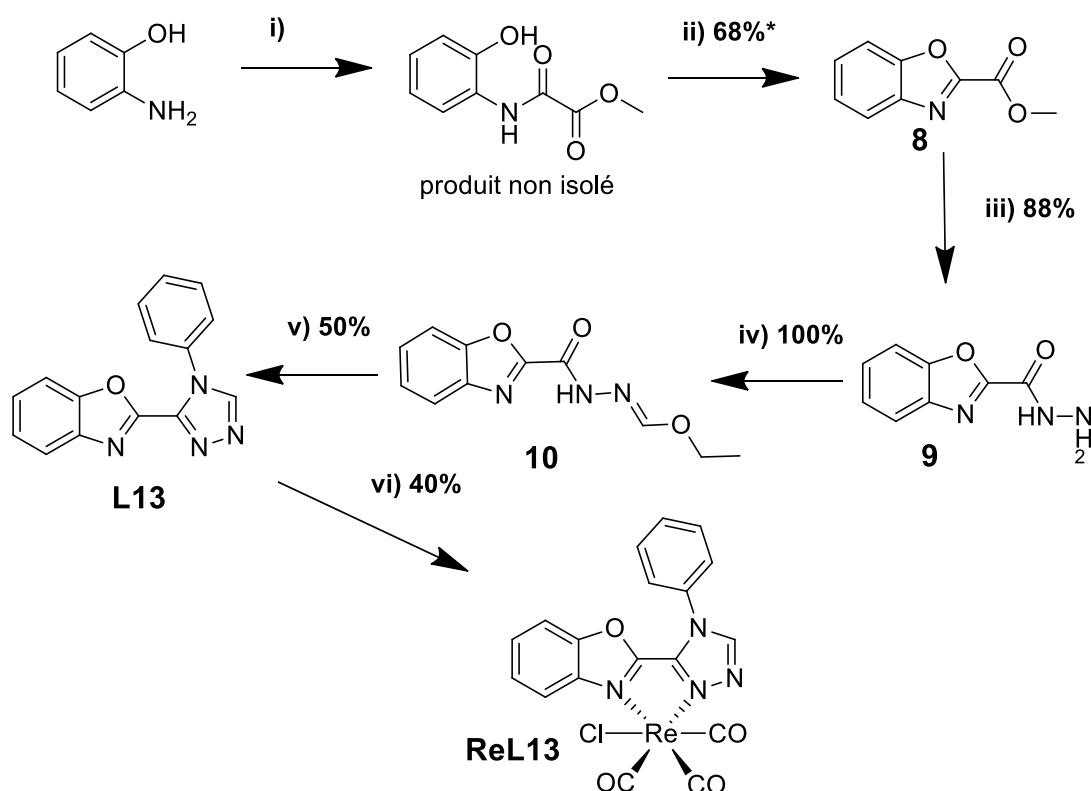


**Figure 6** Structure du second complexe issu de **L12** obtenue par diffraction aux rayons X

### III. Complexe avec une pince chélatante benzoxazole-triazole

#### A. Synthèse

Ici, nous souhaitons obtenir une pince chélatante constituée d'un triazole et d'un benzoxazole. Le schéma de synthèse est donné sur la Figure 7. Nous partons de l'aminophénol. L'amine de notre produit de départ attaque le méthylchlorooxacétate. L'intermédiaire obtenu n'est pas isolé. Il est de suite mis à réagir avec de la triphénylphosphine et du diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) afin de produire une réaction de Mitsunobu intramoléculaire<sup>1,2</sup>. L'ester ainsi obtenu est converti en hydrazide via l'ajout d'hydrazine<sup>3</sup>. Ensuite, le triazole est formé via l'ajout d'orthoformiate d'éthyle puis une seconde réaction sous catalyse acide avec de l'aniline. Il n'est pas impossible que l'intermédiaire oxadiazole correspondant ait pu être formé au cours de la réaction v). Le ligand a été caractérisé par les méthodes analytiques classiques. Les cristaux du ligand ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le dichlorométhane (Figure 8).



**Figure 7** Synthèse de **ReL13**, conditions de réaction : (i) triéthylamine, méthylchlorooxacétate, THF anhydre, -10°C (ii) triphénylphosphine, diisopropyl azocarboxylate (DIAD), THF, 0°C puis TA, une nuit (iii) hydrazine, méthanol, -15°C, 2h. (iv) orthoformiate d'éthyle, NH<sub>4</sub>Cl, éthanol à reflux, 5 h (v) aniline, acide paratoluène sulfonique (APTS), xylène anhydre, tube à vis, 135°C. (vi) [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], MeOH, 65°C, 16 h.

\* le rendement de 68% est un rendement global pour les deux étapes (i) et (ii)



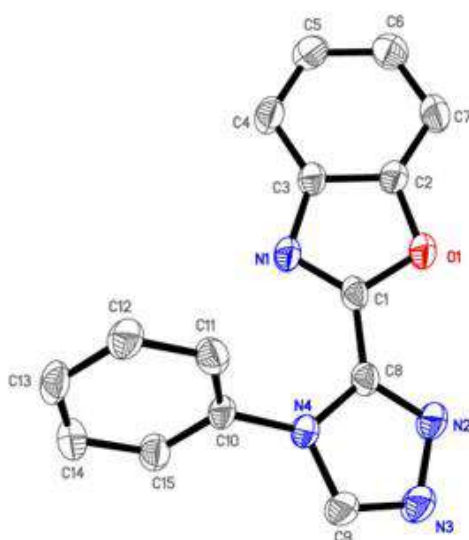
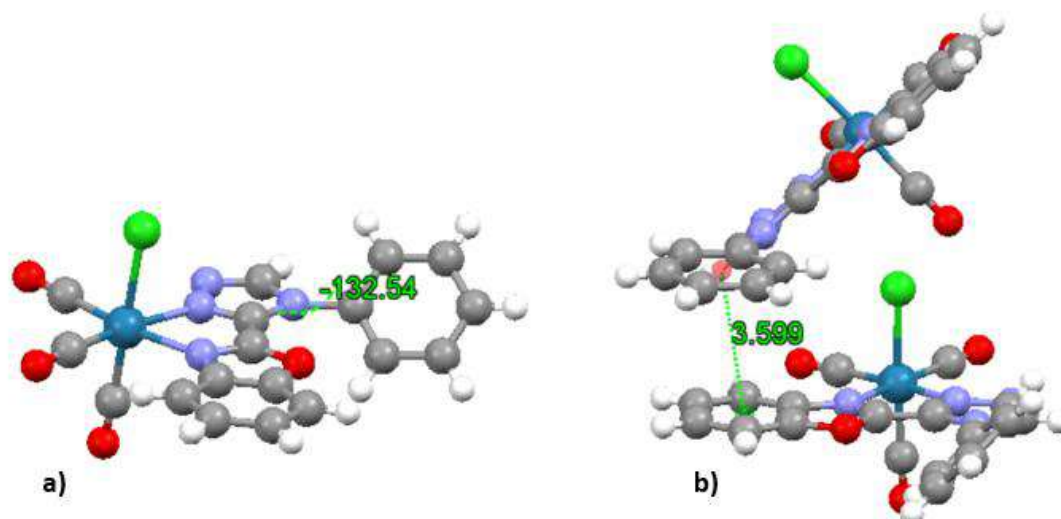


Figure 8 Structure cristallographique du ligand L13

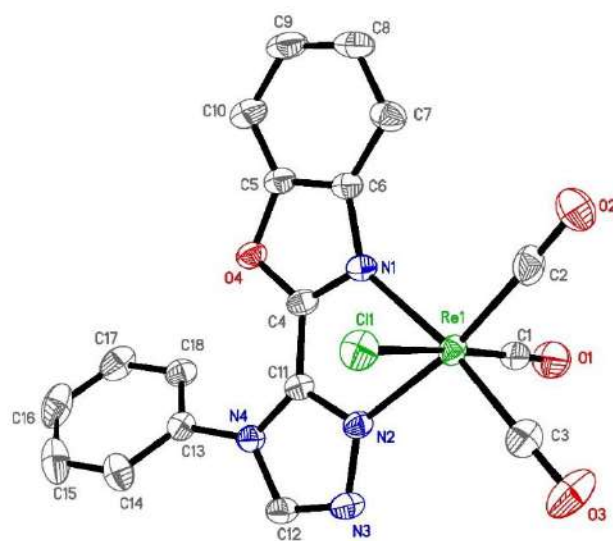
La complexation se fait avec le pentacarbonylchlororhénium durant une nuit dans du méthanol à reflux. Les cristaux du complexe ont été obtenus. Leur étude sera détaillée dans la partie spectroscopie par diffraction RX. Une analyse de masse par electro-spray haute résolution (HRMS-ESI) a été réalisée sur le produit. On constate bien la présence de la signature isotopique du rhénium et d'un pic à  $m/z = 531$  correspondant au produit souhaité avec un départ du chlore. Le complexe a également été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

## B. Analyse cristallographique

Les cristaux du complexe **ReL13** de taille suffisante pour une analyse par diffraction des RX ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le méthanol. Ils possèdent une unité asymétrique constituée d'une molécule de complexe et d'une molécule de méthanol cristallisant dans un groupe d'espace  $P2_1/c$ . Le motif triazolyl-benzoxazole est pratiquement plan. L'angle dièdre entre le phényle et le triazole est de  $47,5^\circ$  environ, C'est donc éloigné d'un l'angle droit. Les molécules sont disposées en chevrons, et le réseau est très fortement structuré par les interactions entre l'atome de chlore d'une molécule et les atomes C4, C11 et H18 d'une molécule voisine. Nous avons peu de recouvrement aromatique intermoléculaire. La seule exception notable est le recouvrement entre le phényle d'une molécule et le cycle benzoxazole d'un autre complexe, placés pratiquement face à face à une distance entre centroïde de  $3,6 \text{ \AA}$ .



**Figure 9** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL13**. a) unité asymétrique avec l'angle phényle-triazole en vert  
b) distance la plus courte entre deux centroïdes de cycles aromatiques

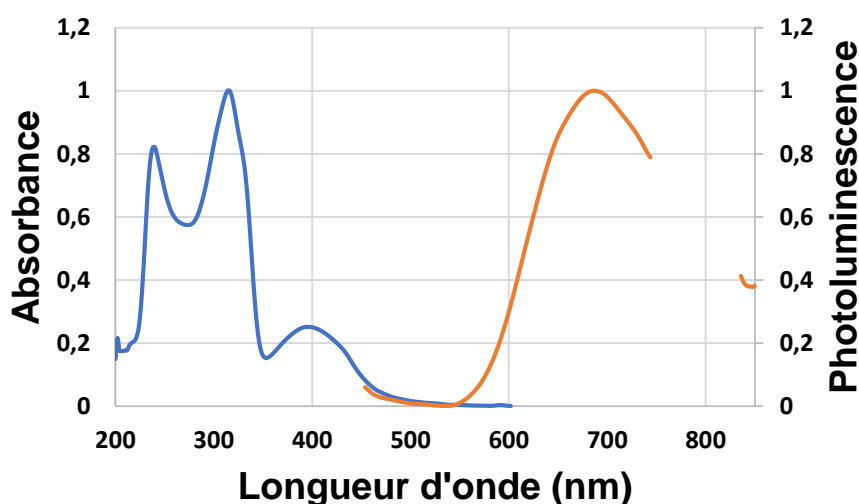


**Figure 10** Structure cristallographique du complexe **ReL13**

## C. Etude spectroscopique

### 1. En solution

Les propriétés d'absorption et d'émission du complexe **ReL13** ont été étudiées dans le dichlorométhane (Figure 11-12). En solution, le complexe absorbe intensément dans l'UV et plus modérément au début du visible avec un maximum d'absorption autour de 400 nm. Le spectre de luminescence possède un maximum à 686 nm avec un pied de bande dépassant les 800 nm. La limite de l'infrarouge est dépassée et le décalage de l'émission vers le rouge et l'infrarouge attendu a bien été atteint. Malheureusement, le rendement quantique en solution reste faible. Vraisemblablement, nous avons affaire à un phénomène de phosphorescence. Pourtant, le temps de vie de luminescence est très faible, de l'ordre de 15 nanosecondes.



**Figure 11** Spectres d'absorption (en bleu ;  $4 \cdot 10^{-5}$  M) et émission (en orange ;  $2,2 \cdot 10^{-5}$  M) normalisés du complexe **ReL13** dans le dichlorométhane,  $\lambda_{ex} = 396$  nm

$\lambda_{abs}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$	$\tau$ (ns)	X <sup>2</sup> temps vie
314, 396	15600, 3600	686	0,0023	14,5	1,9

**Figure 12** Propriétés spectroscopiques du complexe **ReL13** dans le dichlorométhane  $\lambda_{ex} = 400$  nm ;  $\lambda_{abs}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_p$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_p$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence ;  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

### 2. À l'état solide

La poudre native de **ReL13** a été étudiée. Avec deux bandes à 374 et 472 nm sur le spectre d'excitation, **ReL13** n'offre pas de performances supérieures aux autres complexes en ce qui concerne les possibilités d'excitation (Figure 13). En revanche, la bande d'émission à 600 nm montre bien un décalage vers le rouge de 50 nm par rapport aux précédents complexes synthétisés. L'intensité de luminescence du complexe est trop faible pour que nous soyons en mesure d'obtenir un rendement quantique précis à l'état solide avec notre appareil.

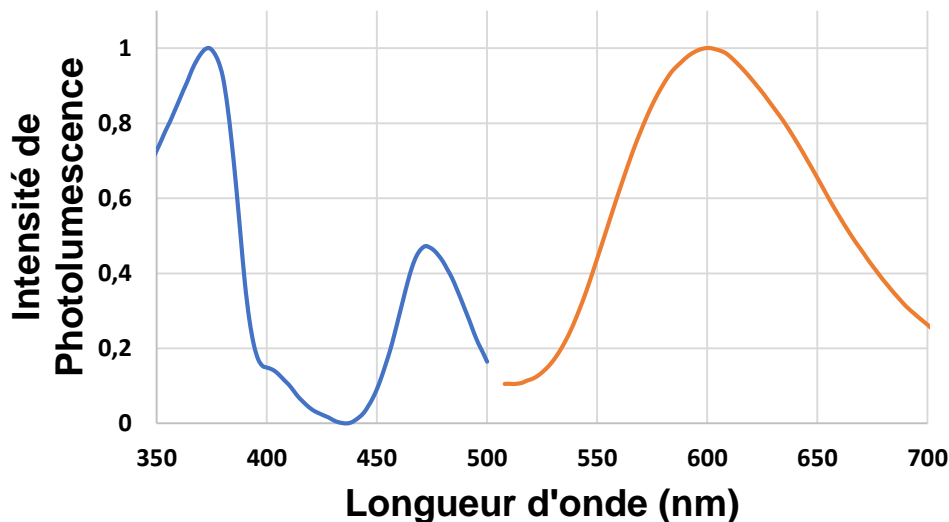


Figure 13 Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 596nm$ ) et d'émission ( $\lambda_{ex} = 472nm$ ) de **ReL13** à l'état solide

## D. Etude théorique et comparaison avec l'expérience

### 1. TD-DFT et absorption

Le spectre d'absorption théorique (Figure 14) et le tableau résumant les contributions des principales transitions (Table S4) ont été obtenus par TD-DFT. Avec un décalage de 0,48 eV par rapport à l'expérience (le modèle donne habituellement une mesure correcte à 0,25eV près), nous sommes en mesure d'affirmer que la théorie a bien anticipé le décalage vers les grandes longueurs d'onde comparé aux données sur **ReL4**, mais la précision des valeurs n'est pas idéale.

La transition de plus faible énergie est, là encore,  $S_0 \rightarrow S_2$  avec une contribution majoritaire de la HOMO-1, centrée sur le rhénium et le chlore, vers la LUMO, centrée sur le benzoxazole et le triazole. Nous sommes bien en présence d'une transition de type MLCT.

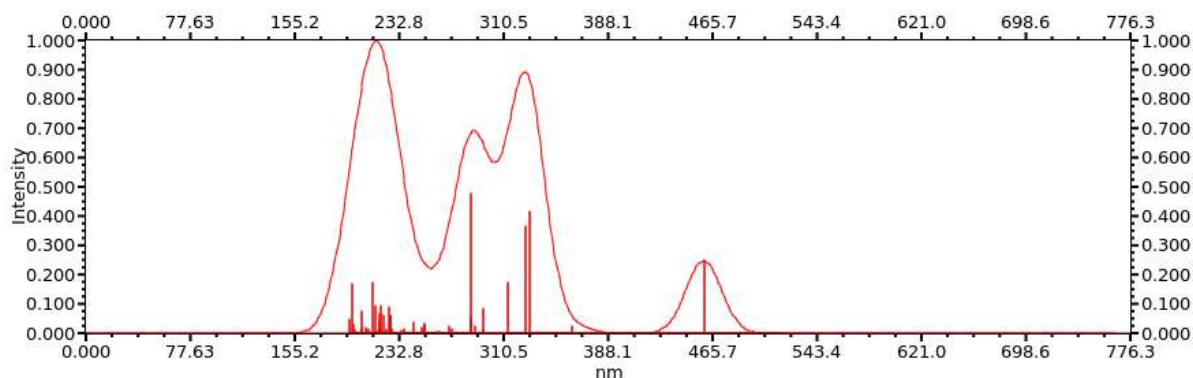


Figure 14 Spectre d'absorption théorique de **ReL13** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

## 2. Etats fondamentaux et triplets

Les orbitales frontières de **ReL13** ont été regroupées dans la figure S2. Comme cela est également le cas pour nos autres complexes, l'état  $^3\text{MLCT}$  correspond à une transition partant de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Par DFT, nous obtenons une émission théorique de 731 nm. La longueur d'onde d'émission calculée est correcte à 0,11 eV près par rapport à l'expérience, ce qui en fait une bonne prédiction.

Il apparaît que la géométrie calculée de l'état fondamental est proche de celle déterminée expérimentalement pour les cristaux (Figure S4). La différence de géométrie avec l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  est faible. On peut donc supposer qu'à l'état solide, la molécule peut atteindre l'état  $^3\text{MLCT}$  sans grande gêne stérique.

## 3. Simulation à l'état solide

À partir de la structure de la maille cristalline de **ReL13** obtenue par diffraction des rayons X, une simulation dans le vide a été effectuée (Figure 15). Comme dans le cas de la simulation en solution, la prévision de la longueur maximale d'absorption n'est pas idéale. En revanche, par DFT, comme cela était le cas en solution, la prévision est de bonne qualité avec un écart de 0,09 eV par rapport à l'expérience.

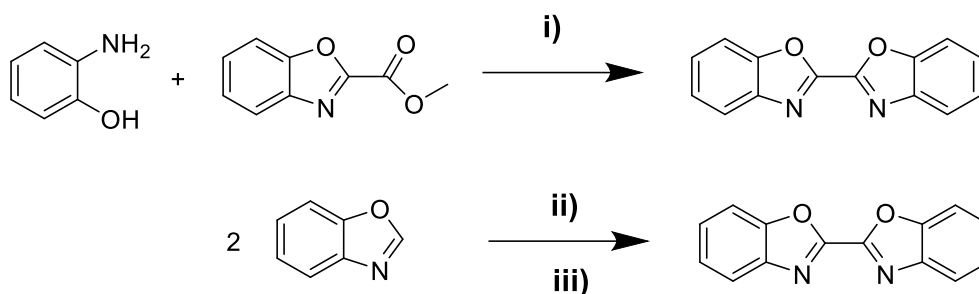
absorption solide			émission solide					
$\lambda_{\text{abs exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{p DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	
472	564	0,43	600	574	0,09	694	0,28	

**Figure 15** Résultats théoriques d'absorption et d'émission du complexe **ReL13** et comparaison avec l'expérience,  $\lambda_{\text{abs TD-DFT}}$  : valeur maximum d'absorption obtenue par TDDFT avec une force d'oscillateur conséquente ;  $\Delta_{\text{exp}}$  : écart d'énergie entre les valeurs théoriques et expérimentale ;  $\lambda_{\text{p exp}}$  : valeur de la luminescence obtenue expérimentalement ;  $\lambda_{\text{p DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par DFT ;  $\lambda_{\text{p TD-DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par TDDFT

## IV. Complexe incorporant un ligand dibenzoxazole

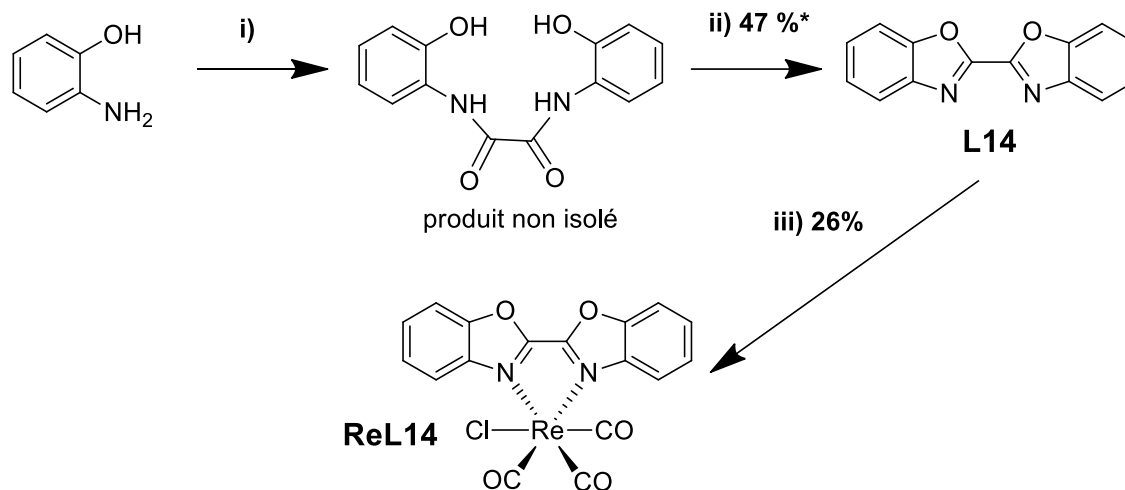
### A. Synthèse

Afin de synthétiser le ligand **L14**, trois voies de synthèse ont initialement été envisagées (Figure 16)<sup>4</sup>. Seule la méthode impliquant les micro-ondes (voie iii) s'est révélée efficace, avec un rendement passable (14%). Malheureusement, cette méthode conduit pour le ligand à un sous-produit que nous ne sommes pas parvenus à éliminer avec une colonne chromatographique. Nous suspectons que ce dernier possède une polarité similaire à notre produit voulu.



**Figure 16** Voies de synthèse possibles pour le ligand dibenzoxazole **L14**. Conditions de réaction : i) acide polyphosphorique, 220°C, 4h ; ii) fluorobenzène, reflux,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 18 h ; iii) fluorobenzène, micro-ondes 120 W,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2h

Pour solutionner le problème une autre voie de synthèse a alors été mise en place (Figure 17). Le ligand est obtenu pur avec un rendement de 47%. Des cristaux ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le dichlorométhane. La structure précise n'a pas été affinée parce qu'elle a déjà été publiée en 1998<sup>5</sup>. Cependant, elle a permis de confirmer la structure du produit.



**Figure 17** Synthèse du complexe **ReL14**. Conditions de réaction : (i) triéthylamine, chlorure d'oxalyle, THF anhydre, -10°C puis 5 h à TA ; (ii) triphénylphosphine, diisopropyl azocarboxylate (DIAD), THF, 0°C puis 70°C, une nuit ; (iii)  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , MeOH, 65°C, 16 h.

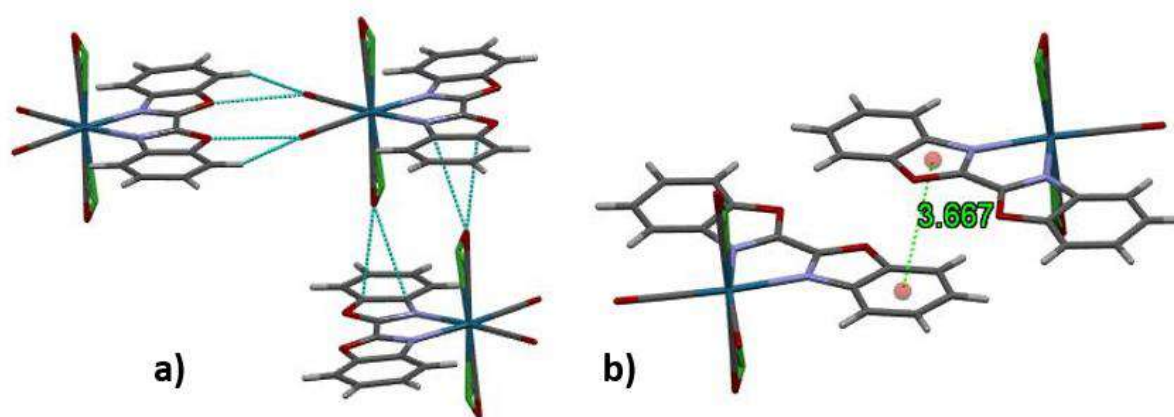
\*le rendement de 47% est un rendement global pour les deux étapes i) et ii)

La complexation et la purification du complexe posent quelques problèmes en raison de la faible solubilité de ce dernier dans les solvants organiques. C'est la principale raison qui fait que le complexe **ReL14** ne peut pas être facilement purifié sur colonne chromatographique, ni analysé par RMN  $^{13}\text{C}$ .

Une analyse de masse en electro-spray (ESI-MS) a été réalisée sur le complexe. La masse du complexe sans chlore est observée. Le spectre IR montre trois pics correspondants aux carbonyles complexés sur le cœur rhénium.

## B. Analyse cristallographique

En raison de la symétrie du produit, l'unité asymétrique est constituée d'une demi-molécule de complexe. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$ . Le ligand organique des molécules est presque parfaitement plan. Si l'on regarde l'arrangement des molécules dans la maille (Figure 18), celles-ci sont toutes situées dans des plans parallèles et dans la même direction. Les atomes de chlore jouent un rôle structurant très important par rapport aux molécules situées dans les plans supérieurs et inférieurs, formant des sortes de dimères tête-bêche, alors que les carbonyles interagissent avec le squelette carboné de molécules situées sur le même plan. Le décalage latéral et longitudinal des molécules les unes par rapport aux autres fait que les cycles aromatiques se recouvrent très peu. La distance la plus petite entre les centroïdes de deux cycles aromatiques est de 3,7 Å.



**Figure 18** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL14**. **a)** interactions proches du complexe **b)** distance la plus courte entre les centroïdes de deux cycles aromatiques

## C. Etude spectroscopique

Le spectre d'absorption du complexe dans le dichlorométhane (Figure 19) montre un massif intense avec deux maxima à 348 et 367 nm, et une bande d'intensité modérée s'étendant jusqu'à 500 nm avec un maximum à 415 nm. L'absorption de ce complexe est encore plus décalée vers les grandes longueurs d'onde que celle des complexes précédents. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir un spectre d'émission en solution dans le dichlorométhane. Il en est de même pour l'état solide, alors que l'observation à l'œil nu montre que le produit illuminé par une lampe UV à 365 nm émet faiblement dans le rouge profond (Figure 20). Il est probable que notre appareil ne soit pas en mesure de détecter une émission aussi faible et décalée vers le rouge, voire l'infrarouge sachant que la théorie prévoyait une émission à 844 nm.



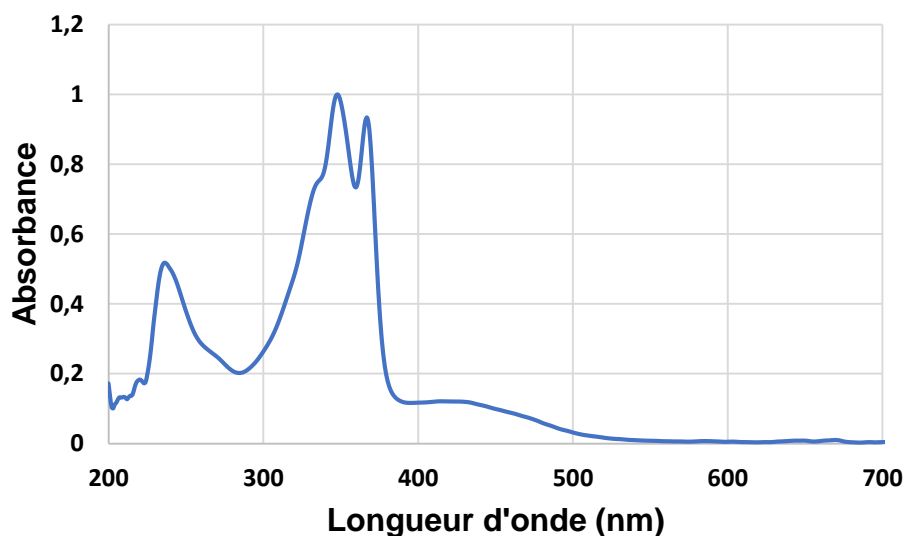


Figure 19 Spectre d'absorption du complexe **ReL14** dans le dichlorométhane

Des études supplémentaires sont en cours avec des appareils plus sensibles dans cette gamme de longueurs d'ondes.

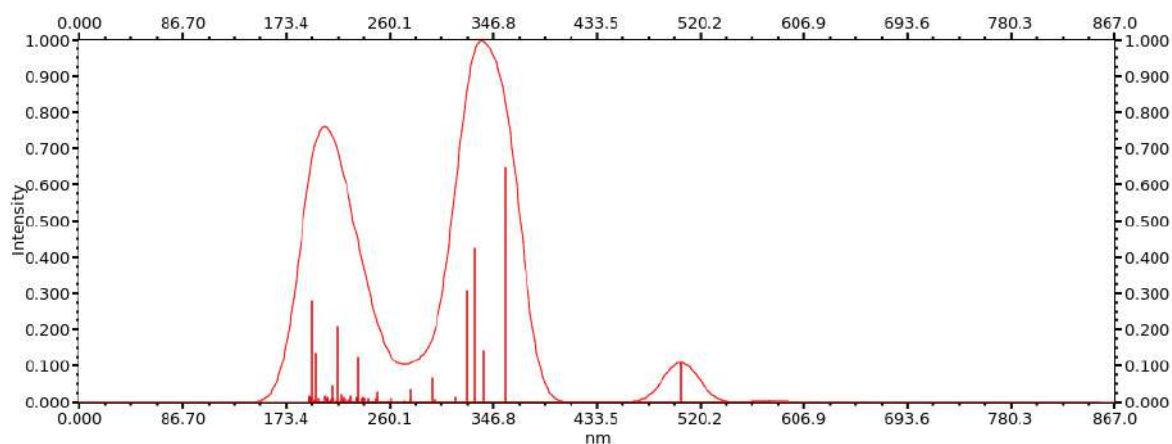


Figure 20 Complexe **ReL14** à l'état solide irradié sous une lampe à 365 nm

Même si nous avons peu de données spectroscopiques sur **ReL14**, il est très probable que ce complexe émet plus loin dans le rouge que tous ses prédécesseurs, même si l'efficacité de luminescence est très faible.

## D. Etude théorique et comparaison avec l'expérience

Comme pour le complexe précédent, le spectre d'absorption théorique (Figure 21) et les contributions des principales transitions (Table S5) ont été obtenus par TD-DFT. Le décalage par rapport à l'expérience est 0,53 eV. La transition de plus faible énergie ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) est de type MLCT : elle met en jeu une contribution majoritaire de la HOMO-1, centrée sur le rhénium et le chlore, vers la LUMO, centrée sur le triazole.



**Figure 21** Spectre d'absorption théorique de **ReL14** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)

Les orbitales frontières sont présentées dans la figure S3. À nouveau, l'état  $^3\text{MLCT}$  correspond à une transition partant de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. L'émission théorique calculée par DFT a un maximum à 844 nm, ce qui confirme bien le déplacement important de l'émission vers le proche IR.

## V. Conclusion

L'utilisation de la chimie théorique comme modèle prédictif afin d'être en mesure de faire de la prospection de molécules capables d'absorber et d'émettre vers de plus grandes longueurs d'ondes s'est révélé extrêmement bénéfique. Ce chapitre montre l'efficacité et le gain de temps en laboratoire expérimental qu'apporte cette stratégie de travail. L'émission dans l'infrarouge en solution a été atteinte et la même performance à l'état solide reste à démontrer dans le cas de **ReL14**. Si la prévision était vérifiée par l'expérience, nous aurions déplacé au maximum l'émission d'un complexe de rhénium, ce qui serait un résultat inédit par rapport aux données de la littérature. Même si la structure du complexe doit être affinée pour améliorer le rendement quantique, on sait qu'il est possible d'obtenir une émission dans cette zone spectrale à partir de molécules relativement petites et simples à synthétiser.

L'une des limitations de la simulation théorique reste qu'elle est incapable de prédire l'efficacité de luminescence d'un composé. Pour cela, il faudrait être capable de calculer toutes les cascades radiatives et non radiatives possibles dans le complexe et donc d'optimiser tous les états excités d'intérêt impliqués dans le processus photophysique<sup>6</sup>. Ce travail est assez important pour faire l'objet d'une thèse si la molécule est complexe.

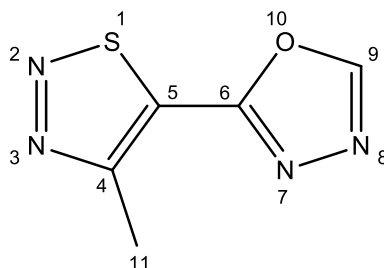
## VI. Bibliographie

- (1) Jacobs, L.; de Kock, C.; Taylor, D.; Pelly, S. C.; Blackie, M. A. L. Synthesis of Five Libraries of 6,5-Fused Heterocycles to Establish the Importance of the Heterocyclic Core for Antiplasmodial Activity. *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26* (21), 5730–5741. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.10.029>.
- (2) Yan, Y.; Zhong, Q.; Zhao, N.; Liu, G. First Cascade Mitsunobu Reactions for the Synthesis of 2-Benzoxazole-N-Phenyl and 2-Benzimidazole-N-Phenyl Derivatives. *Mol. Divers.* **2012**, *16* (1), 157–162. <https://doi.org/10.1007/s11030-011-9343-0>.
- (3) Wang, Y.; Ma, Z.-Y.; Zhang, D.-L.; Deng, J.-L.; Chen, X.; Xie, C.-Z.; Qiao, X.; Li, Q.-Z.; Xu, J.-Y. Highly Selective and Sensitive Turn-on Fluorescent Sensor for Detection of Al<sup>3+</sup> Based on Quinoline-Base Schiff Base. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *195*, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.049>.
- (4) Li, Y.; Qian, F.; Ge, X.; Liu, T.; Jalani, H. B.; Lu, H.; Li, G. Copper and Cobalt Co-Catalyzed Aerobic Oxidative Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction of (Benzo)Azoles. *Green Chem.* **2019**, *21* (21), 5797–5802. <https://doi.org/10.1039/C9GC02464F>.
- (5) Hahn, F. E.; Imhof, L.; Lügger, T. 2,2'-Bibenzoxazole. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54* (5), 668–669. <https://doi.org/10.1107/S0108270197018143>.
- (6) Gierschner, J.; Shi, J.; Milián-Medina, B.; Roca-Sanjuán, D.; Varghese, S.; Park, S. Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9* (13), 2002251. <https://doi.org/10.1002/adom.202002251>.

## VII. Partie expérimentale et informations supplémentaires

### A. Données sur la synthèse

#### 2-(4-méthyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl)-1,3,4-oxadiazole (7)

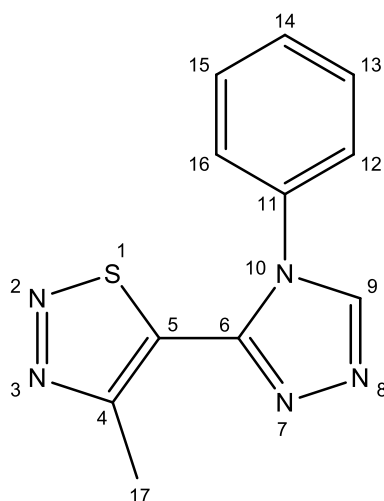


L'hydrazide de l'acide 4-méthyl-1,2,3-thiadiazole-5-carboxylique (0,4 g ; 2,5 mmol) et l'orthoacétate de triéthyle (2,5 g ; 17 mmol) sont chauffés à 150°C pendant une nuit. Le mélange est évaporé à la rampe à vide. Le résidu marron est chauffé à 220°C pendant 3 h, puis purifié sur colonne de silice en utilisant successivement les mélanges DCM/CH<sub>3</sub>CN 90:10, DCM/EtOAc 90:10 puis DCM/EtOAc/MeOH 90:10:5 comme éluants. 151 mg d'un produit beige clair est obtenu (Rendement = 36%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,63 (H<sub>9</sub> ; s ; 1H), 3,06 (s ; H<sub>11</sub> ; 3H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 159,9 (C<sub>6</sub>) ; 157,64 (C<sub>5</sub>) ; 153,4 (C<sub>9</sub>) ; 131(C<sub>4</sub>) ; 14,2(C<sub>11</sub>).

#### 4-méthyl-5-(4-phényl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-1,2,3-thiadiazole (L12)



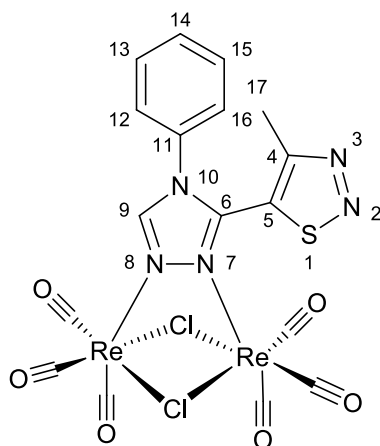
**7** (150 mg ; 0,90 mmol), l'aniline (100 mg ; 0,90 mmol) et l'acide paratoluène sulfonique (23 mg ; 0,14 mmol) sont placés sous argon dans un ballon et 3 mL de xylène sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 20 h. Le solvant est évaporé à sec et le résidu est purifié sur colonne d'alumine en utilisant un gradient  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ , 100:0  $\rightarrow$  75:25, conduisant à mg d'un produit beige clair (Rendement = 38%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,43$  ( $\text{H}_9$  ; s ; 1H), 7,73–7,52 ( $\text{H}_{13-14-15}$  ; m ; 3H), 7,29–7,23 ( $\text{H}_{12-16}$  ; m ; 2H), 2,99 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 160,0$  ( $\text{C}_6$ ) ; 145,7 ( $\text{C}_5$ ) ; 144,7 ( $\text{C}_9$ ) ; 133,1 ( $\text{C}_4$ ) ; 132,2 ( $\text{C}_{11}$ ) ; 131,0 ( $\text{C}_{14}$ ) ; 130,0 ( $\text{C}_{13-15}$ ) ; 126,4 ( $\text{C}_{12-16}$ ) ; 14,3 ( $\text{C}_{17}$ ).

ESI-MS : POS  $m/z = 244,1$  calculé pour  $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{S} + \text{H}]^+$   $m/z = 244,07$

Sous-produit pur de la réaction de complexation : **ReL12bis**

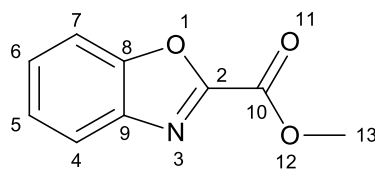


**L12** (72,3 mg ; 0,30 mmol) et le précurseur métallique  $[\text{ReCO}_5\text{Cl}]$  (113 mg ; 0,31 mmol) sont dissous dans 3 mL de méthanol puis chauffés à  $65^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le précipité obtenu est filtré, lavé au méthanol et séché sous vide. 179 mg d'un solide blanc sont obtenus (Rendement = 70%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 9,26$  ( $\text{H}_9$  ; s ; 1H), 7,77–7,69 ( $\text{H}_{14}$  ; m ; 1H), 7,68–7,59 ( $\text{H}_{13-15}$  ; m ; 2H), 7,34–7,28 ( $\text{H}_{12-16}$  ; m ; 2H), 2,98 ( $\text{H}_{17}$  ; s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 161,2$  ( $\text{C}_4$ ) ; 147,7 ( $\text{C}_9$ ) ; 146,9 ( $\text{C}_6$ ) ; 132,5 ( $\text{C}_{14}$ ) ; 131,6 ( $\text{C}_5$ ) ; 131,4 ( $\text{C}_{11}$ ) ; 131,1 ( $\text{C}_{13-15}$ ) ; 126,9 ( $\text{C}_{12-16}$ ) ; 14,9 ( $\text{C}_{17}$ ).

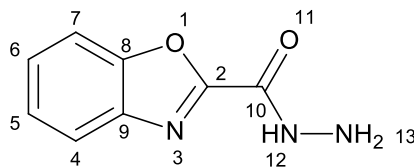
Le produit n'est pas stable dans les conditions d'analyse par spectroscopie de masse (ESI).

**méthyl benzo[d]oxazole-2-carboxylate (8)**

Sur le 2-aminophénol (1,09 g ; 10 mmol) et la triéthylamine (2,76mL ; 2,02g ; 20 mmol) dissous dans le THF anhydre (40 mL) à  $-10^{\circ}\text{C}$  est ajouté au goutte à goutte le chloroglyoxylate de méthyle (1,34 g ; 1 mL ; 1,1 mmol). A la fin de l'addition, bain froid est retiré et la solution agitée à température ambiante. Après 3 h le milieu est refroidi à  $0^{\circ}\text{C}$  et le THF (50 mL), la triphenylphosphine (5,64 g ; 21,5 mmol) et le DIAD (diisopropyl azodicarboxylate) (2,16 mL, 2,25g, 11 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est éliminé et le mélange est purifié sur colonne de silice avec un mélange DCM/éther de pétrole 30:70 puis DCM/éther de pétrole 40:60. 1,2 g d'ester est obtenu sous forme de solide blanc (Rendement = 68%).

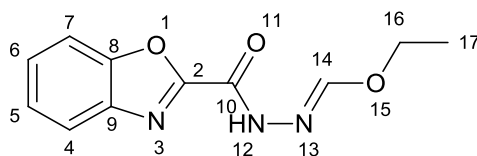
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,90$  (ddd ;  $\text{H}_4$  ;  $J = 8,0 ; 1,4 ; 0,8$  Hz ; 1H),  $7,67$  (ddd ;  $\text{H}_7$  ;  $J = 8,0 ; 1,4 ; 0,8$  Hz ; 1H),  $7,57\text{--}7,44$  (m ;  $\text{H}_{5-6}$  ; 2H),  $4,10$  (s ;  $\text{H}_{13}$  ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 156,9$  ( $\text{C}_2$ ) ;  $152,5$  ( $\text{C}_8$ ) ;  $150,9$  ( $\text{C}_{10}$ ) ;  $140,5$  ( $\text{C}_9$ ) ;  $128,2$  ( $\text{C}_5$ ) ;  $125,8$  ( $\text{C}_6$ ) ;  $122,2$  ( $\text{C}_4$ ) ;  $111,7$  ( $\text{C}_7$ ) ;  $53,7$  ( $\text{C}_{13}$ ).

**benzo[d]oxazole-2-carbohydrazide (9)**

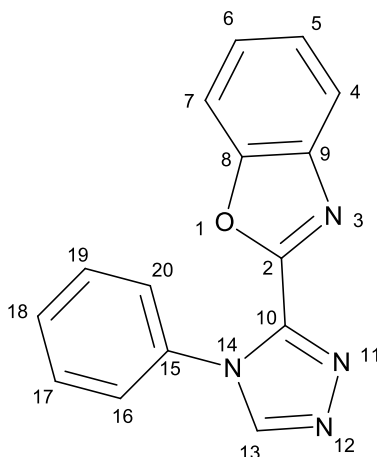
**8** (0,1 g ; 0,564 mmol) dans le méthanol (1 mL) est refroidi à  $-15^{\circ}\text{C}$ . Lentement, l'hydrazine (54  $\mu\text{L}$  ; 1,128 mmol) est ajoutée et la solution est agitée 2 h à  $0^{\circ}\text{C}$ . De l'éther de pétrole est ensuite ajouté sur le mélange. Le liquide est prélevé, le solide restant est séché sous vide puis stocké dans un congélateur. X mg sont obtenus sous forme de solide blanc (Rendement = 88%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,51$  ( $\text{H}_{12}$  ; s ; 1H),  $7,91\text{--}7,80$  ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H),  $7,79\text{--}7,67$  ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H),  $7,62\text{--}7,39$  ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H),  $4,21$  ( $\text{H}_{13}$  ; d ;  $J = 4,0$  Hz ; 2H).

**(E)-éthyl N'-benzo[d]oxazole-2-carbonylformohydrzonate (10)**

**9** (0,3 g ; 1,69 mmol) en solution dans l'éthanol (15 mL) est chauffé à reflux de l'éthanol en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (27 mg ; 0,507 mmol) et de l'orthoformiate d'éthyle (562  $\mu\text{L}$ , 3,38 mmol) pendant 5 h. Le solvant est éliminé et le composé est utilisé tel quel pour la réaction suivante (Rendement quantitatif).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 10,26$  ( $\text{H}_{12}$  ; s ; NH), 7,84–7,81 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,69–7,65 ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H), 7,53–7,42 ( $\text{H}_{5-6}$  ; m ; 2H), 6,84 ( $\text{H}_{14}$  ; s ; 1H), 4,28 ( $\text{H}_{16}$  ; q ;  $J = 7,2$  Hz ; 2H), 1,47 ( $\text{H}_{17}$  ; t ;  $J = 7,2$  Hz ; 3H).

**2-(4-phényl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)benzo[d]oxazole (L13)**

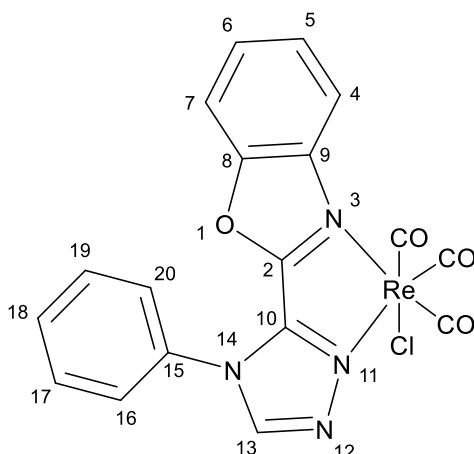
**10** (18 mg ; 0,0772 mmol), l'aniline (7  $\mu\text{L}$  ; 0,0772 mmol), l'acide para toluènesulfonique (1,3mg 0,00772 mmol) sont mis en solution dans le xylène anhydre (1mL) dans un tube à vis Schott et chauffés une nuit à 135 °C. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié sur colonne d'alumine EtOAc/éther de pétrole (6:5). 10 mg d'un solide blanc/beige sont obtenus. (Rendement = 50%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,44$  ( $\text{H}_{13}$  ; s ; 1H), 7,66 ( $\text{H}_4$  ; ddd ;  $J = 7,7$  ; 1,5 ; 0,7 Hz ; 1H), 7,63–7,52 ( $\text{H}_{7-16-18-20}$  ; m ; 4H), 7,49–7,38 ( $\text{H}_{5-17-19}$  ; m ; 3H), 7,38–7,31 ( $\text{H}_6$  ; m ; 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 151,2$  ( $\text{C}_2$ ) ; 150,4 ( $\text{C}_8$ ) ; 146,1 ( $\text{C}_{13}$ ) ; 143,9 ( $\text{C}_{10}$ ) ; 141,1 ( $\text{C}_9$ ) ; 133,9 ( $\text{C}_{15}$ ) ; 130,3 ( $\text{C}_{18}$ ) ; 129,7 ( $\text{C}_{16-20}$ ) ; 126,9 ( $\text{C}_5$ ) ; 126,4 ( $\text{C}_{17-19}$ ) ; 125,2 ( $\text{C}_6$ ) ; 121,2 ( $\text{C}_4$ ) ; 111,4 ( $\text{C}_7$ ).

ESI-HRMS : POS  $m/z = 263,0937$  calculé pour  $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} + \text{H}]^+$   $m/z = 263,0933$



**[L13Re(CO)<sub>3</sub>Cl], ReL13**

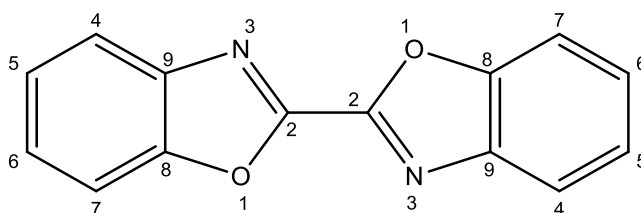
**L13** (54,2 mg ; 0,207 mmol) et le précurseur métallique [ReCO<sub>5</sub>Cl] (78,5 mg ; 0,217 mmol) sont mélangés dans 5 mL de méthanol puis chauffés à 65°C pendant une nuit. Le milieu est filtré et lavé au méthanol. Après séchage, nous obtenons 46,7 mg de solide orange (Rendement = 40%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,54 (H<sub>13</sub> ; s ; 1H), 8,07 (H<sub>4</sub> ; d ; J = 7,7 Hz ; 1H), 7,80–7,72 (H<sub>16-18-20</sub> ; m ; 3H), 7,71–7,59 (H<sub>5-6-7-17-19</sub> ; m ; 5H).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz ; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 196,1 (CO) ; 194,7 (CO) ; 186,4 (CO) ; 155,4 (C<sub>2</sub>) ; 151,1 (C<sub>8</sub>) ; 146,2 (C<sub>13</sub>) ; 144,8 (C<sub>10</sub>) ; 138,2 (C<sub>9</sub>) ; 132,0 (C<sub>18</sub>) ; 131,3 (C<sub>15</sub>) ; 130,8 (C<sub>16-20</sub>) ; 129,6 (C<sub>5</sub>) ; 128,3 (C<sub>6</sub>) ; 125,3 (C<sub>17-19</sub>) ; 120,3 (C<sub>4</sub>) ; 112,4 (C<sub>7</sub>).

ESI-HRMS: POS m/z=531,0242 calculé pour [C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>185</sup>Re] m/z=531,0232

IR (CH<sub>3</sub>CN): ν (cm<sup>-1</sup>) (CO) = 2029; 1925; 1904.

**2,2'-bibenzoxazole (L14)**

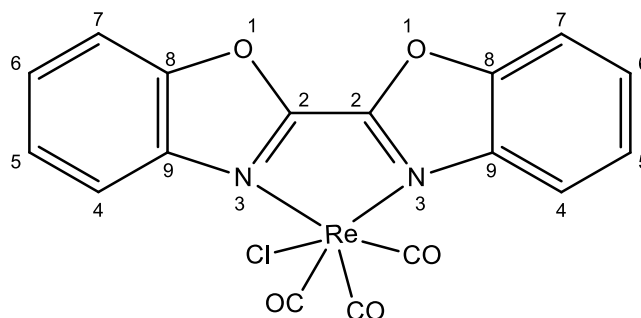
Sur le 2-aminophénol (545 mg ; 5 mmol) et la triéthylamine (1,4 mL ; 10 mmol) dans le THF (20 mL) à -10°C est ajouté le chlorure d'oxalyle (215 μL ; 2,5 mmol). Le milieu est agité 5 h à température ambiante puis replacé à 0°C pour additionner le THF (40 mL), la triphénylphosphine (4,72 g ; 11,8 mmol) et goutte à goutte le diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) (1,08 mL, 5,5 mmol). Le mélange est agité à 70°C une nuit, évaporé à sec et purifié sur colonne d'alumine (éther de pétrole/DCM 70:30) puis sur colonne silice avec du DCM comme éluant. Le ligand **L14** (275 mg) est obtenu sous forme de poudre blanche. (Rendement = 47%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7,96–7,88 ( $\text{H}_4$  ; m ; 1H), 7,76–7,68 ( $\text{H}_7$  ; m ; 1H), 7,50 ( $\text{H}_{5-6}$  ; pd ;  $J = 7,4$  ; 1,5 Hz ; 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 152,0 ( $\text{C}_2$ ) ; 151,1 ( $\text{C}_8$ ) ; 141,3 ( $\text{C}_9$ ) ; 127,7 ( $\text{C}_5$ ) ; 125,9 ( $\text{C}_6$ ) ; 121,6 ( $\text{C}_4$ ) ; 111,6 ( $\text{C}_7$ )

ESI-HRMS : POS  $m/z = 237,0668$  calculé pour  $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+ m/z = 237,0664$

**[L14Re(CO) $_3$ Cl], ReL14**



**L14** (24,0 mg ; 0,10 mmol) et le précurseur métallique  $[\text{ReCO}_5\text{Cl}]$  (38,6 mg ; 0,11 mmol) sont mélangés dans 5mL de méthanol puis chauffés à  $65^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le mélange est filtré. Le précipité donne une poudre rouge (14 mg), peu soluble dans les solvants usuels (Rendement = 26%).

NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz ;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 8,18–8,09 ( $\text{H}_4$  ; m ; 2H), 7,93–7,73 ( $\text{H}_{5-6-7}$  ; m ; 6H).

La faible solubilité du composé ne nous a pas permis de réaliser un spectre de RMN  $^{13}\text{C}$ . L'analyse en spectrométrie de masse haute résolution ne révèle pas la présence du produit. Il est probable que, dans les conditions d'analyse de masse, le ligand se décomplexe.

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (CO) = 2033 ; 1929 ; 1909.

ESI-MS : POS  $m/z = 505,0$  calculé pour  $[\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5^{185}\text{Re}]^+ m/z = 505,00$

## B. Données cristallographiques

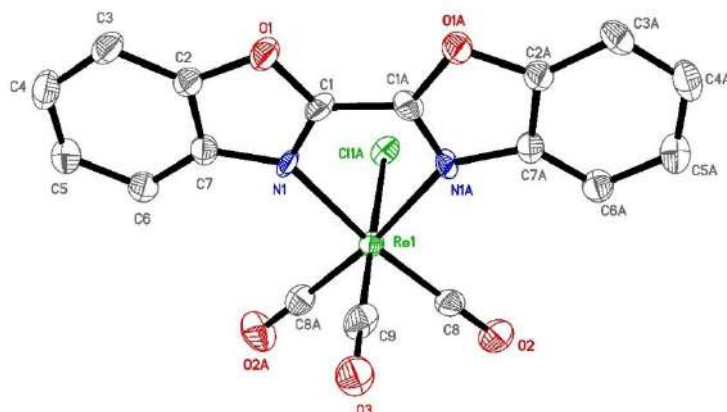


Figure S1 Structure cristallographique du complexe **ReL14**

<b>ReL13</b>		<b>ReL14</b>	
<b>Liaison</b>	<b>D (Å)</b>	<b>Liaison</b>	<b>D (Å)</b>
Re(1)-Cl(1)	2.491	Re(1)-Cl(1)	2.436
Re(1)-N(2)	2.176	Re(1)-N(1)	2.200
Re(1)-N(1)	2.191	Re(1)-N(1A)	2.200
Re(1)-C(2)	1.907	Re(1)-C(8)	1.903
Re(1)-C(3)	1.915	Re(1)-C(8A)	1.903
Re(1)-C(1)	1.925	Re(1)-C(9)	1.863
O(2)-C(2)	1.157	O(3)-C(8)	1.151
O(3)-C(3)	1.152	O(2)-C(8A)	1.151
O(1)-C(1)	1.127	O(1)-C(9)	1.197

Table S1 Longueurs de liaisons de la sphère de coordination de **ReL13** et **ReL14**

## Chapitre VI

<b>ReL13</b>		<b>ReL14</b>	
<b>Angle</b>	(°)	<b>Angle</b>	(°)
C(3)-Re(1)-C(1)	90.45	C(8)-Re(1)-C(9)	87.44
C(2)-Re(1)-C(1)	93.94	C(8A)-Re(1)-C(9)	91.64
C(3)-Re(1)-C(2)	90.61	C(8A)-Re(1)-C(8)	89.49
C(1)-Re(1)-N(2)	92.39	C(9)-Re(1)-N(1A)	90.67
C(3)-Re(1)-N(2)	98.94	C(8)-Re(1)-N(1A)	98.29
C(2)-Re(1)-N(2)	170.42	C(8A)-Re(1)-N(1A)	172.21
C(1)-Re(1)-N(1)	95.90	C(9)-Re(1)-N(1)	90.67
C(3)-Re(1)-N(1)	171.66	C(8)-Re(1)-N(1)	172.21
C(2)-Re(1)-N(1)	96.77	C(8A)-Re(1)-N(1)	98.29
N(2)-Re(1)-N(1)	73.65	N(1A)-Re(1)-N(1)	73.93
C(1)-Re(1)-Cl(1)	177.11	C(9)-Re(1)-Cl(1)	177.73
C(3)-Re(1)-Cl(1)	90.45	C(8)-Re(1)-Cl(1)	91.64
C(2)-Re(1)-Cl(1)	93.94	C(8A)-Re(1)-Cl(1)	94.61
N(2)-Re(1)-Cl(1)	85.35	N(1A)-Re(1)-Cl(1)	84.90
N(1)-Re(1)-Cl(1)	85.19	N(1)-Re(1)-Cl(1)	88.07
O(3)-C(2)-Re(1)	176.94	O(2A)-C(8A)-Re(1)	178.70
O(2)-C(3)-Re(1)	178.69	O(2)-C(8)-Re(1)	178.20
O(1)-C(1)-Re(1)	177.05	O(3)-C(9)-Re(1)	178.97

**Table S2** Angles de la sphère de coordination de **ReL13** et **ReL14**

	<b>ReL13</b>	<b>ReL14</b>
Empirical formula	C19 H14 Cl N4 O5 Re	C17 H8 Cl N2 O5 Re
Formula weight	599.99	541.90
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	9.3284(4)	18.4340(17)
<i>b</i> (Å)	17.4871(8)	9.0987(8)
<i>c</i> (Å)	12.7419(6)	12.6650(11)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	102.6258(16)	131.277(2)
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2028.28(16)	1596.4(2)
<i>Z</i>	4	4
Density (calculated) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.965	2.255
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.200 x 0.150 x 0.120	0.020 x 0.020 x 0.010
Reflections collected	76481	23058
Independent reflections	6172	1939
$R_{\text{int}}$	0.0378	0.1002
Restraints/parameters	0 / 276	25 / 132
Final <i>R</i> 1 index $I > 2\sigma(I)$	0.0283	0.0361
w <i>R</i> 2 (all data)	0.0716	0.0676
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.992 and -1.927	1.133 and -1.763

Table S3 Données cristallographiques de **Re13** et **ReL14**

## C. Données théoriques

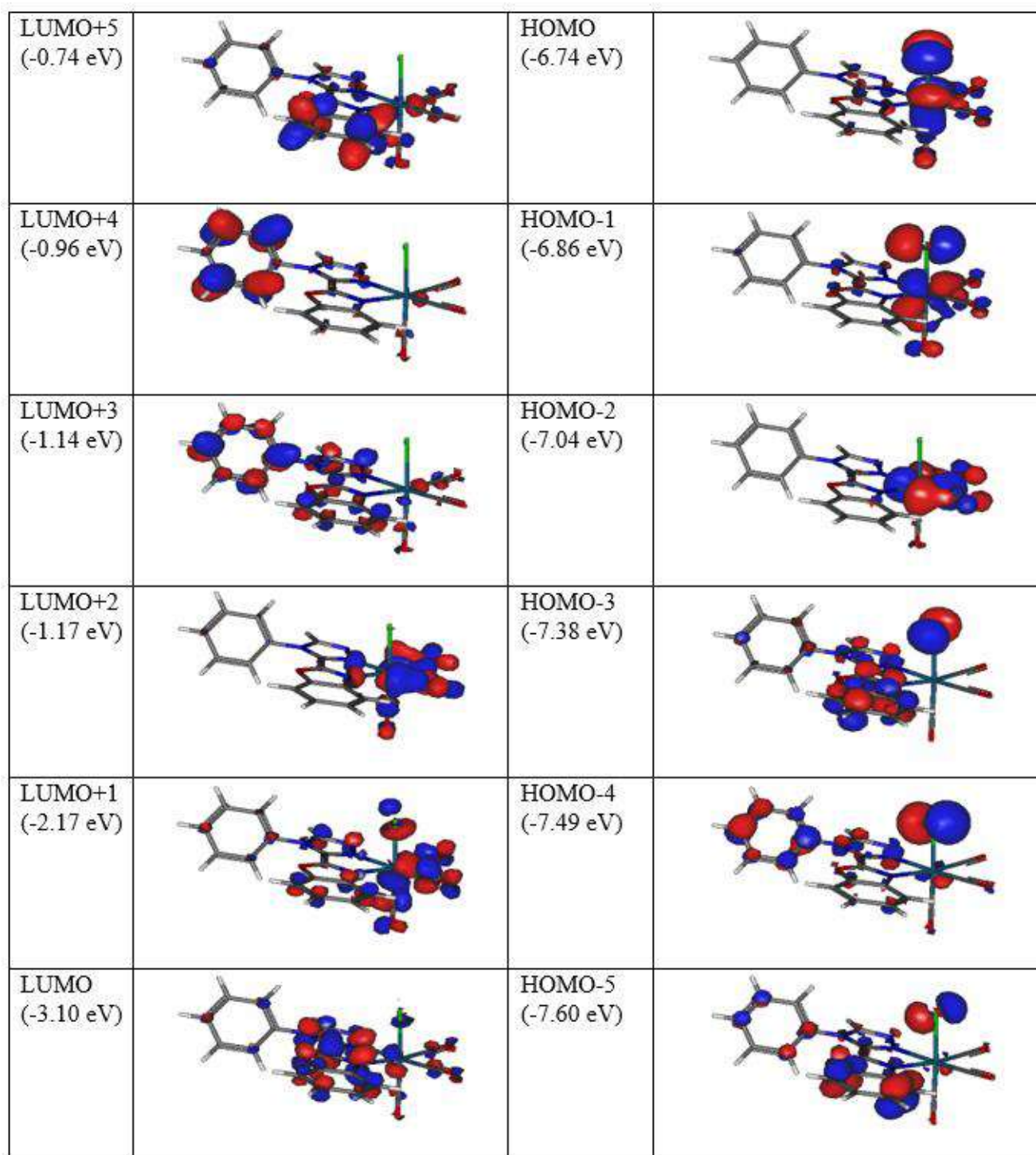
Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_2$	H-1→LUMO	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	459.8	2.70	0.1020
$S_0 \rightarrow S_5$	H-3→LUMO	$p(Cl) + \pi(BO) + \pi(tria) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	330.4	3.75	0.1720
$S_0 \rightarrow S_6$	H-4→LUMO	$p(Cl) + \pi(phényl) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	LMCT	327.3	3.79	0.1501
$S_0 \rightarrow S_7$	H-5→LUMO	$p(Cl) + \pi(phenyl) + \pi(BO) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	LMCT	314.2	3.95	0.0721
$S_0 \rightarrow S_9$	H-8→LUMO	$p(Cl) + \pi(phenyl) + d(Re) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	295.6	4.19	0.0354
$S_0 \rightarrow S_{12}$	H-7→LUMO	$p(Cl) + \pi(Phényl) + \pi(BO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	286.6	4.33	0.1953
$S_0 \rightarrow S_{35}$	H-3→LUMO+1	$p(Cl) + \pi(BO) + \pi(tria) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + p(Re) + \pi^*(CO)$	LMCT	226.2	5.48	0.0364
$S_0 \rightarrow S_{43}$	H-1→LUMO+6	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(CO)$	MLCT	219.4	5.65	0.0384
$S_0 \rightarrow S_{48}$	H-3→LUMO+3	$p(Cl) + \pi(BO) + \pi(tria) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(phenyl)$	LLCT	215.9	5.74	0.0401
$S_0 \rightarrow S_{49}$	H-3→LUMO+3	$p(Cl) + \pi(BO) + \pi(tria) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(phenyl)$	LLCT	213.7	5.80	0.0722
	H-1→LUMO+7	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(CO) + \pi^*(phenyl)$	MLCT			
$S_0 \rightarrow S_{54}$	H-4→LUMO+3	$p(Cl) + \pi(phényl) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(phenyl)$	LLCT	205.9	6.02	0.0315
$S_0 \rightarrow S_{59}$	H-5→LUMO+3	$p(Cl) + \pi(phenyl) + \pi(BO) \rightarrow \pi^*(BO) + \pi^*(tria) + \pi^*(phenyl)$	LLCT	198.6	6.24	0.0698

**Table S4** Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL13** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$ : énergie,  $f$ : force d'oscillateur, BO: benzoxazole, tria: triazole

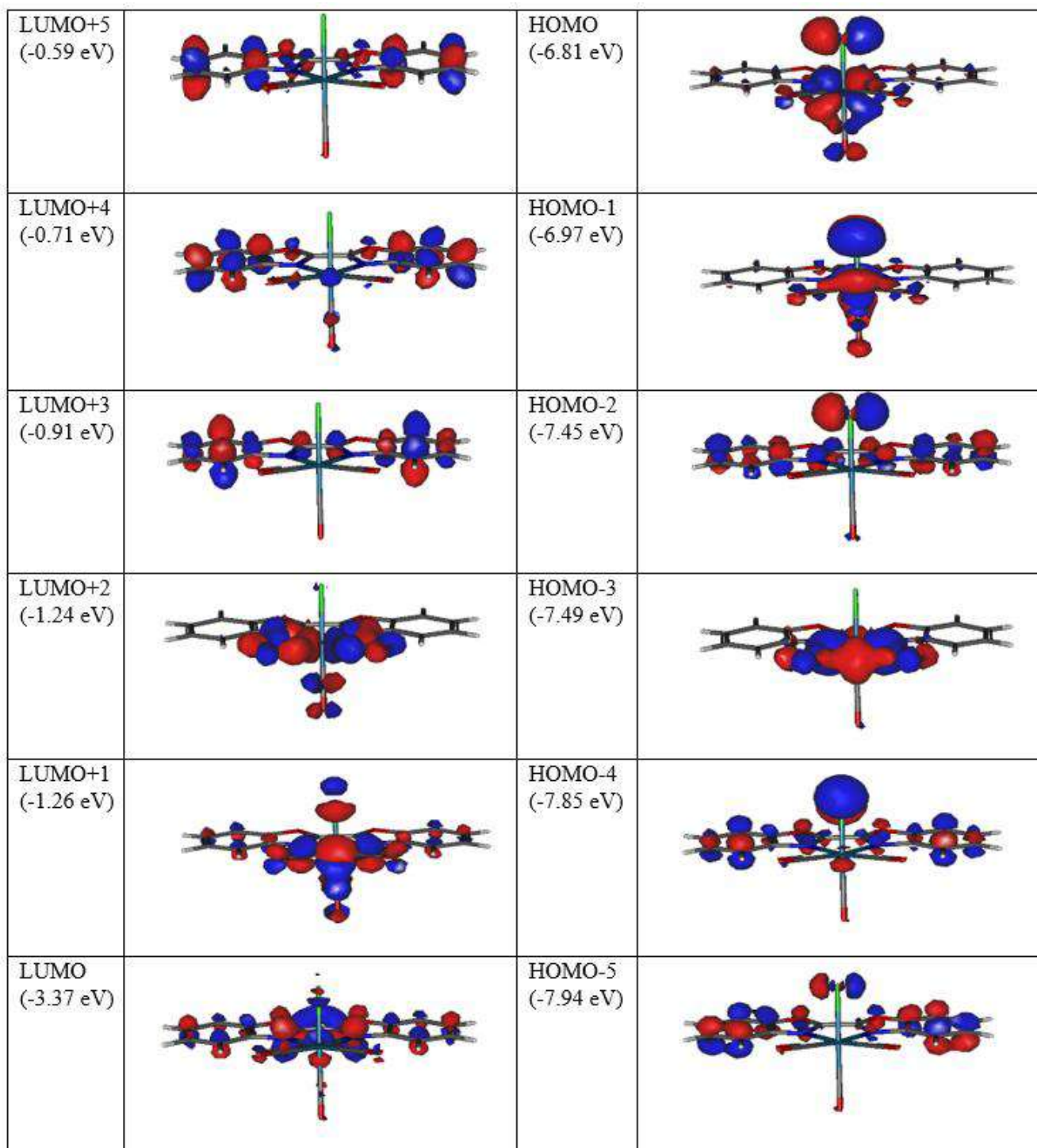
Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	$E$ (eV)	$f$
$S_0 \rightarrow S_2$	H-1→LUMO	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(DBO)$	MLCT	504.5	2.46	0.0669
$S_0 \rightarrow S_4$	H-2→LUMO	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO)$	LLCT	357.7	3.47	0.3992
$S_0 \rightarrow S_5$	H-4→LUMO	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO)$	LLCT	339.2	3.66	0.0870
$S_0 \rightarrow S_6$	H-5→LUMO	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO)$	LLCT	331	3.75	0.2599
$S_0 \rightarrow S_7$	H-6→LUMO	$\pi(DBO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(DBO)$	MLCT	324.9	3.82	0.1894
$S_0 \rightarrow S_{10}$	H→LUMO+1	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	295.4	4.20	0.0410
$S_0 \rightarrow S_{13}$	H-9→LUMO	$p(Cl) + d(Re) \rightarrow \pi^*(DBO)$	MLCT	277.6	4.47	0.0217
$S_0 \rightarrow S_{24}$	H→LUMO+4	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow \pi^*(DBO)$	MLCT	233.8	5.30	0.0764
$S_0 \rightarrow S_{37}$	H-2→LUMO+4	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO)$	LLCT	216	5.74	0.1277
$S_0 \rightarrow S_{39}$	H-1→LUMO+9	$p(Cl) + \pi(CO) + d(Re) \rightarrow p(Re) + \pi^*(CO)$	MLCT	212.6	5.83	0.0283
$S_0 \rightarrow S_{55}$	H-2→LUMO+6	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO) + p(Re) + \pi^*(CO)$	LMCT	198.8	6.24	0.0826
$S_0 \rightarrow S_{57}$	H-4→LUMO+4	$\pi(DBO) + p(Cl) \rightarrow \pi^*(DBO)$	LLCT	196	6.33	0.1718
	H-8→LUMO+1	$p(Cl) + \pi(DBO) \rightarrow p(Re) + \pi^*(CO)$	LMCT			

**Table S5** Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL14** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde,  $E$ : énergie,  $f$ : force d'oscillateur, DBO : dibenzoxazole



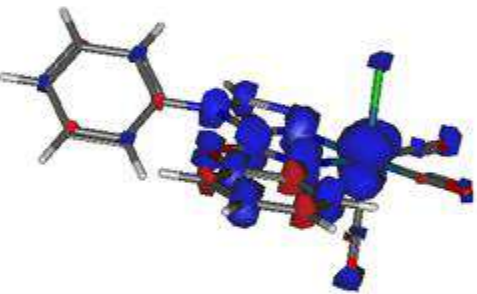
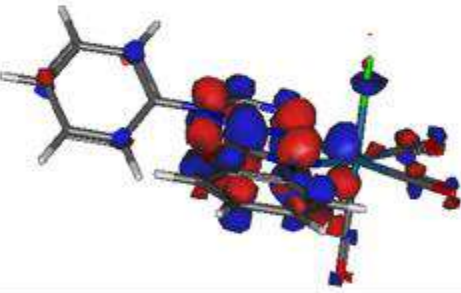
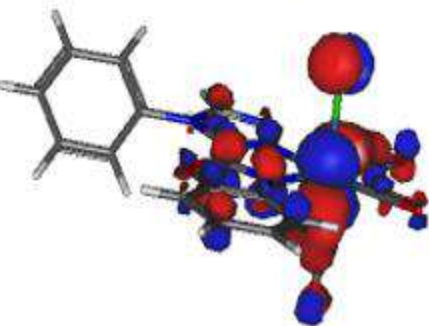




**Figure S2** Isodensité électronique des orbitales frontières de **ReL13** calculée avec le couple PBE0/LANL2DZ pour le complexe dans le dichlorométhane (PCM)



**Figure S3** Isodensité électronique des orbitales frontières de **ReL14** calculé avec le couple PBE0/LANL2DZ pour le complexe dans le dichlorométhane (PCM)

Géométrie de l'état fondamental	<p>Angle phényle-triazole : <math>128^\circ</math>            Angle levier : <math>-180^\circ</math></p> 
Géométrie de l'état $^3\text{MLCT}$	<p>Angle phényle-triazole : <math>141^\circ</math>            Angle levier : <math>179^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	<p><b>HOMO</b></p> 
Particule	<p><b>LUMO</b></p> 

**Figure S4** De haut en bas : description de la géométrie du complexe **ReL13** dans son état fondamental et dans son état triplet  $^3\text{MLCT}$  ; position des électrons non appariés dans l'état triplet  $^3\text{MLCT}$



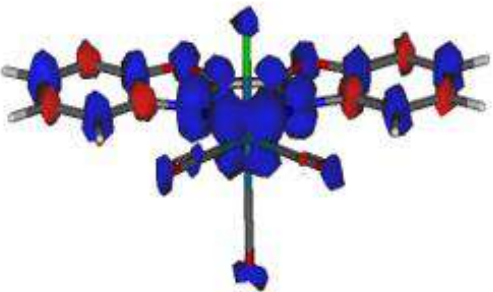
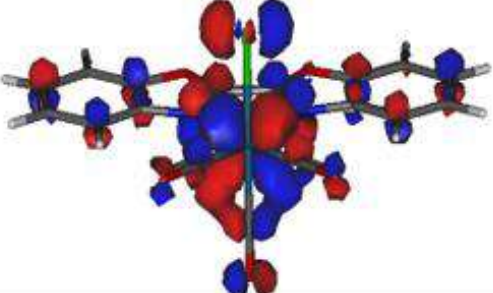
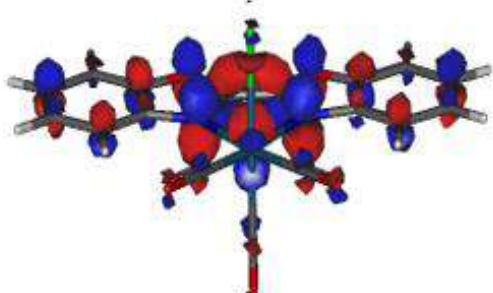
Géométrie de l'état fondamental	
Géométrie de l'état MLCT	
Densité de spin	
Trou	<b>HOMO</b> 
Particule	<b>LUMO</b> 

Figure S5 De haut en bas : description de la géométrie du complexe **ReL14** dans son état fondamental et dans son état triplet  $^3\text{MLCT}$  ; position des électrons non appariés dans l'état triplet  $^3\text{MLCT}$



## **Chapitre VII**

**Rigidification d'un complexe par l'introduction  
d'une interaction  $\pi$ - $\pi$  intramoléculaire**

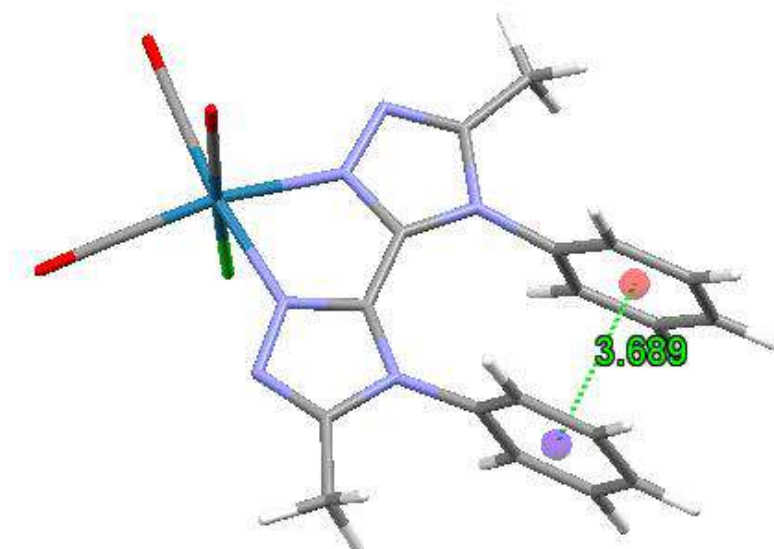
## I. Objectif et synthèse

### A. Définir et prévoir l'interaction $\pi$ - $\pi$

Toujours dans l'optique d'explorer le lien entre structure moléculaire et propriétés spectroscopiques, un nouveau complexe totalement original a été imaginé et simulé par DFT avant synthèse (Figure 1). Ici, le motif 4-phényle-1,2,4-triazole reste présent afin de maintenir l'angle entre ces deux groupements proches de  $90^\circ$  et garantir des bons rendements quantiques de luminescence à l'état solide (cf chapitre 2, 3, 4). Cependant, le motif pyridyle a été supprimé et remplacé par un second 4-phényl-1,2,4-triazole, ce qui rend la molécule parfaitement symétrique. Afin de rigidifier la structure, ce n'est pas de la gêne stérique qui a été envisagée, comme dans le chapitre 3, mais l'ajout d'un «  $\pi$ -stacking » intramoléculaire. D'après Janiak<sup>1</sup>, la force de l'empilement  $\pi$ - $\pi$  est importante si l'on a une distance de 3,3-3,8 Å entre les cycles aromatiques. Selon notre approche théorique, ce complexe aurait, en solution, une distance de 3,7 Å entre les deux phényles et ces derniers se positionneraient bien face à face.

De plus, si l'on estime que les interactions intermoléculaires face à face peuvent être néfastes pour l'efficacité de luminescence à l'état solide, à notre connaissance, l'effet de l'empilement intramoléculaire n'a pas été étudié.

Les propriétés spectroscopiques ont également été calculées par DFT et seront décrites plus en détails dans la partie II. Ces données théoriques prédictives sont en bon accord avec les propriétés recherchées et nous ont incités à réaliser la synthèse du complexe.

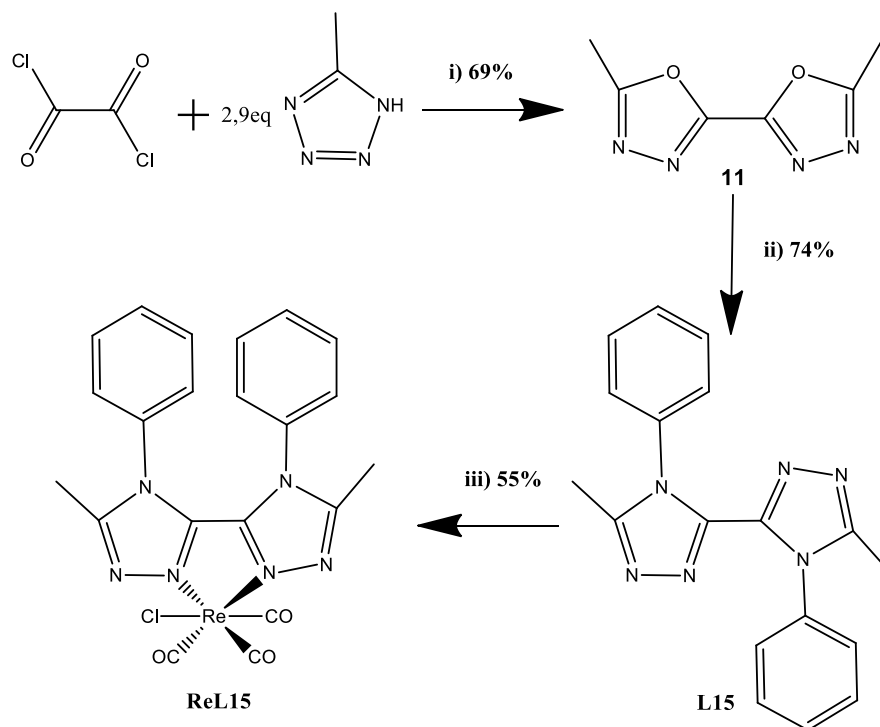


**Figure 1** Structure de **ReL15** obtenue par DFT. La distance entre les centroïdes des deux phényles est indiquée



## B. Synthèse du complexe

La synthèse du ligand est inspirée d'une publication d'une équipe allemande datant de 2014<sup>2</sup> (Figure 2). L'intermédiaire dioxadiazole est synthétisé à partir de méthyltétrazole et de chlorure d'oxalyle. Ensuite, la cyclisation du di-1,2,4-triazole est effectuée en ajoutant de l'aniline. La complexation s'effectue à température un peu plus élevée qu'à l'accoutumée. À 65°C dans le méthanol, la réaction est incomplète. En revanche, dans le butanol à 100°C durant une nuit, le complexe est isolé avec un rendement de 55%. Le rendement global de cette synthèse est donc de 28%.



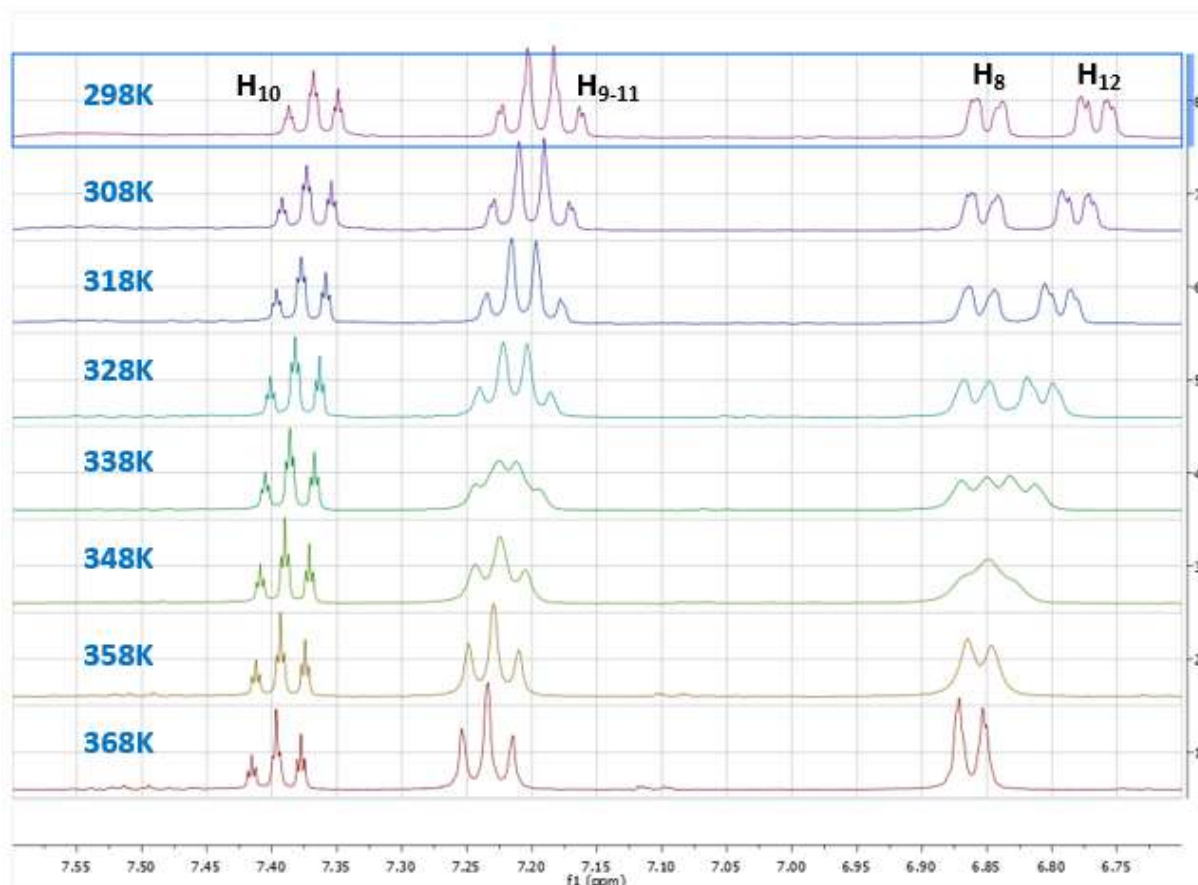
**Figure 2** Synthèse du complexe **ReL15**. i) xylène anhydre, N<sub>2</sub>, 2h, 120°C ii) 2,25eq aniline, 0,25eq acide paratoluènesulfonique, une nuit, 140°C iii) 1,05 eq [Re(CO)<sub>5</sub>Cl], butanol, 100°C, une nuit

Les cristaux du ligand ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane (Partie V, Figure S1). Comme attendu, l'analyse cristallographique montre bien que les phényles du ligand sont à l'opposé l'un de l'autre.

Le complexe a été caractérisé par les méthodes analytiques habituelles. Brièvement, la RMN confirme l'obtention du complexe. En spectroscopie IR, les bandes des trois ligands carbonyle sont à 2017, 1914 et 1888 cm<sup>-1</sup> pour une moyenne de 1940cm<sup>-1</sup>. D'après l'étude de Sarkar<sup>3</sup>, et en sachant que cette valeur moyenne s'élevait à 1947 cm<sup>-1</sup> pour **ReL4**, le ligand **L15** est un meilleur donneur d'électron que le ligand **L4**. L'analyse de masse en electro-spray (ESI-MS) haute résolution confirme la structure moléculaire de notre complexe.

### C. Caractérisation par RMN du blocage de la rotation

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe à température ambiante montre deux signaux distincts correspondants aux deux protons aromatiques en ortho du triazole,  $\text{H}_8$  et  $\text{H}_{12}$  (numérotation disponible dans la partie expérimentale V) A)). Chimiquement, ces deux protons sont équivalents mais visiblement pas magnétiquement. Afin d'étudier la capacité de la molécule à effectuer une rotation, un suivi par RMN en fonction de la température a été réalisé (Figure 3).



**Figure 3** Signaux RMN du complexe **ReL15** en fonction de la température dans le tétrachloréthane deutéré à 400MHz

On observe que les signaux à 6,85 et 6,77 ppm et qui avaient la forme de deux doublets dédoublés à 25°C (298 K) se déplacent et fusionnent pour devenir un doublet à 95°C (368 K). De même, le signal à 7,19 ppm qui a une allure de quadruplet dédoublé à température ambiante se présente sous forme de triplet à haute température. Le suivi par RMN montre bien que des changements de conformation majeurs s'opèrent dans la molécule sous l'effet de l'augmentation de la température. Néanmoins, à température ambiante, la bonne séparation des signaux des deux protons magnétiquement non-équivalents visibles entre 6,75 et 6,90 ppm suggère qu'un blocage de la rotation des cycles phényles entre ici en jeu.

Le but premier de ce travail étant de savoir si le «  $\pi$ -stacking » intramoléculaire entre les phényles permet de bloquer les mouvements de ces derniers. Grâce à l'analyse RMN, c'est chose faite. Reste à savoir si cela impacte avantageusement les propriétés spectroscopiques, une étude spectroscopique combinant expérimental et théorie a été menée.

## II. Etude spectroscopique et théorique

### A. Caractérisation par analyse aux RX

Des cristaux du complexe de taille suffisante ont été obtenus par évaporation d'une solution dans le chloroforme. Ils ont été analysés par diffraction aux RX. L'unité asymétrique obtenue est constituée d'une molécule de complexe dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . La première chose que l'on remarque est que les deux phényles sont, comme attendu, du même côté de la molécule. Si l'on compare cette structure avec celle du ligand **L15** (Figure S1), c'est donc bien la complexation qui a induit le rapprochement des phényles dans l'espace, comme espéré. Dans le complexe, le ligand organique est légèrement tordu (angle dièdre  $N3-C4-C7-N6 = 13,6^\circ$ ), les plans des phényles sont à  $70^\circ$  et  $62^\circ$  par rapport à ceux des triazoles correspondants (Figure 4). Les phényles ne sont pas exactement parallèles l'un à l'autre, mais les systèmes aromatiques montrent un large recouvrement. La distance de centroïde à centroïde est de  $3,52 \text{ \AA}$ . On voit donc que contrairement aux résultats de la simulation pour la molécule en solution (Figure 1), l'angle phényl-triazole est loin d'être à  $90^\circ$  et les deux phényles basculent dans la même direction.

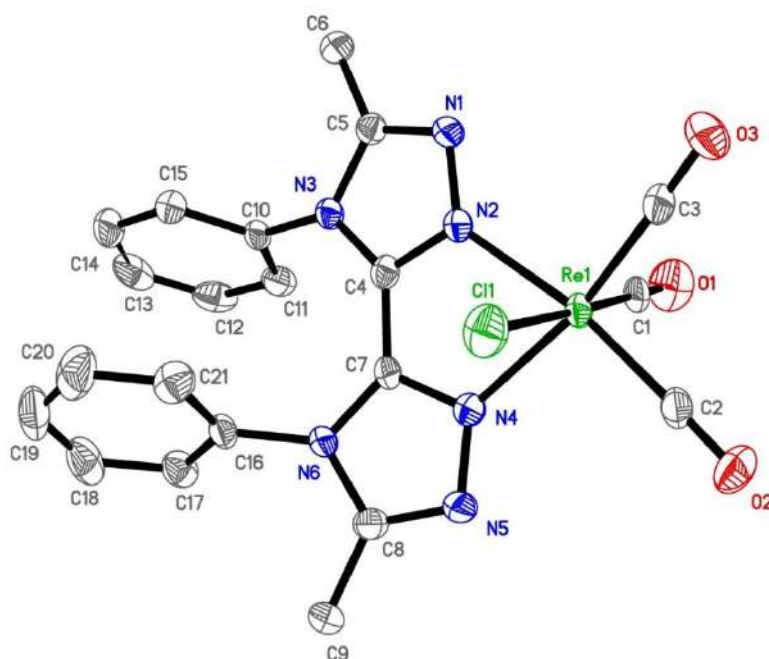
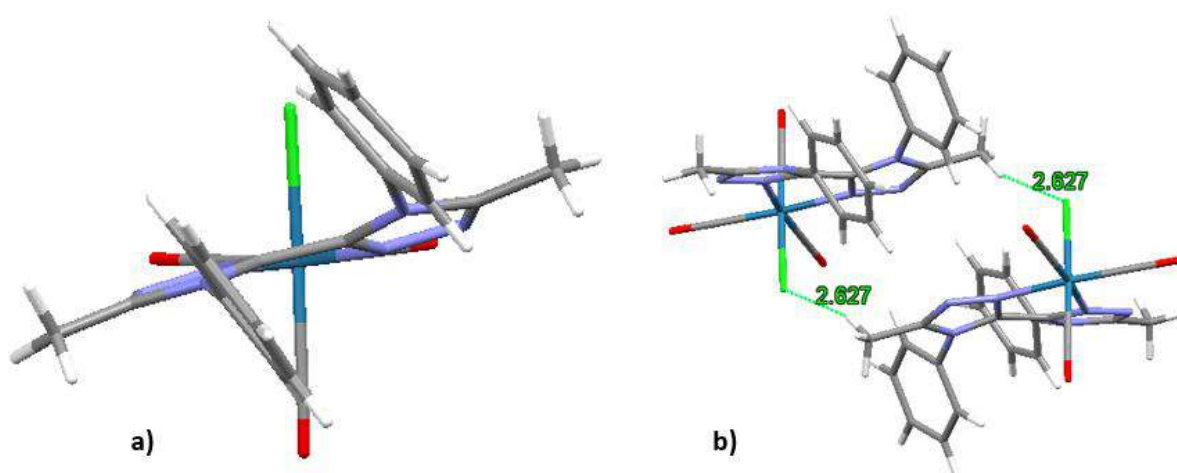
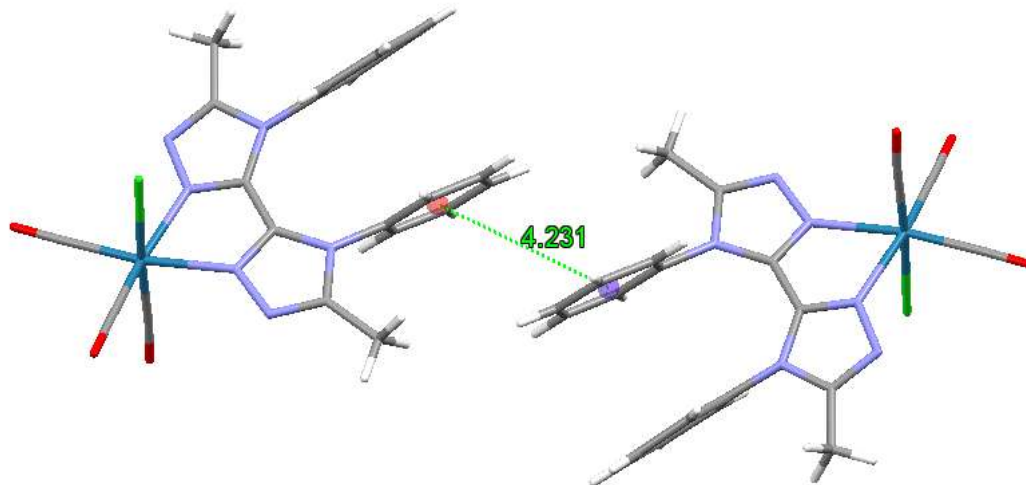


Figure 4 Structure de la maille cristalline et numérotation du complexe **ReL15**

L'empilement entre les molécules dans la maille cristalline ne permet pas un recouvrement aromatique intermoléculaire aisé. Le chlore d'une molécule interagit fortement avec l'un des hydrogènes du méthyle porté par la molécule voisine ( $D = 2,63 \text{ \AA}$ ) pour structurer le réseau. Les molécules sont arrangées sous forme de dimères centrosymétriques, mais la distance entre les cycles superposés les plus proches (triazoles) est importante ( $> 4 \text{ \AA}$ ). Deux phényles de molécules différentes sont distants d'environ  $3,4 \text{ \AA}$ , mais il n'y a pratiquement pas de recouvrement de leurs systèmes aromatiques (Figure 6) (Distance entre les deux centroïdes aromatiques =  $4,23 \text{ \AA}$ ).



**Figure 5** Représentation de l'arrangement cristallin de **ReL15** a) disposition des phényles par rapport au plan ditriazole b) distance entre le chlore d'une molécule de complexe et l'hydrogène d'une molécule voisine



**Figure 6** Distance la plus courte entre deux centroïdes aromatiques dans la maille cristalline de **ReL15**

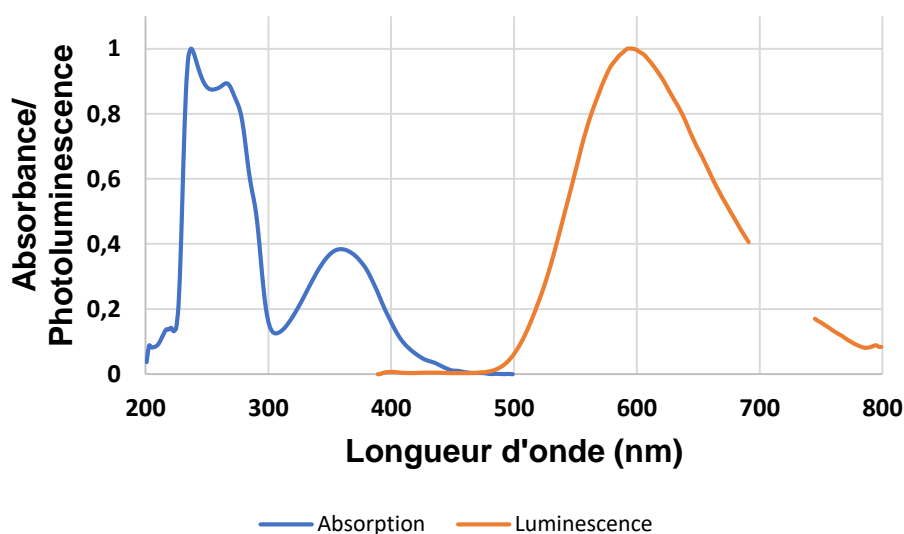
## B. Etude spectroscopique

### 1. Spectroscopie en solution

Les propriétés du complexe dans le dichlorométhane ont été étudiées. Le spectre d'absorption présente une bande intense centrée sur 250 nm, et une bande plus faible dont le maximum est à 359 nm. L'émission est une seule bande centrée sur 593 nm. Le rendement quantique est de 0,038. Si l'on compare les propriétés de ce complexe par rapport à celles de **ReL4**, notre composé de référence, nous constatons que l'absorption et l'émission ont été nettement déplacés vers les basses longueurs d'onde. Le rendement quantique de photoluminescence en solution a été multiplié par 3 (0,012 pour **ReL4**). Certes, cela reste un rendement faible, mais il représente la meilleure performance de l'équipe pour un complexe de rhénium à base de 1,2,4-triazole dans ces conditions. **ReL15** possède aussi une durée de vie bien plus importante que **ReL4**. Cela pourrait suggérer un état triplet plus stable que les complexes décrits dans les chapitres 2, 3 et 4.

$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{p}}$ (nm)	$\phi_{\text{p}}$	$\tau$ (ns)
266, 359	12626, 5386	593	0,038	165

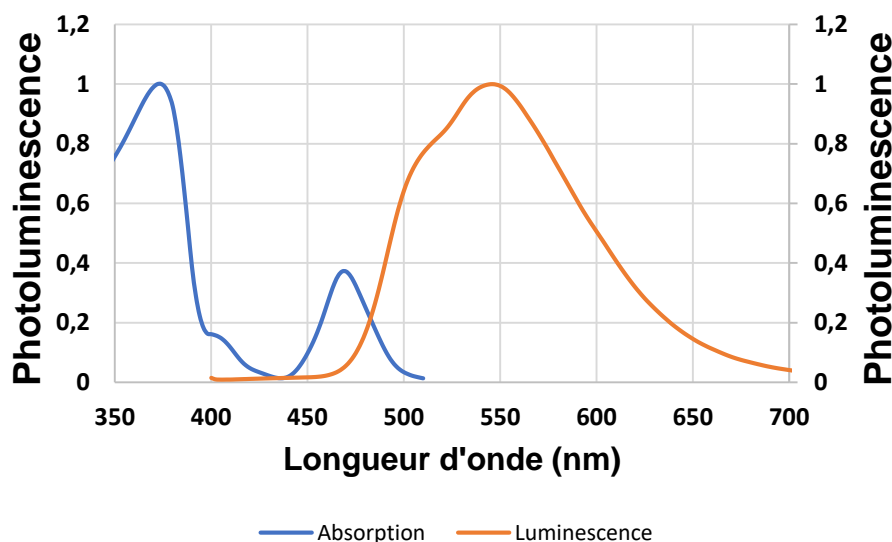
**Figure 7** Propriétés spectroscopiques du complexe **ReL15** dans le dichlorométhane,  $\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption ;  $\lambda_{\text{p}}$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_{\text{p}}$  : rendement quantique de luminescence ;  $\tau$  : temps de vie de luminescence



**Figure 8** Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 359nm) normalisés du complexe **ReL15** dans le dichlorométhane

## 2. Spectroscopie à l'état solide

Les propriétés du produit à l'état solide ont ensuite été étudiées. La poudre microcristalline est jaune et émet une lumière jaune sous illumination par une lampe UV (365 nm). D'après le spectre d'excitation, le complexe est capable d'absorber dans l'UV proche, ainsi que dans le visible un peu au-dessus de 400 nm et autour de 468 nm. Le spectre d'émission montre un épaulement autour de 510 nm et un maximum à 546 nm (Figure 9). Le rendement quantique du produit sous excitation à 370 nm est de 0,73. Si l'on compare avec notre composé de référence, **ReL4**, qui a un rendement quantique de 0,55, l'efficacité de luminescence a été améliorée. À notre connaissance, il s'agit du **meilleur rendement quantique de luminescence obtenu à l'état solide pour un complexe de rhénium mononucléaire**. Le fait d'irradier le complexe à 470 nm ne change pas la longueur d'onde d'émission, mais diminue presque de moitié le rendement quantique de photoluminescence. Le même constat peut être tiré des données sur les complexes **ReL4** et **ReL8**. Ce n'est donc pas un phénomène isolé, même si nous ne parvenons pas à l'expliquer.



**Figure 9** Spectre d'excitation ( $\lambda$  émission à 546 nm) et d'émission ( $\lambda$  excitation à 374 nm) normalisés du complexe **ReL15** à l'état solide

La sensibilité du complexe à un stimulus mécanique a également été étudiée en broyant la poudre microcristalline pour l'amorphiser, puis en traitant l'échantillon avec des vapeurs de THF pour régénérer un arrangement cristallin (Figure 10). Ces opérations ne modifient quasiment pas les spectres d'excitation et d'émission du complexe. Nous n'avons pas d'effet de mécanochromisme ici. On note juste que l'amorphisation du complexe due au broyage diminue les rendements quantiques.

$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	solide		solide broyé		solide broyé puis traité aux vapeurs de THF	
	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$	$\lambda_p$ (nm)	$\phi_p$
370	546	0,73	548	0,56	546	0,72
470	546	0,42	548	0,28	546	0,4

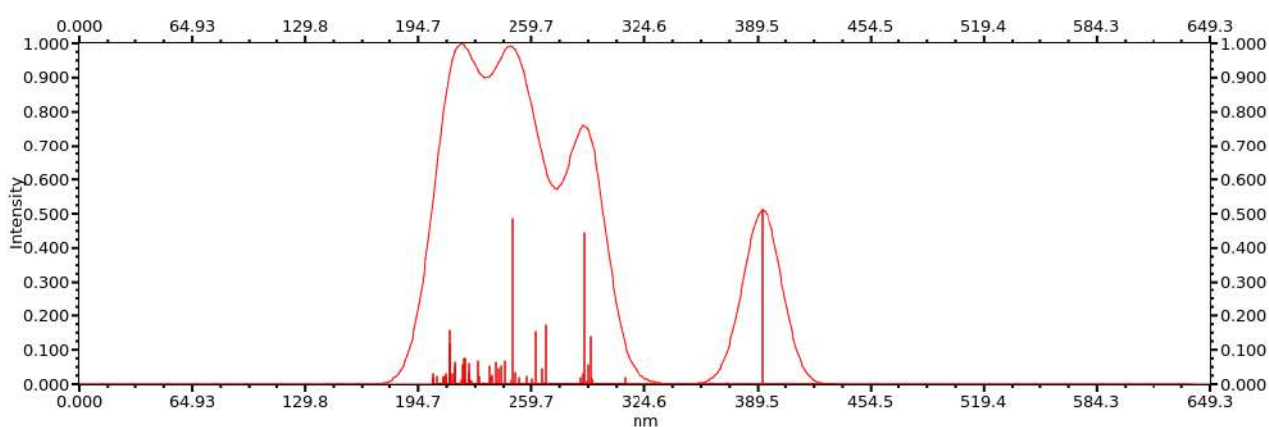
**Figure 10** Propriétés spectroscopiques du complexe **ReL15** à l'état solide, en fonction de la longueur d'onde d'excitation,  $\lambda_p$  : longueur d'onde de photoluminescence ;  $\phi_p$  : rendement quantique de photoluminescence

## C. Etude théorique et comparaison avec l'expérience

Pour rappel, les données obtenues ici ont eu un caractère prédictif. Elles ont été obtenues avant la synthèse du produit et ont permis d'envisager cette voie de recherche.

### 1. TD-DFT et absorption en solution

Le spectre d'absorption théorique du complexe (Figure 11) et le tableau résumant les contributions des principales transitions (Table S4) ont été obtenus par TD-DFT en considérant le complexe dans le dichlorométhane (PCM). Par sa forme, le spectre théorique est proche de celui obtenu expérimentalement en solution, mais il présente un décalage vers les grandes longueurs d'onde de 0,25 eV environ, ce qui est assez classique pour nos systèmes. La transition de plus faible énergie est de type MLCT. Cette transition de  $S_0$  vers  $S_2$  est essentiellement une transition HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO. La majorité des transitions de plus faible énergie a pour point d'arrivée majoritaire l'orbitale LUMO.



**Figure 11** Spectre d'absorption théorique de **ReL15** dans le dichlorométhane (PCM) obtenu par TDDFT (PBE0/LANL2DZ)



## 2. Etat triplet

Les orbitales frontières du composé ont été modélisées (Figure S2). Elles nous permettent d'identifier le trou et la particule de l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  du complexe et de calculer la densité de spin qui est constituée d'un trou correspondant à l'orbitale HOMO et d'une particule correspondant à l'orbitale LUMO. On voit que la densité de spin de l'état triplet est rassemblée sur le métal, les ligands inorganiques et les triazoles (Figure S3). Les orbitales électroniques des phényles ne sont pas impliquées. L'angle levier décrit ici suit la même définition que dans le chapitre 3. La géométrie de l'état triplet s'apparente donc beaucoup à celle obtenue par diffraction aux rayons X, ce qui pourrait expliquer pourquoi nous n'avons pas observé de mécanochromisme. D'un point de vue spatial, la molécule en phase solide dans son état fondamental n'a aucun mal à atteindre son état triplet MLCT de plus faible énergie car les géométries sont très proches. Notons que le maximum d'émission calculé est de 614 nm, soit seulement 0,07 eV plus haut en longueur d'onde que la valeur expérimentale (593 nm).

## 3. Simulation à l'état solide

La simulation des propriétés spectroscopiques du produit à l'état solide a été réalisée par calcul DFT et TD-DFT en partant de la structure obtenue par diffraction aux rayons X selon la méthode décrite dans le chapitre 3 (Figure 12). Contrairement aux résultats obtenus dans le chapitre 3, ici, c'est la méthode DFT qui donne une approximation plus proche de la valeur expérimentale. Ces deux méthodes devraient donc être utilisées simultanément sur chaque famille de produit sans privilégier l'une ou l'autre dès le départ.

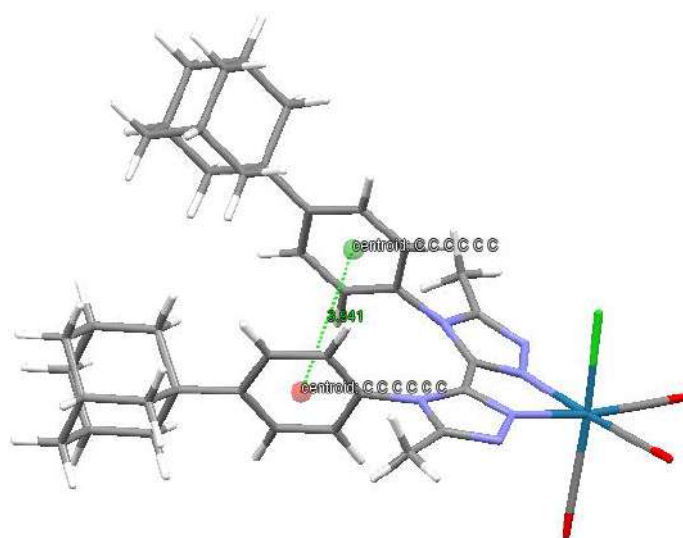
absorption solide			émission solide				
$\lambda_{\text{abs exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{p DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{p TD-DFT}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{exp}}(\text{eV})$
468	488	0,11	546	528	0,08	618	0,27

**Figure 12** Comparaison des propriétés spectroscopiques expérimentales et calculées par DFT et TD-DFT pour **ReL15** à l'état cristallin,  $\lambda_{\text{abs TD-DFT}}$  : valeur maximum d'absorption obtenue par TDDFT avec une force d'oscillateur conséquente ;  $\Delta_{\text{exp}}$  : écart d'énergie entre les valeurs théoriques et expérimentale ;  $\lambda_{\text{p exp}}$  : valeur de la luminescence obtenue expérimentalement ;  $\lambda_{\text{p DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par DFT ;  $\lambda_{\text{p TD-DFT}}$  : valeur maximum d'émission obtenue par TDDFT

### III. Conclusion

Pour conclure, ce complexe **ReL15** montre une fois de plus l'intérêt du modèle prédictif de la chimie théorique. Les rendements quantiques de photoluminescence ont été améliorés en solution et à l'état solide. En ce qui concerne l'émission à l'état solide, les bons résultats obtenus sont probablement reliés à un arrangement cristallin très favorable, avec peu de recouvrement intermoléculaire.

Quant-au rendement quantique de luminescence en solution, il est possible de supposer que la rigidité induite par le «  $\pi$ -stacking » intramoléculaire permet d'obtenir un complexe plus émissif. Néanmoins, la structure de notre complexe est trop éloignée de nos autres composés pour être en mesure de faire cette affirmation à coup sûr. L'une des méthodes possibles pour prouver ce point serait de synthétiser le même complexe avec un adamantyle en para de l'aniline. D'après une simulation DFT, la distance entre les deux aromatiques serait de 3,9 Angstrom (Figure 13) et donc le «  $\pi$ -stacking » intramoléculaire serait de moins bonne qualité<sup>1</sup>. L'étude des propriétés spectroscopiques et la comparaison de ce complexe avec **ReL15** permettrait de trancher sur l'influence du «  $\pi$ -stacking » intramoléculaire sur les propriétés de luminescence.



**Figure 13** Géométrie d'un dérivé de **ReL15** fonctionnalisé avec deux groupes adamantyle, calculée par DFT dans le dichlorométhane (PCM)

Par ailleurs, même si **ReL15** a été obtenu avec un faible rendement, sa synthèse est simple à mettre en œuvre et n'a pas été optimisée à ce jour. On peut également imaginer que la structure chélatante de ce complexe soit modifiée pour permettre son couplage avec une biomolécule, ce qui permettrait de mettre à profit son exceptionnelle efficacité de luminescence à l'état solide pour des études d'agrégation.

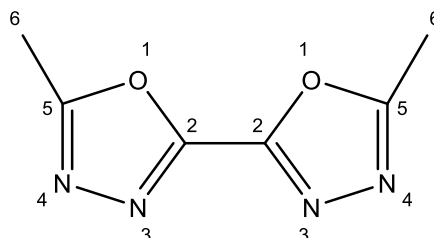
## IV. Bibliographie

- (1) Janiak, C. A Critical Account on  $\pi$ - $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 21, 3885–3896. <https://doi.org/10.1039/B003010O>.
- (2) Kuttatheyil, A. V.; Handke, M.; Bergmann, J.; Lässig, D.; Lincke, J.; Haase, J.; Bertmer, M.; Krautscheid, H.  $^{113}\text{Cd}$  Solid-State NMR for Probing the Coordination Sphere in Metal–Organic Frameworks. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (3), 1118–1124. <https://doi.org/10.1002/chem.201405395>.
- (3) Suntrup, L.; Klenk, S.; Klein, J.; Sobottka, S.; Sarkar, B. Gauging Donor/Acceptor Properties and Redox Stability of Chelating Click-Derived Triazoles and Triazolyldenes: A Case Study with Rhenium(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (10), 5771–5783. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00393>.

## V. Partie expérimentale et informations supplémentaires

### A. Données de synthèse

#### 5,5'-diméthyl-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (11)



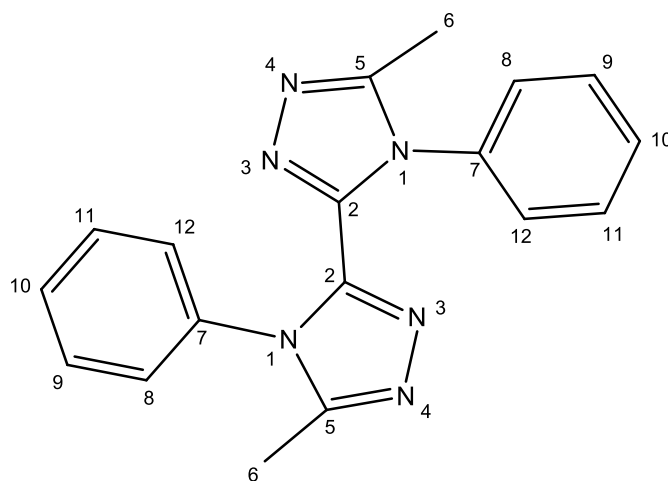
Sur le 5-méthyltétrazole (567 mg ; 6,74 mmol) dans le xylène anhydre (10 mL) sous azote, est introduit lentement le chlorure d'oxalyle (296,2 mg ; 2,33 mmol). Le milieu chauffé 2 heures à 120°C se colore rapidement en jaune. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide et le résidu obtenu est purifié sur colonne de silice avec un gradient DCM/MeOH, 100/0 → 98/2 comme éluant. 267 mg d'un solide blanc sont obtenus (Rendement : 69%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2,71 (H<sub>6</sub>, s, 6H)

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 165,9 (C<sub>2</sub>), 153,5 (C<sub>5</sub>), 11,2 (C<sub>6</sub>)

MS-ESI: POS m/z = 167,1000 calculée pour [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup> m/z = 167,1400

#### 5,5'-diméthyl-4,4'-diphényl-4*H*,4'*H*-3,3'-bi(1,2,4-triazole) (L15)



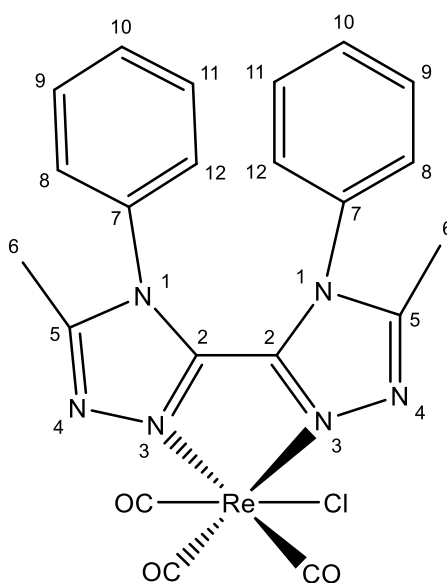
**11** (114 mg ; 0,69 mmol), l'acide paratoluène sulfonique (32,7 mg ; 0,17 mmol), le xylène (5 mL) et l'aniline (143 mg ; 1,54 mmol) sont mélangés et chauffés à 140°C pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est purifié sur colonne de silice avec un gradient DCM/MeOH 100/0→97/3. Nous obtenons 160 mg de solide blanc (Rendement : 74%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7,56-7,34 ( $\text{H}_{9-10-11}$ , m, 6H), 7,14-6,99 ( $\text{H}_{8-12}$ , m, 4H), 2,28 ( $\text{H}_6$ , s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 153,1 ( $\text{C}_2$ ), 143,6 ( $\text{C}_5$ ), 133,6 ( $\text{C}_7$ ), 129,91 ( $\text{C}_{10}$ ), 129, 86 ( $\text{C}_{9-11}$ ), 127,0 ( $\text{C}_{8-12}$ ), 11,3 ( $\text{C}_6$ ).

ESI-HRMS : POS  $m/z$  = 317,1515 calculé pour  $[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6+\text{H}]^+$   $m/z$  = 317,1506

**[L15Re(CO) $_3$ Cl], ReL15**



**L15** (35,4mg ; 0,11mmol) et le précurseur métallique  $[\text{ReCO}_5\text{Cl}]$  (43 mg ; 0,12 mmol) sont mélangés dans 5 mL de butanol puis chauffés à  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le milieu est filtré puis le résidu est lavé au méthanol. 38,2 mg de solide jaune vif sont obtenus (Rendement = 55%).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7,35 ( $\text{H}_{10}$ , tt,  $J$  = 7,6, 1,1 Hz, 2H), 7,20 ( $\text{H}_{9-11}$ , m, 4H), 6,90 ( $\text{H}_8$ , d,  $J$  = 7,9Hz, 2H), 6,86 ( $\text{H}_{12}$ , d,  $J$  = 8,0 Hz, 2H), 2,20 ( $\text{H}_6$ , s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 196,3 (CO), 188,1 (CO), 156,2 ( $\text{C}_2$ ), 147,2 ( $\text{C}_5$ ), 132,3 ( $\text{C}_7$ ), 131,2 ( $\text{C}_{10}$ ), 130,9 ( $\text{C}_{11}$ ), 130,6 ( $\text{C}_9$ ), 127,0 ( $\text{C}_{12}$ ), 126,4 ( $\text{C}_8$ ), 11,2 ( $\text{C}_6$ ).

ESI-HRMS : POS  $m/z$  = 585,0820 calculé pour  $[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3^{185}\text{Re}]^+$  :  $m/z$  = 585,0813

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (CO) = 2017, 1914, 1888.

## B. Données cristallographiques

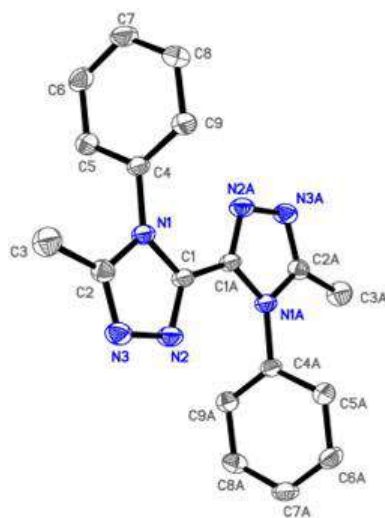


Figure S1 : Structure et numérotation RX du ligand L15

Liaison	D (Å)
Re(1)-Cl(1)	2.455
Re(1)-N(2)	2.175
Re(1)-N(4)	2.178
Re(3)-C(3)	1.908
Re(2)-C(2)	1.925
Re(1)-C(1)	1.960
O(3)-C(3)	1.154
O(2)-C(2)	1.141
O(1)-C(1)	1.091

Table S1 : Longueurs de liaisons de la sphère de coordination de ReL15

Angle	Valeur de l'angle (°)
C(2)-Re(1)-C(1)	91.71
C(3)-Re(1)-C(1)	89.97
C(3)-Re(1)-C(2)	91.59
C(1)-Re(1)-N(2)	90.50
C(2)-Re(1)-N(2)	170.7
C(3)-Re(1)-N(2)	97.45
C(1)-Re(1)-N(4)	96.40
C(2)-Re(1)-N(4)	97.20
C(3)-Re(1)-N(4)	5.88
N(2)-Re(1)-N(4)	73.59
C(1)-Re(1)-Cl(1)	176.61
C(2)-Re(1)-Cl(1)	91.36
C(3)-Re(1)-Cl(1)	91.80
N(2)-Re(1)-Cl(1)	86.17
N(4)-Re(1)-Cl(1)	81.37
O(3)-C(3)-Re(1)	178.22
O(2)-C(2)-Re(1)	178.21
O(1)-C(1)-Re(1)	175.80

**Table S2** : Angles de la sphère de coordination de **ReL15**



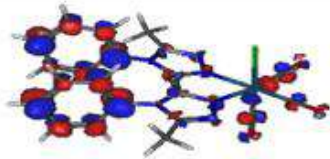
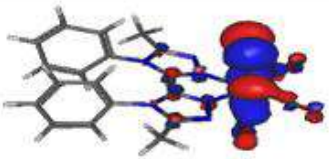
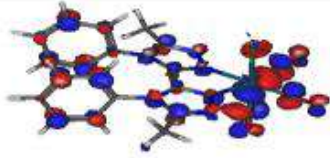
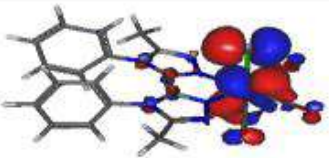
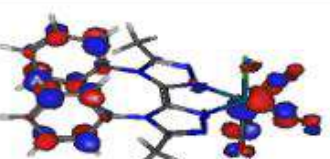
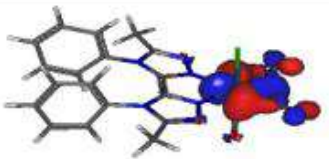
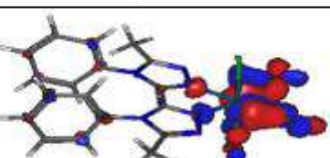
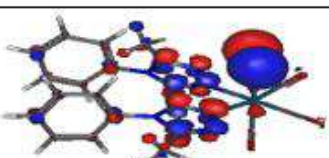
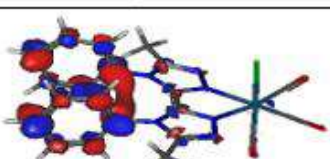
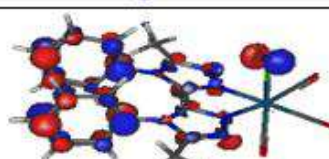
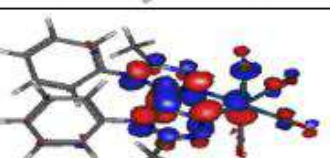
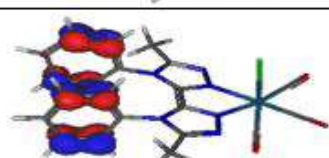
<b>ReL15</b>	
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re
Formula weight	622.05
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	8.3018(5)
<i>b</i> (Å)	22.7231(10)
<i>c</i> (Å)	11.6873(7)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	99.998(2)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2171.2(2)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.903
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.200 × 0.080 × 0.060
Reflections collected	69475
Independent reflections	5397
R <sub>int</sub>	0.0637
Restraints/parameters	0 / 291
Final R1 index I>2σ(I)	0.0306
wR2 (all data)	0.0648
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.768 and -1.581

Table S3 : Données cristallographiques de **ReL15**



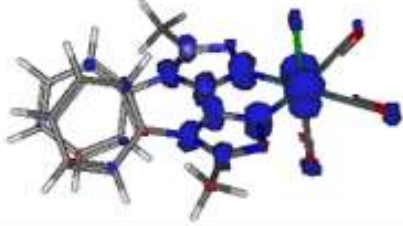
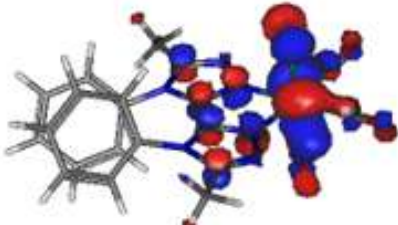
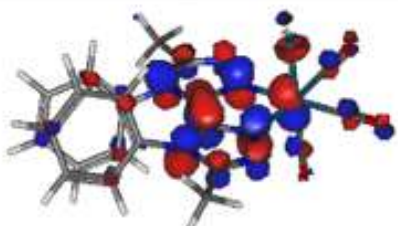
### C. Résultats des calculs théoriques

Electronic transition	Contribution	Assignment		$\lambda$ (nm)	<i>E</i> (eV)	<i>f</i>
S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	H-1 → LUMO	p(Cl) + π(CO) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO)	MLCT	392.7	3.16	0.134
S <sub>0</sub> → S <sub>7</sub>	H-4 → LUMO	π(Phen) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO)	LMCT	294	4.22	0.036
S <sub>0</sub> → S <sub>10</sub>	H-6 → LUMO	p(Cl) + π(CO) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO)	MLCT	290.6	4.27	0.117
S <sub>0</sub> → S <sub>14</sub>	H-1 → LUMO+1	p(Cl) + π(CO) + d(Re) → π*(Phen)	MLCT	268.3	4.62	0.045
S <sub>0</sub> → S <sub>17</sub>	H-8 → LUMO	π(Phen) + p(Cl) + π(triazole) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO)	MLCT LLCT	262.7	4.72	0.041
S <sub>0</sub> → S <sub>22</sub>	H-9 → LUMO	π(Phen) + p(Cl) + π(triazole) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO)	MLCT LLCT	249.8	4.96	0.128
S <sub>0</sub> → S <sub>50</sub>	H-6 → LUMO+4	p(Cl) + π(CO) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO) + π*(Phen)	MLCT LLCT	213.3	5.81	0.030
S <sub>0</sub> → S <sub>51</sub>	H-6 → LUMO+4	p(Cl) + π(CO) + d(Re) → π*(triazole) + p(Re) + π*(CO) + π*(Phen)	MLCT LLCT	213.2	5.82	0.042

Table S4 : Description des principales transitions électroniques du complexe **ReL15** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par TD-DFT (PBE0/LANL2DZ).  $\lambda$  : longueur d'onde, *E* : énergie, *f* : force d'oscillateur

LUMO+5 (-0.73eV)		HOMO (-6.57eV)	
LUMO+4 (-0.85eV)		HOMO-1 (-6.70eV)	
LUMO+3 (-0.91eV)		HOMO-2 (-7.17eV)	
LUMO+2 (-0.95eV)		HOMO-3 (-7.59eV)	
LUMO+1 (-1.10eV)		HOMO-4 (-7.63eV)	
LUMO (-2.42eV)		HOMO-5 (-7.67eV)	

**Figure S2** : isodensités électroniques des orbitales frontières de **ReL15** dans le dichlorométhane (PCM) calculées par DFT avec le couple PBE0/LANL2DZ

Géométrie de l'état fondamental	<p>angle PBO-triazole: <math>-87^\circ</math>  angle PBO-triazole': <math>96^\circ</math>  angle levier: <math>176.6^\circ</math>  angle levier': <math>175.8^\circ</math></p> 
	MLCT
Géométrie de l'état	<p>angle PBO-triazole: <math>-49.3^\circ</math>  angle PBO-triazole': <math>134.5^\circ</math>  angle levier: <math>-163.6^\circ</math>  angle levier': <math>-164^\circ</math></p> 
Densité de spin	
Trou	 <p style="text-align: right;"><b>HOMO</b></p>
Particule	 <p style="text-align: right;"><b>LUMO</b></p>

**Figure S3:** Description de la géométrie et de la position des électrons non appariés dans l'état triplet de **ReL15**. Calculé par DFT avec le couple PBE0/LANL2DZ



## **Appareillage et méthodes**

➤ **Synthèse**

Tous les produits commerciaux ont été achetés avec la plus grande pureté disponible sur le marché. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Il en va de même pour les solvants. Les réactions ont été suivies par CCM sur des plaques de silice 0.20mm Kieselgel 60 avec indicateur de fluorescence (Merck) et sur des plaques d'oxyde d'aluminium 150 F<sub>254</sub> (Merck). L'analyse des plaques est faite sous lampe UV à 254 nm et 365nm.

➤ **RMN**

Les spectres RMN <sup>1</sup>H (et <sup>13</sup>C) ont été obtenus avec un appareil Bruker Avance 300 (75.5) MHz et une sonde Dual <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H. Les spectres <sup>19</sup>F (et <sup>31</sup>P) ont été obtenus avec un appareil Bruker Avance 300 à 282 (et 120) MHz et une sonde BBFO-ATMA. Les spectres RMN <sup>1</sup>H (et <sup>13</sup>C) à 500MHz ont été obtenu avec un appareil Bruker 500MHz Avance III HD et une sonde prodigy BBFO-ATMA.

➤ **Masse**

Les spectres de masse ont été obtenus avec les appareils suivant :

- GCT Premier (Waters)
- UPLC Xevo G2 Q TOF (Waters)
- Q TOF Premier (Waters) et HPLC Alliance 2695 (Waters)

➤ **Diffraction RX**

Les données des structures cristallographiques ont été collectées avec 2 diffractomètres de rayons X pour monocristaux de marque Bruker-AXS, tous 2 équipés d'un dispositif de mesures à basses températures à azote liquide (Cryostream d'Oxford CryoSystems) :

- un diffractomètre Quazar équipé d'une microsource Molybdène ( $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ ) refroidie à l'air et d'un détecteur APEX II
- un diffractomètre D8-Venture qui possède une double source (une source tube scellé Mo avec monochromateur et une microsource au Cuivre ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) refroidie à l'air) et un détecteur CMOS (Photon 100 ou Photon III) également refroidi à l'air.

Les cristaux ont été montés sur des tiges "MITEGEN" à basse température (193K) dans une huile inerte (FOMBLIN YR1800).

Pour chaque structure, les données cristallographiques ont été intégrées à l'aide de SAINT [1] et une correction d'absorption semi-empirique a été réalisée avec SADABS [1]. Les structures ont été résolues par méthodes intrinsèques (SheXT [2]) et affinées en utilisant la méthode des moindres carrés sur F<sup>2</sup> (ShelXL [3]). Les images proposant une vue moléculaire ont été réalisés avec le programme graphique XP inclus dans la suite de programme SHELXTL.

➤ **Spectroscopie et photochimie**

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation ont été obtenus avec un spectrophotomètre Safas Xenius. Les temps de vie ont été mesurés avec un spectrophotomètre Fluorolog de la marque HORIBA.

Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés à l'aide de la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon lc$ . Les rendements quantiques ont été mesurés à l'aide de la coumarine dans l'éthanol comme référence. Notre calcul a utilisé la formule suivante (avec R la référence et x l'échantillon analysé) :

$$\Phi_x = \frac{A_R F_x \eta_x^2 \Phi_R}{A_x F_R \eta_R^2}$$

L'irradiation en photochimie a été effectuée sous agitation dans un réacteur Rayonet. L'actinométrie de cette machine a été effectuée, nous trouvons  $3,37 \cdot 10^{16}$  photon/sec.

➤ **Calculs théoriques**

Les calculs théoriques ont été réalisés avec le logiciel ORCA en utilisant le couple base d'orbitales/fonctionnelle LANL2DZ/PBE0.





## **Conclusion générale**

Ce travail avait pour but de développer de nouveaux agents d'imagerie optique et de nouveaux composés à activité phototherapeutique. Les complexes de rhénium ont l'avantage d'être de bons candidats dans les deux domaines si on les compare aux complexes de manganèse qui peuvent être de bons agents de photothérapie mais de mauvais agents d'imagerie.

En reprenant le travail commencé sur **ReL4**, il a été possible d'optimiser la synthèse et la purification de ce complexe et d'atteindre 55% de rendement quantique de luminescence à l'état solide. De plus, **ReL4** a la particularité de posséder des propriétés de mécanochromisme. Cela ouvre des potentielles applications dans le domaine de l'authentification de documents et des capteurs de pression optiques. Un mécanisme élégant a été proposé pour expliquer ce phénomène.

Via l'ajout de groupements méthyle sur deux positions différentes, les complexes **ReL5**, **ReL6** et **ReL7** nous ont apporté des informations sur l'influence que des petits changements structuraux peuvent avoir sur les propriétés spectroscopiques d'un complexe. Dans un premier temps, une corrélation a été faite entre la valeur de l'angle PBO-Pyta et la longueur d'onde d'émission du complexe. Plus la molécule tend vers une structure plane, plus l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Dans notre cas, l'ajout d'une petite contrainte stérique n'est pas suffisant pour influencer le rendement quantique de luminescence en solution. Par contre, à l'état solide, les différents arrangements cristallins induits par cette petite modification structurale modifient fortement l'efficacité de luminescence d'une molécule à l'autre. De plus, les effets mécanochromiques constatés sur l'analogue sans méthyle, **ReL4**, ont fortement diminué. Cette étude confirme que la libre rotation du PBO est un facteur permettant un mécanochromisme important.

En étudiant les données théoriques de **ReL4**, il est apparu que les orbitales du phénylbenzoxazole n'interviennent pas dans le processus photophysique d'absorption et d'émission du complexe. Nous avons montré que d'une part, le système phénylbenzoxazole est bien isolé électroniquement du reste de la molécule, et d'autre part, qu'une molécule similaire sans benzoxazole pourrait absorber et émettre en solution pratiquement comme **ReL4**. Une nouvelle voie de synthèse plus simple a été mise en place pour obtenir le dérivé sans benzoxazole.

En suivant la même voie de synthèse, deux complexes similaires ont été synthétisés avec des groupements encombrants *tert*-butyle et adamantyle. Après caractérisation et étude photophysique, il est apparu que tous ces complexes de structure simplifiée ont en solution des propriétés très proches de celles de **ReL4**. Les rendements quantiques de luminescence à l'état solide sont d'autant plus élevés que la taille du substituant augmente. Ces résultats suggèrent que le benzoxazole n'était pas si nécessaire que nous le pensions. De plus, un phénomène de guidage d'onde, avantageux dans le domaine des matériaux, a été constaté avec les cristaux d'un des complexes. Par contre, le phénomène de mécanochromisme est beaucoup plus faible que pour **ReL4**. Le benzoxazole, ou à minima une extension du système conjugué par un fragment aromatique, semble donc nécessaire à la manifestation d'un effet mécanochromique important.

Cette nouvelle méthode simplifiée de synthèse pourra donner lieu à des développements ultérieurs pour le groupe. Récemment, Corinne Vanucci-Bacqué, membre de notre équipe, a pu développer une version fonctionnalisée par un azoture, ouvrant ainsi la voie à des bioconjugaisons avec des groupements biologiquement actifs ou des motifs de reconnaissance via la chimie click. À terme, notre but est d'obtenir des sondes capables de marquer sélectivement une cible biologique. Il sera possible de mettre à profit l'effet d'augmentation de l'émission à l'état solide (SLE) qui permet de visualiser les processus d'agrégation ou de rigidification des molécules, si nos complexes s'agrègent sur une surface biologique ou s'insèrent dans le site actif d'une protéine, par exemple. À court terme, notre but est de fonctionnaliser ces molécules afin d'effectuer de l'agrégation sur la surface des bactéries.

L'activité photochimique de certains complexes a également été étudiée. En remplaçant le ligand chlorure par une triphénylphosphine (**ReL8**, **ReL9**) ou un isocyanure (**ReL10**, **ReL11**), nous avons préparé des complexes photoréactifs capables de produire une molécule de monoxyde de carbone sous irradiation lumineuse. Pour les complexes à triphénylphosphine, la vitesse de photoréaction est très rapide. Dans le cas de deux complexes, deux réactions photochimiques successives surviennent pendant l'irradiation. Pour **ReL8** et **ReL9**, il a été possible de déterminer la structure du premier photoproduit, résultant de la substitution d'un carbonyle par une molécule de solvant : l'acétonitrile. Ces complexes sont des photoCORMs efficaces. Un travail a été mené en parallèle dans l'équipe par Fernanda Conzalvez et Marie Goizet, en collaboration avec une équipe du Laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse), a permis d'intégrer les complexes **ReL8** et **ReL9** dans du talc synthétique de dimension nanométrique. Le résultat est un gel hydrominéral à forte activité photochimique, qui pourrait être utilisé comme matériau dans le cadre de la photothérapie antimicrobienne. À l'avenir, il devrait aussi être possible d'utiliser ces complexes dans l'élaboration de matériaux photoactifs utilisables pour la culture cellulaire de greffons, sachant que le monoxyde de carbone est un agent très actif pour prévenir le rejet de greffes.

Les rayonnements de plus longue longueur d'onde, dans le rouge ou l'infrarouge ont une meilleure capacité de pénétration dans les tissus humains, de 1 à 2 cm à travers ces derniers. Afin d'obtenir une bonne sonde d'imagerie optique, il est préférable d'être le plus possible dans cette zone. Après plusieurs essais et recherches, nous avons mis au point une méthode théorique capable d'anticiper approximativement l'absorption et l'émission des complexes de rhénium tricarbonylés, avec un temps de calculs et d'exploitation des données relativement rapide. Grâce à cela, une cinquantaine de complexes potentiellement synthétisables au laboratoire ont été simulés. En alliant les critères de facilité de synthèse et de capacité à absorber et émettre à de longues longueurs d'ondes, trois candidats ont été sélectionnés pour être synthétisés. Si le premier ligand n'a pas permis d'obtenir le complexe de rhénium simulé (problème de réactivité du soufre vis-à-vis du cœur tricarbonylrhénium), les deux autres candidats ont conduit aux deux complexes envisagés : **ReL13** et **ReL14**. L'étude spectroscopique de ces deux molécules a mis en valeur leur capacité à émettre, par phosphorescence dans le rouge, voire partiellement dans l'infrarouge, validant ainsi l'approche théorique. Malheureusement, leurs rendements quantiques de luminescence sont très faibles. Notre modèle théorique ne permet pas d'anticiper le rendement quantique des molécules. Néanmoins, ce travail ouvre la voie à de nouvelles familles de composés qui n'ont pas encore été étudiées en spectroscopie.

Enfin, le dernier travail de cette thèse est basé sur une nouvelle approche de rigidification moléculaire. Précédemment, la gêne stérique avait été induite par l'ajout de groupements méthyle sur différentes positions du squelette organique de nos complexes. Ici, le but a été d'induire un  $\pi$ - $\pi$  stacking intramoléculaire pour rigidifier la structure. En combinant une recherche bibliographique sur les conditions qui permettent un bon  $\pi$ - $\pi$  stacking intramoléculaire et la simulation théorique, une molécule a été sélectionnée, **ReL15**. Cette dernière a été facilement synthétisée et caractérisée. En étudiant le spectre RMN de la molécule en solution à différente température, la rigidification moléculaire a été caractérisée.

Par rapport à **ReL4**, ce nouveau complexe a un rendement quantique de luminescence en solution multiplié par 3. Il reste faible, autour de 4%, mais cela reste une avancée notable. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer si le  $\pi$ - $\pi$  stacking intramoléculaire est effectivement responsable de ces bonnes propriétés photophysiques ou non. À l'état solide, l'étude spectroscopique du produit a mis à jour un rendement quantique de phosphorescence très important : 73%. Dans l'état actuel de nos connaissances, c'est le rendement quantique de phosphorescence le plus élevé pour un complexe de rhénium mononucléaire à l'état solide. La simplicité de synthèse de ce complexe peut également permettre la fonctionnalisation de cette molécule par des fragments d'intérêt biologique.

Enfin, l'utilisation d'un modèle théorique rapide d'utilisation et relativement fiable a permis d'orienter très efficacement nos efforts de synthèse. Ce travail doit pousser un peu plus la réflexion pour une utilisation de la chimie théorique non plus comme modèle explicatif mais également comme modèle prédictif.

Ce travail a conduit aux publications suivantes :

Wang, Jinhui; Poirot, Alexandre; Delavaux-Nicot, Beatrice; Wolff, Mariusz; Mallet-Ladeira, Sonia; Calupitan, Jan Patrick; Allain, Clémence; Benoist, Eric; Fery-Forgues, Suzanne  
**Optimization of aggregation-induced phosphorescence enhancement in mononuclear tricarbonyl rhenium(I) complexes: the influence of steric hindrance and isomerism.**  
*Dalton Trans.*, **2019**, 48, 15906-15916.

D. Hernández Mejías, Ángel; Poirot, Alexandre; Rmili, Meriem; Leygue, Nadine; Wolff, Mariusz; Saffon-Merceron, Nathalie; Benoist, Eric; Fery-Forgues, Suzanne  
**Efficient photorelease of carbon monoxide from a luminescent tricarbonyl rhenium(I) complex incorporating pyridyl-1,2,4-triazole and phosphine ligands.**  
*Dalton Trans.*, 2021, 50, 1313 – 1323.

Calupitan, Jan Patrick; Poirot, Alexandre; Wang, Jinhui; Delavaux-Nicot, Béatrice; Wolff, Mariusz; Jaworska, Maria; Métivier, Rémi; Benoist, Eric; Allain, Clémence; Fery-Forgues, Suzanne  
**Mechanical Modulation of the Solid-State Luminescence of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes through the Interplay between Two Triplet Excited States,**  
*Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 4191-4196.

Poirot, Alexandre; Vanucci-Bacqué, Corinne; Delavaux-Nicot, Béatrice; Leygue, Nadine; Saffon-Merceron, Nathalie; Alary, Fabienne; Bedos-Belval, Florence; Benoist, Eric; Fery-Forgues, Suzanne  
**Phenyl-pyta-tricarbonylrhenium(I) complexes: combining a simplified structure and steric hindrance to modulate the photoluminescence properties,**  
*Dalton Trans.*, **2021**, 50, 13686-13698

Poirot, Alexandre; Saffon-Merceron, Nathalie; Leygue, Nadine; Benoist, Eric; Fery-Forgues, Suzanne  
**Crystal structure of methyl 1,3-benzoxazole-2-carboxylate,**  
*Acta Cryst.*, **2021**, E77