

Elaboration de nouveaux complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales

Omar Moudam

▶ **To cite this version:**

Omar Moudam. Elaboration de nouveaux complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00185810

HAL Id: tel-00185810
https://theses.hal.science/tel-00185810

Submitted on 7 Nov 2007

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.

U n i v e r s i t é P A U L S A B A T I E R

THESE

Présentée par

Omar MOUDAM

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

Domaine : **Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire**

ELABORATION DE NOUVEAUX COMPLEXES DE CUIVRE (I) A PROPRIETES ELECTRONIQUES ORIGINALES

Soutenue le 06 Juillet 2007 devant la commission d'examen :

Dr. J-F. Nierengarten, LCC-CNRS, Toulouse	Directeur de thèse
Dr. J.-P. Collin, Université Louis Pasteur, Strasbourg	Rapporteur externe
Prof. F. Fages, Université de Marseille, Marseille	Rapporteur externe
Prof. J.-P. Launay, Université Paul Sabatier, Toulouse	Examinateur
Dr. M. Holler, Univesité Louis Pasteur, Strasbourg	Membre invité
Dr. B. Delavaux-Nicot, LCC-CNRS, Toulouse	Membre invité

A mes parents
A ma femme
A mes frères et sœurs

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de chimie des fullerènes et des systèmes conjugués à l'Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM), puis au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS) à Toulouse, sous la direction du Dr. Jean-François Nierengarten. Je tiens particulièrement à le remercier pour ses conseils et pour le soutien scientifique dont il m'a fait bénéficier pour pouvoir réaliser mes capacités théoriques et expérimentales.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Dr. Michel Holler pour le temps qu'il a consacré pour le déroulement de cette thèse.

Je tiens également à remercier Dr. Béatrice Delavaux-Nicot pour ses conseils ainsi que Monsieur Jean-Jacques Bonnet pour son encouragement et son sourire et au Directeur du LCC Monsieur Brunot Chaudret.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail **:** Prof. J.-P. Launay (Université Paul Sabatier, Toulouse), Dr. J.-P. Collin (Université Louis Pasteur, Strasbourg) et Prof. F. Fages (Université de Marseille, Marseille).

Je remercie vivement l'Union Européenne et en particulier le réseau *Organic LED's for lighting and ICT applications (OLLA)*, pour m'avoir octroyé une bourse durant ma thèse.

Mes remerciements vont aux Dr. Nicola Armaroli et Dr. Gianluca Accorsi (CNR-Bologne, Italie) pour les mesures photophysiques, Dr. Alix Saquet (LCC-CNRS, Toulouse) et Dr. Paola Ceroni (Université de Bologne, Italie) pour les mesures électrochimiques, Dr. Carine Duhayon (LCC-CNRS, Toulouse) et Prof. Richard Welter (Université Louis Pasteur, Strasbourg) pour les analyses RX, Dr. Mourad Elhabiri et Dr. Anne-Marie Albrech-Gary (Université Louis Pasteur, Strasbourg) pour les études thermodynamiques, Dr. René T Wegh (Philips, Pays-bas) pour les études des LECs, Dr. Isabelle Séguy et Dr. Pierre Destruel (LAPLACE, UPS-CNRS, Toulouse) pour la réalisation des OLEDs.

Je suis très reconnaissant à tous mes amis de Strasbourg qui m'ont accompagné tout au long de mes études et pour leur soutien moral : Mohamed (CTS), Ahmed (W), Rachid (S), Oukssis (L), Jawad (ECPM), Ali (CTS), Chenkit (M), Ahmed (H), Khalid (H), Omar (C.T), Khalid (A) Souhaila, Mohammed (R), Zaid, Hassan (W), Nabil, Tayeb (S), Elouakili (A et M), Kamal (E), Ahmed (Egypt), Karim (T), Abd Arrahim (G), …sans oublier Fettah Ajamaa et Farid Aziat à qui je souhaite une bonne continuation pour la fin de leur thèses.

Un grand Merci aussi à mes amis du Maroc pour leur soutien moral malgré la distance en particuliers : Bounadi (T), Boukbir (M), Hamedane (A), El Ammari (A), Nachitte (H)… et ceux que je n'ai pas cité mais qu'ils sont présents dans mon cœur

Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire : Aline, Teresa, Maria-Teresa, Julien, Adrien, Uwe, Juan-Luis, Nathalie, José, François, Jean, Maxence, Laure, Régis, Mathieu …et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Table des Matières

Chapitre 1 : Introduction Générale 1

1.1 Le cuivre 2

1.1.1 Géométrie de coordination 4
1.1.2 Propriétés de luminescence des complexes de cuivre(I) 4
1.1.3 Complexes du type $[Cu(NN)_2]^+$ 5
1.1.4 Complexes du type $[Cu(NN)(PP)]^+$ 7

1.2 Les dispositifs OLED et LEC 10

1.3 Objectifs de la thèse 11

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de cuivre (I) basé sur des ligands bisphosphines et des dérivés de la 1,10-phénanthroline 14

2.1 Objectifs 15

2.2 Synthèse des complexes 15

2.2.1 Synthèses des ligands 16
a) Ligand **2** 16
b) Ligand **4** 17
2.2.2 Préparation des complexes hétéroleptiques du POP, BINAP et DPPF 19
a) Préparation des complexes de type $[Cu(POP)(NN)][BF_4]$ 20
b) Préparation des complexes de type $[Cu(BINAP)(NN)][BF_4]$ 23
c) Préparation des complexes de type $[Cu(DPPF)(NN)][BF_4]$ 27

2.3 Etudes des propriétés électrochimiques 30

2.3.1 Complexes de type $[Cu(POP)(NN)][BF_4]$ 30
2.3.2 Complexes de type $[Cu(BINAP)(NN)][BF_4]$ 33

2.4 Composés DPPF 35

2.5 Propriétés photophysiques et dispositifs électroluminescents des composés $[Cu(POP)(NN)][BF_4]$ 37

2.6 Préparations des complexes du DPPE, DPPP et PHANEPHOS 39

2.6.1 Complexes avec le DPPE 39
2.6.2 Complexes avec le DPPP 43
2.6.3 Complexes avec le PHANEPHOS 44

2.7 Etudes thermodynamiques 46

2.8 Conclusion 51

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des nouveaux complexes du cuivre(I) contenant uniquement des ligands bisphosphines 53

3.1 Introduction 54

3.2 Complexes homoleptiques 56

3.3 Complexes hétéroleptiques 58

3.4 Complexe contenant trois liaisons cuivre-phosphore 61

3.5 Propriétés électrochimiques des complexes $[Cu(PP)_2]^+$ 63

3.6 Propriétés de photoluminescence (PL) des complexes $[Cu(PP)_2]^+$ 65

3.7 Propriétés d'électroluminescence (EL) des complexes $[Cu(PP)_2]^+$ 68

3.8 Conclusion 70

Chapitre 4 : Dyades associant le C_{60} à des complexes de cuivre(I) de la 1,10-phénanthroline avec des ligands phosphorés 72

4.1 Objectifs 73

4.2 Synthèse et étude d'une nouvelle dyade C_{60}/cuivre 73

4.2.1 Schéma de retrosynthèse 73

4.3 Caractérisation 78

4.4 Propriétés électrochimiques 82

4.5 Propriétés photophysiques 84

4.5.1 Dyade $[Cu(NN)(POP)]C_{60}$ (**41**) 84

4.5.2 Dyade $[Cu(NN)(DPPF)]C_{60}$ (**40**) 86

Conclusion générale 100

Publications 103

Partie expérimentale 113

LISTE DES ABREVIATIONS

UV	Ultraviolet
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale
CCM	Chromatographie sur couche mince
Φ	Rendement quantique d'émission
τ	Temps de vie de l'état excité
MLCT	*Metal to ligand charge transfer*
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ppm	Parties par million
s, d, dd, t, q, m	singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, multiplet
u. a.	Unités arbitraires
Calc.	Calculée
D.O	Densité optique
FAB	*Fast Atom Bombardment*
MALDI	*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*
SM	Spectrométrie de masse
ECS	Electrode au calomel saturé
n-Bu_4NBF_4	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
*n*BuLi	*n*-butyllithium
DCC	*N, N*'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	*N, N*-diméthylformamide
DCM	Dichlorométhane
HOBt	1-Hydroxybenzotriazole hydraté
ITO	Oxyde mixte d'indium et d'étain
PVK	Poly(vinyl carbazole)
LDA	Lithium diisobutylamidure
KDA	Potassium diisobutylamidure
THF	Tétrahydrofurane
TIPSCl	Chlorure de *tri*isopropylsilane
p-TsOH	Acide *p*-toluènesulfonique
EtOH	Ethanol
Et_2O	Diéthyléther
MeOH	Méthanol
dmp	2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline
PPh_3	Triphénylphosphine
POP	Bis(2-diphénylphosphinophényl)éther
BINAP	(S)/(R)-(-)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl
DPPM	1,2-bis(diphénylphosphino)méthane
DPPE	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DPPP	1,2-bis(diphénylphosphino)propane
DPPB	1,2-bis(diphénylphosphino)benzène
PHANEPHOS	(R)-(-)-4,12-Bis(diphénylphosphino)-[2,2]-paracyclophane
DPPF	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
$MgSO_4$	Sulfate de magnésium

Chapitre 1 :

Introduction Générale

Ce travail de thèse concerne l'élaboration de complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales. En particulier, nous avons cherché à produire de nouveaux matériaux luminescents pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents. Cette partie du travail a été réalisée dans le cadre d'un projet intégré Européen (FP6-2003-IST-2, coordinateur: Philips Research Aachen (Allemagne), *Organic LED's for lighting and ICT applications (OLLA)*, 2004-2007). Nous avons également associé nos complexes de cuivre(I) à des groupements électro- et/ou photo-actifs comme le ferrocène et le C_{60} pour obtenir des édifices moléculaires pouvant donner lieu à des phénomènes de transferts d'électron et/ou d'énergie photoinduits. Dans cette introduction, nous commenceront par quelques rappels sur le cuivre puis nous focaliserons la discussion sur les composés de coordination du cuivre(I). Ces derniers sont de fait beaucoup plus intéressants que les complexes de cuivre(II) d'un point de vue de leurs propriétés photophysiques.

1.1 Le cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : *Aes Cyprium* (métal de l'Ile de Chypre) simplifié par la suite en *Cuprum*. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée. Il est vraisemblable que des outils et des armes de chasse en cuivre sont apparus dès l'époque néolithique, vers 5000 ans avant J.C. Des objets en cuivre datant du neuvième millénaire ont été découverts en Irak. On peut cependant dire d'une manière générale que les vieilles civilisations utilisaient le bronze, alliage de cuivre et d'étain, depuis 3 500 ans avant J.C., le fer n'apparaissant que plus tard vers 1 800 avant J.C. L'or et l'argent, qui étaient avec le cuivre les métaux les plus souvent trouvés à l'état natif, ont été très tôt utilisés, mais seulement comme ornement. L'une des 7 merveilles du monde, le Colosse de Rhodes, réalisé en 290 avant J.C., fut exécuté en martelant des feuilles de cuivre sur des moules de bois. [1]



Figure 1. Cuivre natif

L'occurrence du cuivre natif est assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfures : chalcopyrite (Cu_2S, Fe_2S_3), bornite ($3Cu_2S$, Fe_2S_3), covelline (CuS) et chalcocite (Cu_2S) ; d'oxydes : mélancolise ou ténorite (CuO), cuprite (Cu_2O) ; ou de carbonates : azurite ($2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$) et malachite ($CuCO_3$, $Cu(OH)_2$).

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, la limule, dont le sang est bleu.[1] Chez l'homme et les mammifères, régulé par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire (démontré chez le rat) et contre le stress oxydatif. Il est stocké, excrété via la bile ou distribué vers les organes. Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'Homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et antifongique. La bouillie bordelaise[2] est certainement l'exemple le plus connu. Ce fongicide est fabriqué par neutralisation d'une solution de sulfate de cuivre par de la chaux éteinte. Elle a été découverte par le chimiste bordelais Ulysse Gayon et le botaniste Millardet au début des années 1880. Elle a été utilisée à l'origine, pour protéger les vignes du mildiou. Elle est aussi efficace contre certaines maladies cryptogamiques (cloque du pêcher, tavelure, chancre …) et quelques maladies bactériennes (bactériose…).

De nos jours, le cuivre joue un rôle majeur pour diverses applications. Il est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électriques et dans le cas où l'on souhaite une grande conductivité thermique. Les alliages de cuivre, par contre, sont très largement utilisés dans de nombreux domaines. Les plus célèbres sont certainement le laiton (Cu-Zn) et le bronze (Cu-Sn).

En 2004, la production mondiale de cuivre est d'environ 16 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37,3 %), les USA (8 %, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7,1 %) et l'Indonésie (5,7 %). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 tonnes/an. En avril 2006, le cours du cuivre est à environ 6300 euros/tonne, en forte hausse par rapport à 2005, due principalement à une forte demande asiatique. Sur les 8 premiers mois de l'année 2006, la hausse s'est montée à 69 %. Le premier consommateur de cuivre est la Chine, qui absorbe 22 % de la production mondiale (3 Mt). La production mondiale de cuivre secondaire à partir du recyclage s'est élevée à 2 Mt en 2005, soit 13 % de la production totale de ce métal.[3]

1.1.1 Géométrie de coordination

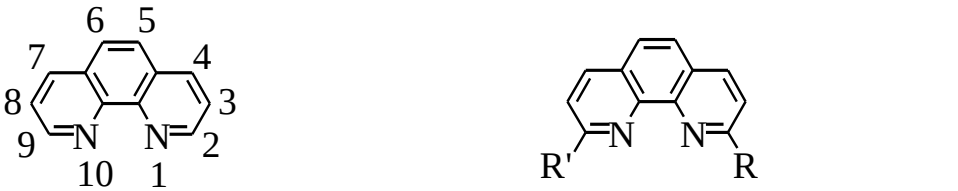
Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2.[4] La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di- et tri-valents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraèdrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

1.1.2 Propriétés de luminescence de complexes de cuivre(I)

Du fait de leurs propriétés photochimiques et photophysiques intrinsèquement plus riches, nous nous focaliserons uniquement sur les complexes de cuivre(I) dans cette introduction. Ces derniers peuvent être classés en trois grandes familles : les complexes anioniques, les clusters neutres et les complexes cationiques. Généralement, les complexes anioniques ne présentent pas de propriétés photophysiques intéressantes puisqu'ils ne sont pas luminescents en général. Au contraire, les clusters neutres et les complexes cationiques possèdent des propriétés photophysiques très riches.[5,6] Parmi ces derniers, les composés du type $[Cu(NN)_2]^+$ (NN : bis-imine chélatants, typiquement la 1,10-phénanthroline) ont fait l'objet des études les plus approfondies.[7] Plus récemment des complexes hétéroleptiques du type $[Cu(NN)(PP)]^+$ (PP : ligand bis-phosphine) ont également été étudiés.[7] D'une manière générale, les clusters neutres sont caractérisés par une variété de niveaux électroniques d'où peut se produire l'émission. Par contre, les complexes cationiques doivent posséder des ligands ayant des orbitales π^* accessibles car leur émission se produit généralement d'états excités MLCT (metal-to-ligand charge transfer). Ce genre de transitions MLCT est également observé pour d'autres composés de coordination comme des complexes de métaux d^6, par exemple $[Ru(bipy)_3)]^{2+}$.[8]

1.1.3 Complexes du type $[Cu(NN)_2]^+$

L'étude de la luminescence de complexes métalliques constitue un large domaine d'investigation depuis le début des années 60. Nombre des travaux menés visent à obtenir des composés absorbant dans le visible, ayant des états électroniques excités de longue durée de vie et présentant une forte luminescence. Dans ce contexte, ce n'est curieusement qu'à la fin des années 70 que furent publiées, par McMillin[9], les premières études sur les complexes de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline. Sans doute les difficultés de la chimie de la 1,10-phénanthroline y ont une part de responsabilité étant donné que le complexe de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline non substituée n'est pas stable. Les réactions de substitution de la 1,10-phénanthroline se sont alors développées[10] et ont participé à la compréhension des facteurs gouvernant les propriétés luminescentes de ces composés.



1,10-phénanthroline 1,10-phénanthroline 2,9-disubstituée

Figure 2 : La 1,10-phénanthroline et l'un de ses dérivés

Les dérivés de la 1,10-phénanthroline forment avec le cuivre (I) un complexe d'une géométrie proche d'un tétraèdre : selon la nature et la taille des substituants, la géométrie de ces complexes varie d'une symétrie D_{2d} (tétraèdre) à D_2 (tétraèdre aplati). Les spectres d'absorption UV-Vis de ces composés sont marqués par la présence d'une bande de transfert de charge métal-ligand[11] (MLCT) centrée dans le visible et mise en évidence par Gordon et Mc Garvey.[12] Ce transfert est rendu possible par la facilité d'oxydation du cuivre (I) (faible énergie mise en jeu) d'une part et par la présence d'orbitales π* antiliantes basses en énergie centrées sur le ligand d'autre part. Deux états électroniques excités de la bande MLCT sont à l'origine de la luminescence des complexes de cuivre de la phénanthroline,[13] un état excité singulet (^{1}MLCT) et un état excité triplet (^{3}MLCT). A température ambiante, la population de l'état ^{3}MLCT est beaucoup plus importante que celle de l'état ^{1}MLCT mais la luminescence généralement observée provient de l'état ^{3}MLCT.

Les études des propriétés luminescentes des complexes de cuivre (I) des dérivés de la 1,10-phénanthroline soulignent leur sensibilité à des facteurs tels que la nature des substituants ou leur position sur la phénanthroline. Toutes observent un changement de géométrie du complexe consécutivement à une photoexcitation. Suite à une excitation lumineuse, l'état électronique excité ^{3}MLCT est peuplé, ce qui provoque l'oxydation du cuivre (I) en cuivre (II). Cette oxydation tend à distordre la géométrie : d'une géométrie tétraédrique à l'état fondamental, le complexe excité tend vers une géométrie carré plan[14] (Figure 3). Ce changement rend la structure plus ouverte et crée un cinquième site de coordination. Ainsi devient possible l'attaque de nucléophiles dont une conséquence est la désexcitation non radiative (donc non luminescente) du complexe. Ces nucléophiles peuvent être de différentes natures : le contre ion ou le solvant (l'acétone par exemple).

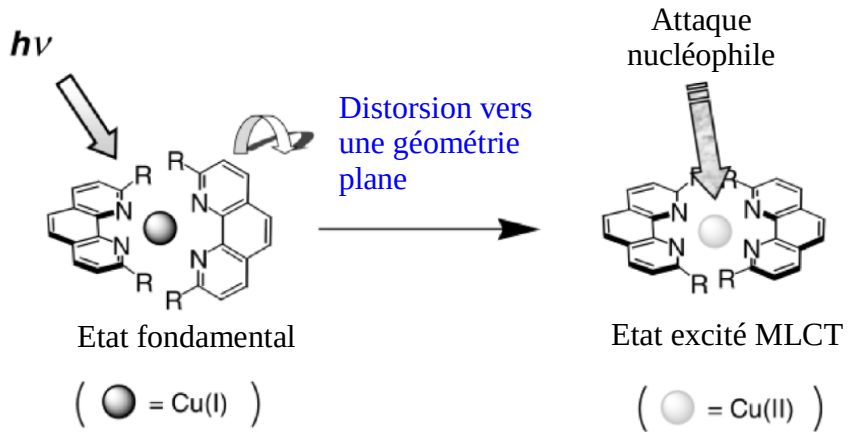
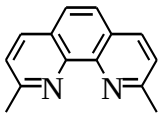
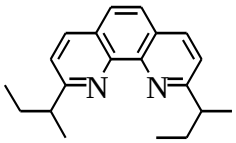


Figure 3 : Changement de géométrie induit par l'oxydation du cuivre d'un complexe de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline

La compréhension de ce comportement est à l'origine de la préparation de nombreux dérivés dont la nature ou la taille des substituants ont été choisies de sorte à limiter la distorsion et à protéger le cœur. Car, comme le montrent les temps de vie des états excités des complexes présentés Figure 4, très vite l'idée s'imposa que le volume occupé par les substituants en position 2 et 9 ainsi que leur nature participent non seulement à la géométrie de l'état fondamental mais également à l'optimisation des propriétés émissives des états excités de ces complexes.[15] Cependant les rendements quantiques d'émission de cette famille de complexes de cuivre(I) restent modestes (Φ_{em} de l'ordre de 0,001).[16]



τ = 90 ns



τ = 400 ns

Figure 4 : Deux dérivés de la 1,10-phénanthroline et le temps de vie de leurs complexes de cuivre (I) à l'état excité

1.1.4 Complexes du type $[Cu(NN)(PP)]^+$

Des complexes hétéroleptiques de cuivre(I) $[Cu(NN)(PP)]^+$ contenant à la fois des ligands azotés et phosphorés ont été étudiés depuis la fin des années 1970.[17] Le remplacement d'un ligand NN par une unité PP permet de considérablement améliorer les propriétés d'émission. Les demandes récentes en nouveaux matériaux luminescents ont très fortement relancé les travaux de recherche sur ce type de complexes ces dernières années.[18] Par rapport aux complexes de type $[Cu(NN)_2]^+$, on observe un décalage important des bandes d'absorption et d'émission vers le bleu. Dans le spectre UV/vis, les bandes d'absorption observées vers 350 nm sont attribuées aux transitions centrés sur le ligand alors que celles se situant entre 350-450 nm sont dues aux transitions MLCT. Le potentiel d'oxydation du centre cuivreux des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ est plus élevé par rapport à ceux des complexes homoléptiques de type $[Cu(NN)_2]^+$.[19] Ceci explique le décalage des transitions MLCT vers le bleu. Si les complexes $[Cu(NN)_2]^+$ ont des rendements quantiques d'émission très faibles, ceux des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ peuvent atteindre 20 %. Ceci est cohérent avec la loi d'énergie de Gap,[20] en effet l'émission des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ se situe dans le vert tandis que les complexes de type $[Cu(NN)_2]^+$ émettent dans le rouge. Comme dans le cas des complexes de type $[Cu(NN)_2]^+$, l'efficacité de la luminescence des états excités MLCT des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ dépend fortement du solvant et de la présence d'oxygène.[21]

Une variété de ligands phosphines a été utilisée pour compléter la sphère de coordination de l'entité $[Cu(phénanthroline)]^+$: 1,2-bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther (POP), triphénylphosphine (PPh_3), 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (DPPE), 1,2-bis(diphénylphosphino)méthane (DPPM) (Figure 5).[22,23] Parmi ces complexes, la famille de type $[Cu(phen)(POP)]^+$ proposée par McMillin a montré des efficacités de luminescence impressionnantes par rapport aux complexes $[Cu(NN)_2]^+$,[18] surtout en passant de la phénanthroline non substituée à une phénanthroline analogue substituée par des méthyles. Du fait des effets stériques et attracteurs de l'unité POP, un rendement quantique remarquable (Φ_{em} ~ 0,15 dans le DCM en absence d'oxygène) et un temps de vie très long (~ 15 µs) ont été mesurés. Par contre, le

remplacement du ligand POP par PPh_3 donne des résultats moins intéressants à cause de la flexibilité géométrique qui mène à des rendements quantiques d'émission faibles comme dans le cas des complexes de type $[Cu(NN)_2]^+$.

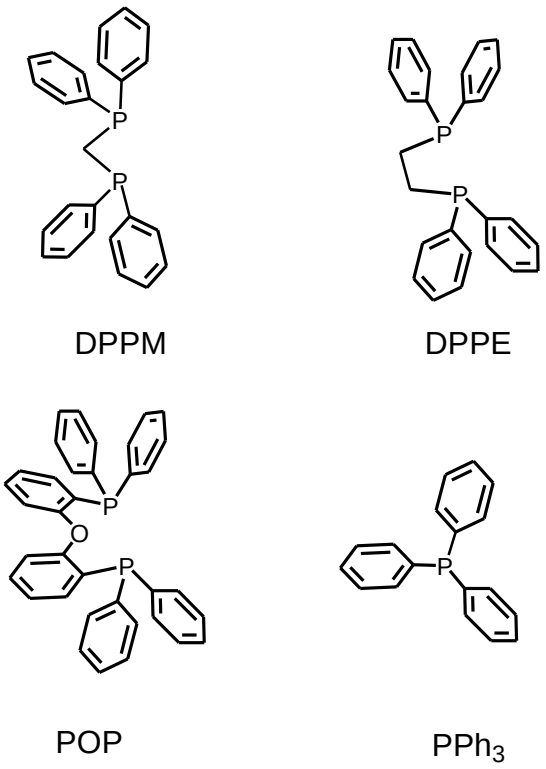
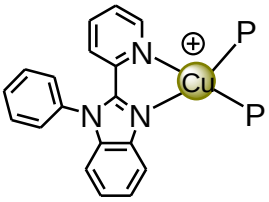


Figure 5 : Quelques ligands utilisés comme des unités P-P dans les complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$

La diminution de l'angle P-Cu-P de 122,7° à 116,4° pour les complexes $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+$ et $[Cu(dmp)(POP)]^+$ respectivement, permet un accès plus facile au piégeage de l'exciplexe par un cinquième site de coordination. Cet exemple met l'accent sur l'importance d'avoir une bonne protection stérique pour l'optimisation de la performance des propriétés de photoluminescences des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$.

L'importance du choix du ligand NN pour la coordination de l'ion métallique a également été démontré avec les systèmes récemment décrits par Wang et al[18] dans lesquels des ligands NN différents de la phénanthroline ont été employés (Figure 6). Dans ce cas, les rendements quantiques d'émission (à l'état solide et à température ambiante) augmentent quand on passe du dppe au POP puis au PPh_3. Bien que le POP donne les meilleurs résultats lorsqu'il est associé avec des ligands phénanthroline, dans ce cas, c'est avec le PPh_3 que l'émission est la plus forte. Ceci indique que les effets stériques et électroniques des ligands P-P et N-N sont à prendre en compte afin d'optimiser l'émission, cependant il est difficile d'établir des règles générales prédisant les propriétés photophysiques des complexes cuivreux.



P = PPh_3, DPPE, POP

Figure 6 : Structure générale du complexe $[Cu(pbb)(P)_2]^+$ (pbb = 2-(2'-pyridyl) benzimidazoly benzène)

Des complexes dinucléaires de Cu(I) ont également été synthétisés et étudiés (Figure 7).

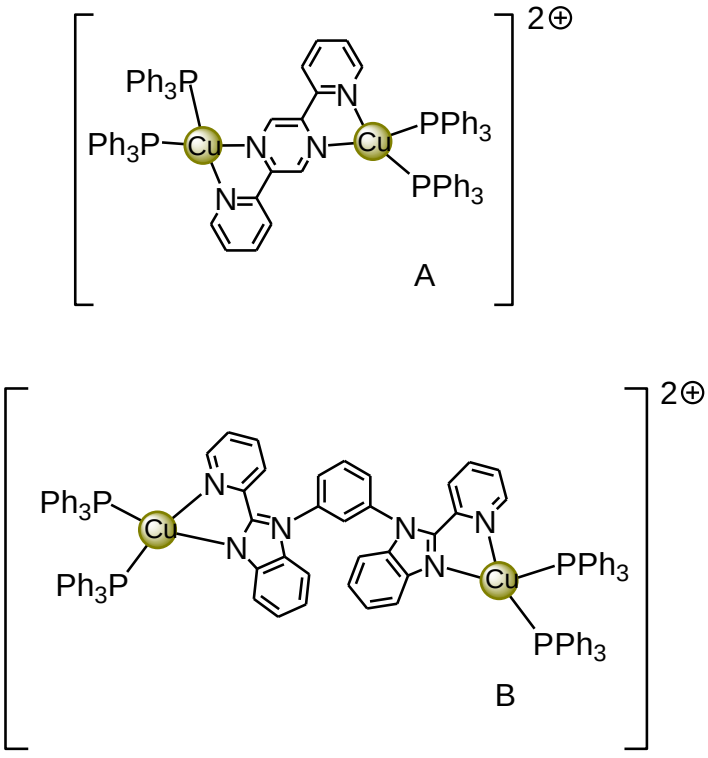


Figure 7 : Structures des complexes dinucléaires de Cu(I) **A** et **B**

Malgré la présence du ligand de type P-P, le complexe **A** montre une bande de luminescence à 700 nm avec un temps de vie de 320 ns à l'état solide.[24] En changeant le ligand N-N (voir Figure 7, **B**), on détecte une émission plus forte dans le vert (λ_{max} = 550 nm) avec un rendement quantique de 0,17 dans une matrice gelée rigide (à 77 K dans CH_2Cl_2). Bien que la structure des complexes **A** et **B** soit similaire, leurs niveaux MLCT sont à des énergies différentes du fait de la différence de propriétés rédox des ligands.

1.2 Les dispositifs OLED et LEC

Du fait de leurs performances photophysiques remarquables, certains complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ sont potentiellement attractifs pour des applications dans le domaine des dispositifs optoélectroniques nécessitant des matériaux extrêmement luminescents.[25,26,27] Dans un contexte plus général, le cuivre est un candidat intéressant en raison de son faible coût et de son abondance relative par rapport aux métaux classiquement utilisés tels que le ruthénium ou l'iridium. Quelques groupes de recherches ont dernièrement fabriqué des dispositifs OLED avec des complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$.[28] Ces travaux ont montré que ce sont des matériaux électrophosphorescents fournissant une efficacité comparable à celle des complexes d'Ir(III) dans des dispositifs similaires. Li et collaborateurs ont également préparé des dispositifs électrophosphorescents extrêmement efficace avec le complexe illustré Figure 8.[29]

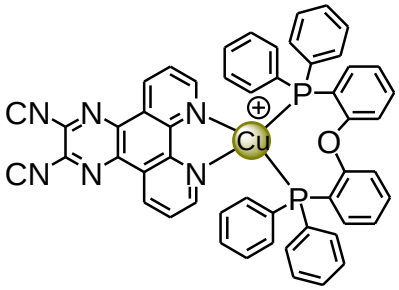


Figure 8 : Complexe $[Cu(Dicnq)(POP)][BF_4]$ étudié par Li et al. (Dicnq : 6,7-Dicyanodipyrido[2,2-d :2',3'-f] quinoxaline)

Les performances des OLEDs fabriqués avec ce complexe sont parmi les meilleures constatées pour les dispositifs ayant des complexes de Cu(I) comme émetteurs.

1.3 Objectifs de la thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$. Nous avons, en particulier, modifié systématiquement la nature du ligand PP afin de déterminer l'influence de ce ligand sur les propriétés photophysiques des complexes et sur la stabilité thermodynamique de ces édifices. Si les propriétés d'émission de cette famille de composés a déjà fait l'objet de quelques études, leur stabilité thermodynamique n'a pas été déterminée jusqu'à présent. Durant ce travail, des résultats inattendus nous ont également conduits à nous intéresser à des complexes de type $[Cu(PP)_2]^+$. Ces derniers possèdent également des propriétés photophysiques intéressantes et nous avons pu montrer qu'ils sont potentiellement intéressants pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents. Finalement, la combinaison des complexes de type $[Cu(NN)(PP)]^+$ avec des groupements fonctionnels électro- et/ou photoactifs comme le ferrocène ou le C_{60}, nous a donné accès à de nouveaux composés donnant lieu à des processus photoinduits intramoléculaires.

[1] Encyclopédie Universalis.

[2] http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre

[3] US Geological Survey (2006) Mineral Commodity Summaries, http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/

[4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley and sons, 1988.

[5] O. Horvath, *Coord. Chem. Rev*., 1994, 135, 303.

[6] J. Sykora, *Coord. Chem. Rev*., 1997, 159, 95.

[7] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev*., 2001, 30, 113.

[8] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelevsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84, 85.

[9] D. R. Mc Millin, M. T. Buckner, B. T. Ahn, *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 943.

[10] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett*., 1982, 23, 5291.

[11] C. C. Phifer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1329.

[12] K. C. Gordon, J. J. McGarvey, *Inorg. Chem*., 1991, 30, 2986.

[13] R. M. Everly, D. R. McMillin, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9071.

[14] M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 2285.

[15] A. K. Ichiniga, J. R. Kirschhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Bucheker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem*., 1987, 26, 4290; M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig, A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem*., 1997, 36, 172.

[16] D. Felder, J.-F. Nierengarten, F. Barigelletti, B. Ventura, N. Armaroli, *J. Am. Chem. Soc*., 2001, 123, 6291; Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, D. Felder, E. Levillain, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2002, 2830.

[17] M. T. Buckner, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1978, 759.

[18] D. G. Cuttell, S. M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc*, 2002, 124, 6; T. McCormick, W. L. Jia, S. N. Wang, *Inorg. Chem*., 2006, 45, 147.

[19] S. M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem*., 2002, 41, 3313.

[20] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys*., 1970, 18, 145.

[21] C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, D. Holten, *Inorg. Chem*., 1987, 26, 3167.

[22] T. Tsubomura, N. Takahashi, K. Saito, T. Tsukuda, *Chem. Lett*., 2004, 33, 678.

[23] K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda. T. Tsubomura, *Dalton. Trans*., 2006, 4444.

[24] T. Tsubomura, S. Enoto, S. Endo, T. Tamane, K. Matsumoto, T. Tsukuda, *Inorg. Chem*., 2005, 44, 6373.

[25] J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruna, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun*., 2003, 2392.

[26] H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gavina, *Inorg. Chem*., 2005, 44, 5966.

[27] E. Holder, B. M. W. Langeveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater*., 2005, 17, 1109.

[28] Q. S. Zhang, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, F. S. Wang, *Adv. Mater*., 2004, 16, 432.

[29] G. B. Che, Z.S. Su, W. L. Li, B. Chu, M. T. Li, Z. Z. Hu, Z. Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett*., 2006, 89, 103511.

Chapitre 2 :

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de cuivre (I) basé sur des ligands bisphosphines et des dérivés de la 1,10-phénanthroline.

2.1 Objectifs

L'objectif de ce travail est de préparer de nouveaux complexes hétéroleptiques de Cu(I) utilisant des ligands bisphosphines et des dérivés de la 1,10-phénanthroline (Figure 1). Nous allons modifier les ligands phénanthrolines et / ou les ligands bisphosphines pour optimiser les propriétés photophysiques, électroluminescentes et électrochimiques.

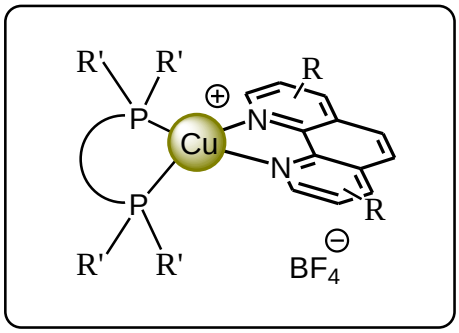


Figure 1 : Complexes de cuivre(I) de type [Cu(PP)(NN)][BF_4] avec des dérivés de bisphosphines et de la 1,10-phénanthroline

2.2 Synthèses des complexes

La synthèse des complexes est effectuée en deux étapes : la première consiste à préparer un intermédiaire entre les ligands bisphosphines et le sel cuivreux $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (Figure 2).

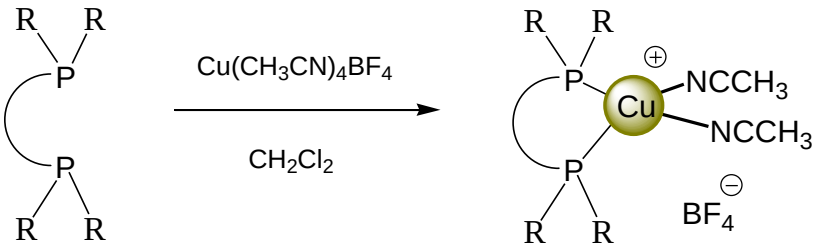


Figure 2: Formation de complexe intermédiaire du cuivre(I) de type [Cu(PP)($CH_3CN)_2$][BF_4]

Dans la deuxième étape, le complexe intermédiaire est traité par un dérivé de la 1,10-phénanthroline dans le DCM (Figure 3). Le complexe ainsi obtenu est ensuite purifié par cristallisation.

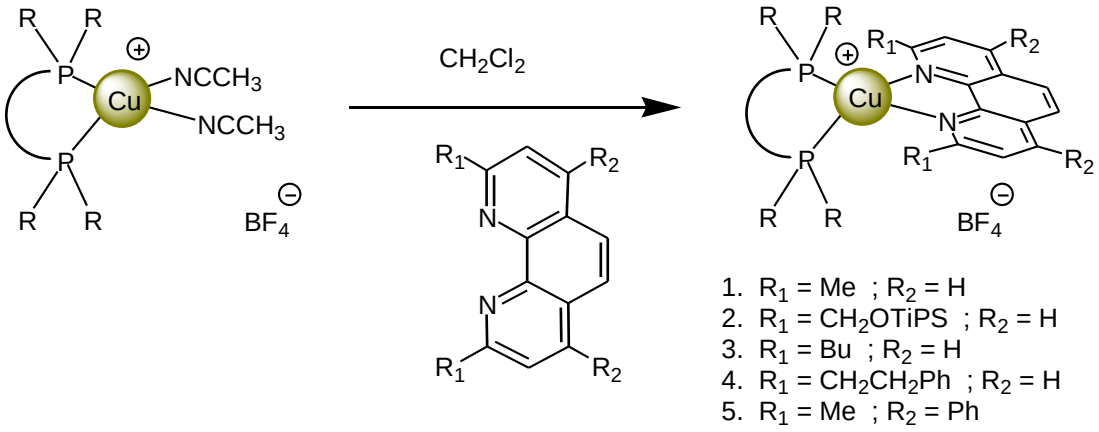


Figure 3 : Formation des complexes hétéroleptiques du cuivre (I) de type [Cu(PP)(NN)][BF_4]

Chaque intermédiaire est traité avec des dérivés de la 1,10-phénanthroline substitués dans les positions 2-9, 4-7 ou 2-4-7-9. Ces ligands sont soit commerciaux (**1**, **3** et **5**) ou ont été préalablement synthétisés (**2** et **4**).

2.2.1 Synthèse des ligands

a) Ligand **2**.

La synthèse du ligand disilylé **2** peut être envisagée selon le schéma rétro-synthétique présenté à la Figure 4. L'oxydation de la néocuproïne commerciale permet d'obtenir le dialdéhyde correspondant. Après une étape de réduction puis une dernière étape de silylation, on obtient le dérivé de 1,10-phénanthroline disubstitué souhaité.

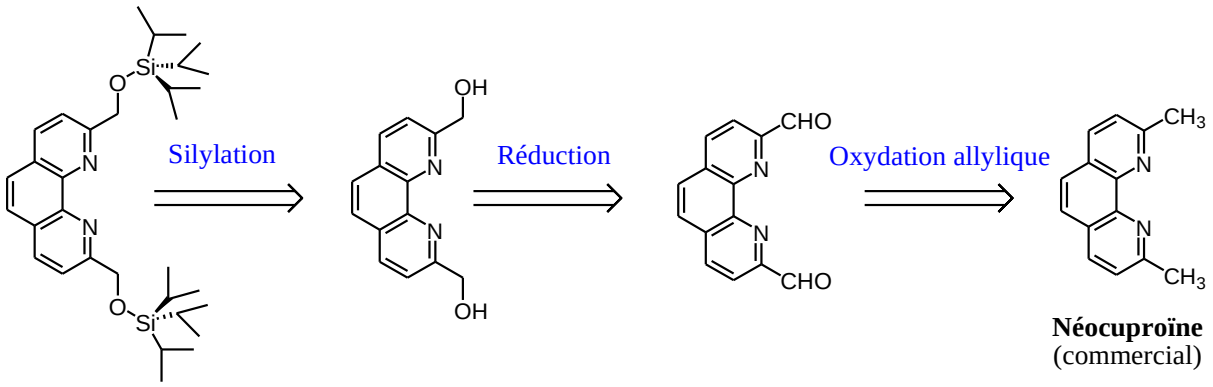


Figure 4 : Schéma rétro-synthétique du ligand **2**

Les deux méthyles de la néocuproïne sont oxydés en fonctions aldéhydes par un traitement au dioxyde de sélénium (SeO_2) dans le dioxane à reflux.[1,2,3,4,5] Cette oxydation allylique conduit

après purification par cristallisation dans le même solvant à la 1,10-phénanthroline-2,9-dicarbaldéhyde (**6**) avec un rendement de 74 %.

Le dialdéhyde **6** est alors réduit par $NaBH_4$ en solution dans l'éthanol à reflux pour obtenir le produit **7** avec un rendement de 46 % (Figure 5).

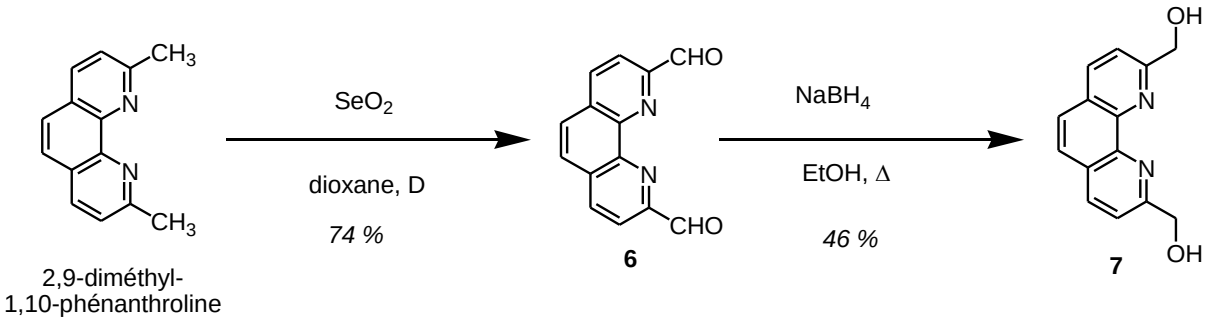


Figure 5 : Synthèse de 2,9-bis(hydroxyméthyl)-1,10-phénanthroline **7**

Les deux fonctions alcool de **7** dans les positions 2 et 9 sont silylées par le chlorure de *tri*isopropylsilane (TIPSCl). La réaction en présence d'imidazole en solution dans le DMF à 0°C conduit à la 1,10-phénanthroline disubstituée **2** avec un rendement de 73 % (Figure 6).

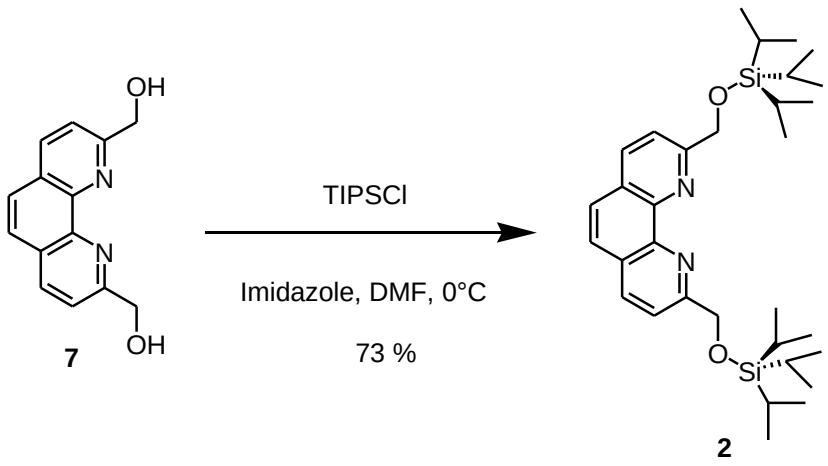


Figure 6 : Préparation du ligand disilylé **2**

b) Ligand **4**

Le ligand **4** a été synthétisé en une étape à partir de la néocuproïne commerciale (Figure 7). *L'étape clé* est la formation d'un dicarbanion dérivant de la néocuproïne que l'on fait réagir avec le bromure de benzyle pour obtenir la 2,9-phénéthyl-1,10-phénanthroline (**4**) correspondante.

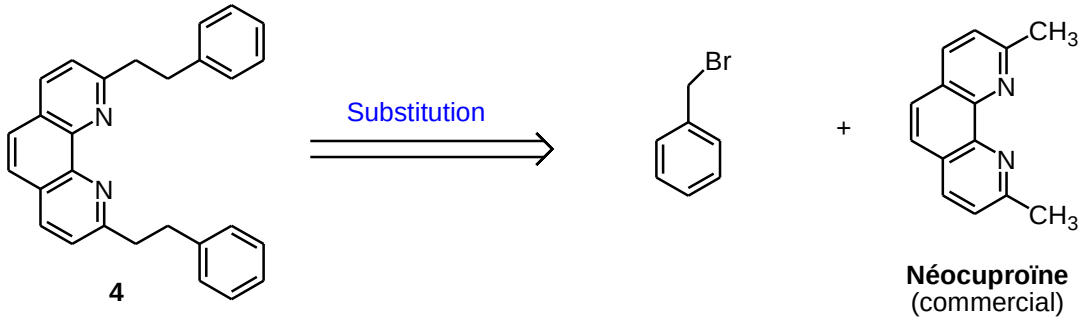


Figure 7 : Schéma rétro-synthétique du ligand **4**

Cette synthèse a déjà été réalisée au laboratoire en générant le dianion avec de la LDA puis en le traitant avec 2 équivalents de bromure de benzyle.[6] Le ligand **4** a ainsi été obtenu avec un rendement de 55 %. En effet, le dicarbanion généré par la LDA seule réagit très mal avec les bromures d'alkyles et conduit à des rendements très faibles. Or il a été montré par Gorman[7] que les dianions dipotassiques de la 4,4′-diméthyl bipyridine générés par le KDA donnent des rendements bien meilleurs lorsqu'ils sont mis à réagir avec des bromures d'alkyles.

Le dicarbanion méthylénique **8** est préparé par réaction d'un équivalent de néocuproïne en solution dans le THF à -78°C avec deux équivalents de KDA, générés par un mélange de LDA et de tBuOK (Figure 8).

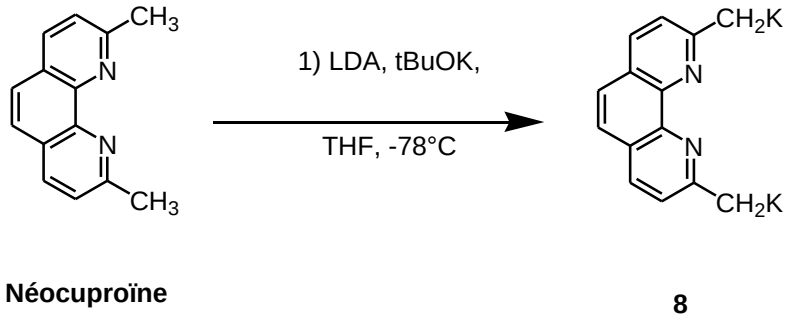
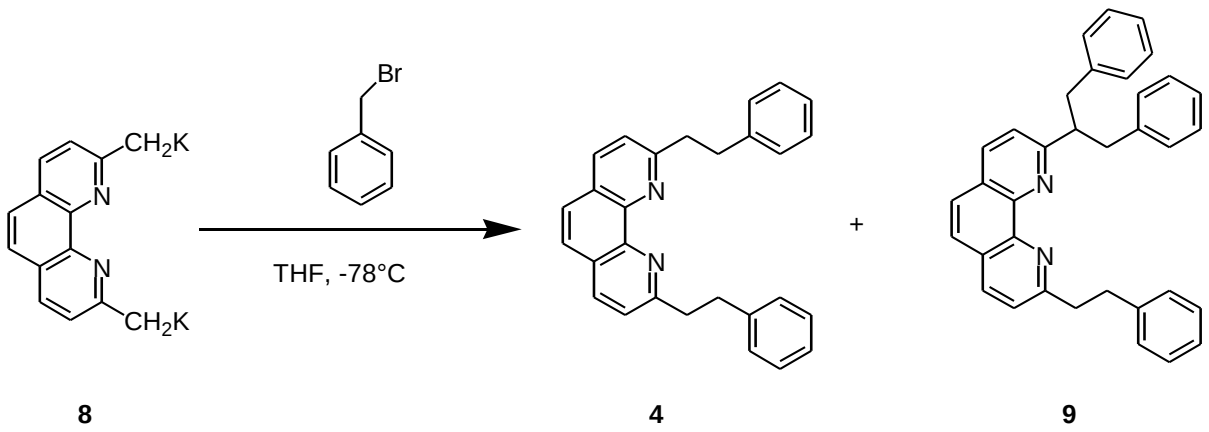


Figure 8 : Préparation de l'intermédiaire réactionnel **8**

Pour préparer le ligand **4** le dicarbanion méthylénique **8** est traité avec quatre équivalents du bromure de benzyle dans le THF à –78°C pendant deux heures. Cette réaction conduit à un mélange de deux produits **4** et **9** dans un ratio 3/7: la phénanthroline **4** est substituée comme souhaité en position 2 et 9 par un groupe phénéthyle[8] et la phénanthroline **9** qui est substituée par un phénéthyle en position 2 et un groupe $(PhCH_2)_2CH$- en position 9. La séparation sur colonne de silice s'est avérée être difficile puisque la polarité des 2 produits est similaire. Après purification

des deux produits, le produit **9** majoritaire a été isolé avec un rendement de 40 % et le produit **4** désiré est obtenu avec rendement de 15 % (voir Figure 9).



8 **4** **9**

Figure 9 : Préparation du ligand **4**

La réaction a été répétée en présence de 2 équivalents de bromure de benzyle. Dans ces conditions le ligand **4** est obtenu avec un rendement de 40 % et aucune trace du ligand **9** n'a pu être détectée. Par contre, lorsque le dianion est traité avec 8 équivalents d'halogénure, seul le ligand **9** est isolé avec un rendement de 42 %. Aucune trace de composé ayant deux phénéthyles en position 2 et 9 n'a pu être décelé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

	Nombre d'éq. de BnBr	**4**	**9**
Essai 1	2	40 %	-
Essai 2	4	15 %	40 %
Essai 3	8	-	42 %

Tableau 1 : Conditions de préparation des ligands **4** et **9**

2.2.2 Préparation des complexes hétéroleptiques du POP, BINAP et DPPF

Une première série de complexes a été préparée avec quatre bisphosphines, le bis(2-diphénylphosphinophényl)éther (POP), le (S) et le (R)-(-)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP) et le 1,1'-bis(diphénylphosphino) ferrocène (DPPF) (Figure 10).

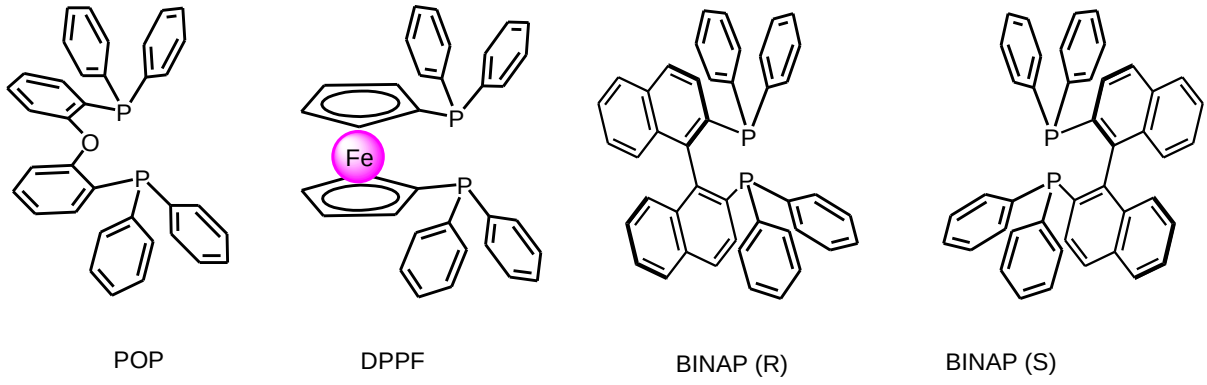


Figure 10 : Bis-phosphines utilisées pour la préparation des complexes [Cu(PP)(NN)][BF_4].

a) Préparation des complexes de type [Cu(POP)(NN)][BF_4]

Le complexe dérivé du POP et du $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ est traité dans le dichlorométhane avec les dérivés de la 1,10-phénanthroline. Les complexes ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation (Figure 11).

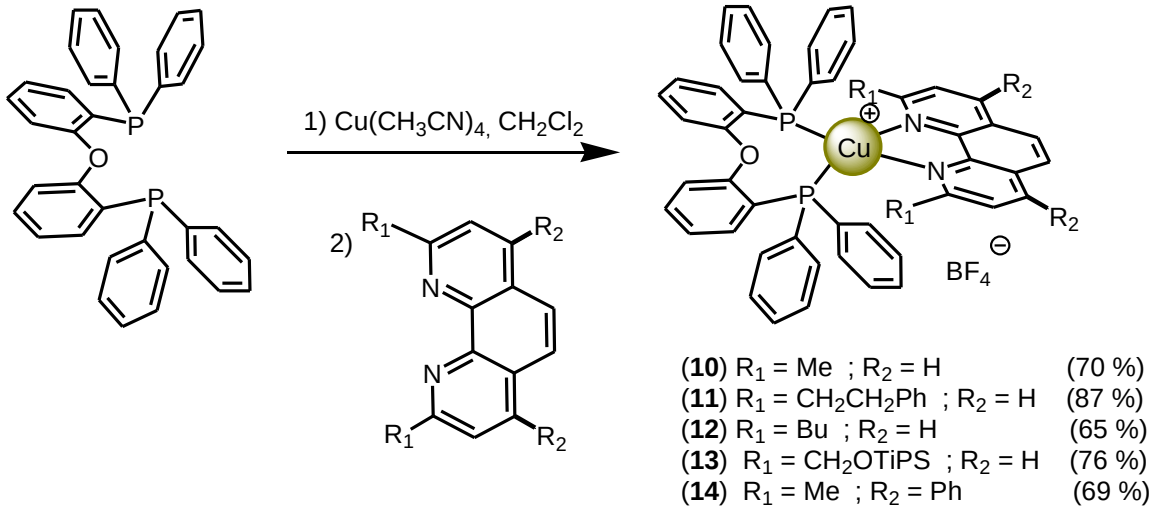
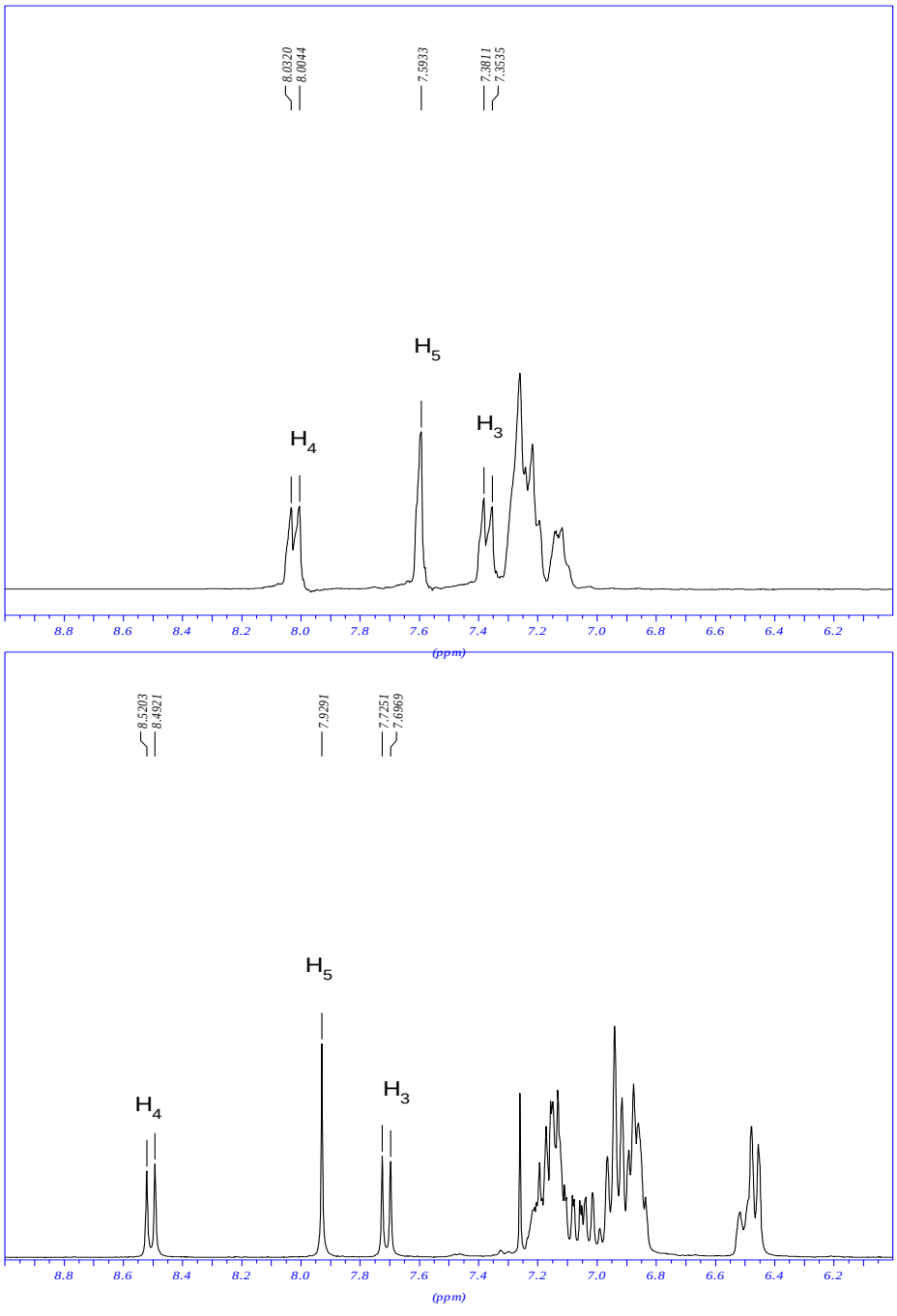


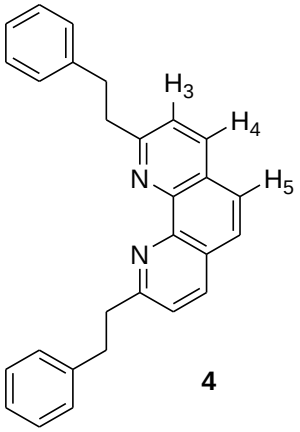
Figure 11 : Synthèse des complexes du cuivre(I) de type [Cu(POP)(NN)][BF_4]

Les complexes **10** à **14** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C et analyse élémentaire.

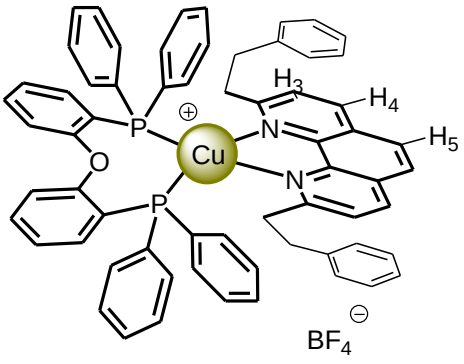
Les spectres RMN du proton dans le $CDCl_3$ de la partie aromatique du ligand **4** et du complexe correspondant **11** sont représentés Figure 12. Le spectre de **11** montre à la fois les signaux caractéristiques de **4** et du POP. La formation du complexe entraîne un déplacement de tous les signaux de **4** vers les champs plus faible. Les protons H3, H5 et H4 de la phénanthroline sont

observés à environ δ = 7,37, 7,59 et 8,02 ppm dans le ligand **4** et leur signal se trouve déblindé de 0,39, de 0,34 et de 0,49 ppm respectivement dans le complexe correspondant **11**.





4



11

Figure 12 : Spectre RMN ^{1}H des composés **4** et **11** ($CDCl_3$, 300 MHz)

La recristallisation dans le DCM par diffusion lente d'éther a permis d'obtenir des cristaux de **11** qui nous ont permis d'effectuer une étude par diffraction aux RX.

La structure moléculaire du cation du composé **11** est présentée dans la Figure 13 et les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le tableau 2. Les données cristallographiques figurent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,237	P(1)-Cu(1)-P(2)	117,98
Cu(1)-P(2)	2,308	P(1)-Cu(1)-N(1)	124,34
Cu(1)-N(1)	2,088	P(2)-Cu(1)-N(1)	100,13
Cu(1)-N(2)	2,082	P(1)-Cu(1)-N(2)	121,71
		P(2)-Cu(1)-N(2)	104,58
		N(1)-Cu(1)-N(2)	80,86

Tableau 2 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) du complexe **11**

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **11** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et a = 13,204(2) Å, b = 24,218(4) Å, c = 18,962(3) Å, V = 5985,55(16) $Å^3$ et Z = 4.

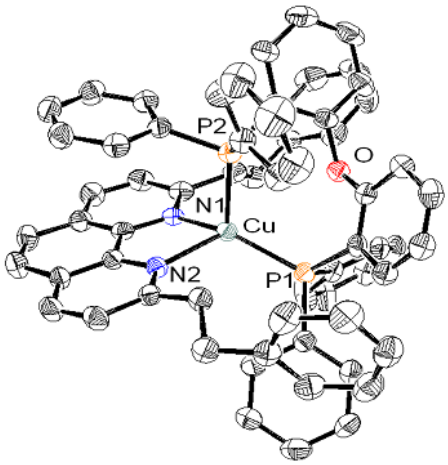


Figure 13 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **11**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50% de densité électronique

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **11** (Figure 13) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P-Cu-P et N-Cu-N de 117,98(3)° et 80,86(10)° respectivement. On peut constater que le ligand POP est lié au métal avec sa paire d'atomes de phosphore. L'atome d'oxygène de l'éther se trouve à une distance supérieure à 3,2 Å du centre métallique Cu(I).

Dans la maille cristalline il y a deux types d'interactions : des interactions intramoléculaires de type π-π entre un phényle porté par le phosphore P(2) et la partie phénanthroline du même complexe. Les autres interactions sont des interactions intermoléculaires de type interaction π entre les phénanthrolines de deux complexes adjacents (Figure 14).

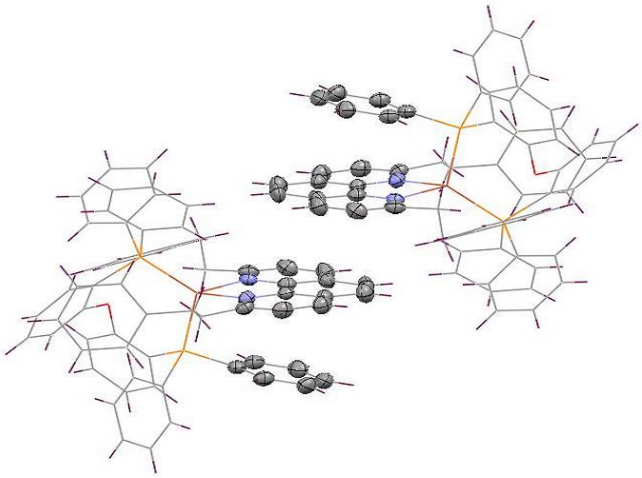


Figure 14 : Représentation montrant les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin

b) Préparation des complexes de type [Cu(BINAP)(NN)][BF_4]

Une deuxième série de complexes de Cu(I) hétéroleptiques a été préparée avec des ligands BINAP chiraux (S et R) en utilisant différents ligands NN dérivés de la phénanthroline (avec NN pour : 1,10-phénanthroline, 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline et 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline). Notre choix d'utiliser des dérivés de la 1,10-phénanthroline qui ne sont pas substitués sur les positions 2 et 9 est basé sur le fait que la réaction par exemple de la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline avec le complexe intermédiaire [Cu(BINAP)($CH_3CN)_2$][BF_4] ne donne pas le complexe hétéroleptique attendu. En effet, ceci peut provenir de l'encombrement stérique généré entre les phényles des ligands BINAP et les deux méthyles sur les positions 2 et 9 de la phénanthroline.

Comme précédemment un intermédiaire avec les ligand BINAP et le sel de cuivre $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ est préparé, ensuite ce mélange est traité directement par les dérivés de la 1,10-phénanthroline (Figure 15). Il en résulte des complexes jaunes qui cristallisent dans un mélange de DCM et d'éther.

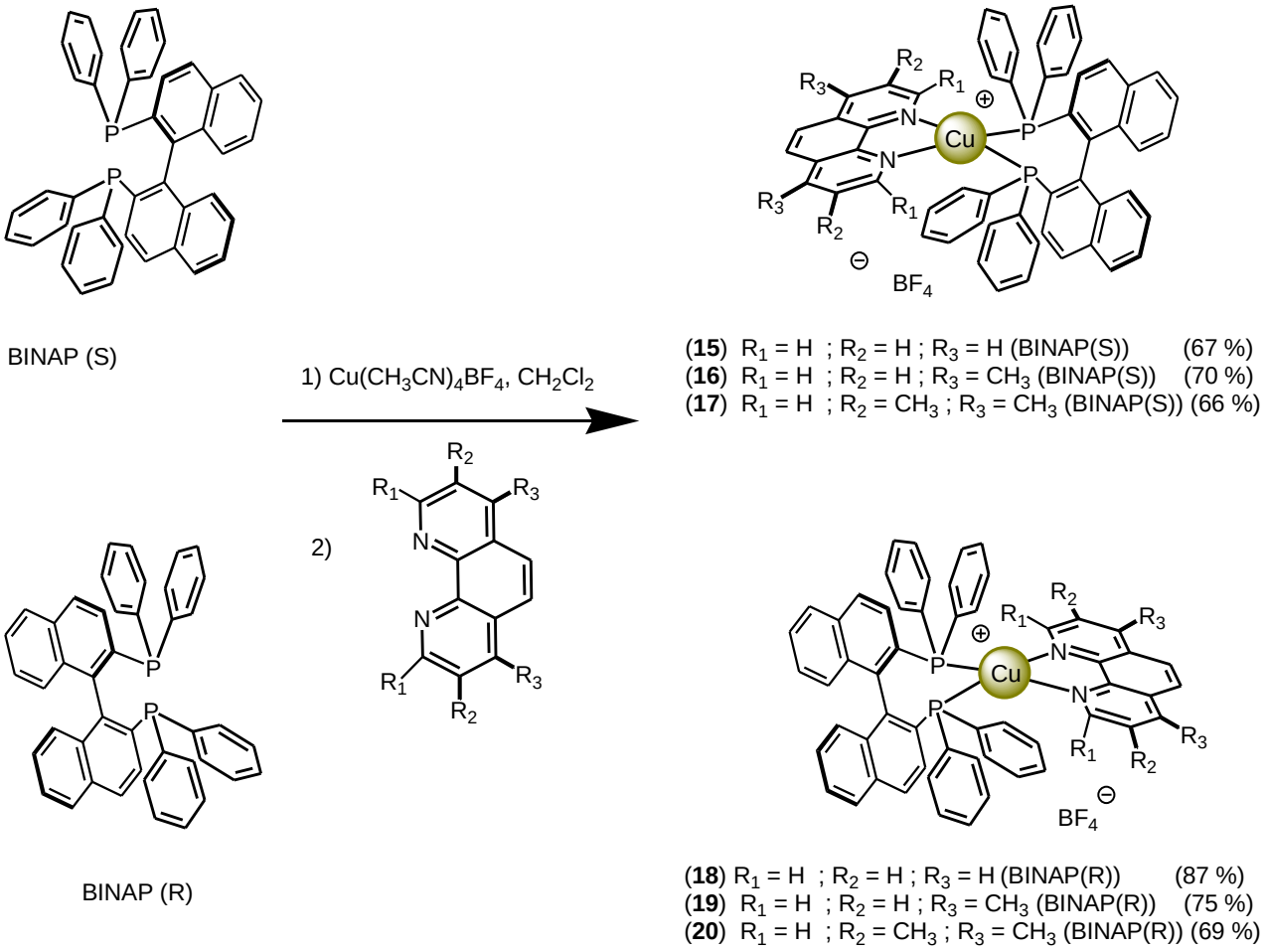


Figure 15 : Formation des complexes du cuivre(I) de type $[Cu(BINAP)(NN)][BF_4]$

Les complexes **15** à **20** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C et analyse élémentaire.

La Figure 16 représente les spectres RMN ^1H de la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline, du S-BINAP, du complexe intermédiaire $[Cu(S\text{-}BINAP)(CH_3CN)_2][BF_4]$ et celui du complexe hétéroleptique **17**. On peux constater que tous les signaux correspondant aux ligands libres se retrouvent dans le spectre de **17** dans des proportion 1/1. Les déplacements chimiques sont plus ou moins similaires. Les différences les plus importantes sont observés au niveau des protons H_1 et H_2 de la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline. En effet, le spectre du ligand libre révèle des signaux à 8,08 et 8,90 ppm tandis que celui du complexe révèle des signaux à 8,32 et 8,39 ppm. Les différences de déplacement chimique sont beaucoup moins importantes au niveau des groupes méthyle ou du S-BINAP.

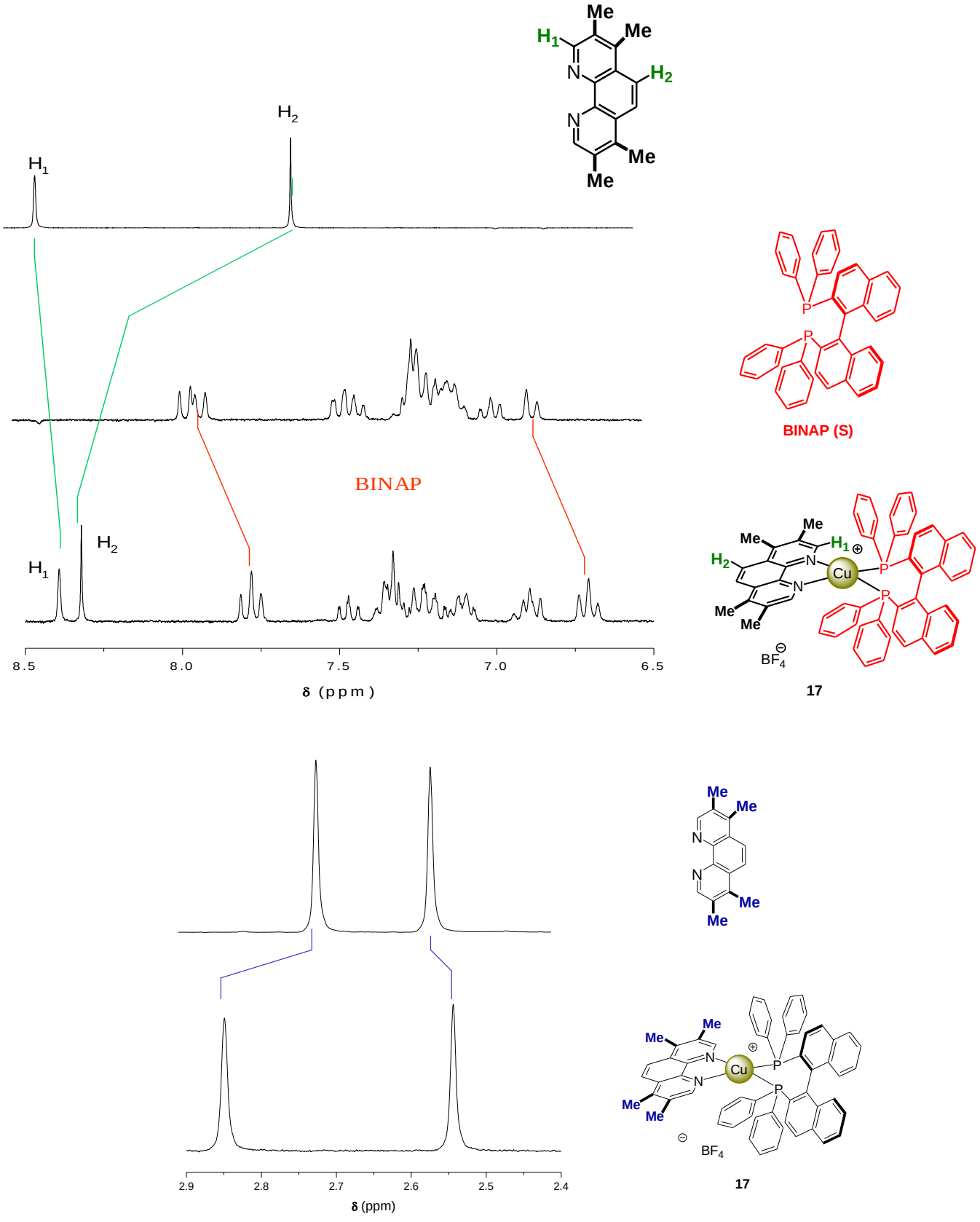


Figure 16 : Spectres RMN ^{1}H d'un dérivé de la phénanthroline, du BINAP (S), du complexe intermédiaire du BINAP (S) et du complexe **17**

La structure moléculaire du cation du composé **16** est présentée dans la Figure 17. Les longueurs des liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans les Tableau 3. Les données cristallographiques figurent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,220 (5)	P(1)-Cu(1)-P(2)	102,28 (16)
Cu(1)-P(2)	2,270 (4)	P(1)-Cu(1)-N(1)	115,7 (3)
Cu(1)-N(1)	2,067 (12)	P(2)-Cu(1)-N(1)	121,5 (3)
Cu(1)-N(2)	2,056 (13)	P(1)-Cu(1)-N(2)	126,8 (4)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	109,6 (4)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	81,9 (5)

Tableau 3 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) du complexe **16**

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **16** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace *P 1* 2_1 1 et a = 11,4850(13) Å, b = 20,356 (2) Å, c = 12,8743(17) Å, V = 2873,9(16) $Å^3$ et Z = 2.

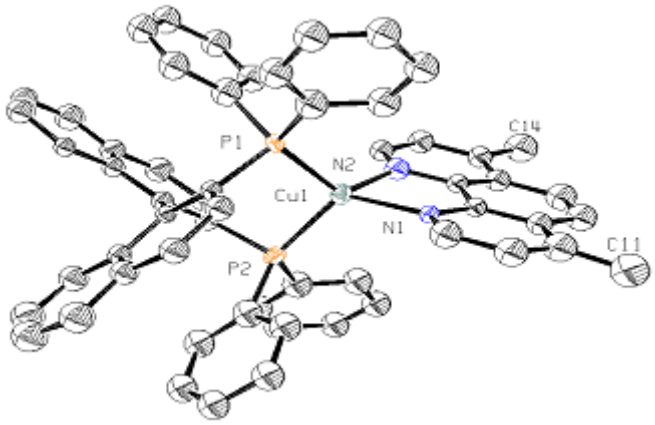


Figure 17 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **16**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **16** (Figure 17) montre un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P-Cu-P et N-Cu-N de 102.28 (16)° et 81.9 (5)° respectivement. On peut constater que le ligand BINAP est lié au métal avec sa paire d'atomes donneurs de phosphore.

On peut remarquer une interaction intramoléculaire π-π entre le résidu binaphtyle et un phényle de chaque entité PPh_2. Par contre, on ne note pas d'interactions π-π entre les différentes unités cationiques. En fait, celles-ci sont séparées les unes des autres par les molécules de solvants (H_2O et CH_2Cl_2) et les contres ions BF_4 (Figure 18).

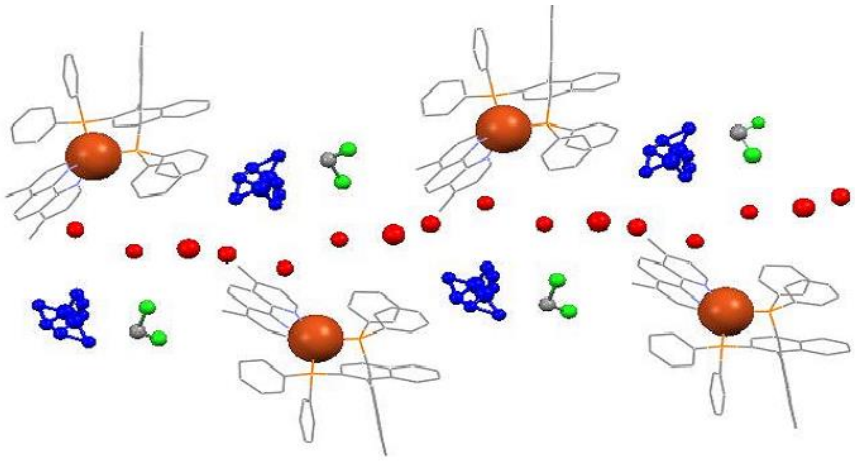


Figure 18 : Maille cristalline de la structure du complexe **16**

c) Préparation des complexes de type [Cu(DPPF)(NN)][BF_4]

Le complexe dérivé du DPPF et du $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ est traité dans le dichlorométhane en utilisant différents ligands NN dérivés de la phénanthroline (avec NN pour : 1,10-phénanthroline, 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline et 2,9-phénythyl-1,10-phénanthroline). Les complexes ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation (Figure 19).

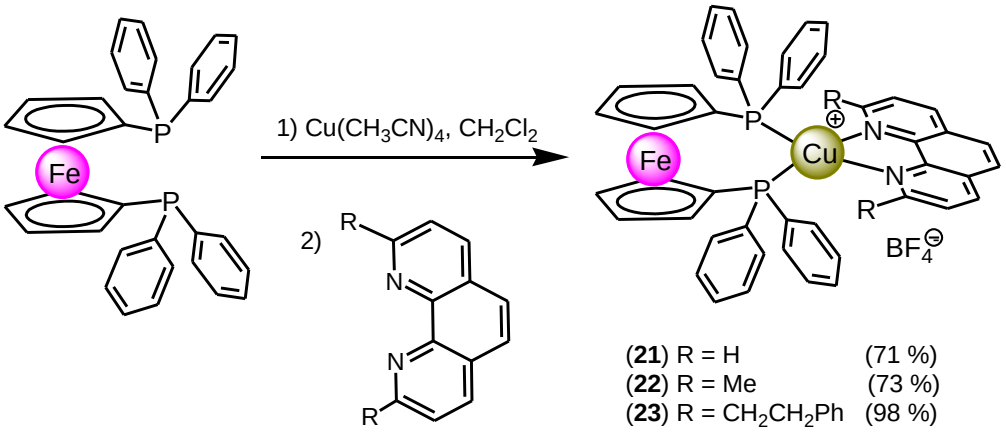


Figure 19 : Préparation de complexes de type [Cu(DPPF)(NN)][BF_4]

Les complexes **21** à **23** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^{1}H, ^{13}C, analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

Des cristaux des composés **21** et **22** étaient de bonne qualité et ont permis la caractérisation de ces deux produits par diffraction des RX.

La structure moléculaire du cation du composé **21** est présentée dans la Figure 20. Les longueurs des liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 4. Les données cristallographiques figurent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,250(2)	P(1)-Cu(1)-P(2)	111,88(4)
Cu(1)-P(2)	2,299(1)	P(1)-Cu(1)-N(1)	114,52(11)
Cu(1)-N(1)	2,094(4)	P(2)-Cu(1)-N(1)	115,82(11)
Cu(1)-N(2)	2,089(4)	P(1)-Cu(1)-N(2)	134,12(11)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	97,13(10)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	80,20(14)

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **21**

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **21** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $P\ 2_1 / n$ et a = 11,450(1) Å, b = 16,575 (1) Å, c = 20,606(1) Å, V = 3903,0(5) $Å^3$ et Z = 4.

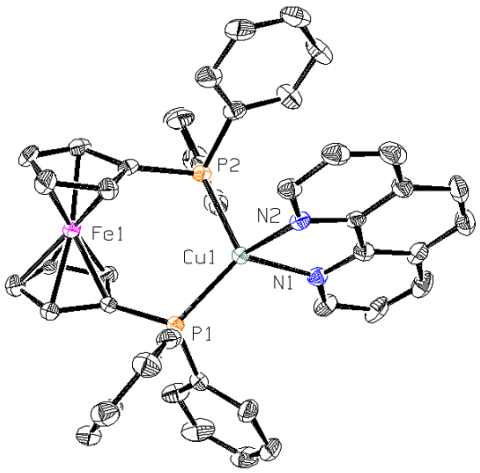


Figure 20 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **21**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La structure moléculaire du cation du composé **22** est présentée dans la Figure 21. Les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 5 et les données cristallographiques figurent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,267(2)	P(1)-Cu(1)-P(2)	113,18(8)
Cu(1)-P(2)	2,279(2)	P(1)-Cu(1)-N(1)	115,09(17)
Cu(1)-N(1)	2,121(6)	P(2)-Cu(1)-N(1)	109,21(18)
Cu(1)-N(2)	2,100(6)	P(1)-Cu(1)-N(2)	115,63(18)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	118,89(17)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	80,6(2)

Tableau 5 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **22**

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **22** dispose d'une géométrie triclinique, avec un groupe d'espace *P* -1 et a = 10,650(1) Å, b = 13,916 (1) Å, c = 15,899(1) Å, V = 2257,5(4) $Å^3$ et Z = 2.

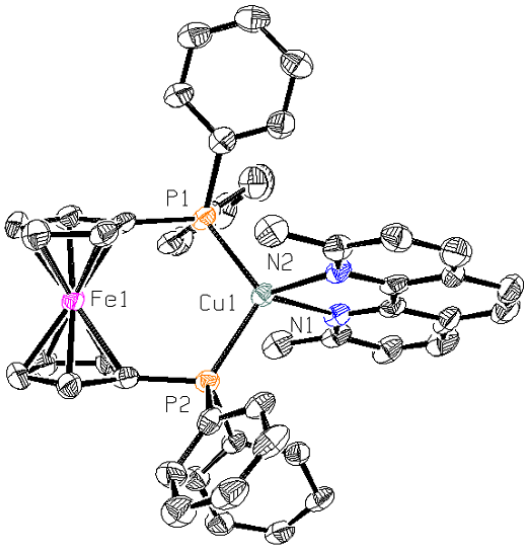


Figure 21 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **22**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

2.3 Etudes des propriétés électrochimiques

Les études électrochimiques présentées dans ce paragraphe ont été effectuées par Alix Saquet au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse.

Les complexes de cuivre ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et par vague carrée dans une solution de CH_2Cl_2 à 0,1 M Bu_4NBF_4. Le dispositif expérimental se compose de trois électrodes : une électrode de platine, une contre électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé. Les conditions opératoires sont celles reportées à plusieurs reprises dans la bibliographie.[9]

2.3.1 Complexes de type [Cu(POP)(NN)][BF_4]

Contrairement aux complexes [$Cu(NN)_2$][BF_4], la voltampérométrie cyclique montre que les processus d'oxydation des complexes [Cu(POP)(NN)][BF_4] sont peu réversibles (Figure 22). Nous avons choisi d'utiliser la vague carrée pour déterminer le potentiel rédox du couple $Cu^{I/II}$ (Figure 23).

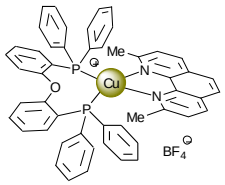
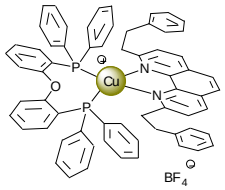
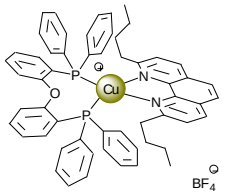
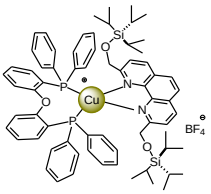
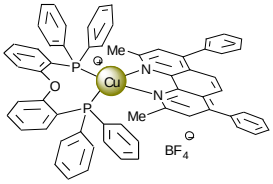
	Complexe	Potentiel rédox Cu(I)/Cu(II) $E_{1/2}$ (V *vs* ECS)
	**10**	1,31
	**11**	1,45
	**12**	1,46
	**13**	1,59
	**14**	1,45

Tableau 6 : Vague carrée, électrode de Pt, 0,1 M *n*-Bu_4NBF_4 dans CH_2Cl_2, avec une fréquence de 10 Hz.

Pour tous les composés $[Cu(POP)(NN)]^+$, on observe une réduction quasi-réversible à environ entre -1,7 et -1,8 V vs ECS[10] correspondant à la réduction du ligand phénanthroline. En oxydation, on observe deux processus successifs. Le premier étant centré sur le métal et le second correspondant à l'oxydation du ligand POP.

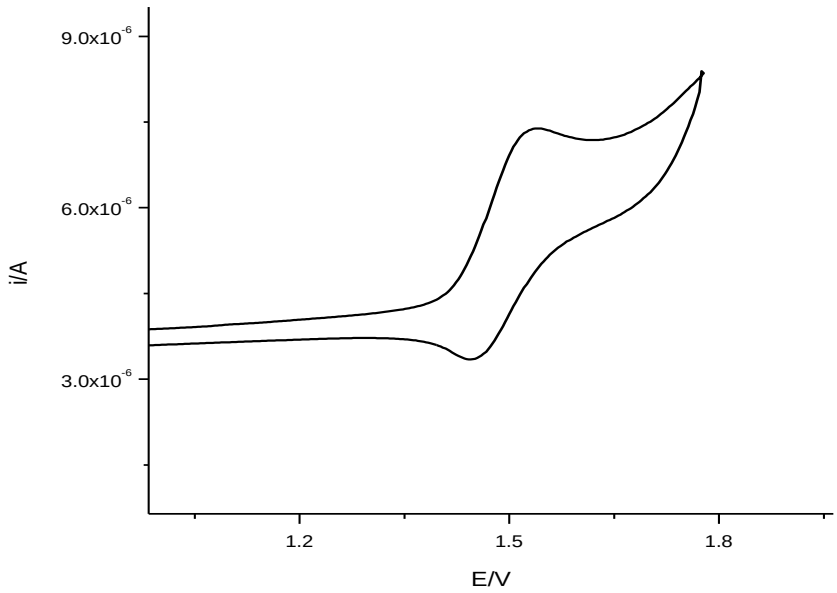


Figure 22 : Voltampérogramme du complexe **12** dans CH_2Cl_2/Bu_4NBF_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 100 mV/s

L'étude des complexes **10**, **11**, **12** et **13** permet d'observer une augmentation progressive des potentiels du couple $Cu^{I/II}$ avec l'augmentation de la taille des substituants en positions en 2 et 9 des ligands dérivés de la phénanthroline (Tableau 6). Cet effet est lié à la difficulté croissante des complexes à adopter une géométrie de coordination carré plan au degré d'oxydation Cu^{II}. De fait, plus les substituants en positions 2 et 9 du ligand phénanthroline sont encombrés, et plus le complexe du Cu^{II} sera destabilisé. Dans le cas du composé **14**, la différence de potentiel redox du couple $Cu^{I/II}$ par rapport au complexe **10** est lié à des effets électroniques des substituants phényles en positions 4 et 7. On peut souligner que le processus d'oxydation du Cu^{I} en Cu^{II} est quasi-réversible tant que l'on ne commence pas à oxyder le ligand POP. Dans le cas du composé **13**, l'oxydation du Cu^{I} se fait à un potentiel élevé et il n'est pas possible d'éviter une oxydation partielle du ligand POP, rendant de ce fait le processus redox centré sur le métal irréversible.

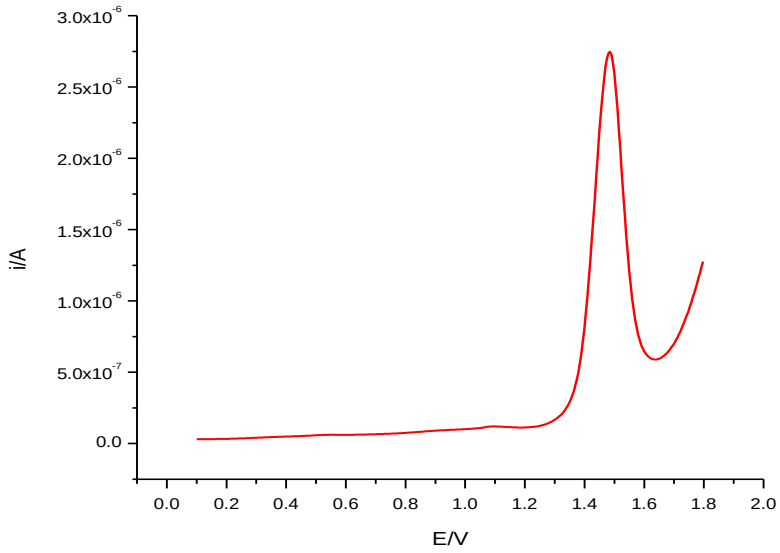


Figure 23 : Vague carrée du complexe **12** dans une solution de CH_2Cl_2 à 0,1 M de n Bu_4NBF_4, ν = 10 Hz

2.3.2 Complexes de type [Cu(BINAP)(NN)][BF4]

Nous avons étudié trois complexes (**17**, **18** et **19**) (Tableau 7). Comme dans les cas précédents, on observe une réduction quasi-réversible centrée sur le ligand phénanthroline et deux oxydations successives. La première, située environ à 1,1 V, est quasi-réversible et correspondant au couple $Cu^{I/II}$ (Figure 24). La deuxième, située environ à 1,5 V, est irréversible et est attribuée à l'oxydation du ligand BINAP (Figure 25). Par rapport aux complexes **10**-**14**, l'oxydation du Cu^{I} en Cu^{II} des composés **15**-**17** et **19** est plus facile. Ceci est dû en partie à l'absence de substituants en positions 2 et 9 des ligands phénanthroline utilisés, ceci facilite la distorsion vers une géométrie de coordination carré plan au degrés d'oxydation Cu^{II}. D'autre part, la nature des ligands phosphines (BINAP ou POP) a aussi une influence. De fait, l'effet électroattracteur du pont PhOPh du POP rend les complexes du Cu^{I} correspondants plus difficiles à oxyder.

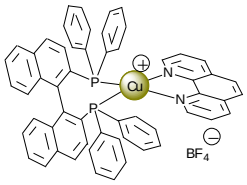
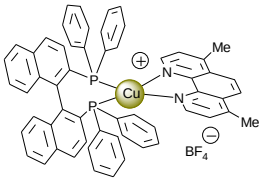
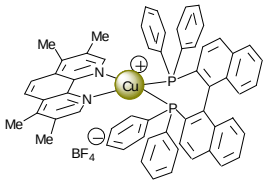
	Complexe	Potentiel rédox Cu(I)/Cu(II) $E_{1/2}$ (V *vs* ECS)
	**18**	1,09
	**19**	1,06
	**17**	1,08

Tableau 7 : Voltampérométrie cyclique, électrode de Pt, 0,1 M de *n*-Bu_4NBF_4 dans CH_2Cl_2, v = 100 mV/s

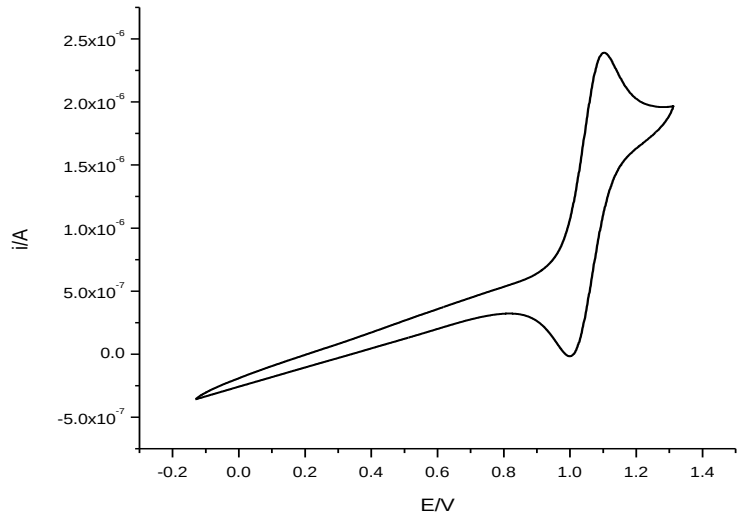


Figure 24 : Voltampérogramme du complexe **17** dans du CH_2Cl_2 à 0,1 M de *n*-Bu_4NBF_4 à une vitesse de balayage de 100 mV/s

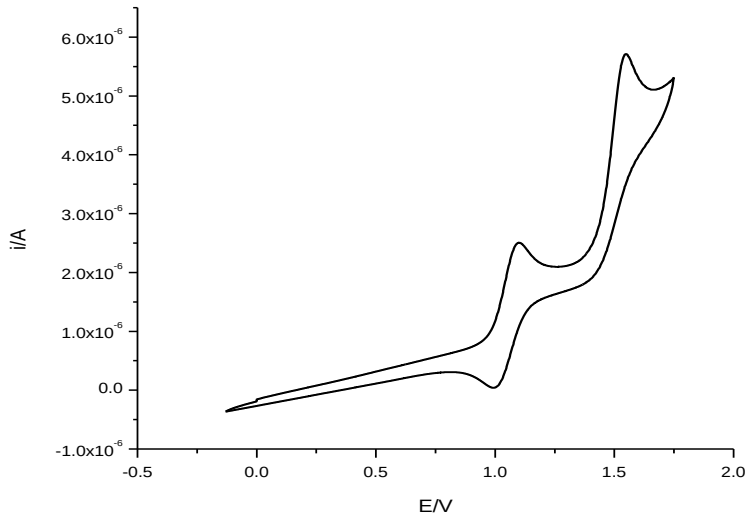


Figure 25 : Voltampérogramme du complexe **17** dans du CH_2Cl_2 à 0,1 M de *n*-Bu_4NBF_4 à une vitesse de balayage de 100 mV/s

2.4 Composés DPPF

L'étude des propriétés électrochimiques et photophysiques des composés **21**, **22** et **23** dérivés du DPPF a été réalisée dans le cadre de notre collaboration avec les groupes du Dr. N. Armaroli (Bologne, CNR, Italie) et de Dr. P. Ceroni (Université de Bologne, Italie). Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication qui est incorporée telle que dans à la page suivante.

Heteroleptic Cu(I) complexes containing phenanthroline-type and 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene ligands: structure and electronic properties

Nicola Armaroli, Gianluca Accorsi, Giacomo Bergamini, Paola Ceroni, Michel Holler, **Omar Moudam**, Carine Duhayon, Béatrice Delavaux-Nicot, Jean-Francois Nierengarten.

Il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG5-4KKWTHK-8-Y&_cdi=5245&_user=1697457&_orig=browse&_coverDate=02%2F15%2F2007&_sk=999399996&view=c&wchp=dGLbVtz-zSkWz&md5=66cfdf66b02c25607c5d03df8267135a&ie=/sdarticle.pdf

Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 1032-1042

2.5 Propriétés photophysiques et dispositifs électroluminescents des composés [Cu(POP)(NN)][BF_4]

De même, quelques dérivés du POP (**11**, **12** et **14**) ont fait l'objet d'une étude photophysique (en collaboration avec N. Armaroli, Bologne, Italie) et ont été utilisés pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents (en collaboration avec R. Wegh, Philips, Pays-bas).

Highly Luminescent Cu^{I} Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells

Nicola Armaroli, Gianluca Accorsi, Michel Holler, **Omar Moudam**, Jean-Francois Nierengarten, Zhongyuan Zhou, René T. Wegh, Richard Welter.

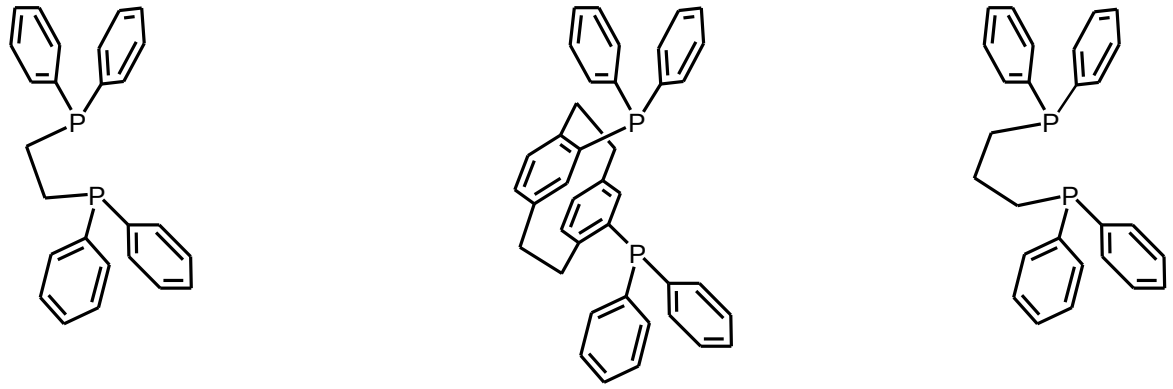
Il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112395279/PDFSTART

Adv Mater. 2006, 18, 1313-1316.

2.6 Préparation des complexes du DPPE, DPPP et PHANEPHOS

Les complexes basés sur les ligand DPPE, DPPP et PHANEPHOS (Figure 26), ne semblent pas être stables en solution contrairement aux complexes précédemment étudiés. En effet, la réaction des complexes intermédiaires $[Cu(PP)(CH_3CN)_2][BF_4]$ avec des dérivés de la phénanthroline conduit à un mélange du complexe hétéroleptique attendu et d'un complexe homoleptique de type $[Cu(NN)_2][BF_4]$. Afin de limiter la complexité de ces systèmes et pouvoir faire une étude comparative nous avons choisi d'utiliser toujours le même ligand phénanthroline : la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (dmp).



DPPE PHANEPHOS DPPP

Figure 26 : Ligands bisphosphines étudiés

2.6.1 Complexes avec le DPPE

Un mélange de DPPE et de sel de cuivre (I) est traité par la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline dans le DCM (Figure 27).

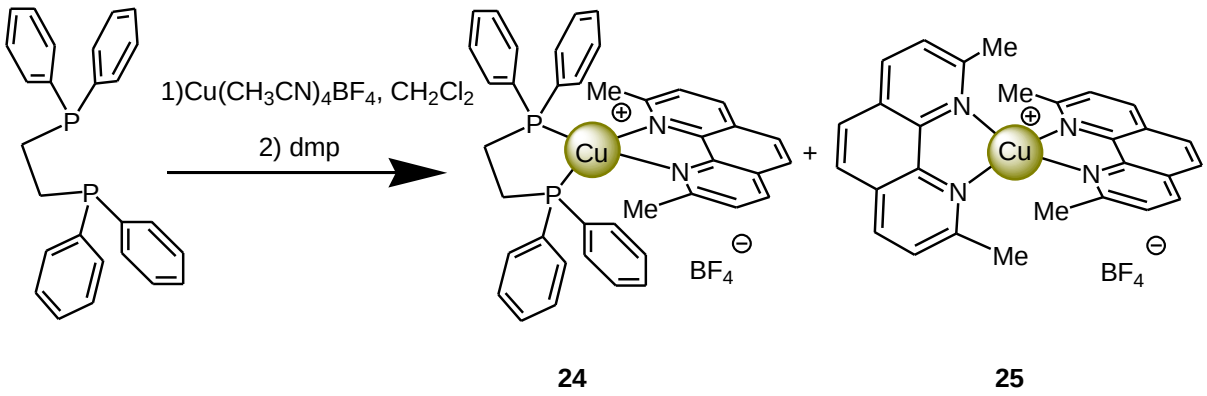


Figure 27 : Formation du complexe du cuivre(I) de type [Cu(DPPE)(dmp)][BF_4]

L'étude du brut réactionnel par spectroscopie RMN du proton nous permet d'identifier facilement deux composés : les complexes hétéroleptique [Cu(DPPE)(dmp)]BF_4 (**24**) et homoleptique [$Cu(dmp)_2$]BF_4 (**25**) dans des proportions 4/1 (Figure 28).

Après cristallisation dans un mélange DCM/éther on obtient un mélange de cristaux jaunes et orange : La couleur jaune est caractéristique du complexe hétéroleptique **24** et la couleur orange est caractéristique du complexe homoleptique **25.** Ces cristaux ont pu être séparées et l'analyse par spectroscopie RMN du proton du complexe hétéroleptique montre que celui-ci se dissocie en solution. En effet, le spectre RMN révèle à nouveau la présence d'un mélange des complexes **24** et **25**. Ceci montre que le complexe **24** se dissocie partiellement en solution.

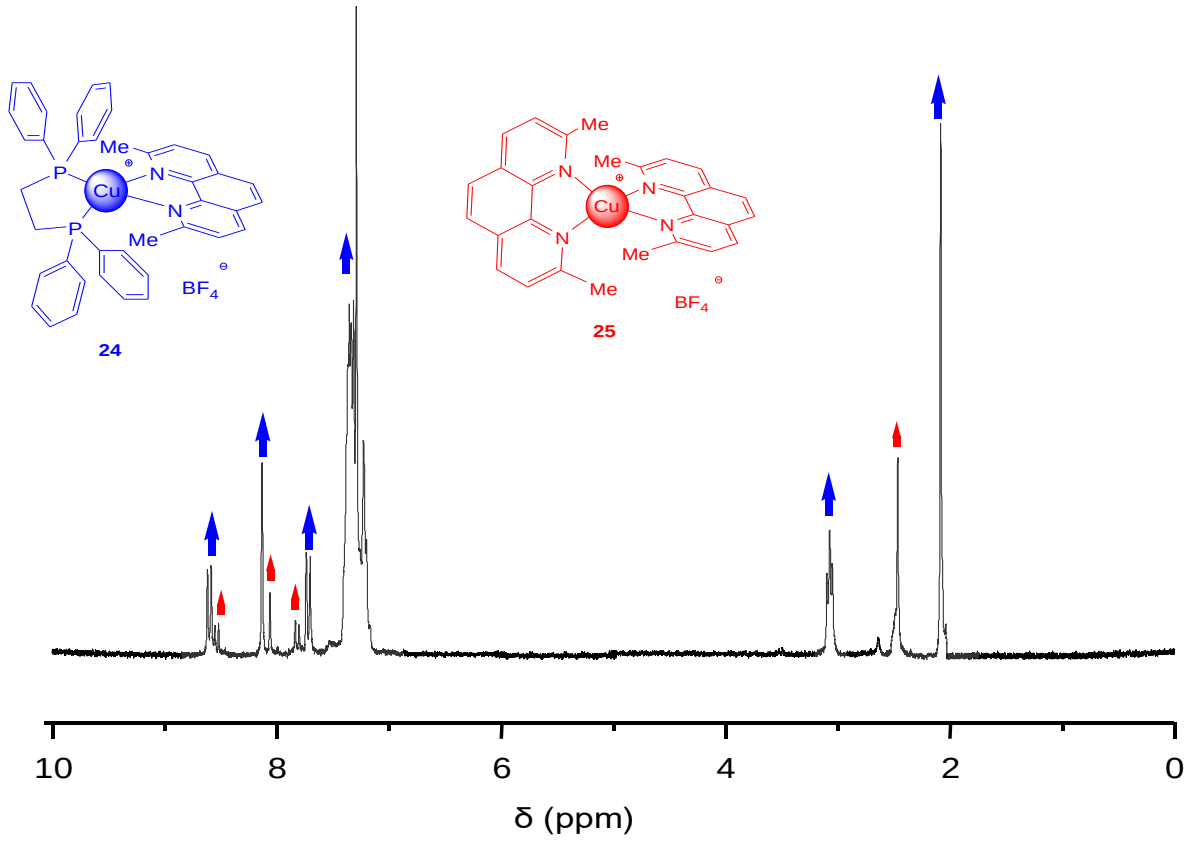


Figure 28 : RMN ^{1}H révèle la présence d'un mélange des complexes **24** et **25**

Les cristaux du complexe **24** ont pu être recueillis et analysés par diffraction des RX. Cette analyse confirme la structure du [Cu(DPPE)(dmp)][BF_4].

La structure moléculaire du cation du composé **24** est présentée dans la Figure 29 et les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 8. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,265(19)	P(1)-Cu(1)-P(2)	91,56(7)
Cu(1)-P(2)	2,273(19)	P(1)-Cu(1)-N(1)	132,05(16)
Cu(1)-N(1)	2,057(6)	P(2)-Cu(1)-N(1)	114,51(16)
Cu(1)-N(2)	2,054(6)	P(1)-Cu(1)-N(2)	119,67(17)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	120,27(16)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	82,20(2)

Tableau 8 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **24**

Les analyses cristallographiques par diffraction des Rayon-X montrent que le cristal **24** présente une géométrie tétragonale, avec un groupe d'espace *I* $4_1/a$ et a = 21,129(3) Å, b = 21,129(3) Å, c = 36,050(7) Å, V = 16093(4) $Å^3$ et Z = 16.

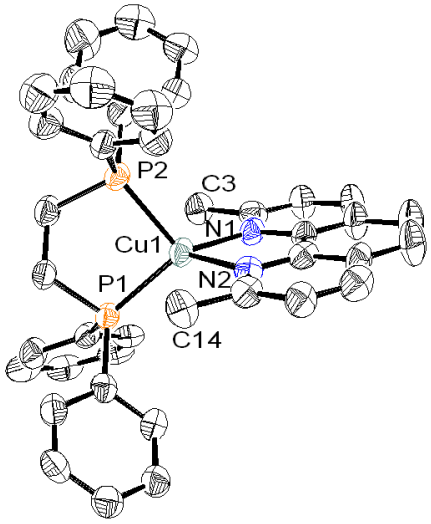
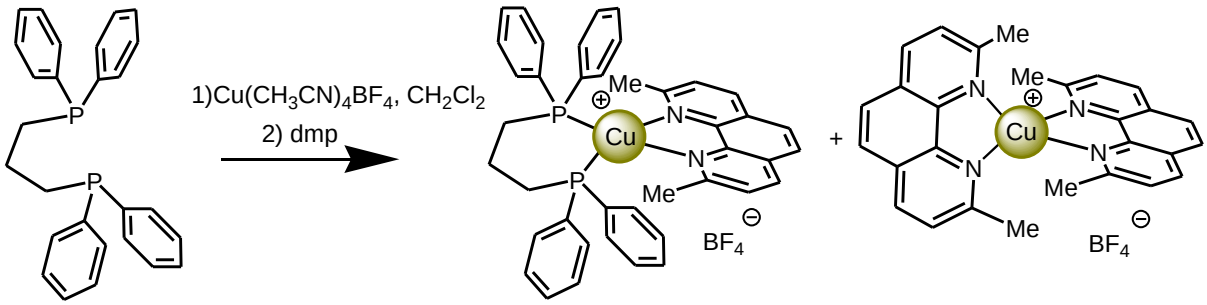


Figure 29 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **24**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **24** (Figure 29) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P-Cu-P et N-Cu-N de 91,56(7)° et 82,20(2)° respectivement. On peut constater que le ligand DPPE est lié au métal avec sa paire d'atomes donneurs de phosphore.

2.6.2 Complexes avec le DPPP

La réaction du DPPP avec le sel de cuivre (I) et le dmp conduit après cristallisation dans un mélange DCM/Ether à un mélange de deux complexes : un complexe jaune hétéroleptique **26** et le complexe orange de la Cu(I)-bis 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline **25**. L'analyse du brut réactionnel par spectroscopie RMN du proton montre dans ce cas-ci que les 2 complexes coexistent en solution dans des proportions 6/4 (Figure 30).



26 **25**

Figure 30 : Formation du complexe du cuivre(I) de type [Cu(DPPP)(dmp)][BF_4]

Après cristallisation, les cristaux peuvent être séparés et **26** a pu ainsi être analysé par diffraction aux RX.

La structure moléculaire du cation du composé **26** est présentée dans la Figure 31 et les longueurs des liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 9. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,269(3)	P(1)-Cu(1)-P(2)	104,17(10)
Cu(1)-P(2)	2,258(3)	P(1)-Cu(1)-N(1)	121,8(2)
Cu(1)-N(1)	2,089(8)	P(2)-Cu(1)-N(1)	120,70(2)
Cu(1)-N(2)	2,088(8)	P(1)-Cu(1)-N(2)	108,10(2)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	119,40(2)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	81,50(3)

Tableau 9 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **26**

Les analyses cristallographiques des Rayon-X montrent que le cristal **26** présente une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace *P* 1 c 1 et a = 10,450(2) Å, b = 16,194(3) Å, c = 10,998(2) Å, V = 1827,1(7) $Å^3$ et Z = 2.

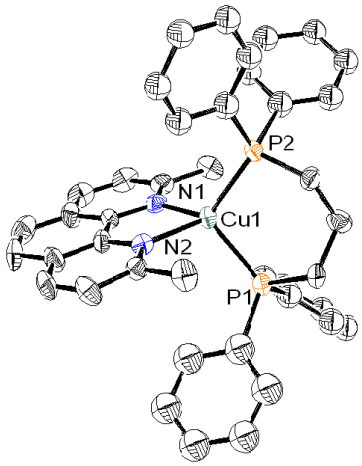
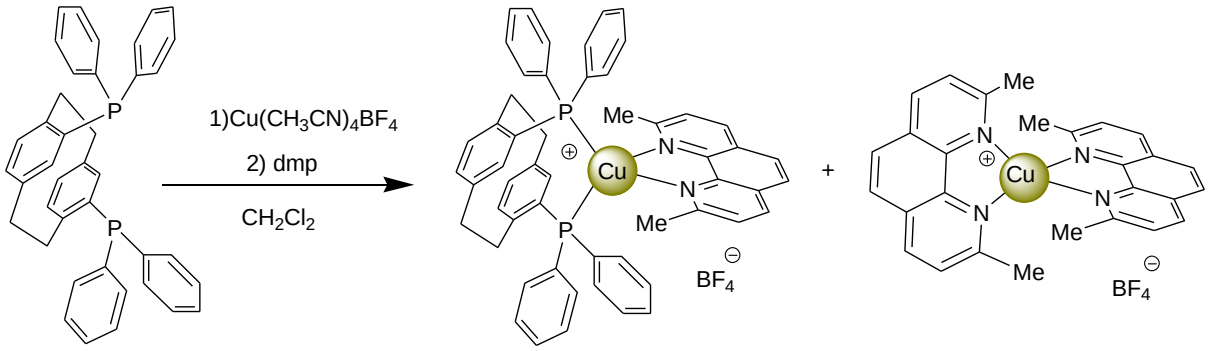


Figure 31 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **26**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **26** (Figure 31) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P-Cu-P et N-Cu-N de 104.17(10)° et 81.50(3)° respectivement. On peut constater que le ligand DPPP est lié au métal avec sa paire d'atomes donneurs de phosphore.

2.6.3 Complexes avec le PHANEPHOS

Le ligand PHANEPHOS réagit avec le sel de Cu(I) puis avec le dmp pour donner un mélange du complexe jaune [Cu(PHANEPHOS)(dmp)][BF_4] (**27**) et du complexe orange du [Cu(dmp)$_2$][BF_4] (**25**) dans un ratio 1/1 (Figure 32).



27 **25**

Figure 31 : Formation du complexe du cuivre(I) de type [Cu(PHANEPHOS)(dmp)][BF_4]

La structure moléculaire du cation du composé **27** est présentée dans la Figure 32 et les longueurs des liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 10. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,308(2)	P(1)-Cu(1)-P(2)	115,94(7)
Cu(1)-P(2)	2,323(2)	P(1)-Cu(1)-N(1)	111,92(18)
Cu(1)-N(1)	2,094(6)	P(2)-Cu(1)-N(1)	117,37(18)
Cu(1)-N(2)	2,108(7)	P(1)-Cu(1)-N(2)	116,31(18)
		P(2)-Cu(1)-N(2)	109,94(18)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	80,60(18)

Tableau 10 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **27**

L'analyse cristallographique montrent que le cristal **27** dispose d'une géométrie orthorhombique, avec un groupe d'espace *P* 2_1 2_1 2_1 et a = 15,769 (5) Å, b = 18,037 (5) Å, c = 18,058 (5) Å, V = 5136 (3) $Å^3$ et Z = 4.

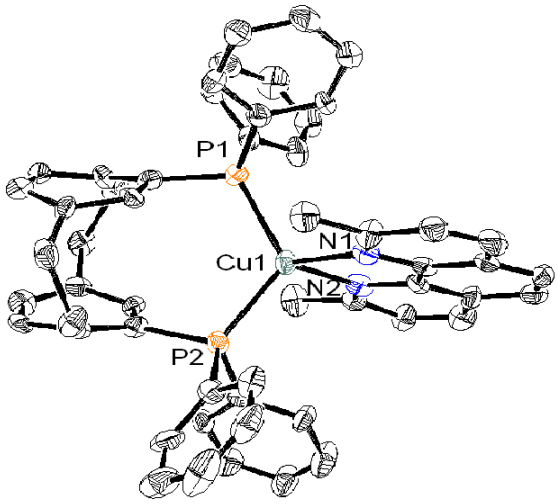


Figure 33 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **27**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **27** (Figure 33) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P-Cu-P et N-Cu-N de 115,94(7)° et 80,60(18)° respectivement. On peut constater que le ligand PHANEPHOS est lié au métal avec sa paire d'atomes donneurs P.

Par la suite, des études thermodynamiques seront développées en détail pour comprendre la stabilité et la coordination de ces complexes.

2.7 Etudes thermodynamiques

Ces études ont été réalisées dans le cadre de notre collaboration avec le laboratoire du Dr. Anne-Marie Albrecht-Gary.

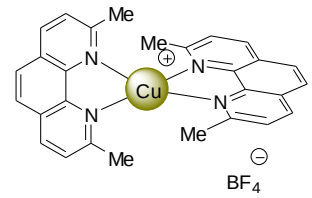
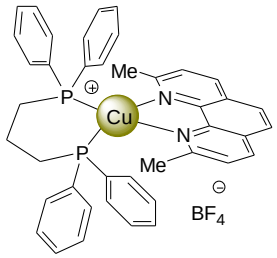
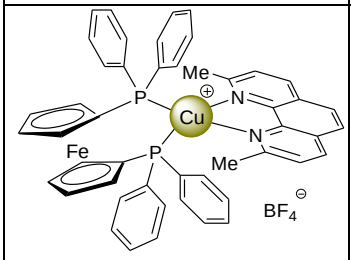
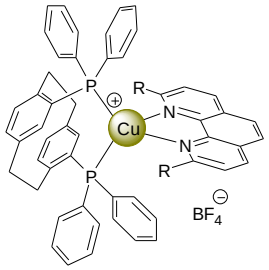
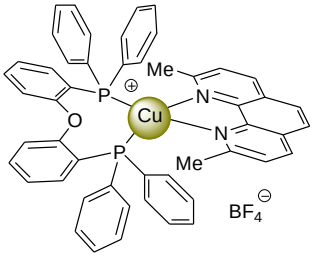
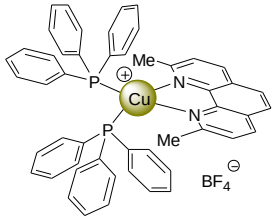
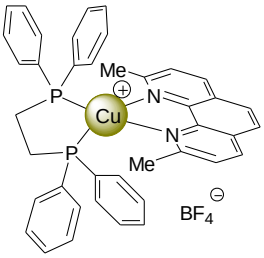
Complexes		λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	Complexes		λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
		457	7300		**26**	395	3300
	**22**	377	3500		**27**	377	3500
	**10**	380	2700	 préparation selon référence[11]		358	2200
	**24**	404	3200				

Tableau 11 : Absorption des différents complexes dans le DCM

Les spectres d'absorption de tous ces complexes présentent une bande d'absorption intense aux environ de 400 nm dans le DCM. Cette bande est due à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Nous avons tiré profit de cette bande pour effectuer une titration spectroscopique dans le but d'étudier la stabilité de ces différents complexes.

Les propriétés du complexe $[Cu(dmp)_2]^+$ sont décrites dans la bibliographie.[12] Les auteurs ont étudié les propriétés de complexation du dmp vis-à-vis du Cu^+ par titrage spectroscopique grâce à

la bande MLCT observée dans le visible. Le spectre du ligand libre présente des transitions π->π* et n->π* intenses en dessous de 380 nm. En présence de Cu(I), ces bandes s'élargissent et subissent un effet bathochrome. Mais la caractéristique principale est l'apparition dans le visible d'une bande d'absorption large due aux transferts de charges MLCT. A des concentrations élevées de Cu(I), la bande d'absorption principale correspondant à $[Cu(dmp)]^+$ est centrée à 360 nm. Lorsque la concentration en ligand augmente, une bande d'absorption intense correspondant à $Cu(dmp)_2^+$ apparaît à 457 nm. Grâce à un titrage spectroscopique les constantes de stabilité β_1 et β_2 ont pu être déterminées.[12]

$$dmp + Cu^+ \rightleftharpoons (dmp)Cu^+ \qquad \log\beta_1 = 6{,}6(2)\ (CH_3CN)$$

$$2dmp + Cu^+ \rightleftharpoons (dmp)_2Cu^+ \qquad \log\beta_2 = 12{,}3(5)\ (CH_3CN)$$

Ces travaux ont été utilisés comme point de départ. La titration compétitive du complexe $[Cu(dmp)_2]^+$ par PPh_3 entraîne la diminution de la bande d'absorption centrée à 457 nm (Figure 34).

$$(dmp)_2Cu + 2PPh_3 \rightleftharpoons (dmp)(PPh_3)_2Cu^+ + dmp$$

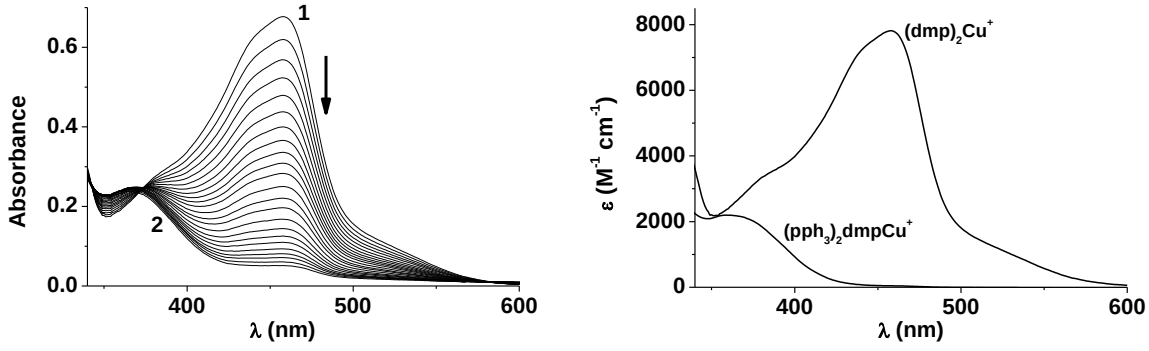


Figure 34 : Spectres d'absorption présentant le titrage compétitive du complexe $[Cu(dmp)_2]^+$ par PPh_3

A partir de la constante de stabilité du complexe $[Cu(dmp)_2]^+$ celle du complexe $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+$ a pu ainsi être déterminée.

$$dmp + 2PPh_3 + Cu^+ \overset{\beta}{\rightleftharpoons} (dmp)(PPh_3)_2Cu^+$$

$$\log \beta_{(dmp)(PPh_3)_2Cu^+} = 12,48(7)$$

La titrage des différents complexes hétéroleptiques $[Cu(dmp)(PP)]^+$ par des quantités croissantes de PPh_3 conduit à un échange de phosphine pour donner le complexe $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+$. Ces échanges produisent des modifications significatives au niveau du spectre d'absorption qui ont permis de déterminer les constantes de stabilité de ces différents complexes. La titration de $[Cu(dmp)(DPPF)]^+$ par le PPh_3 est décrite ci-dessous pour exemple (Figure 35).

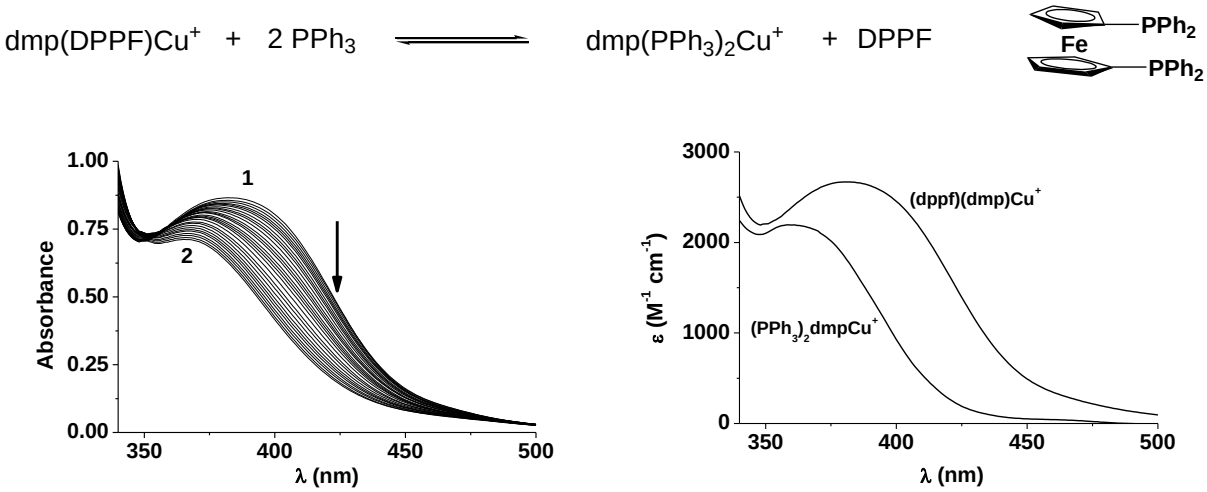


Figure 35 : Spectres d'absorption présentant le titrage de $[Cu(dmp)(DPPF)]^+$ par PPh_3

$$dmp + DPPF + Cu^+ \overset{\beta}{\rightleftharpoons} (dmp)(DPPF)Cu^+$$

$$\log \beta_{(dmp)(DPPF)Cu^+} = 13,7(1)$$

Les valeurs des différentes constantes mesurées sont rassemblées dans le Tableau 12.

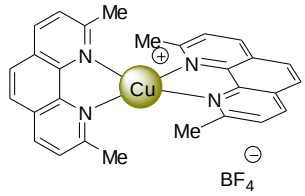
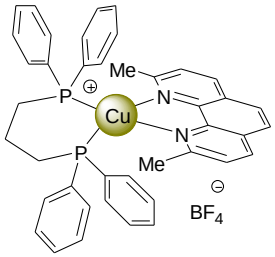
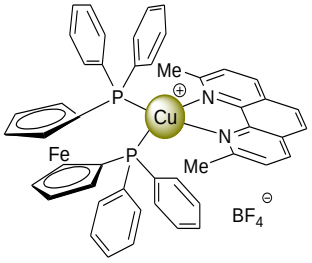
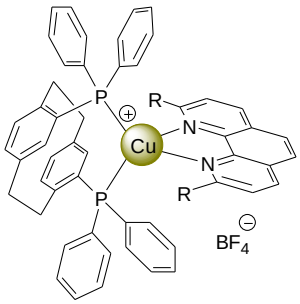
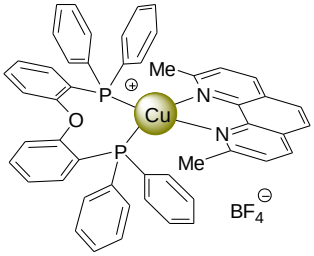
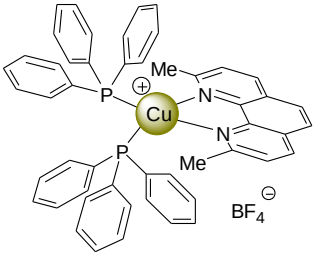
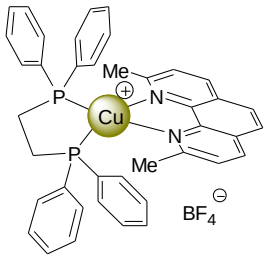
Complexes		log(β) (CH_2Cl_2)	Complexes		log(β) (CH_2Cl_2)
		12,3[12]		**26**	12,60(7)
	**22**	13,7(1)		**27**	11,2(6)
	**10**	14,05(9)			12,48(7)
	**24**	12,83(6)			

Tableau 12 : Différentes constantes de stabilité de différents complexes de Cu^I

Cette étude montre qu'il existe des variations significatives entre les différentes constantes de stabilité. On peux observer 3 groupes distincts. Tout d'abord un premier qui regroupe le $[Cu(dmp)(POP)]^+$ et le $[Cu(dmp)(DPPF)]^+$ dont les constantes sont supérieures de 1 à 2 ordres par rapport aux autres complexes. Un second groupe peut réunir le $[Cu(dmp)(DPPE)]^+$ et le $[Cu(dmp)(DPPP)]^+$ qui présentent des valeurs de 12,83 et 12,60. Et pour finir le $[Cu(dmp)(PHANEPHOS)][BF_4]$ qui présente la stabilité la plus faible. Ces deux dernier groupes

ont des constante de stabilité comparables à celle du complexe homoleptique $[Cu(dmp)_2]^+$ ($\log(\beta) = 12,3$).

Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors de la synthèse. En effet, lors de la synthèse des complexes $[Cu(dmp)(POP)]^+$ et $[Cu(dmp)(DPPF)]^+$ qui présentent les constantes de stabilités les plus élevées ont été obtenus exclusivement sous forme de complexes hétéroleptiques. Par contre lors de la synthèse de $[Cu(dmp)(DPPE)]^+$, $[Cu(dmp)(DPPP)]^+$ et $[Cu(dmp)(PHANEPHOS)]^+$ qui présentent une constante de stabilité similaire, des mélanges avec le complexe homoleptique $[Cu(dmp)_2]^+$, qui présente une constante de stabilité similaire, ont été obtenus.

2.8 Conclusion

Plusieurs séries de complexes hétéroleptiques de Cu(I) de type $[Cu(PP)(NN)]^+$ ont été préparées. Dans tous les cas des complexes mononucléaires de Cu(I) ont été obtenus. Cependant, la stabilité thermodynamique de ces composés dépend de la nature du ligand P-P. Lorsque le complexe de Cu(I) est préparé avec DPPE, DPPP et PHANEPHOS, la stabilité du composé est du même ordre de grandeur que celle du complexe homoléptique bis-phénanthroline. De ce fait, une fois en solution, un équilibre s'établit et le composé $[Cu(PP)(NN)]^+$ n'est pas la seule espèce présente. Par contre, les complexes obtenus à partir de POP, DPPF et BINAP présentent une stabilité thermodynamique nettement plus grande par rapport au complexe $[Cu(NN)_2]^+$. Ces systèmes $[Cu(PP)(NN)]^+$ sont de ce fait stables en solution. En d'autres termes, l'équilibre est entièrement déplacé vers la formation de l'espèce $[Cu(PP)(NN)]^+$. Parmi ces composés, les systèmes incorporant du DPPF ont montré des propriétés électroniques originales. En particulier, l'état excité du complexe de Cu(I) est piégée par l'unité Ferrocène. Par ailleurs, les dérivés du POP ont montré des propriétés d'émission remarquables et ont pu être utilisés pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

[1] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic. Chem*., 1981, 18, 599.

[2] M. A. Masoud, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem*., 1993, 32, 4839.

[3] A. Moghimi, R. Alizadeh, A. Shokrollahi, H. Aghabozorg, M. Shamsipur, A. Shockarvi, *Inorg. Chem*., 2003, 42, 1616.

[4] J. R. Nitschke, D. Schultz, G. Bernardinelli, D. Gérard, *J. Am. Chem. Soc*., 2004, 126, 16538.

[5] A. Angeloff, J-C. Daran, J. Bernadou, B. Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2000, 1985.

[6] E. G-Kontecka, Y. Rio, C. Bourgogne, M. Elhabiri, R. Louis, A-M. A-Gary, J-F. Nierengarten, *Inorg Chem*., 2004, 43, 3200.

[7] Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem*., 2003, 68, 9019.

[8] E. Gumienna-Kontecka, Y. Rio, C. Bourgogne, M. Elhabiri, R. Louis, A-M. Albrecht-Gay, J-F. Nierengarten, *Inorg. Chem*., 2004, 43, 3200.

[9] M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem*., 1999, 38, 3414.

[10] D.G. Cuttell, S.-M. Kuang, P.E. Fanwick, D.R. McMillin, R. A. Walton., *J. Am. Chem. Soc*., 2002, 124, 6.

[11] C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem*., 1987, 26, 3837.

[12] R. M. Beger, D. R. McMillin, R. F. Dallinger, *Inorg. Chem*., 1987, 26, 3802.

Chapitre 3 :

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes du cuivre (I) contenant uniquement des ligands bisphosphines

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons systématiquement fait varier la nature du ligand bis-phosphine au sein de complexes $[Cu(PP)(NN)]^+$. Durant cette étude, nous avons également testé les ligands DPPM et DPPB (Figure 1).

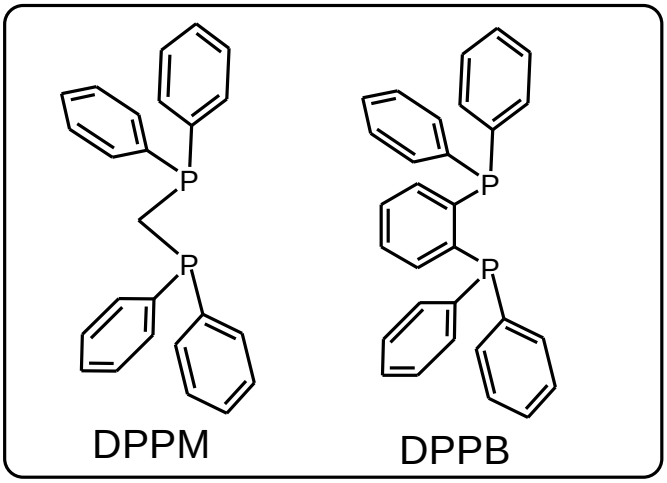


Figure 1 : Deux ligands bisphosphines

Dans les deux cas, la réaction du ligand PP avec $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ suivie du traitement avec un ligand phénanthroline n'a jamais conduit à la formation du complexe $[Cu(PP)(NN)]^+$ attendu (Figure 2). De fait, l'addition du sel cuivreux à une solution de DPPM ou DPPB dans DCM donne directement un complexe homoléptique $[Cu(PP)_2]^+$ stable et aucun échange de ligand n'est observé après addition de phénanthroline (Figure 3).

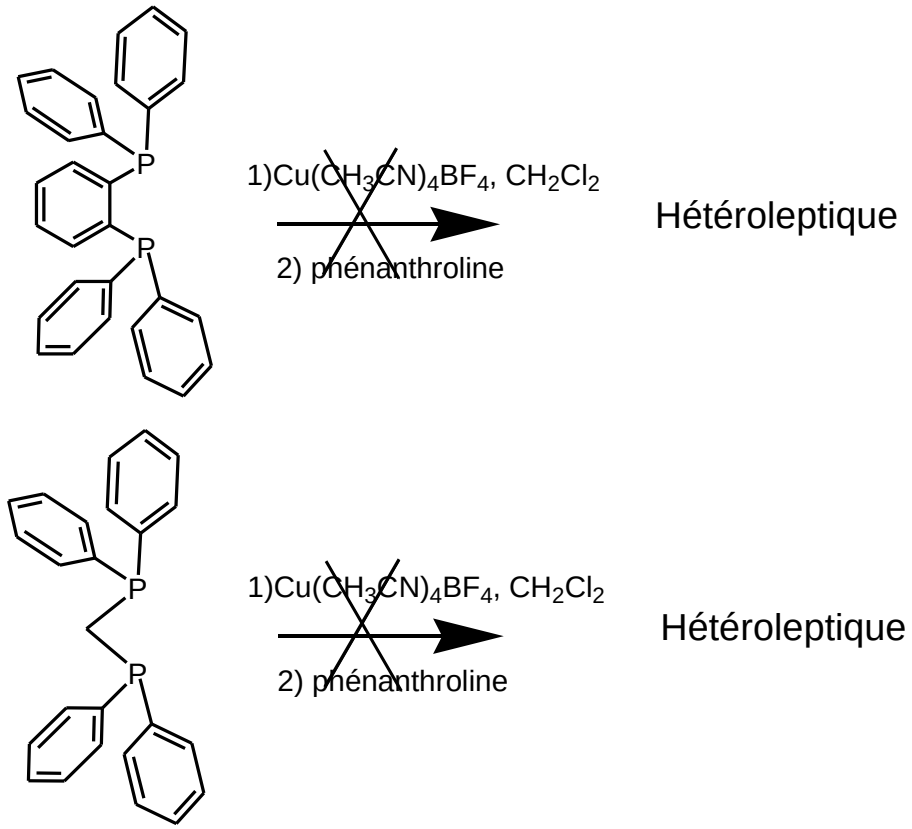


Figure 2 : Absence de la formation de complexes hétéroleptiques [Cu(PP)(NN)][BF_4]

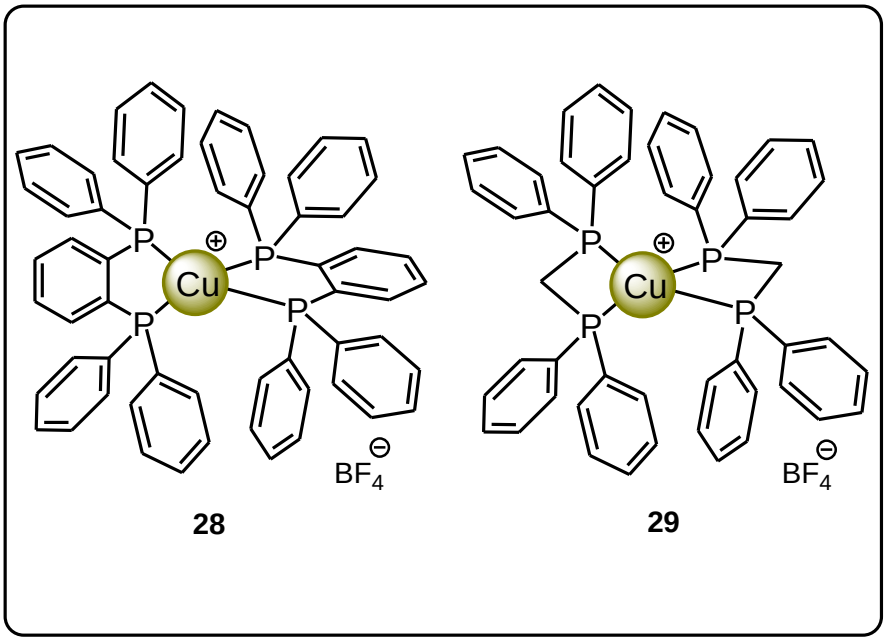


Figure 3 : Complexes homoléptiques [$Cu(PP)_2$][BF_4]

Ces résultats expérimentaux peuvent s'expliquer par une grande stabilité thermodynamique des complexes **28** et **29** par rapport aux complexes hétéroleptiques $[Cu(DPPB)(NN)]^+$ et $[Cu(DPPM)(NN)]^+$ respectivement.

Ces observations nous ont conduits à nous intéresser à la préparation de complexes de $[Cu(PP)_2]^+$ (PP = DPPE,[1] DPPP[2] ou DPPB[3]) qui ont déjà été décrits dans la littérature mais dont les propriétés photophysiques n'ont pas été étudiées. Par ailleurs, des complexes hétéroleptiques associant deux types de ligand PP différents n'ont pas été décrits à notre connaissance.

3.2 Complexes homoleptiques

Les complexes homoleptiques $[Cu(PP)_2]^+$ sont préparés en une seule étape. Deux équivalents du ligand PP (DPPB ou DPPM) sont traités avec un équivalent de $Cu(CNCH_3)_4BF_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le milieu est concentré et le produit est purifié par cristallisation dans un mélange DCM/éther (Figure 4).

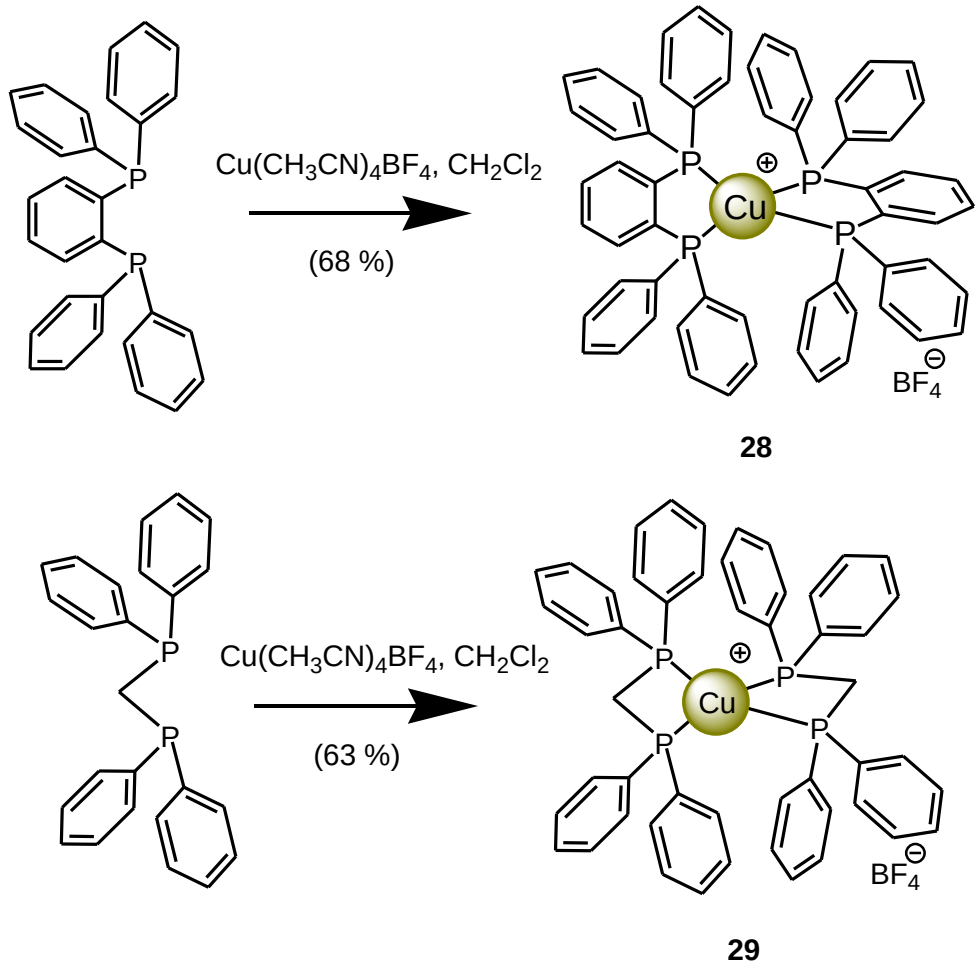


Figure 4 : Préparation des complexes **28** et **29**

Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN du proton, du carbone et du phosphore. Les spectres RMN ^{31}P {H} révèlent un pic net à 8,1 et –7,3 ppm respectivement pour les complexes **28** et **29**. Leur composition a par ailleurs, été confirmée par spectrométrie de masse. Les pics des ions moléculaires ont été observés à m/z 955,7 pour **28** ($[M\text{-}BF_4^-]^+$, calculé pour $C_{60}H_{48}P_4Cu$: 955,20) et 831,2 pour **29** ($[M\text{-}BF_4^-]^+$, calculé pour $C_{60}H_{48}P_4Cu$: 831,17). La pureté des complexes a été vérifiée par microanalyse.

Des cristaux de **28** qui conviennent aux analyses par diffraction aux Rayon-X ont été obtenus. La structure moléculaire du cation du composé **28** est présentée dans la Figure 5 et les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 1. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,3093(8)	P(1)-Cu(1)-P(1) 3	122,59(5)
Cu(1)-P(1) 3	2,3093(8)	P(1)-Cu(1)-P(2)	84,72(3)
Cu(1)-P(2)	2,2908(9)	P(1) 3-Cu(1)-P(2)	120,95(3)
Cu(1)-P(2) 3	2.2908(9)	P(1)-Cu(1)-P(2) 3	120,95(3)
		P(1) 3-Cu(1)-P(2) 3	84,72(3)
		P(2)-Cu(1)-P(2) 3	127,86(5)

Tableau 1 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **28**

L'analyses cristallographique montre que le cristal **28** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace P 1 2/n 1 et a = 13.5721(9) Å, b = 12.5841(8) Å, c = 14.9692(12) Å, V = 2513.7(3) $Å^3$ et Z = 2.

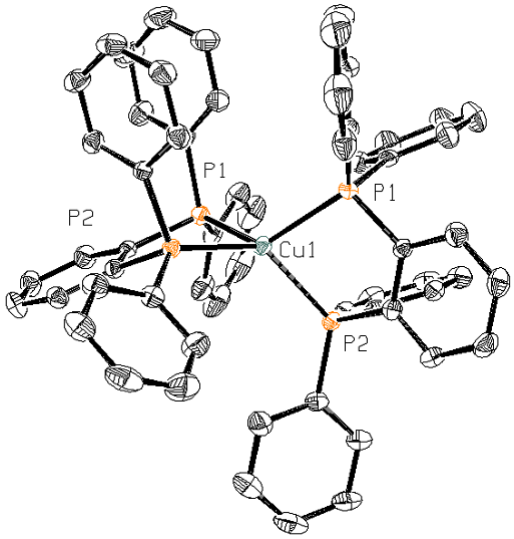


Figure 5 : Présentation ORTEP de la partie cationique du complexe **28**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté, les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La représentation de la partie cationique du complexe **28** (comme l'indique la Figure 5) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec l' angle P1-Cu-P2 84.71(3)°. Les distances Cu-P (2,309 et 2,290 Å) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans des structures RX de complexes $[Cu(PP)_2]^+$ homoléptiques similaires.[1-3]

3.3 Complexes hétéroleptiques

Afin de préparer des complexes hétéroleptiques de type $[Cu(PP)(PP')][BF_4]$ un équivalent de ligand P-P (P-P = POP, DPPE, DPPP) est mélangé avec un équivalent de $Cu(CNCH_3)_4BF_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le contenu est traité par le ligand (P-P)' ((P-P)'= DPPM, DPPB), le milieu est concentré puis une cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir les complexes purs (figure 6).

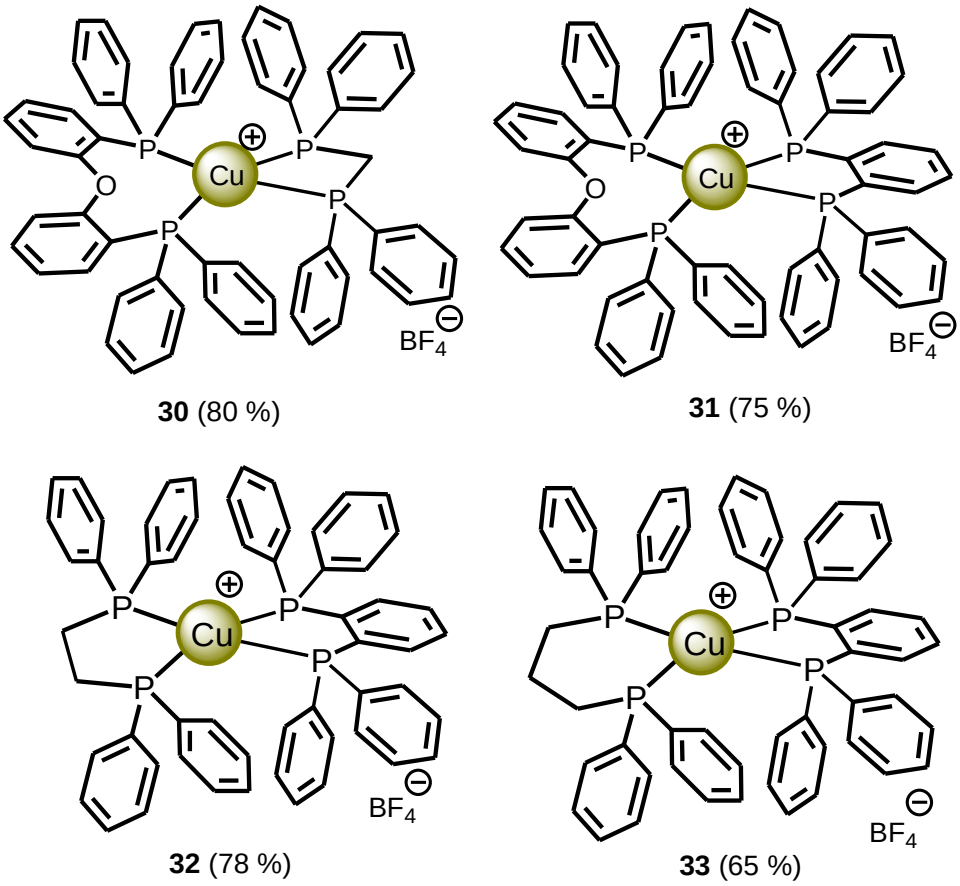


Figure 6 : Complexes hétéroleptiques de Cu(I)

Les structures de tous les complexes hétéroleptiques ont été confirmées par spectroscopie RMN du proton, du carbone, du phosphore, par spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

En accord avec la structure proposée, le spectre RMN ^{31}P {H} de **30** révèle deux signaux à 4,4 et –8,9 ppm. Il faut noter qu'aucun changement dans le spectre RMN ^{31}P {H} (CD_3CN) n'a été détecté sur une durée d'une semaine. Ceci indique qu'il n'y a pas d'échange de ligands en solution. Le spectre RMN ^{31}P {H} de **33** contrairement à de ceux de **30**, **31** et **32** révèle non pas deux mais trois signaux à 8,38, 5,89 et –9,08 ppm. Ceci indique que deux phosphores d'un des ligands sont non équivalents. Par ailleurs, le spectre RMN ^{13}C de **33** présente trois signaux à 17,6, 27,9 et 28,1 ppm qui peuvent être attribués à 3 groupes méthylène non équivalents.

Ces résultats semblent indiquer que le cycle à 6 formé entre le DPPP et le Cu adopte une conformation figée. La conformation adoptée par le cycle entraîne ainsi la perte d'un plan de symétrie. De ce fait on peut observer deux groupes phényle non équivalent, l'un *axial* et l'autre *équatorial*. En effet, outre les signaux des méthylènes on dénombre 20 signaux correspondant à des carbones aromatiques dans le spectre RMN ^{13}C de **33** et 13 dans celui de **30**. Ces résultats sont

conformes à des observations décrites par P. Comba et al[1,2] pour les complexes homoléptiques $[Cu(DPPE)_2]^+$ et $[Cu(DPPP)_2]^+$.

Des cristaux du complexe **30**, obtenus par recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O, ont permis d'effectuer des analyses par diffraction aux Rayon-X. La structure moléculaire du cation du composé **30** est présentée dans la Figure 7 et les données cristallographiques ainsi que les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 2. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2.277(3)	P(1)-Cu(1)-P(2)	110,50(10)
Cu(1)-P(2)	2.304(3)	P(1)-Cu(1)-P(3)	124,47(11)
Cu(1)-P(3)	2.332(3)	P(2)-Cu(1)-P(3)	109,79(10)
Cu(1)-P(4)	2.426(3)	P(1)-Cu(1)-P(4)	125,46(11)
		P(2) -Cu(1)-P(4)	108,22(11)
		P(3)-Cu(1)-P(4)	73,24(10)

Tableau 2 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **30**

L'analyse cristallographique montre que le complexe **30** présente une géométrie triclinique, avec un groupe d'espace P –1 et a = 14.6080(14) Å, b = 19.213(2) Å, c = 21.0316(17) Å, V = 5737.2(10) $Å^3$ et Z = 4.

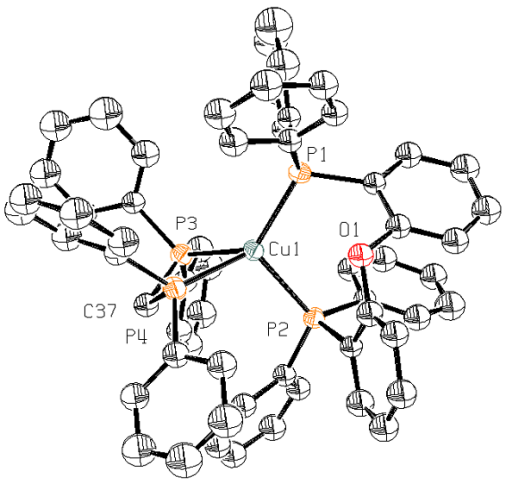


Figure 7 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **30**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

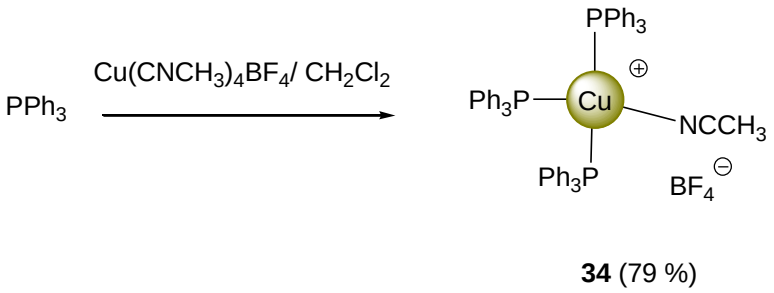
La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **30** (comme indiqué dans la Figure 7) révèle un environnement de coordination tétraédrique distordu autour du cuivre (I) avec les angles de liaisons P1-Cu-P2 et P3-Cu-P4 de 111.20(10)° et 73.92(10)°, respectivement. On peut constater que le ligand POP est lié au métal seulement avec sa paire d'atomes donneur P et l'atome O de l'éther se trouve à distance supérieure à 3,15 Å du centre métallique Cu(I), avec les distances entre les atomes de phosphores et le centre métallique Cu-P1, Cu-P2, Cu-P3 et Cu-P4 de 2,277(3) Å, 2,304(3) Å, 2,332(3) Å et 2,426(3) Å, respectivement.

On peut signaler qu'il existe des interactions π-π intramoléculaire au sein du ligand dans la partie POP lié aux entre un phényle de P(1) et un phényle de P(2).

3.4 Complexe contenant trois liaisons cuivre-phosphore

Dans la même série, il nous a paru logique de préparer un complexe du cuivre (I) coordinné à 4 molécules de triphénylphosphine. Dans ces édifices, la sphère de coordination du cuivre se constitue de quatre atomes de phosphore provenant de quatre molécules différentes.
Or en traitant le ligand triphénylphosphine avec $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ il apparaît que seulement trois atomes du phosphores interviennent (Figure 8).

La triphénylphosphine est mélangée avec le $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le milieu est concentré, puis le produit de cristallisation obtenu par diffusion lente d'éther. Le complexe **34** est obtenu avec 79 % de rendement.



34 (79 %)

Figure 8 : Préparation de complexe **34**

Le cristal **34** qui convient aux analyses par diffraction aux Rayon-X est obtenu par une recristallisation lente dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O. La structure moléculaire du cation du composé **34** est présentée dans la Figure 9 et les longueurs de liaison atomique sélectionné ainsi que les angles figurent dans le Tableau 3. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

Liaisons (Å)		Angles (deg)	
Cu(1)-P(1)	2,329(2)	P(1)-Cu(1)-P(2)	112,74(9)
Cu(1)-P(2)	2,321(2)	P(1)-Cu(1)-P(3)	119,58(9)
Cu(1)-P(3)	2,320(2)	P(2)-Cu(1)-P(3)	113,58(8)
Cu(1)-N(1)	2,044(8)	P(1)-Cu(1)-N(1)	105,3(2)
		P(2)-Cu(1)-N(1)	101,5(2)
		P(3)-Cu(1)-N(1)	101,2(2)

Tableau 3 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) du complexe **34**

L'analyses cristallographique montre que **34** présente d'une géométrie orthorhombique, avec un groupe d'espace P b c a et a = 17,7869(13) Å, b = 22,3443(15) Å, c = 24,2702(14) Å, V = 9645,8(11) $Å^3$ et Z = 8.

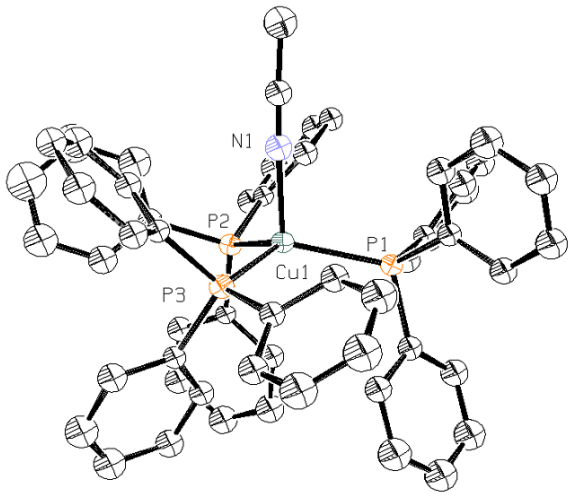


Figure 9 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **34**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

La représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **34** (comme indiqué dans la Figure 9) révèle un environnement tétraédrique distordu autour du cuivre (I). Le centre métallique est coordiné par trois atomes de phosphore et un atome d'azote avec des angles de liaisons N1-Cu-P1, N1-Cu-P2 et N1-Cu-P3 de 105,3(2)°, 101,5(2)° et 101,2(2)° respectivement. On peut constater que la possibilité de coordination d'un quatrième ligand PPh_3 est impossible à cause de l'encombrement stérique autour des phényles portés sur trois phosphores différents. Les distances entre les atomes de coordination et le centre métallique Cu-P1, Cu-P2, Cu-P3 sont identique de 2,32 Å. et Cu-N1 est de 2,04 Å.

3.5 Propriétés électrochimiques des complexes $[Cu(PP)_2]^+$

Les complexes **29** et **30** contenant le ligand dppm sont sensibles à l'oxygène. En effet, quand ces composés sont stockés sans prendre de précautions particulières, on observe une décomposition liée à l'oxydation du ligand DPPM. Par contre, tous les complexes préparés à partir du DPPB sont stables dans des conditions normales de laboratoire. C'est pour cette raison que seul les composés **28** et **31-33** ont été étudiés.

Les propriétés électrochimiques de ces complexes ont été déterminées par voltampérométrie cyclique (CV) et par vague carrée. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante en solution dans CH_2Cl_2 contenant de tétrafluoroborate de tétra-*n*-butylammonium (0,1 M) en tant que sel de fond, avec un fil de platine comme électrode de travail et une électrode de calomel saturée (ECS) comme référence.

Les potentiels de redox choisis sont résumés dans le Tableau 4. Dans la région cathodique, on constate une réduction centrée sur le ligand à environ –2,2 Vvs ECS pour tout les complexes. Dans la région anodique, tous les complexes présentent un premier processus monoélecronique quasi-réversible suivi par d'une seconde oxydation irréversible. La première vague s'attribue à l'oxydation du cation Cu(I) alors que la deuxième correspond à un processus centré sur le ligand. Les potentiels d'oxydation observés du centre métallique sont relativement élevés ce qui indique une bonne stabilisation des complexes de Cu(I). Le décalage vers des potentiels positifs de la première oxydation du complexe **31** par rapport aux complexes **28**, **32** et **33** est due à l'effet électroattracteur du pont Ph_2OPh_2 du ligand POP. Cependant, nous pensons également que le complexe **31** est moins flexible ceci serait du à une structure entremêlée résultant de l'angle important du ligand rigide POP. En conséquence, une distorsion vers une géométrie de coordination carré plan après oxydation du centre métallique devient plus difficile dans ce cas et le complexe Cu^I correspondant est donc plus déstabilisé.

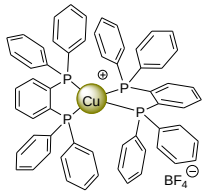
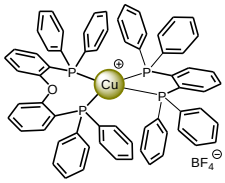
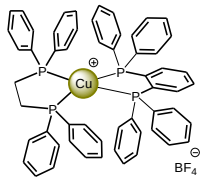
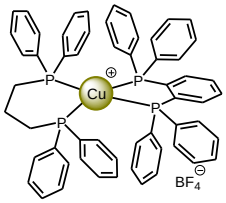
complexe	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{Red1}
 **28**	**+1,19**	**+1,66**	**-2,20**
 **31**	**+1,50**	**+1,64**	**-2,23**
 **32**	**+1,19**	**+1,63**	**-2,18**
 **33**	**+1,17**	**+1,30**	**-2,22**

Tableau 4 : Potentiels d'oxydation et de réduction des complexes **28**, **31**-**33** déterminés par vague carrée, électrode de platine dans une solution de CH_2Cl_2 à 0,1 M de $n$$Bu_4NBF_4$ à température ambiante.

3.6 Propriétés de Photoluminescence (PL) des complexes $[Cu(PP)_2]^+$

Les propriétés photophysiques ont été étudiées en collaboration avec Dr. N. Armaroli (Bologne, Italie). Les propriétés de photoluminescence des solutions de **28**, **31**, **32** et **33** dans du CH_2Cl_2 sont résumées dans le Tableau 5. A titre d'exemple les spectres d'absorption de **28** et **31** sont représentés Figure 10 et les spectres d'émission des composés **28** et **31** Figures 11 et 12. L'émission est attribuée aux états excités de transfert de charge métal-ligand (MLCT) et semble être considérablement influencée par les changements conformationnels d'une géométrie de coordination pseudo-tétrahédrique à une structure aplatie dans l'état excité qui pourrait faciliter la formation d'exciplexes penta-coordinés non-émissifs comme observé pour les complexes du Cu^I bis-phénanthroline.[4] Le temps de vie du composé **31**, dont on attend une distorsion plus difficile, est le plus long et son rendement quantique d'émission le plus élevé. Ces observations sont en accord avec les différences observés pour le premier potentiel d'oxydation de **31** comparé à **28**, **32** et **33**. Alors que les rendements quantiques d'émission en solution sont assez bas, les complexes **28** et **31** sont très fortement luminescents à l'état solide à température ambiante ainsi qu'en matrices rigides gelées (CH_2Cl_2 à 77 K). Certes, dans ces conditions, les distorsions géométriques qui favorisent la désactivation non-radiative des états excités MLCT[5] sont empêchées ce qui est confirmé par le déplacement hypsochrome du maxima d'émission en (50 nm) passant de la température ambiante à 77 K pour **28** et **31**. On remarque une tendance similaire pour **32** et **33**, néanmoins l'effet est moins dramatique, les ligands DPPE et DPPM moins rigides pouvant sans doute faciliter la distorsion à l'état excité.

	λ_{max} (nm)[a]	Φ_{em} (%)[b]	τ (ns)[c]
28	**556**	**1.10^{-2}**	**244**
31	**494**	**2**	**2440**
32	**546**	**$2{,}10^{-2}$**	**231**
33	**544**	**$8{,}10^{-2}$**	**2,5 – 5,8**

Tableau 5 : Données de luminescence dans le CH_2Cl_2 (solutions à air libre) à 298 K [a]Maximum d'émission, λ_{exc} = 330 nm; [b]Rendement quantique d'émission des solutions à l'air libre; [c]Temps de vie de l'état excité.

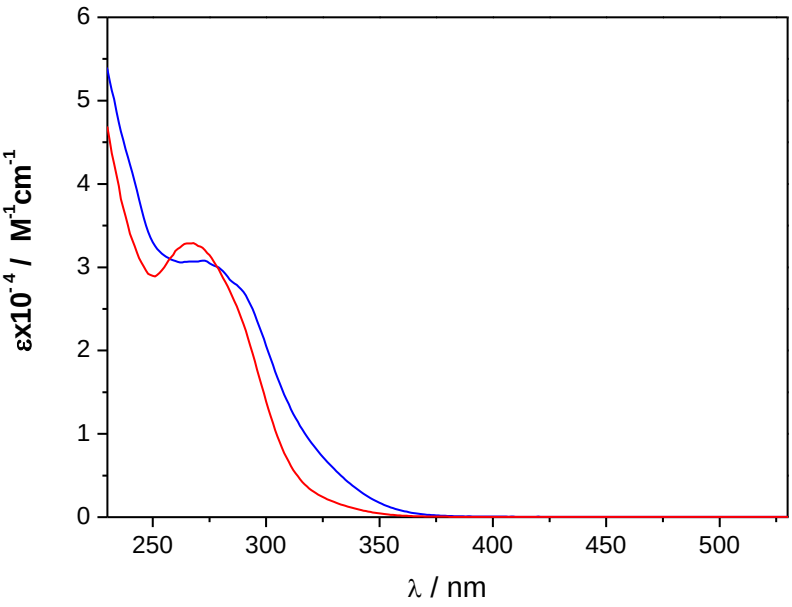


Figure 10 : Spectre d'absorption des complexes **28** (en rouge) et **31** (en bleu) en solution dans le dichlorométhane

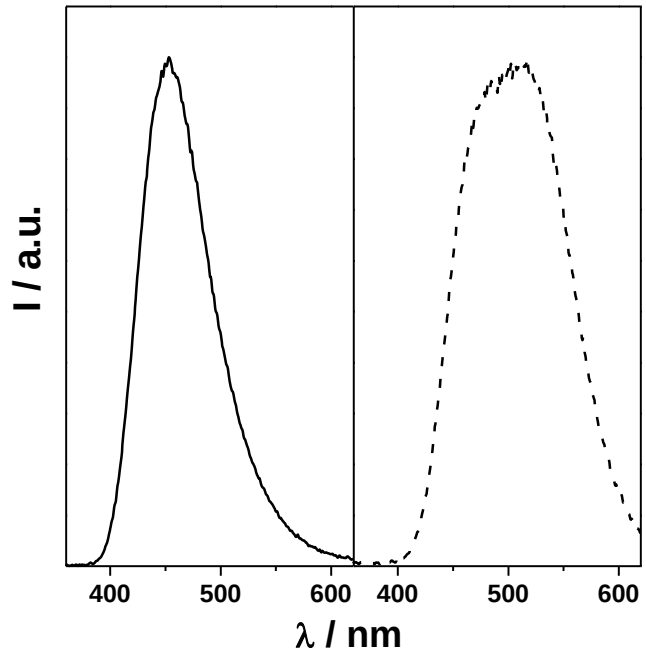
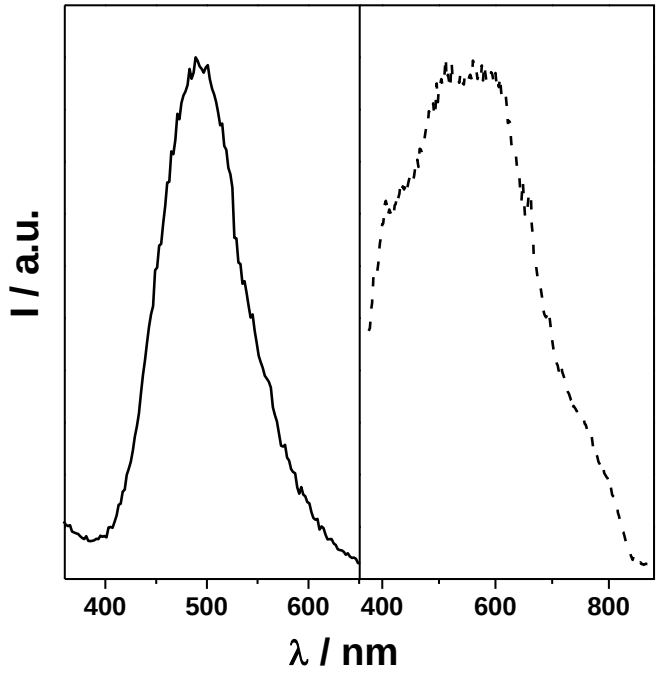


Figure 11 : Spectre d'émission (λ_{exc} = 330 nm, D.O. = 0,2) en matrice rigide gelée (CH_2Cl_2, à 77 K) du complexe **31** (ligne continue, fenêtre à gauche) et du complexe **28** (ligne en tirets, fenêtre à



droite)

Figure 12: Spectre d'émission (λ_{exc} = 330 nm, D.O. = 0,2) en solution dans le DCM (à température ambiante) du complexe **31** (ligne continue, fenêtre à gauche) et du complexe **28** (ligne en tirets, fenêtre à droite).

3.7 Propriétés d'électroluminescence (EL) des complexes $[Cu(PP)_2]^+$

La préparation des dispositifs électroluminescents a été réalisée au sein du laboratoire LAPLACE de P. Destruel avec l'aide de I. Séguy et J. Navarro.

Les complexes **28** et **31** ont été retenus pour la fabrication de dispositifs électroluminescents Ce choix a été dicté par les propriétés de photoluminescence de ces produits. Le poly(vinyl carbazole) (PVK) a été choisi comme matrice car il a une bonne capacité de transport des trous, un band-gap large et un bon recouvrement spectral avec le spectre d'absorption de **28** et **31**. Les dispositifs électroluminescents ont été fabriqués par spin-coating : un film mince d'un mélange 25:PVK ou 28:PVK (ca. 120 nm) a été déposé sur un substrat d'ITO. La concentration de **28** et de **31** dans la matrice PVK était de 12,5 % en poids. Après avoir séché le film sous vide à température ambiante pendant 2 heures, la cathode a été fabriquée par évaporation thermique d'une couche d'A1uminium (100 nm) (voir Figure 13).

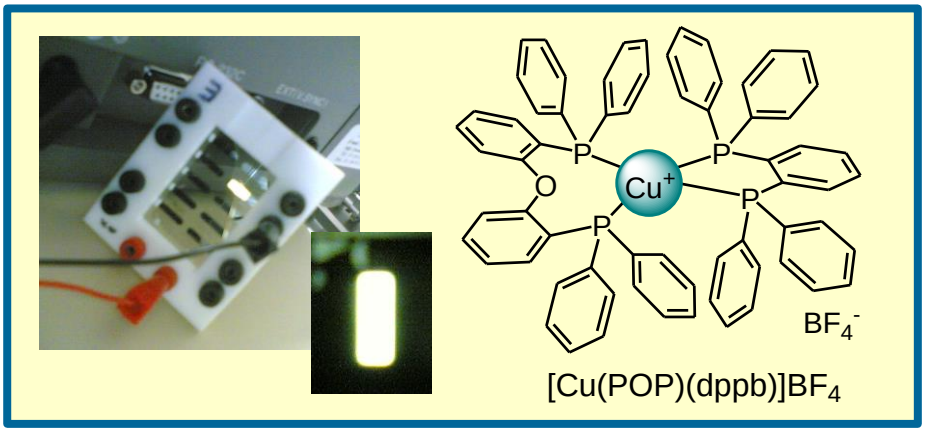


Figure 13: Complexe hétéroleptique de cuivre (I) (**31**) choisi pour la préparation d'un dispositif d'émission de la lumière.

Le spectre d'électroluminescence de **28** au sein d'une matrice PVK est représenté dans la Figure 14. Dans les deux cas, le spectre EL est décalé vers le rouge et considérablement plus large par rapport au spectre photoluminescence enregistré en solutions dans CH_2Cl_2. En conséquence, les deux dispositifs produisent une lumière presque blanche. Les caractéristiques de luminosité de voltage courant (I-V-B : I = intensité, V = courant, B = luminance) (Figure 15) des dispositifs préparés à partir de **28** et de **31** indiquent l'apparition d'électroluminescence à partir de 15 V et une luminance maximum 490 à 20 V pour **28** et de 330 $cd.m^{-2}$ à 20 V pour **31**. L'efficacité des dispositifs n'a pas été optimisée, mais devrait être améliorée en utilisant des couches de transfert d'électron et de blocage de trous dans la configuration du dispositif. Ce travail est actuellement en cours dans le laboratoire de P. Destruel.

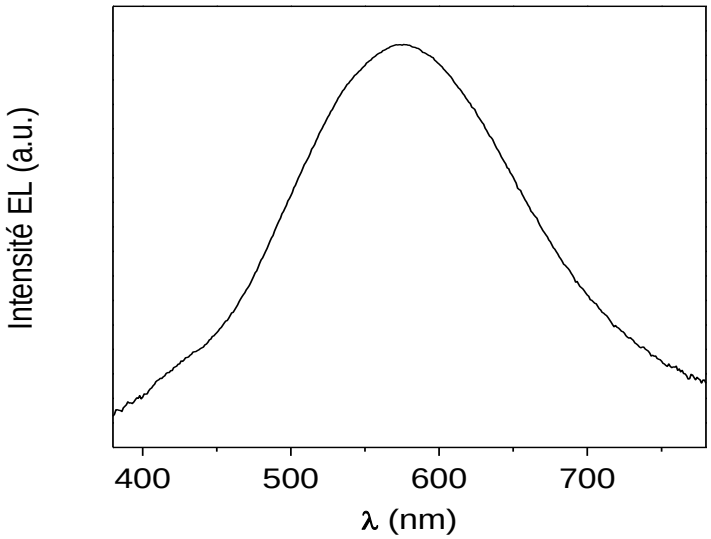


Figure 14 : Spectre EL de **28** à une concentration de 12,5 % dans du PVK

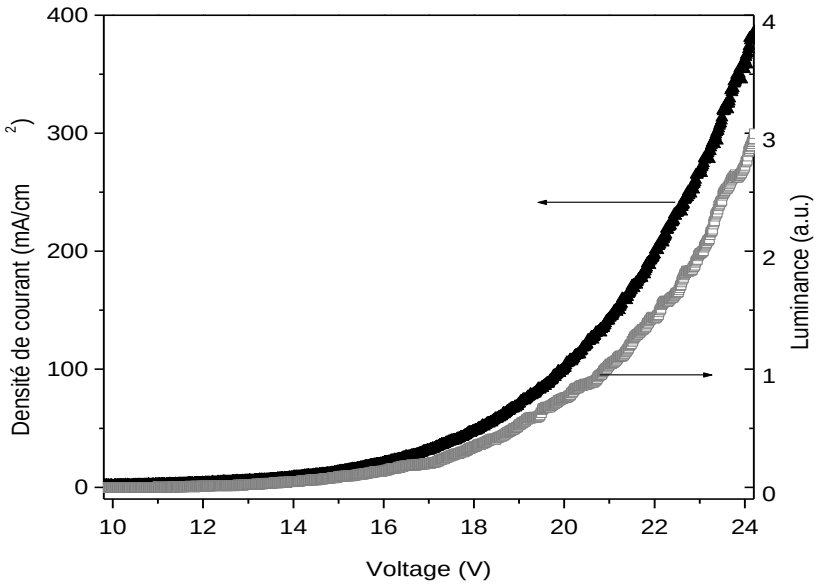


Figure 15 : Caractérisation I-V-B du dispositif de **28**

3.8 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de préparer des complexes de type $[Cu(PP)(PP)']^+$ hétéroleptiques stables. Des complexes homoléptiques $[Cu(PP)_2]^+$ ont également été préparés. Leurs propriétés photophysiques ont été étudiées et certains des ces composés se sont avérés de bons candidats pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

[1] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem*., 1999, 777.

[2] S. Kitagawa, M. Kondo, S. Kawata, *Inorg. Chem*., 1995, 34, 1455.

[3] E. Szlyk, R. Kucharek, I. Szymanska, L. Pazderski, *Polyhedron*., 2003, 22, 3389.

[4] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev*., 2001, 30, 113.

[5] D. Falder, J. F. Nierengarten, F. Barigelletti, B. Ventura, N. Armaroli, *J. Am. Chem. Soc*., 2001, 123.

Chapitre 4 :

Dyades associant le C_{60} à des complexes de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline avec des ligands phosphorés

4.1 Objectifs

Puisque les états MLCT des complexes du Cu(I) possèdent un fort caractère réducteur et que les fullerènes sont bien connus pour leur caractère accepteur d'électrons, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux donneur-accepteur en associant les fullerènes avec nos complexes du Cu(I). Nous avons ainsi entrepris la synthèse des deux nouvelles dyades suivantes ainsi que l'étude de leurs propriétés photophysiques.

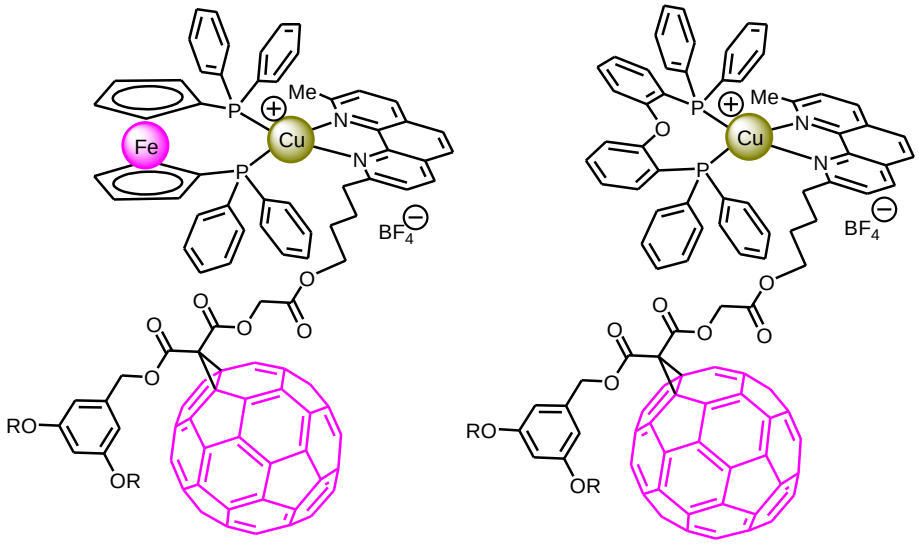


Figure 11 : Deux nouvelles dyades Cu/C_{60} avec R = $C_{12}H_{25}$

Dans un premier temps la synthèse et la caractérisation des complexes seront discutées. Une étude électrochimique permettra ensuite de souligner l'influence de la présence de C_{60} à proximité du complexe de cuivre. Enfin, des mesures photophysiques mettront en évidence l'existence de processus photoinduits.

4.2 Synthèse et étude d'une nouvelle dyade C_{60}/Cuivre

4.2.1 Schéma de rétrosynthèse

La synthèse des 2 complexes de cuivre(I) peut être envisagée selon le schéma de rétrosynthèse proposé Figure 12. Les deux complexes de cuivre(I) **40** et **41** peuvent tous deux être préparés par traitement du dérivé de la phénanthroline **39** avec les complexes intermédiaire du cuivre(I) de type [Cu(PP)(CH_3CN)$_2$][BF_4] préparés à partir des ligands bisphosphines (DPPF et POP) et

$Cu(CH_3CN)_4BF_4$. La préparation du dérivé de la phénanthroline requis repose sur une réaction d'estérification entre l'alcool **38** et un dérivé du C_{60} **37** dont la synthèse a été développée au laboratoire.[1] La synthèse de l'alcool **36** repose sur la formation d'une liaison C-C grâce à la réaction d'un dérivé monolithié de la néocuproïne avec un bromoalcool protégé.

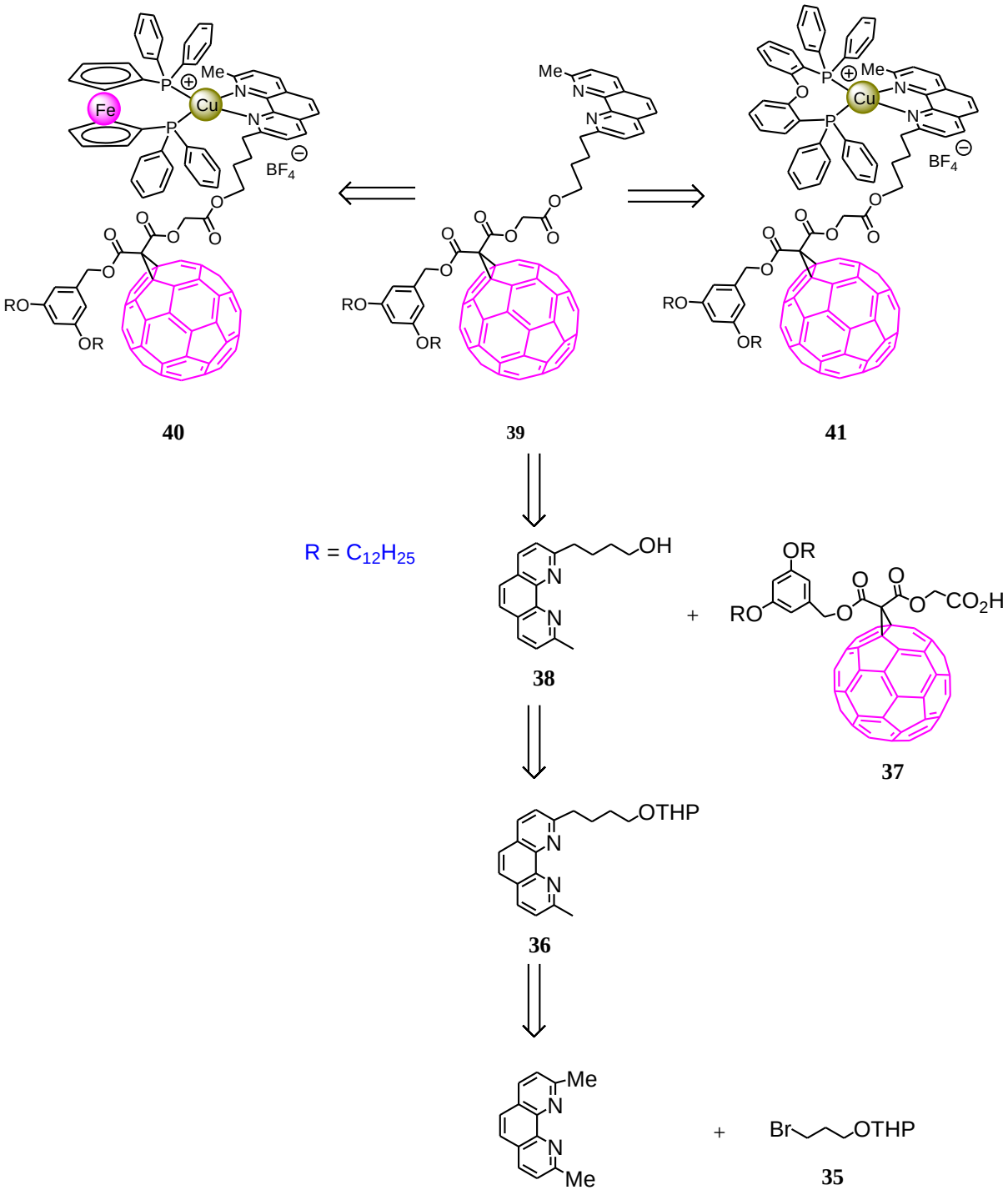


Figure 12 : Schéma de rétrosynthèse

Le bromure **35** a été préparé en faisant réagir le 3-bromo-1-propanol avec du dihydropyrane en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène-sulfonique. Le bromoalcool protégé **35** est ainsi obtenu avec un rendement de 94 % (Figure 13).

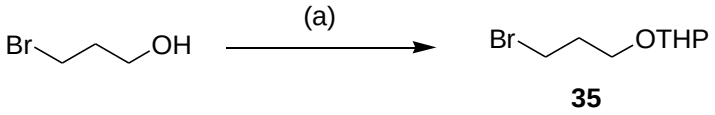


Figure 13 : (a) DHP/*p*TsOH cat. (94%)

Un dérivé lithié de la néocuproïne est préparé en faisant réagir un équivalent de LDA avec un équivalent de la néocuproïne en solution dans du THF à –78°C. La réaction de ce *carbanion* avec un excès du 3-bromo-1-propanol protégé **35** conduit au produit monosubstitué **36**, ce dernier est traité par l'acide *p*-toluène-sulfonique dans de l'éthanol sous reflux. L'alcool **38** est ainsi obtenu avec un rendement de 50 % en deux étapes.

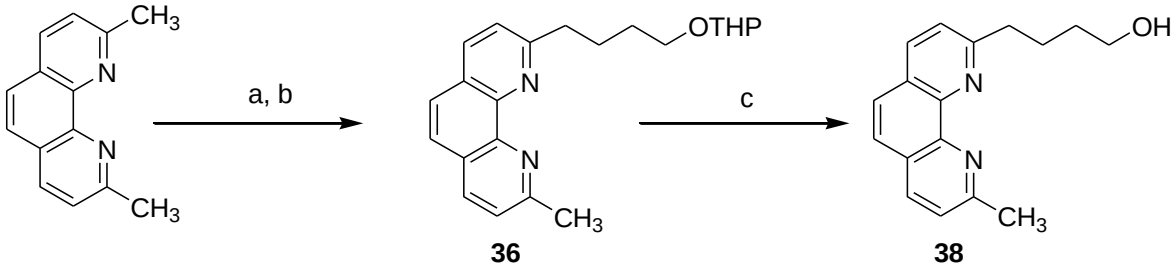


Figure 14 : (a) LDA/THF/ -78°C, (b)Br$(CH_2)_3$OTHP, (c) *p*TsOH/EtOH/ reflux (50%)

Le dérivé de la phénanthroline **38** est couplé avec l'ester malonique **37** par une réaction d'estérification en présence de DMAP, DCC et HOBt en quantité catalytique dans le DCM. Le ligand **39** ainsi obtenu avec un rendement de 70 % après purification par chromatographie sur colonne de SiO_2.

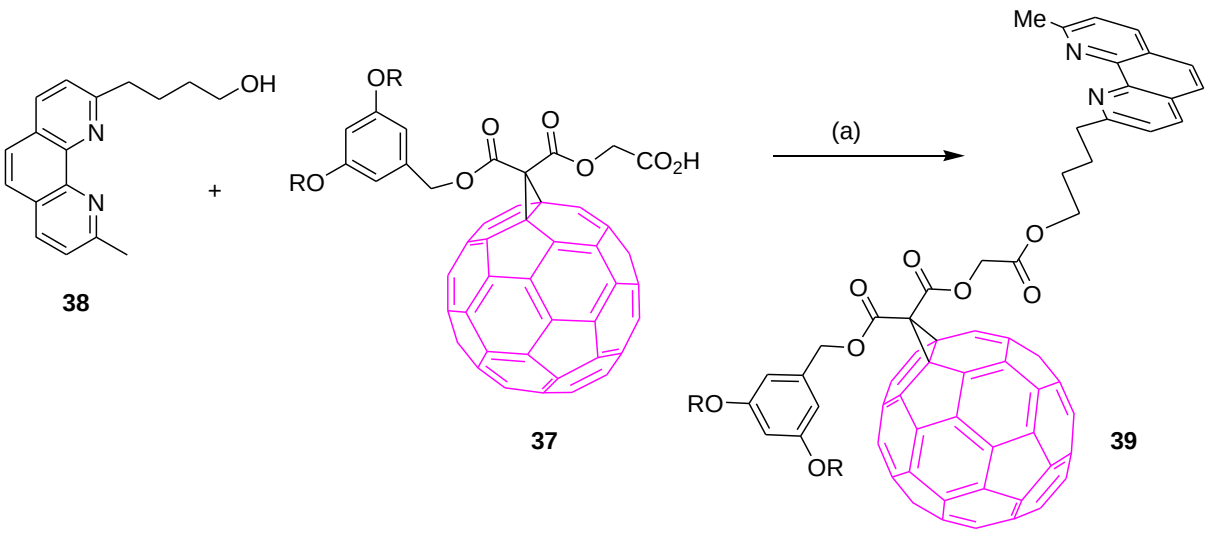


Figure 15 : (a) DCC/DMAP/HOBt cat., CH_2Cl_2, 0°C puis t.a. (71%)

La synthèse des complexes **40** et **41** est effectuée en deux étapes : la première consiste à préparer un intermédiaire entre les ligands bisphosphines (DPPF et POP) et $Cu(CH_3CN)_4BF_4$. Dans la seconde étape, le complexe intermédiaire est traité par le dérivé de la 1,10-phénanthroline **39** dans le DCM (Figure 16). Les complexes synthétisés sont ensuite purifiés par chromatographie d'exclusion stérique (*gel permeation chromatography* : GPC). Les complexes **40** et **41** sont ainsi obtenus avec des rendements de 82 et 71 %, respectivement.

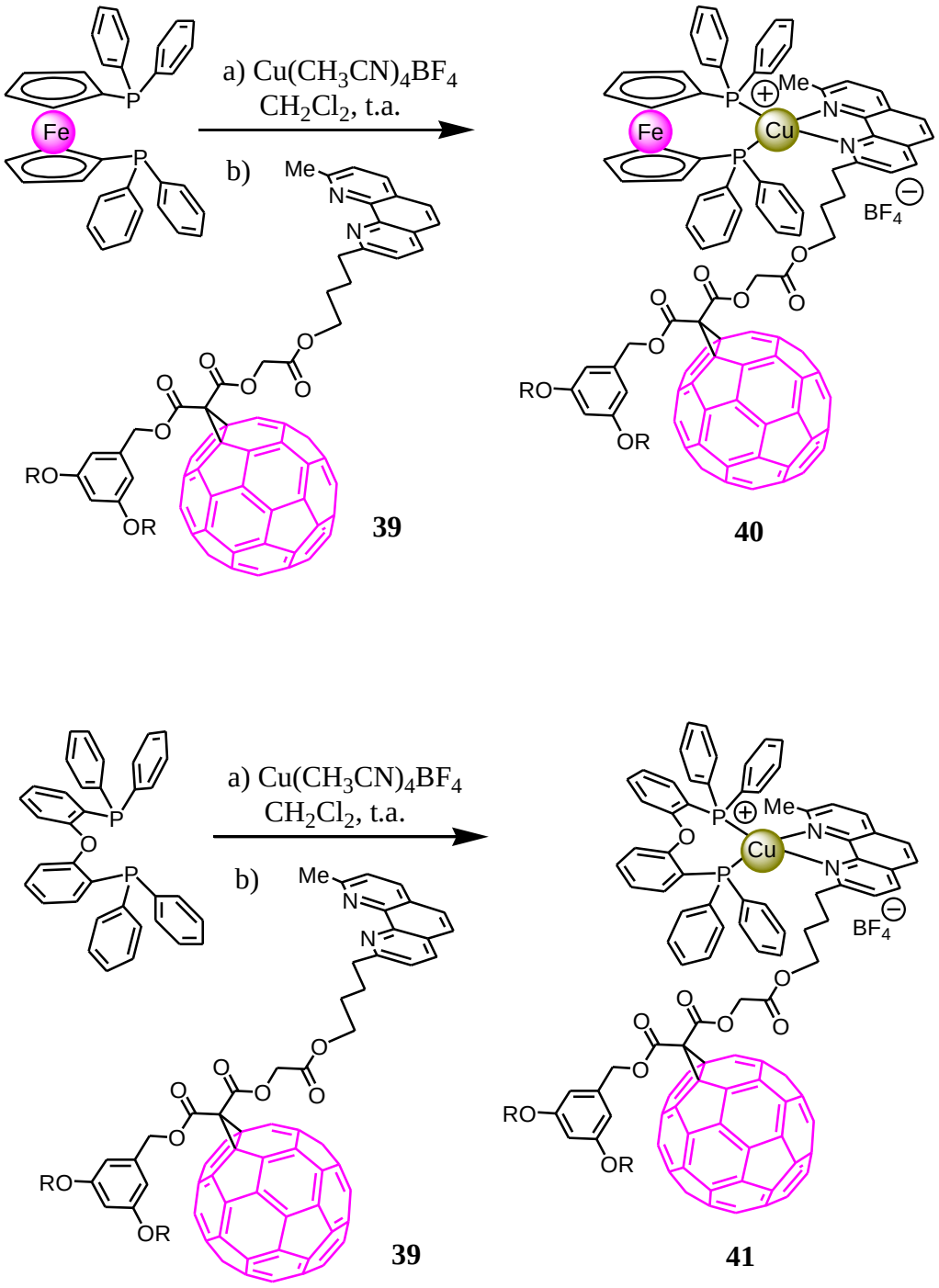


Figure 16 : Préparation de deux dyades C_{60}/Complexe hétéroleptique du cuivre (I)

4.3 Caractérisation

Les spectres RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) des complexes **40** et **41** sont représentés Figures 17 et 18. Dans les deux cas, on observe les signaux caractéristiques du ligand phénanthroline **39** avec des changements de déplacement chimique liés à la coordination au centre cuivreux. On distingue également les signaux attendus pour le ligand DPPF (**40**) ou POP (**41**). Il peut être souligné que le rapport d'intégration entre les ligands **39** et P-P est en parfait accord avec les structures proposées pour **40** et **41**.

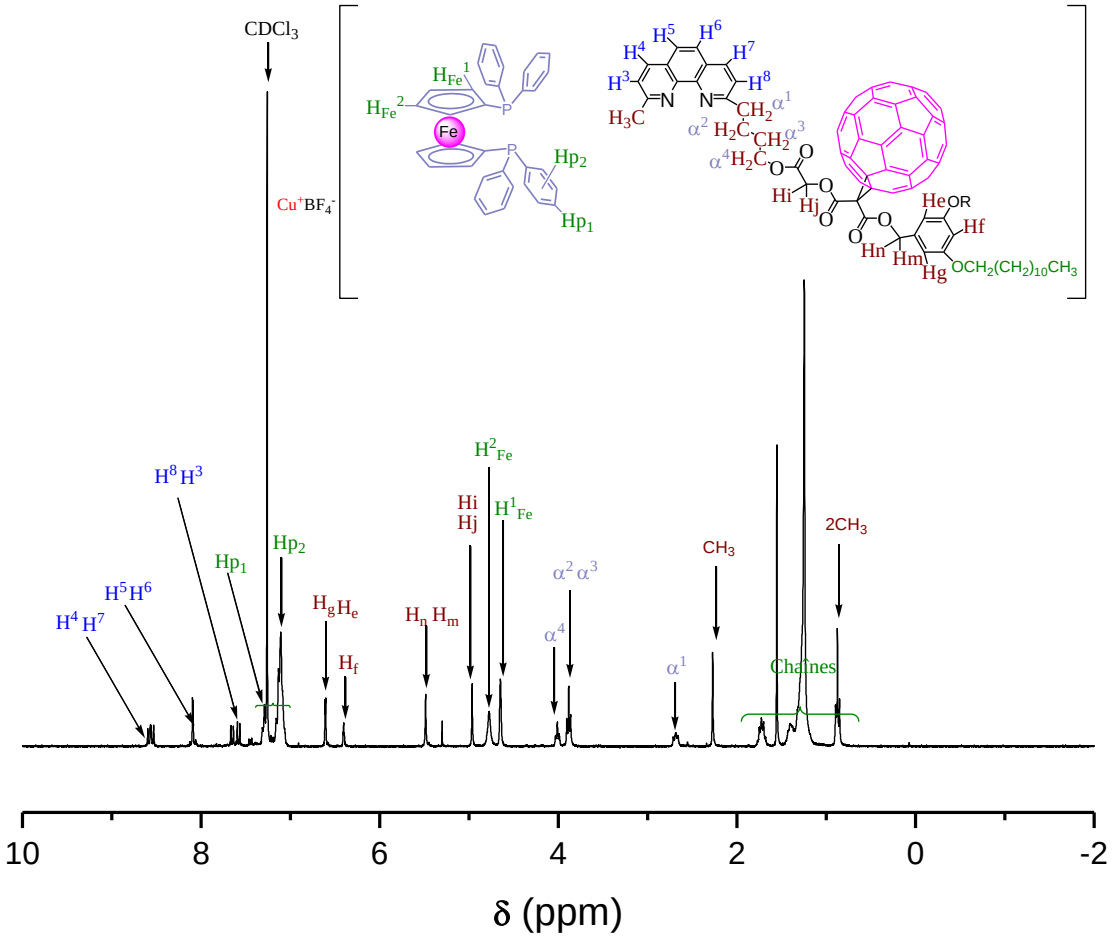


Figure 17 : RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) du complexe **(40)**

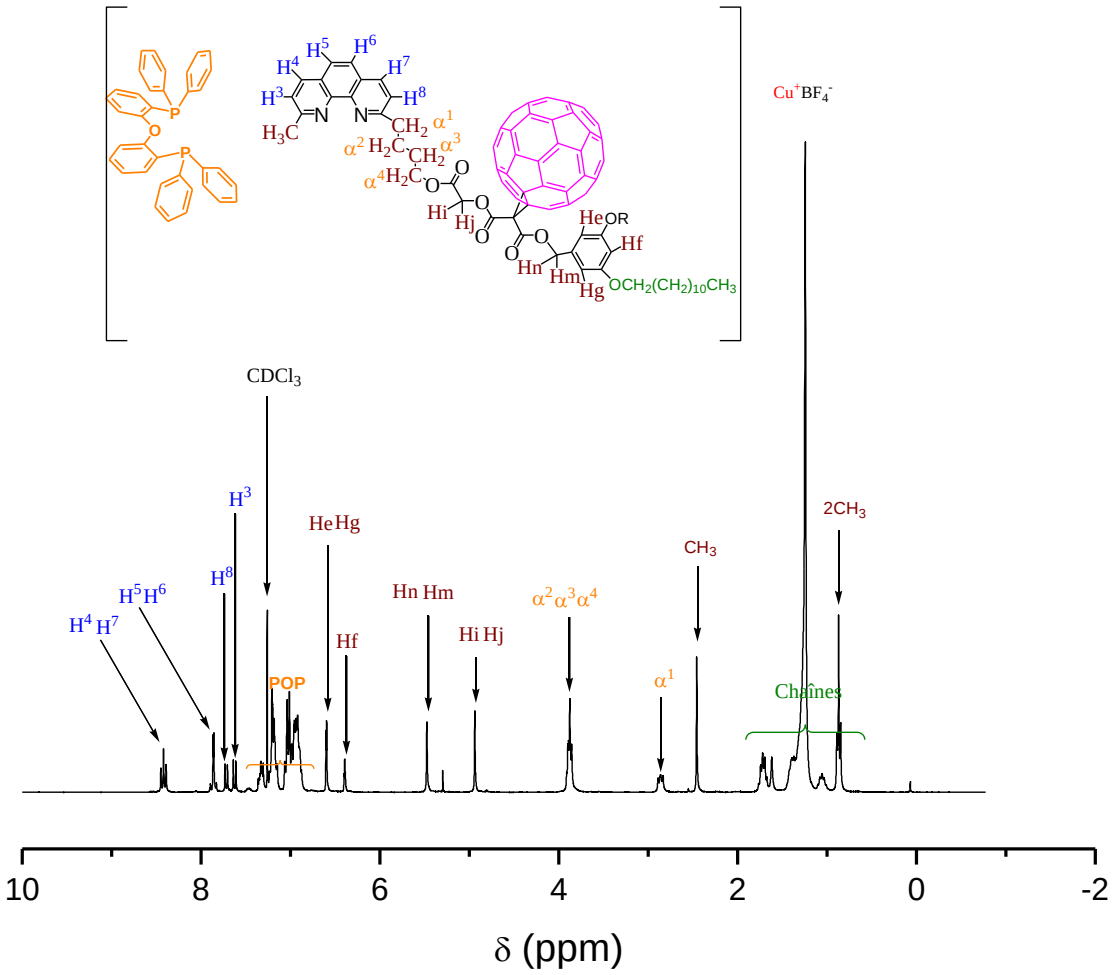


Figure 18 : RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) du complexe **(41)**

La caractérisation des complexes **40** et **41** a été complétée par spectrométrie de masse. Le spectre de masse obtenu pour le complexe **41** est représenté Figure 19. L'ion pseudo-moléculaire correspondant à la partie cationique du composé **41** est observé à m/z 2189,7 ($[M - BF_4^-]^+$, calculé pour $C_{149}H_{102}N_2P_2Cu$: 2189,95. On peut également signaler la présence de plusieurs fragments caractéristiques. Les deux premiers observés à 1588,6 et 1652,6 correspondent au ligand phénanthroline lié ou non à un ion cuivreux ($[\mathbf{39} + H]^+$, calculé pour $C_{113}H_{75}O_8N_2$: 1588.84 ; ($[\mathbf{39} + Cu]^+$, calculé pour $C_{113}H_{75}O_8N_2Cu$: 1652,30). Les deux suivants apparaissant à 538,5 et 602,1 sont attribués au ligand phosphoré lié ou non à un cuivre(I) (POP, calculé pour $C_{36}H_{28}OP_2$; $POPCu^+$ calc pour $C_{36}H_{28}OP_2Cu$).

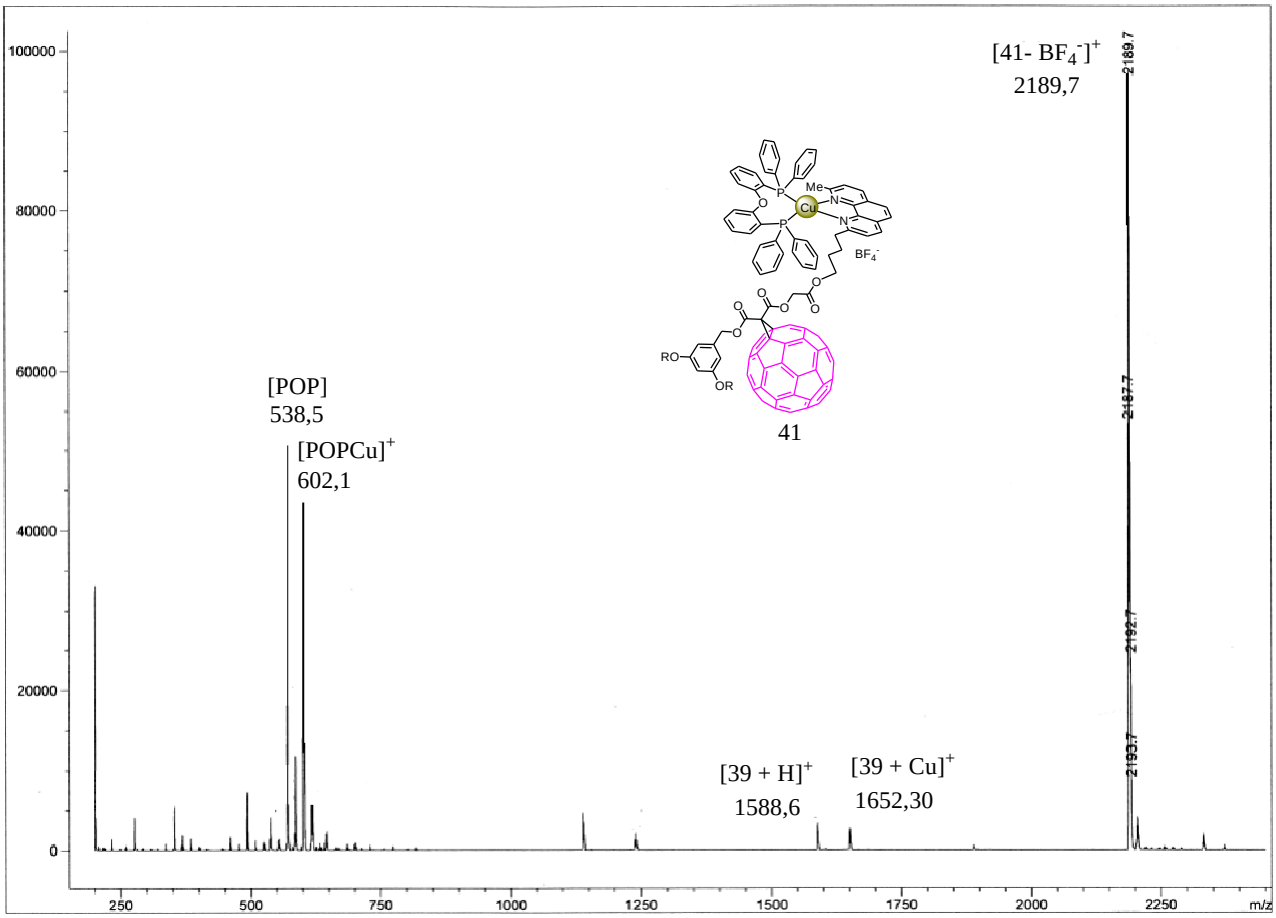


Figure 19 : Spectre de masse FAB de complexe **41**

Le spectre de masse du composé **40** est représenté Figure 20. Celui-ci se caractérise par un pic à m/z 2205,6 correspondant à l'ion pseudo-moléculaire attendu ([M – BF_4^-]$^+$, calculé pour $C_{147}H_{102}N_2P_2CuFe$: 2205,78). Comme dans le cas précédent, les fragments caractéristiques correspondant à chacun des ligands (DPPF, calculé pour $C_{34}H_{28}P_2Fe$: 554,3 ; $DPPFCu^+$ calculé pour $C_{34}H_{28}P_2FeCu$: 617,9) liés ou non à un ion cuivreux sont aussi observés.

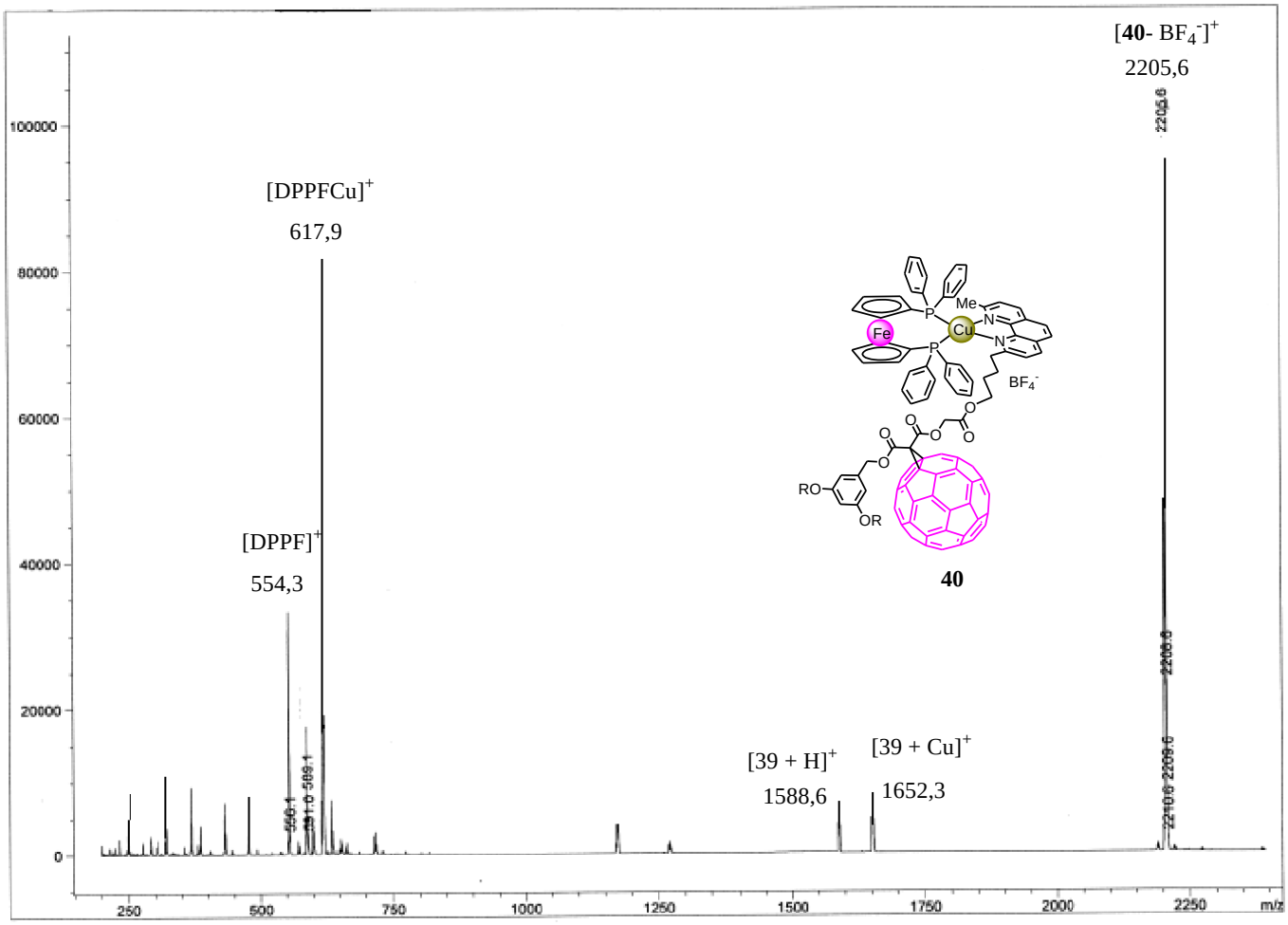
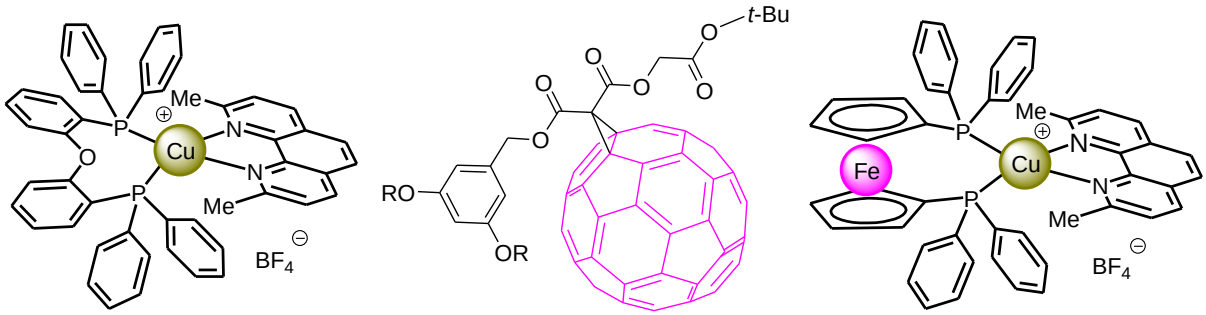


Figure 20 : Spectre de masse FAB de complexe **40**

4.4 Propriétés électrochimiques

Les mesures d'électrochimie ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination avec l'aide d'Alix Saquet. Les propriétés électrochimiques de **10**, **22**, **42**, **41** et **40** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans des solutions de dichlorométhane avec 0,1 M de Bu_4NBF_4. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1. Afin d'illustrer notre propos, le voltamogramme enregistré pour **40** est présenté Figure 22.



10 **42** **22**

Figure 21 : Composé modèles utilisés pour les études électrochimiques

Tableau 1. Données électrochimiques des composés **10**, **22**, **42**,[2] **41** et **40** déterminées par voltampérométrie cyclique sur une électrode de Pt, dans une solution de CH_2Cl_2 à 0,1 M Bu_4NBF_4.[a]

Composé	Réduction		Oxydation	
	E_2	E_1	E_1	E_2
10	-	-1,75	+1,36	-
22	-	-1,75	+0,87	+1,68
42	-0,89 [c]	-0,51	+1,66 [c]	-
41	-0,86	-0,45	+1,53 [c]	-
40	-0,86	-0,46	+0,98	+1,68 [c]

[a] Valeurs de $(E_{pa} + E_{pc})/2$ (V *vs*. ECS) et, [c] processus irréversible.

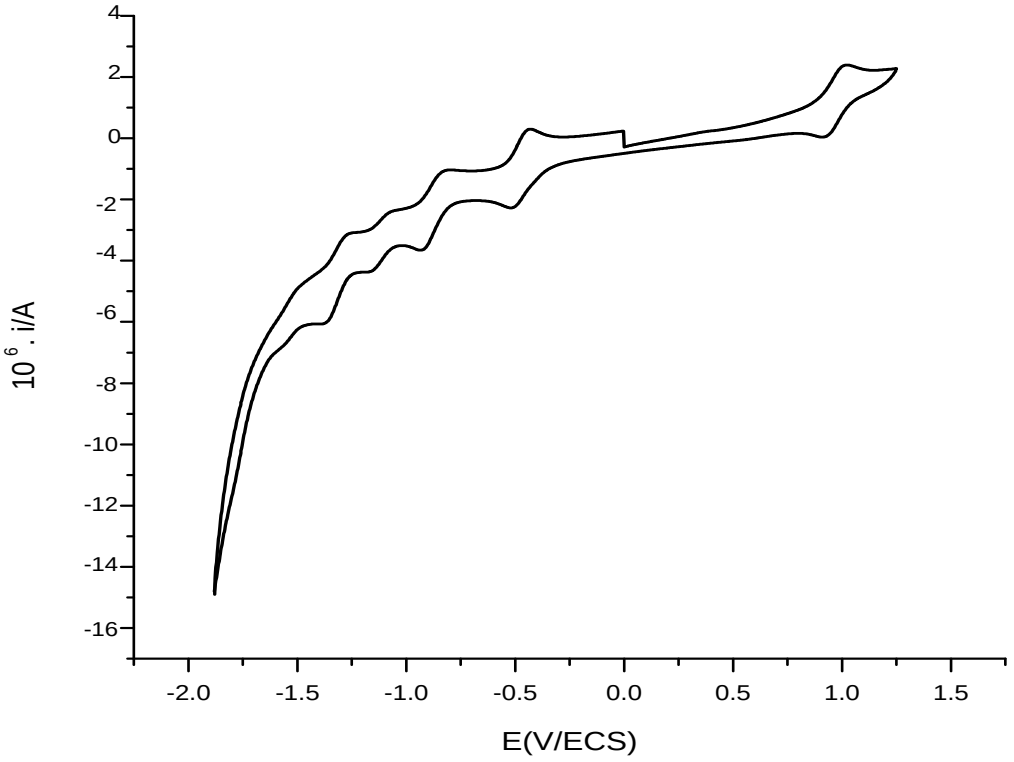


Figure 22 : Voltamogramme cyclique de **40**, v = 0,1 $V.s^{-1}$
dans une solution du CH_2Cl_2 à 0,1 M de Bu_4NBF_4

La comparaison des potentiels redox de **41** avec ceux des composés modèles correspondants (**10** et **42**) montre que l'oxydation observée est centrée sur le métal et la première réduction sur le C_{60}. Par ailleurs, les études électrochimiques n'ont pas révélé d'interactions électroniques particulières entre la sous-unité fullerène et le complexe métallique. En ce qui concerne les potentiels de réduction, les composés **42** et **41** montrent un comportement totalement en accord avec les données précédemment rapportées pour les méthanofullerènes.[3] La première réduction est parfaitement réversible alors que la seconde ne l'est pas. De fait, la seconde réduction est suivie d'une réaction chimique du dianion. Pour cette raison, l'interprétation des vagues suivantes est difficile et nous nous contentons d'indiquer les potentiels rédox des deux premiers processus de réduction.

Dans le cas du composé **40**, on retrouve les signaux de réduction caractéristiques du groupement méthanofullerène. La première oxydation est quant à elle centrée sur l'unité ferrocène. Une seconde oxydation peu réversible est également observée, celle-ci correspond à l'oxydation du centre cuivreux.

4.5 Propriétés photophysiques

L'étude des propriétés photophysiques réalisée par Nicola Armaroli (Bologne, Italie) est en cours et les résultats décrits dans ce chapitre sont préliminaires.

4.5.1 Dyade [Cu(NN)(POP)]C_{60} (41)

Le spectre UV-visible du complexe **41** montre à la fois les caractéristiques des méthanofullerènes et celles des complexes $[Cu(Phen)(POP)]^+$. La bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) est observée entre 350 et 450 nm. En fait, le spectre de **41** est superposable à la somme des spectres des composés modèles **10** et **42** indiquant que les différents chromophores n'interagissent pas à l'état fondamental.

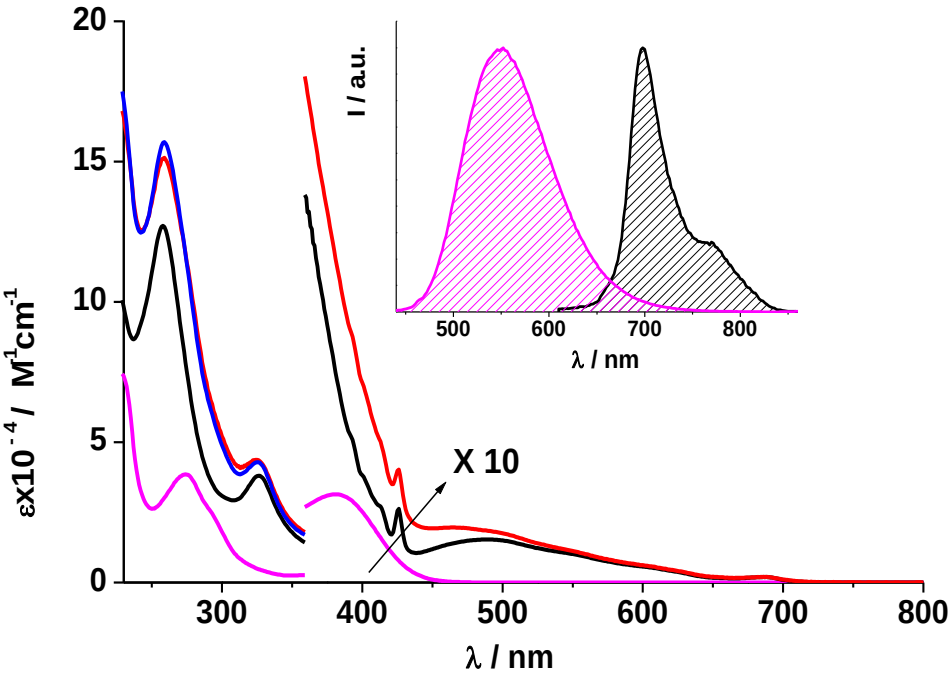


Figure 23 : Spectres d'absorption (CH_2Cl_2) des complexes **10** (courbe rose), **42** (courbe noir) et **41** (courbe rouge). Inset : spectres d'émission des complexes **10** (courbe rose) et **42** (courbe noir)

Des spectres d'émission des composés **10**, **42**, et **41** ont été enregistrés dans CH_2Cl_2 à température ambiante. Il est important de noter que pour **41**, une excitation presque sélective du complexe de cuivre(I) est impossible. En excitant au maximum de la bande d'absorption MLCT, seul 40 % de l'absorption est du au complexe cuivreux. Aux longueurs d'onde supérieures à 600 nm, la sous-unité fullerène peut être excité de manière sélective. Après excitation à 625 nm, où seul le chromophore C_{60} absorbe, la bande typique de fluorescence du fullerène est pratiquement

inchangée pour la dyade **41**, si on la compare à celle du composé de référence **10**. Ceci indique qu'aucun processus photoinduit n'intervient entre les composants lorsque le chromophore C_{60} est excité. Au contraire, lorsque l'excitation concerne le complexe métallique, la luminescence MLCT est quasiment éteinte. Le processus de piégeage de l'état excité MLCT du complexe de cuivre(I) ne conduit pas à la formation de l'état excité triplet du fullerène ($^3C_{60}$*). Ce dernier est en fait détecté indirectement par sensibilisation de l'oxygène. Pour des solutions isoabsorbantes de **42** et de **41** excitées à une longueur d'onde de 355 nm, où la répartition de la lumière entre les deux types de chromophores est 6/4, la courbe d'émission de l'oxygène singulet de **41** a une intensité réduite de 40 % par rapport à celle observée pour **42**, indiquant que les phénomènes photoinduits se produisant dans la molécule **41** à partir de l'état excité MLCT du complexe cuivreux n'aboutissent pas à la population de l'état excité triplet du fullerène.

Le diagramme de niveaux d'énergie de **41** (Figure 24) permet la compréhension des processus photo-induits décrits ci-dessus. Les niveaux d'énergie de l'état excité triplet MLCT (^{3}Cu*) et de l'état excité singulet du fullerène ($^1C_{60}$*) ont été estimés à partir des spectres d'émission. En ce qui concerne l'état excité triplet du fullerène ($^3C_{60}$*), son niveau d'énergie ne peut être déterminé expérimentalement du fait de l'absence totale de phosphorescence mais celui-ci a été estimé par des calculs théoriques.[4] Enfin, le niveau d'énergie de l'état à charges séparées est estimé d'après les potentiels redox déterminés par voltampérométrie cyclique. Les états excités du C_{60} étant plus bas en énergie par rapport à ceux du complexe de cuivre et de l'état à charges séparées, aucun processus photoinduit ne peut être observé après photoexcitation du C_{60}. Une seule hypothèse permet de rendre compte de la désactivation de l'état excité triplet MLCT du complexe de cuivre. Il doit se produire un transfert d'électron suivi d'une recombinaison des charges. Des études complémentaires (spectroscopie transitoires) sont en cours afin de démontrer la présence de l'état à charges séparées.

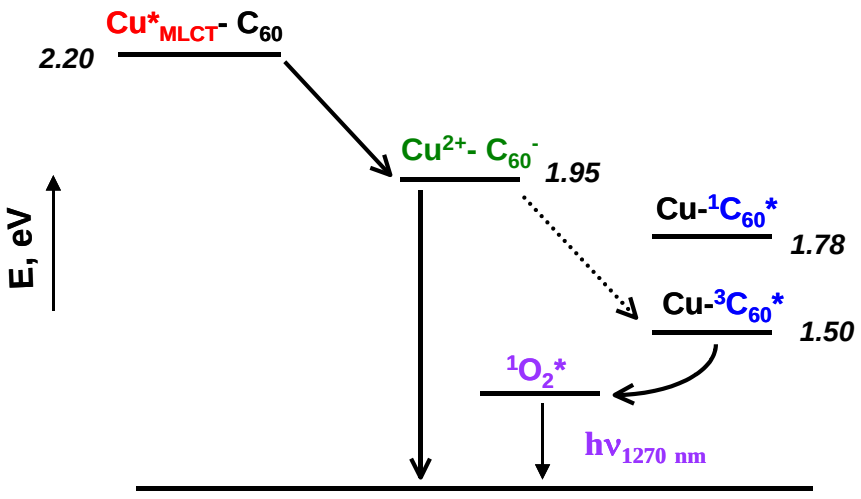


Figure 24 : Diagramme de niveaux d'énergie du complexe **41** avec la représentation des processus de désactivation possibles après photoexcitation

4.5.2 Dyade [Cu(NN)(DPPF)]C_{60} (40)

Tout comme dans le cas précédent, le spectre UV-visible du complexe **40** est superposable à la somme des spectres des composés modèles **22** et **42** indiquant que les différents chromophores n'interagissent pas à l'état fondamental. La différence la plus importante entre les complexes **40** et **41** est le fait que dans le premier, à toutes les longueurs d'onde d'excitation, aucune émission n'est détectée. Par ailleurs, une quantité négligeable d'état excité triplet du fullerène est mise en évidence par les études de sensibilisation de l'oxygène singulet montrant que l'état excité triplet du C_{60} n'est soit pas significativement peuplé, soit piégé. Deux hypothèses peuvent rendre compte de l'absence d'émission : (1) il peut se produire une désactivation par un transfert d'énergie de type Dexter conduisant à l'état excité triplet du ferrocène,[5] (2) il peut se produire un transfert d'électron conduisant à l'état à charges séparées C_{60}^{-}–Fc^{+}. Des études complémentaires sont en cours afin de définir le chemin de désactivation effectif. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication qui est incorporée telle que dans à la page 88.

[1] A. Gégout, T. M. F.-Duarte, J.-F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli., *SynLett*, 2006, 18, 3095.

[2] A. Gégout, *thèse*, Université Louis Pateur, 20 Octobre 2006.

[3] D. Felder, H. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, E. Leize, J.-F. Nicoud, M. Gross, A. Van Dorsselaer, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* 2000, 24, 687 ; N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3730.

[4] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 406.

[5] Y. Araki, Y. Yasumura, O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 9843.

Inorg. Chem. **2008**, *47*, 6254-6261



Heteroleptic Copper(I) Complexes Coupled with Methano[60]fullerene: Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics

Andrea Listorti,[†] Gianluca Accorsi,[†] Yannick Rio,[†] Nicola Armaroli,*[,†] Omar Moudam,[‡] Aline Ge´gout,[‡] Be´atrice Delavaux-Nicot,[‡] Michel Holler,[§] and Jean-Franc¸ois Nierengarten*[,§]

Molecular Photoscience Group, Istituto per la Sintesi Organica e la FotoreattiVita`, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France, and Laboratoire de Chimie des Mate´riaux Mole´culaires, Ecole Europe´enne de Chimie, Polyme`res et Mate´riaux (ECPM), UniVersite´ Louis Pasteur (ULP) et CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

Received February 19, 2008

Heteroleptic copper(I) complexes **CuPOP-F** and **CuFc-F** have been prepared from a fullerene-substituted phenanthroline ligand and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether (**POP**) and 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (**dppFc**), respectively. Electrochemical studies indicate that some ground-state electronic interaction between the fullerene subunit and the metal-complexed moiety are present in both **CuPOP-F** and **CuFc-F**. Their photophysical properties have been investigated by steady state and time-resolved UV-vis-NIR luminescence spectroscopy and nanosecond laser flash photolysis in a CH_2Cl_2 solution and compared to those of the corresponding model copper(I) complexes **CuPOP** and **CuFc** and of the fullerene model compound **F**. Selective excitation of the methanofullerene moiety in **CuPOP-F** results in regular deactivation of the lowest singlet and triplet states, indicating no intercomponent interactions. Conversely, excitation of the copper(I)-complexed unit (405 nm, 40% selectivity) shows that the strongly luminescent triplet metal-to-ligand charge-transfer (^{3}MLCT) excited state located at 2.40 eV is quenched by the carbon sphere with a rate constant of 1.6×10^8 s^{-1}. Details on the mechanism of photodynamic processes in **CuPOP-F** via transient absorption are hampered by the rather unfavorable partition of light excitation between the two chromophores. By determination of the yield of formation of the lowest fullerene triplet level through sensitized singlet oxygen luminescence in the NIR region, it is shown that the final sink of photoinduced processes is always the fullerene triplet. This can be populated via a two-step charge-separation charge-recombination process and a less favored ^{3}MLCT f $^3C_{60}$ triplet-triplet energy-transfer pathway. In **CuFc-F**, both of the photoexcited copper(I)-complexed and fullerene moieties are quenched by the presence of the ferrocene unit, most likely via ultrafast energy transfer.

Introduction

d^6 and d^{10} coordination compounds may possess low-lying metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states with marked reducing character; thus, they can be excellent partners for C_{60} fullerene electron acceptors in photoactive multicomponent hybrid systems.[1,2] In the search for the most appropriate electron/energy acceptors to be used in parallel with reducing coordination compounds, several criteria are usually met, which include reasonably long-lived excitedstate lifetimes, good absorption in the UV-vis spectral region, photostability, and possibly photoluminescence. Accordingly, a large number of dyads in which fullerene is coupled with carefully chosen chromophores have been investigated over the years: porphyrin[3–8] and conjugated

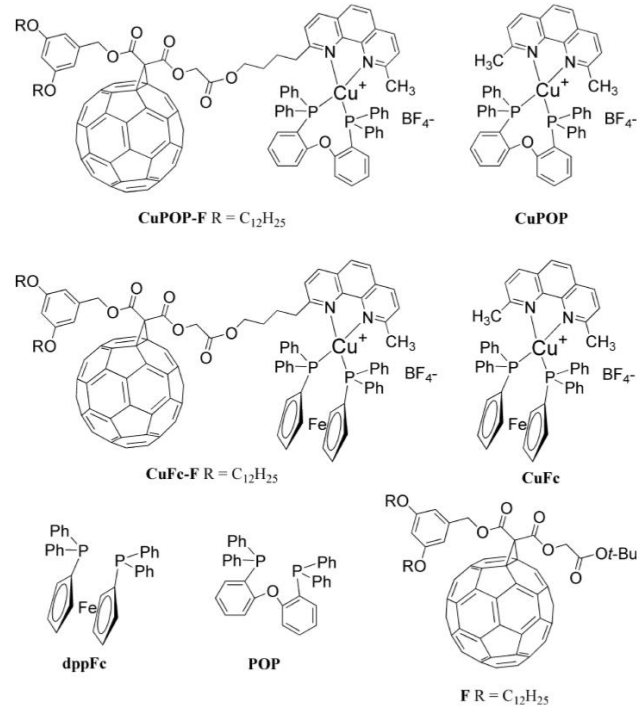
* To whom correspondence should be addressed. E-mail: armaroli@isof.cnr.it (N.A.), nierengarten@chimie.u-strasbg.fr (J.-F.N.).
† Consiglio Nazionale delle Ricerche. ‡ Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS. § Universite´ Louis Pasteur (ULP) et CNRS.

(1) Meijer, M. D.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Coord. Chem. Re*V. **2002**, *230*, 141.
(2) Clifford, J. N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Nierengarten, J. F.; Armaroli, N. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 1005.
(3) Boyd, P. D. W.; Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 235.
(4) El-Khouly, M. E.; Ito, O.; Smith, P. M.; D'Souza, F. *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 79.

Published on Web 06/26/2008
10.1021/ic800315e CCC: $40.75 □ 2008 American Chemical Society

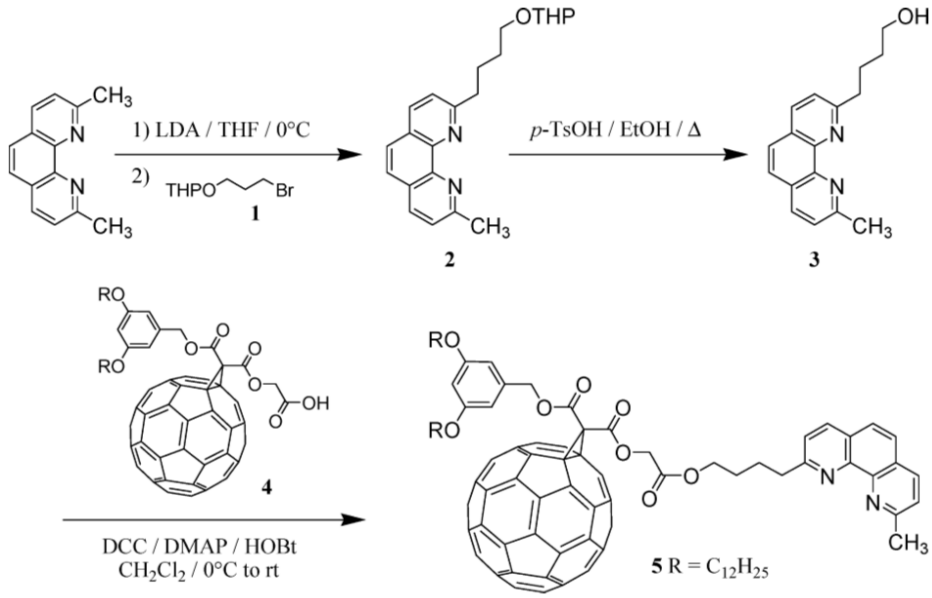
organic oligomer systems[9–15] are probably the most popular, whereas relatively less attention has been paid to hybrid systems with photoactive coordination compounds of ruthenium(II),[16–19] rhenium(I),[16] and copper(I).[20–24] In a ruthenium(II) system that we investigated previously, the energy of the lowest ^{3}MLCT level (2.4 eV) is higher lying than that of the fullerene singlet (1.8 eV) and triplet (1.5 eV), whereas the charge-separated state is intermediate (2.0 eV).[16] Upon excitation of the metal-complexed moiety, charge separation followed by charge recombination to the fullerene triplet is observed. Practically, because direct excitation of the fullerene moiety results in regular deactivation without intercomponent interactions, the fullerene triplet level is the final energy sink of the dyad, whatever the excitation wavelength.[16] The situation can be rather different in the case of copper(I) phenanthroline-fullerene hybrids. Copper(I) complexes are indeed stronger reducing agents than ruthenium(II) systems; thus, the charge-separated state can be the lowest in the energy diagram, originating a different pattern of photoinduced processes also finely depending on the fullerene cage functionalization [e.g., mono- vs bis(methanofullerenes)].[20] In the past few years, there has been growing interest in heteroleptic copper(I) complexes with a phenanthroline and a phosphine-type ligand.[25] Some of them are strong green emitters from their lowest ^{3}MLCT* state[26–29] and are rather promising for the development of electroluminescent devices based on materials cheaper than traditional iridium(III) compounds.[30–33] Interestingly, the electronic and photophysical properties of these copper(I) complexes are more similar to ruthenium(II) polypyridine than to copper(I) bis(phenanthroline) analogues.[33] For instance, the

Chart 1



(5) Guldi, D. M. *Chem. Soc. Re*V. **2002**, *31*, 22.
(6) Imahori, H.; Mori, Y.; Matano, Y. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 51.
(7) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Song, F. Y.; Palkar, A.; Echegoyen, L.; Bonifazi, D.; Diederich, F. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 732.
(8) Kodis, G.; Terazono, Y.; Liddell, P. A.; Andreasson, J.; Garg, V.; Hambourger, M.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1818.
(9) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Krasnikov, V.; Tsamouras, D.; Hadziioannou, G.; Gomez-Escalonilla, M. J.; Langa, F.; Eckert, J. F.; Nierengarten, J. F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2077.
(10) Nierengarten, J. F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1177.
(11) Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Re*V. **2005**, *34*, 31. (12) Sanchez, L.; Herranz, M. A.; Martin, N. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1409.
(13) Zhao, Y. M.; Shirai, Y.; Slepkov, A. D.; Cheng, L.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Hegmann, F. A.; Tour, J. M. *Chem.sEur. J.* **2005**, *11*, 3643.
(14) Roncali, J. *Chem. Soc. Re*V. **2005**, *34*, 483.
(15) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Clifford, J. N.; Eckert, J. F.; Nierengarten, J. F. *Chem.sAsian J.* **2006**, *1*, 564.
(16) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Felder, D.; Nierengarten, J. F. *Chem.sEur. J.* **2002**, *8*, 2314.
(17) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Menna, E.; Scorrano, G.; Ceroni, P.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Roffia, S. *Chem.sEur. J.* **2001**, *7*, 1597.
(18) Maggini, M.; Guldi, D. M.; Mondini, S.; Scorrano, G.; Paolucci, F.; Ceroni, P.; Roffia, S. *Chem.sEur. J.* **1998**, *4*, 1992.
(19) Polese, A.; Mondini, S.; Bianco, A.; Toniolo, C.; Scorrano, G.; Guldi, D. M.; Maggini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3446.
(20) Holler, M.; Cardinali, F.; Mamlouk, H.; Nierengarten, J. F.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Rio, Y.; Barigelletti, F.; Armaroli, N. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2060.
(21) Rio, Y.; Enderlin, G.; Bourgogne, C.; Nierengarten, J. F.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8783.
(22) Cardinali, F.; Mamlouk, H.; Rio, Y.; Armaroli, N.; Nierengarten, J. F. *Chem. Commun.* **2004**, 1582.
(23) Armaroli, N.; Diederich, F.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Flamigni, L.; Marconi, G.; Nierengarten, J. F.; Sauvage, J. P. *Chem.sEur. J.* **1998**, *4*, 406.
(24) Armaroli, N.; Boudon, C.; Felder, D.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Marconi, G.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F.; Vicinelli, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3730.
(25) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69.

Scheme 1. Preparation of Ligand **5**



energy of the excited state may exceed 2.40 eV, whereas a relatively high oxidation potential can render the charge-separated state in fullerene dyads almost isoenergetic to that obtainable with analogous ruthenium(II) polypyridyl/fullerene arrays.

Herein we describe the synthesis and electrochemical and photophysical properties of a new hybrid system, **CuPOPF**, made of a methanofullerene unit (**F**) linked to a green emitting and weakly reducing heteroleptic copper(I) complex (**CuPOP**; Chart 1). The pattern of photoinduced processes in the dyad is discussed in comparison to previously investigated hybrids with ruthenium(II) and copper(I) complexes and with an analogous complex (**CuFc-F**) bearing an electrochemically and photochemically active ferrocene center in place of the **POP** ligand.

(26) Cuttell, D. G.; Kuang, S. M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6.

(27) Howell, S. L.; Gordon, K. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2536.

(28) Kuang, S. M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313.

(29) Yang, L.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Zhang, M.; Ma, Y. G.; Liu, X. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1867.

(30) Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Ad*V. *Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203.

(31) Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Ad*V. *Mater.* **2004**, *16*, 432.

(32) Che, G. B.; Su, Z. S.; Li, W. L.; Chu, B.; Li, M. T.; Hu, Z. Z.; Zhang, Z. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103511.

(33) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Ad*V. *Mater.* **2006**, *18*, 1313.

Synthesis

The preparation of fullerene-substituted phenanthroline ligand **5** is depicted in Scheme 1. Compound **2** was obtained from 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline by deprotonation of one of the methyl groups with lithium diisopropylamide (LDA) to generate the corresponding carbanionic species, followed by reaction with 4-(bromopropyl)tetrahydropyran2-yl ether (**1**). Compound **2** was not isolated in a pure form and was used as received in the next step. The cleavage of the 3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-pyranyl (THP) protecting group was achieved by treatment with *p*-toluenesulfonic acid (*p*TsOH) in refluxing ethanol. Compound **3** was thus obtained in 50% yield (from 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline). Finally, the treatment of alcohol **3** with carboxylic acid **4** under esterification conditions [*N*,*N*′-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), and 1-hydroxybenzotriazole (HOBt)] yielded ligand **5**. The corresponding complexes **CuPOP-F** and **CuFc-F** were obtained by the reaction of bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether (**POP**) and 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (**dppFc**), respectively, with stoichiometric quantities of **5** and $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in dichloromethane at 25 °C. All of the spectroscopic studies and elemental

analysis results were consistent with the proposed molecular structures.

Electrochemical Properties

The electrochemical properties of **CuPOP-F** and **CuFc-F** were investigated by cyclic voltammetry (CV). For the sake of comparison, electrochemical measurements have also been carried out with model compounds **CuPOP**, **CuFc**, and **F**. All of the experiments were performed at room temperature in CH_2Cl_2 solutions containing tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate (0.1 M) as the supporting electrolyte, with a platinum wire as the working electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. Potential data for all of the compounds are collected in Table 1.

In the anodic region, model compound **F** presents an irreversible peak at ca. +1.7 V vs SCE, which can likely be attributed to the oxidation of the dialkyloxyphenyl unit.[34] In the cathodic region, compound **F** revealed the typical electrochemical response of methanofullerene derivatives,[35] and several reduction steps are seen. Whereas the first one is reversible, the second is irreversible at low scan rates, in accordance with observations on other C_{60} derivatives;[36] it becomes partially reversible upon an increase in the scan rate. The third wave gradually disappears when the second one becomes reversible, so that it probably implies a reduction of the product formed after the second reduction. For this reason, only the two first reduction potentials are listed in Table 1. Model compound **CuPOP** exhibits a oneelectron-transfer process both in the cathodic and in the anodic region. As reported earlier,[37] the oxidation process can be assigned to the Cu^{II}/Cu^{I} redox couple and the reduction is centered on the phenanthroline ligand. Compound **CuFc** shows a one-electron-transfer process in the cathodic region at a potential value identical with that of **CuPOP** (-1.75 V vs SCE) and corresponding to the reduction of the phenanthroline ligand. In the anodic region, two processes are observed. The first is completely reversible, while the second one is irreversible whatever the scan rate is. The first oxidation process involves the ferrocene moiety and the second one the Cu^{II}/Cu^{I} redox couple.[37] The irreversibility of the second electron-transfer process reflects the instability of a copper(II) complex with an oxidized dppFc ligand, which is likely to undergo fast dissociation.[37] The cyclic voltammogram recorded for the hybrid compound **CuPOP-F** shows the characteristic electrochemical features of both **CuPOP** and **F**. The comparison of the $E_{1/2}$ potentials of **CuPOP-F** and **F** clearly shows that the two first reduction waves correspond to fullerene-centered reductions and the first oxidation process can be assigned to the Cu^{II}/Cu^{I} redox couple. Oxidation of the copper(I) center is more difficult in the case of **CuPOP-F** when compared to **CuPOP** (ΔE)

170 mV). This positive shift is explained, at least partially, by the presence of a longer alkyl substituent on the phenanthroline ligand, thus hindering the formation of a more flattened structure appropriate for the copper(II) oxidation state.[37] Similarly, the cyclic voltammogram of hybrid compound **CuFc-F** shows the typical electrochemical signatures of both **CuFc** and **F**.

Table 1. Electrochemical Properties of **CuPOP-F**, **CuFc-F**, **CuPOP**, **CuFc**, and **F** Determined by CV on a Pt Working Electrode in CH_2Cl_2 + 0.1 M *n*-Bu_4NBF_4 Solutions at Room Temperature[a]

	reduction		oxidation	
	E_2	E_1	E_1	E_2
CuPOP		-1.75	+1.36	
CuFc		-1.75	+0.87	+1.68[b]
F	-0.89[c]	-0.51	+1.66[b]	
CuPOP-F	-0.86[c]	-0.45	+1.53	
CuFc-F	-0.86[c]	-0.46	+0.98	+1.68[b]

[a] Values for (E_{pa} + E_{pc})/2 in V vs SCE at a scan rate of 0.1 V s^{-1}. [b] Irreversible process, E_{pa} value reported. [c] Reversible for $V > 2$ V s^{-1}.

(34) Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Ceroni, P.; Eckert, J. F.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F. *Chem. Commun.* **2000**, 599.

(35) Felder, D.; Nierengarten, H.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; Leize, E.; Nicoud, J. F.; Gross, M.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J. F. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 687.

(36) Hahn, U.; Maisonhaute, E.; Amatore, C.; Nierengarten, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 951.

(37) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Holler, M.; Moudam, O.; Duhayon, C.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J. F. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1032.

Clearly, the two first reductions are centered on the fullerene moiety and the first oxidation on the ferrocene subunit. Interestingly, in both **CuPOP-F** and **CuFc-F**, the two first fullerene-centered reduction potentials are shifted to more positive values by about 30-60 mV with respect to the corresponding fullerene model compound **F**. On the other hand, the ferrocene-centered oxidation potential is found to be more positive (ΔE) 110 mV) when compared to **CuFc**. The latter observations indicate a small electronic interaction between the copper complex and the methanofullerene unit in both **CuPOP-F** and **CuFc-F**, suggesting that these compounds may adopt a folded conformation in which the two moieties are close to each other. This is in agreement with previous reports in which derivatives with a metal center and a fullerene unit, forced to be spatially close, behave similarly (more facile fullerene reduction, harder metal-centered oxidation).[21]

Photophysical Properties

CuPOP-F. The electronic absorption spectra of **CuPOPF**, **CuPOP**, and **F** in CH_2Cl_2 are depicted in Figure 1. In the UV region above 300 nm, there is substantial superimposition of the bands of the two individual chromophores; furthermore, the MLCT absorption envelope of **CuPOP**, peaked at 380 nm, is also substantially overlapped to the profile of the carbon cage, hampering detailed investigations of photoinduced processes when the two moieties are combined (vide infra). The spectrum of the hybrid dyad matches well the profile obtained by summing the spectra of the model compounds **CuPOP** and **F**, except around 430 nm. Enhanced absorption in this region is often observed in fullerene multicomponent systems where the carbon sphere is in tight vicinity with other chromophore(s)[20] and groundstate donor-acceptor interactions at relatively high energy can be established. This is observed not only in hybrid

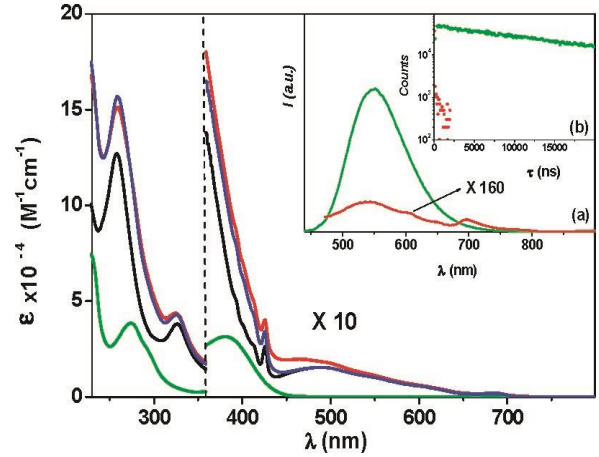


Figure 1. Absorption spectra of **CuPOP-F** (red), **CuPOP** (green), and **F** (black) in CH_2Cl_2 along with the profile obtained by the sum **CuPOP** + **F** (blue). For the sake of clarity, after 360 nm the spectra are multiplied by a factor of 10. Inset a: Emission spectra of **CuPOP** (green) and **CuPOP-F** (red; magnified by a factor of 160) in oxygen-free CH_2Cl_2 at 298 K; λ_{exc}) 405 nm. Inset b: Emission decays of **CuPOP-F** (red) and **CuPOP** (green) at 550 nm; λ_{exc}) 407 nm, 298 K, oxygen-free CH_2Cl_2.

systems encompassing fullerenes and copper(I) complexes[21] but also in fullerodendrimers[38–40] and host-guest adducts.[41] Both molecular subunits of **CuPOP-F** are luminescent. At 298 K, **CuPOP** exhibits strong green luminescence[26] in an oxygen-free CH_2Cl_2 solution (λ_{max}) 562 nm, τ) 4.6 μs, and Φ_{em}) 0.09),[37] which originates from deactivation of the lowest ^{3}MLCT state[29] and is blue-shifted in a 77 K CH_2Cl_2 matrix due to rigidochromism (λ_{max}) 514 nm and τ) 33 μs).

The photophysical properties of methanofullerenes have been extensively investigated in the past.[23,42] **F** exhibits a weak and structured fluorescence band in CH_2Cl_2 at 298 K with the highest-energy feature peaked at 700 nm (τ) 1.5 ns, Φ_{em}) 4.5×10^{-4}, CH_2Cl_2), also observable at 77 K (λ_{max}) 706 nm).[16]

In **CuPOP-F**, selective excitation of the fullerene moiety can be achieved above 520 nm, while the copper-complexed moiety can be excited at most with 40% selectivity at 405 nm. The fullerene-centered emission properties are substantially unaffected in **CuPOP-F** relative to **F**: the fluorescence quantum yields and lifetimes at λ_{exc} > 520 nm are identical for the two compounds

(Figure 2, top panel). The fullerene triplet properties investigated at λ_{exc}) 532 nm are marginally affected in **CuPOP-F** compared to **F**: (i) the intense transient absorption features are peaked at 700 nm in both cases; (ii) the triplet lifetime of **CuPOP-F** is 18 μs, to be compared to 27 μs for **F** (oxygen-free CH_2Cl_2); (iii) **CuPOP-F** is a slightly weaker singlet-oxygen ($^1O_2$*) sensitizer than **F**, as is observable from the intensity of the senzitized $^1O_2$* luminescence in the NIR region (Figure 2, top panel).[16]

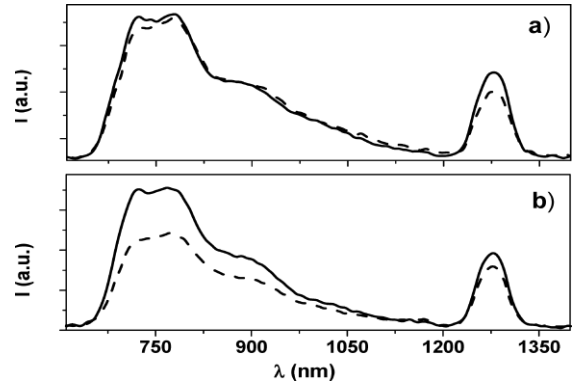


Figure 2. Vis-NIR emission spectra of **F** (full line) and **CuPOP-F** (dashed line) in CH_2Cl_2 at 298 K: (a) λ_{exc}) 520 nm (100% excitation on the **F** moiety); (b) λ_{exc}) 405 nm (light partitioning: 40% copper-complexed moiety; 60% fullerene moiety).

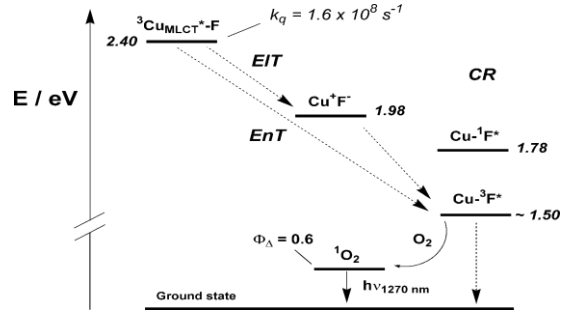


Figure 3. Schematic energy level diagram for **CuPOP-F**. The energy positions of the lowest excited states centered on each moiety are estimated from experimental (emission and electrochemical) and literature data. Cu^+Frepresents the charge-separated state obtained upon electron transfer from the metal-complexed moiety to the carbon sphere.

These observations indicate that no photoinduced processes occur upon excitation of the carbon sphere in **CuPOP-F**, and this is fully rationalized based on the energy level diagram (vide infra). The minor variations of the triplet properties of the dyad can be related to the specific chemical environment of the C_{60} moiety, in close vicinity to the copper(I) chromophore. It is well-known that, upon aggregation at the nano- and microscopic level, fullerenes may undergo variations of intersystem crossing efficiencies and triplet lifetimes.[43,44]

Upon excitation of **CuPOP-F** at 405 nm in oxygen-free CH_2Cl_2 (40% selectivity on the copper(I)-complexed moiety), a substantial decrease of the intense MLCT luminescence is detected when compared to **CuPOP** (Figure 1, inset). The measured emission quantum yields and lifetimes (λ_{exc}) 407 nm, laser diode) are 0.0003 and 6.1 ns, to be compared to 0.09 and

(i) can be ruled out because excitation of **CuPOP-F** at 405

4600 ns for the reference system **CuPOP** under the same conditions. From lifetime data, it is possible to get the quenching rate constant for the MLCT excited state centered on the copper moiety of **CuPOP-F** ($^3Cu_{MLCT}$*), k) 1.6×10^8 s^{-1}. An energy level diagram for **CuPOP-F** can be drawn where the energies of the copper-type moiety and of the methanofullerene fragments are estimated from 77 K emission spectra (λ_{max}) 514 nm; **CuPOP**) and literature data,[16] respectively (Figure 3). The chargeseparated state energy (Cu^+F^-, 1.98 eV) is estimated from the first one-electron-oxidation and -reduction potentials of **CuPOP-F** (Table 1).[45]

With reference to Figure 3, quenching of the ^{3}MLCT excited state can occur, in principle, via (i) spin-forbidden (triplet-singlet) energy transfer to the fullerene lowest singlet level (Cu-^{1}F*); (ii) triplet-triplet energy transfer to Cu-^{3}F*; (iii) electron transfer to Cu^+F^-, followed by charge

(38) Murata, Y.; Ito, M.; Komatsu, K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2009.
(39) Rio, Y.; Accorsi, G.; Nierengarten, E.; Rehspringer, J.-L.; Ho¨nerlage, B.; Kopitkovas, G.; Chugreev, A.; Van Dorsselaer, A.; Armaroli, N.; Nierengarten, J. F. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1146.
(40) Rio, Y.; Accorsi, G.; Nierengarten, H.; Bourgogne, C.; Strub, J.-M.; Van Dorsselaer, A.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3833.
(41) Eckert, J. F.; Byrne, D.; Nicoud, J. F.; Oswald, L.; Nierengarten, J. F.; Numata, M.; Ikeda, A.; Shinkai, S.; Armaroli, N. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 749.
(42) Bensasson, R. V.; Bienvenue, E.; Fabre, C.; Janot, J. M.; Land, E. J.; Leach, S.; Leboulaire, V.; Rassat, A.; Roux, S.; Seta, P. *Chem.sEur. J.* **1998**, *4*, 270.

recombination back to the ground state or to Cu-^{3}F*. Hypothesis

nm, where 40% of the light is addressed to the coppercomplexed chromophore, leads to a 40% decrease of the fullerene fluorescence intensity compared to what was recorded upon excitation above 520 nm, where only the fullerene chromophore absorbs (Figure 2, bottom panel). This clearly shows that transfer of the excitation energy from $^3Cu_{MLCT}$*-F to Cu-^{1}F* does not take place. Finding out if hypotheses (ii) and (iii) are the active mechanisms is very difficult because of the unfavorable distribution of the light absorption between the two chromophores. Nd:YAG laser lines at 266, 355, and 532 nm cannot be used to excite significantly the copper(I) moiety and carry out transient absorption studies. On the other hand, excitation at more favorable wavelengths, e.g., 400-410 nm (Ti:sapphire or 355-nm-fed OPO), does not give meaningful results because of the wide and intense singlet and triplet transient absorption signals of the directly excited fullerene moiety,

(43) Quaranta, A.; McGarvey, D. J.; Land, E. J.; Brettreich, M.; Burghardt, S.; Schonberger, H.; Hirsch, A.; Gharbi, N.; Moussa, F.; Leach, S.; Gottinger, H.; Bensasson, R. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 843.

(44) Hosomizu, K.; Imahori, H.; Hahn, U.; Nierengarten, J. F.; Listorti, A.; Armaroli, N.; Nemoto, T.; Isoda, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2777.

(45) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood: Chichester, U.K., 1991; p 44.

(46) Armaroli, N. In *Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties*; Guldi, D. M., Martin, N., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2002; p 137.

(47) Redmond, R. W.; Gamlin, J. N. *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 391. (48) Stackow, R.; Schick, G.; Jarrosson, T.; Rubin, Y.; Foote, C. S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7914.

(49) Bensasson, R. V.; Schwell, M.; Fanti, M.; Wachter, N. K.; Lopez, J. O.; Janot, J.-M.; Birkett, P. R.; Land, E. J.; Leach, S.; Seta, P.; Taylor, R.; Zerbetto, F. *ChemPhysChem* **2001**, 109.

Φ_T for all fullerenes.[51] Φ_Δ, in its turn, is determined via the comparative method by measuring the intensity of the sensitized singlet-oxygen luminescence in the NIR region (λ_{max}) 1268 nm).[40,52,53]

Using as a reference C_{60} (Φ_Δ) 1), we have determined Φ_Δ of the reference fullerene compound **F** in CH_2Cl_2 as 0.8, in line with those which undergoes regular deactivation (see above).

Because of the difficulty of studying in detail the photoinduced excited-state dynamics of **CuPOP-F** by means of transient absorption spectroscopy, a different approach was attempted aimed at determining the yield of formation of the lowest available excited level, i.e., the fullerene triplet (Figure 3). This value may provide some hints about excitedstate intercomponent processes involving upper-lying levels, as was also pointed out previously in an analogous case of two dyads made of a methanofullerene chromophore coupled to a ruthenium(II) or rhenium(I) complex.[16] The approach is based on the fact that fullerene triplets are potent singletoxygen sensitizers[46] and the yields of triplet formation (Φ_T) are found to be identical with that of sensitization of $^1O_2$* (Φ_Δ) for C_{60},[47] its close[42] and open cage[48] derivatives, as well as for higher fullerenes like C_{70}[49] and C_{76}.[50] Therefore, the measure of Φ_Δ can be taken as an indirect evaluation of

of methanofullerenes investigated earlier.[16,42] Then, upon selective excitation of the carbon sphere

(λ_{exc}) 520 nm; Figure 2a), we obtained Φ_Δ) 0.6 for

CuPOP-F, a slightly lower value that might reflect specific interaction of the two chromophores as commented on above. Then, the same experiment was repeated under 405 nm excitation (Figure 2b), where a fraction of the incoming photons (40%) are absorbed by the copper(I) moiety of **CuPOP-F**.[54] Notably, despite the net loss of 40% of fullerene singlets (see the fluorescence signal around 700 nm), the intensity of the 1268 nm band of $^1O_2$* is slightly higher compared to the experiment made at λ_{exc}) 520 nm. Clearly, we have to rule out quantitative deactivation of Cu^+F^- to the ground state following $^3Cu_{MLCT}$*-F f Cu^+F^- electron transfer. In fact, under these conditions, a much lower 1268 nm emission signal should be found from the

60% excited fullerene moiety characterized by intrinsic Φ_Δ) 0.60, i.e., approximately 45% and not the measured (dashed line in Figure 2, bottom panel) 80% of the intensity of **F**. The measured singlet-oxygen luminescence intensity of **CuPOP-F** excited at λ_{exc}) 405 nm is compatible, within the experimental error, with quantitative population of the lowest fullerene triplet following excitation of the copper(I)complexed moiety. Both direct ($^3Cu_{MLCT}$*-F f Cu-^{3}F*) and stepwise ($^3Cu_{MLCT}$*-F f Cu^+F^-f Cu-^{3}F*) deactivations may be responsible for the observed trend (Figure 3). The first step in the latter process is substantially less exoergonic (ΔG_{CS}°)-0.42 eV) than direct triplet energy transfer (ΔG_{EnT}°) -0.90 eV), and its related free energy change is comparable to the value found at the maximum of the Marcus parabola in zinc(II) porphyrins/C_{60} molecular dyads.[55] Thus, the two-step route $^3Cu_{MLCT}$*-F f Cu^+F^-f Cu-^{3}F* is likely to be kinetically more favored compared to the direct $^3Cu_{MLCT}$*-F f Cu-^{3}F* one, as suggested in the case of ruthenium(II) and rhenium(I) fullerene dyads having similar energy diagrams.[16]

When an electron-transfer process is slightly exoergonic at room temperature, it may become endoergonic (blocked) at 77 K.[16] In fact, the energy of a charge-separated state is

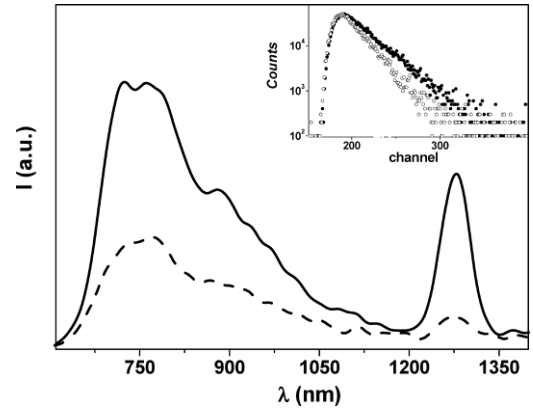


Figure 4. Emission spectra of **F** (full line) and **CuFc-F** (dashed line) at λ_{exc}) 325 nm. Inset: Fullerene fluorescence decay at 730 nm of **F** (full black circles) and **CuFc-F** (empty black circles). In the full gray circles is reported the decay profile of the excitation source, λ_{exc}) 331 nm. *x* axis: 1 channel) 51 ps; 298 K, CH_2Cl_2.

expected to increase in a rigid matrix, where the effective solvent reorganization energy increases dramatically because the solvent molecules cannot reorient to stabilize the newly formed ions.[56] Consequently, for multicomponent arrays where the occurrence of photoinduced processes is conveniently signaled by luminescence quenching in solution, the lack of such quenching in a rigid matrix can be taken as evidence to support the electron-transfer mechanism in the fluid medium. Unlike the case of a methanofullerene dyad coupled with a ruthenium(II) complex, in which we observed recovery of the MLCT emission band of the latter at 77 K,[16] here the intense emission band of the copper(I) unit remains quenched in the low-temperature rigid matrix. However, this observation cannot rule out electron transfer in the fluid solution because a 0.45 eV difference between $^3Cu_{MLCT}$* and the charge-separated state (Figure 3) is likely to be too large to make the electron-transfer reaction endoergonic at 77 K, similarly to a methanofullerene dyad with a rhenium(I) complex, characterized by an energy gap between the MLCT and charge-separated states of 0.42 eV.[16] Accordingly, the $^3Cu_{MLCT}$* in **CuPOP-F** might undergo electron transfer also in a 77 K rigid matrix.

CuFc-F. The electronic absorption spectrum of **CuFc-F** in CH_2Cl_2 is practically identical to that of **CuPOP-F** because the ferrocene and **POP** fragments exhibit negligible absorption intensities compared to the other moieties of their dyad

(50) Bensasson, R. V.; Bienvenue, E.; Janot, J. M.; Land, E. J.; Leach, S.; Seta, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 221.
(51) Kordatos, K.; Da Ros, T.; Prato, M.; Leach, S.; Land, E. J.; Bensasson, R. V. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 221.
(52) Darmanyan, A. P.; Arbogast, J. W.; Foote, C. S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7308.
(53) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 113.
(54) The quantum yield of singlet-oxygen sensitization of **CuPOP** has also been measured and turns out to be 30%, i.e., substantially lower than that of the fullerene moiety. At any rate, this value has no consequences in the interpretation of our data because the copper-centered excited state responsible for photosensitization (^{3}MLCT) is completely quenched in **CuPOP-F**.
(55) Imahori, H.; Tkachenko, N. V.; Vehmanen, V.; Tamaki, K.; Lemmetyinen, H.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1750.

systems. In the reference complex **CuFc**, the potentially luminescent MLCT state(s) is (are) totally quenched by energy transfer to the ferrocene unit, as was already discussed.[37] Therefore, it is not surprising that the copper(I)complexed moiety does not luminesce also in the dyad **CuFcF**. Contrary to what is observed for **CuPOP-F**, in **CuFc-F** only partial quenching of the fullerene singlet state is observed (Φ) 0.00018 and τ) 0.9 ns; Figure 4) relative to **F**. A much stronger triplet quenching occurs: a vanishingly weak transient absorption signal is detected, with a lifetime comparable to that of **F**, which suggests the presence of trace amounts of free methanofullerene. Virtually no sensitized

(56) Chen, P. Y.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5520.

singlet-oxygen luminescence is observed, confirming that a fullerene triplet is not generated (Figure 4).

Quenching of fullerene excited states in **CuFc-F** is clearly due to the presence of the ferrocene unit and, in principle, can occur via (i) singlet[57] and triplet[58] energy transfer to the lowest-lying ferrocene triplet electronic level (1.16 eV)[58] or (ii) ferrocene f fullerene electron transfer, generating the charge-separated state located at 1.45 eV according to the electrochemical data (Table 1). The latter process could be evidenced via transient absorption spectroscopy, through the detection of the fullerene radical anion in the NIR region. We found no evidence for this fingerprint down to a resolution of 10 ns, even via bimolecular quenching studies with ferrocene and **F**.[57] We have already discussed the elusive nature of the intimate mechanism of the quenching processes between ferrocene and fullerenes,[58] pointing out that the two mechanisms are also solvent- and distancedependent.[57] Often, unambiguous rationalization of this process is hardly obtainable because of the lack of reliable spectroscopic fingerprints from the lowest ferrocene triplet,[59] and this becomes particularly challenging in the present case because of the tight vicinity of the donor-acceptor partners, which prompts ultrafast processes.

Conclusions

Two novel hybrid heteroleptic copper(I) complexes **CuPOP-F** and **CuFc-F** were prepared from a fullerenesubstituted phenanthroline ligand and two bisphosphine ligands, namely, **POP** and **dppFc**, respectively. Groundstate electronic interaction between the closely spaced fullerene subunit and the metal-complexed moiety is evidenced with electrochemical studies in both cases. Photophysical studies indicate that no intercomponent interactions were observed upon excitation of the methanofullerene moiety in **CuPOP-F**, while excitation of the copper(I)complexed unit (40% selectivity only) shows that the strongly luminescent ^{3}MLCT excited state at 2.40 eV is quenched by the fullerene moiety. The determination of the detailed mechanism(s) of photodynamic processes in **CuPOP-F** via transient absorption was hampered by the rather unfavorable partition of light excitation between the metal complex and the fullerene moiety. Nevertheless, by measurement of the yield of formation of the lowest fullerene triplet level through sensitized singlet-oxygen luminescence in the NIR region, it was unambiguously demonstrated that the final sink of the photoinduced processes is the fullerene triplet. In contrast, in **CuFc-F**, both the photoexcited copper(I)-complexed and fullerene moieties are quenched by the presence of the ferrocene unit, most likely via ultrafast energy transfer. This is in line with recent reports[57,58] having also shown that ferrocene, which, in principle, is an excellent electron donor in multicomponent arrays, is also indeed an outstanding

energy acceptor, often promoting energy transfer rather than the most wanted electron transfer.

Experimental Section

General Procedures. All reagents were used as purchased from commercial sources without further purification. Compounds **4**,[60] **F**,[60] **CuPOP**,[37] and **CuFc**[37] were prepared according to previously reported procedures. All reactions were performed in standard glassware. Evaporation was done using a water aspirator and drying in vacuo at 10^{-2} Torr. Column chromatography: Merck silica gel 60, 40-63 μm (230-400 mesh). TLC: precoated glass sheets with silica gel 60 F_{254} (Merck), visualization by UV light. Melting points were determined on a Electrothermal Digital Melting Point apparatus and are uncorrected. IR spectra (cm^{-1})

were determined on an ATI Mattson Genesis Series FTIR instrument. NMR spectra were recorded on a Bruker ARX 300 spectrometer. Elemental analyses were performed by the analytical service at the Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse, France).

Compound 2. A 2 M solution of LDA in tetrahydrofuran (THF; 5.4 mL) was added slowly to a solution of 2,9-dimethyl-1,10phenanthroline (3.73 g, 17.92 mmol) in anhydrous THF (70 mL) at 0 °C under argon. After 1 h, a solution of **1** (4.0 g, 17.92 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise. The resulting mixture was stirred 2 h at 0 °C and then 15 h at room temperature. The solution was then poured into ice water (150 mL). The mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 100 mL), and the combined organic layers were dried ($MgSO_4$), filtered, and evaporated to yield **2** (6.0 g) as a paleorange oil, which was used in the next step without purification. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.51 (m, 4 H), 1.81 (m, 4 H), 1.99 (m, 2 H), 2.91 (s, 3 H), 3.23 (m, 2 H), 3.48 (m, 2 H), 3.83 (m, 2 H), 4.57 (br s, 1 H), 7.47 (m, 2 H), 7.66 (s, 2 H), 8.09 (m, 2 H).

Compound 3. A solution of **2** (6.0 g, 17.12 mmol) and *p*-TsOH (2.50 g, 17.92 mmol) in EtOH (400 mL) was refluxed for 4 h. The solvent was then evaporated. Column chromatography (Al_2O_3, CH_2Cl_2 containing 5% MeOH) yielded **3** (360 mg, 50% from 2,9dimethyl-1,10-phenanthroline) as a colorless glassy product. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.77 (m, 2 H), 2.19 (m, 2 H), 2.92 (s, 3 H), 3.23 (t, *J*) 6 Hz, 2 H), 3.67 (t, *J*) 5 Hz, 2 H), 7.46 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.68 (s, 2 H), 8.09 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 8.12 (d, *J*) 8 Hz, 1 H). Anal. Calcd for $C_{17}H_{18}N_2O$: C, 76.66; H, 6.81; N, 10.52. Found: C, 76.45; H, 6.82; N, 10.88.

Compound 5. DCC (46 mg, 0.226 mmol) was added to a stirred solution of **4** (277 mg, 0.207 mmol), **3** (50 mg, 0.188 mmol), DMAP (9 mg, 0.075 mmol), and BtOH (catalytic amount) in CH_2Cl_2 (20 mL) at 0 °C. After 1 h, the mixture was allowed to slowly warm to room temperature (within 1 h) and then stirred for 12 h, filtered, and evaporated. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2 containing 0.1% MeOH) yielded **1** (198 mg, 67%) as a dark-red glassy product. IR (KBr): 1746 (CdO) cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.88 (t, *J*) 6 Hz, 6 H), 1.30 (m, 36 H), 1.72 (m, 4 H), 1.88 (m, 2 H), 2.04 (m, 2 H), 2.94 (s, 3 H), 3.24 (t, *J*) 6 Hz, 2 H), 3.87 (t, *J*) 6 Hz, 4 H), 4.33 (t, *J*) 6 Hz, 2 H), 4.97 (s, 2 H), 5.45 (s, 2 H), 6.38 (t, *J*) 2 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J*) 2 Hz, 2 H), 7.47 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7,53 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.69 (AB, *J*) 9 Hz, 2 H), 8.10 (d,

J) 8 Hz, 1 H), 8.13 (d, *J*) 8 Hz, 1 H). ^{13}C{^{1}H} NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 39.0, 62.7, 65.8, 68.1, 69.1, 71.2, 101.7, 107.3, 122.3, 123.5, 125.5, 125.6,

126.9, 127.2, 136.2, 136.4, 136.6, 138.4, 139.8, 140.8, 140.9, 141.8, 141.9, 142.1, 142.2, 142.85, 142.9, 142.95, 143.8, 143.85, 144.4, 144.5, 144.6, 144.9, 145.0, 145.1, 145.2, 145.4, 145.5, 159.4, 160.5,

(57) Figueira-Duarte, T. M.; Rio, Y.; Listorti, A.; Delavaux-Nicot, B.; Holler, M.; Marchioni, F.; Ceroni, P.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.F. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 52.

(58) Araki, Y.; Yasumura, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9843.

(59) Faraggi, M.; Weinraub, D.; Broitman, F.; Defelippis, M. R.; Klapper, M. H. *Radiat. Phys. Chem.* **1988**, *32*, 293.

(60) Gegout, A.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J. F.; Listorti, A.; Armaroli, N. *Synlett* **2006**, 3095.

162.2, 163.0, 163.05, 166.5. Anal. Calcd for $C_{113}H_{74}N_2O_8$: C, 85.48; H, 4.70; N, 1.76. Found: C, 85.19; H, 4.85; N, 1.70.

Compound CuPOP-F. $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (20 mg, 0.07 mmol) was added to a stirred solution of **POP** (40 mg, 0.07 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL). After 1 h, a solution of **5** (110 mg, 0.07 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 2 h and evaporated. Gel permeation chromatography (Biorad, Biobeads SX-1, CH_2Cl_2) yielded **CuPOP-F** (113 mg, 71%) as a black glassy product. IR (KBr): 1746 (CdO) cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, *J*) 6 Hz, 6 H), 1.06 (m, 2 H), 1.24 (s, 36 H), 1.37 (m, 2 H), 1.72 (m, 4 H), 2.46 (s, 3 H), 2.86 (t, *J*) 6 Hz, 2 H), 3.88 (m, 6 H), 4.94 (s, 2 H), 5.48 (s, 2 H), 6.39 (t, *J*) 2 Hz, 1 H), 6.60 (d, *J*) 2 Hz, 2 H), 6.97 (m, 18 H), 7.20 (m, 8 H), 7.33 (m, 2 H), 7.62 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.72 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.87 (AB, *J*) 8 Hz, 2 H), 8.42 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 8.43 (d, *J*) 8 Hz,
1 H). $^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.1, 22.7, 24.5,
26.1, 27.3, 28.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.64, 29.65, 29.7, 31.9, 51.4, 62.6, 65.0, 68.2, 69.2, 71.3, 101.7, 107.5, 120.3, 123.5, 125.4, 125.8, 126.1, 126.4, 127.8, 128.2, 128.6, 128.65, 129.9, 130.1, 131.6, 132.3, 132.6, 133.1, 133.7, 136.6, 138.2, 138.4, 139.8, 140.9, 141.7, 141.9, 142.1, 142.2, 142.9, 142.95, 143.0, 143.8, 144.5, 144.6,
144.9, 145.2, 145.25, 158.2, 159.0, 160.5, 161.8, 163.0, 163.1, 166.4. FAB-MS: 2189.7 ([M - BF_4]; calcd for $C_{149}H_{102}N_2O_9P_2Cu$, 2189.95). Anal. Calcd for $C_{149}H_{102}N_2O_9P_2CuBF_4$: C, 78.60; H, 4.52; N, 1.23. Found: C, 78.32; H, 4.84; N, 1.19.

Compound CuFc-F. $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (40 mg, 0.13 mmol) was added to a stirred solution of **dppFc** (70 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL). After 1 h, a solution of **5** (200 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 2 h and evaporated. Gel permeation chromatography (Biorad, Biobeads SX1, CH_2Cl_2) yielded **CuFc-F** (244 mg, 82%) as a black glassy product. IR (KBr): 1747 (CdO) cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, *J*) 6 Hz, 6 H), 1.25 (s, 36 H), 1.40 (m, 4 H), 1.73 (m, 4 H), 2.27 (s, 3 H), 2.68 (m, 2 H), 3.88 (t, *J*) 6 Hz, 4 H), 4.01 (t, *J*) 6 Hz, 2 H), 4.65 (s large, 4 H), 4.77 (s large, 4 H), 4.97 (s, 2 H), 5.49 (s, 2 H), 6.40 (t, *J*) 2 Hz, 1 H), 6.60 (d, *J*) 2 Hz, 2 H), 7.11 (m, 16), 7.31 (m, 4 H), 7.58 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 7.65 (d, *J*) 8 Hz, 1 H), 8.09 (AB, *J*) 8 Hz, 2 H), 8.55 (d, *J*) 8 Hz, 1 H),
8.58 (d, *J*) 8 Hz, 1 H). $^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ
14.1, 22.7, 23.85, 23.9, 26.1, 27.5, 28.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 40.4, 62.7, 64.9, 68.2, 69.3, 71.3, 72.9, 74.2, 75.0, 101.7, 107.5, 123.5, 125.8, 126.7, 126.9, 128.3, 128.6, 128.8, 130.1, 132.1,
133.8, 136.6, 138.5, 138.7, 138.9, 139.8, 140.9, 141.7, 141.9, 142.1,
142.2, 142.7, 142.75, 142.9, 142.95, 143.0, 143.05, 143.8, 144.5, 144.55, 144.6, 144.7, 144.9, 145.2, 159.4, 160.5, 162.1, 163.0, 163.1, 166.4. FAB-MS: 2205.6 ([M - BF_4]; calcd for $C_{147}H_{102}$-
$N_2O_8P_2CuFe$, 2205.7). Anal. Calcd for $C_{147}H_{102}N_2O_8P_2CuFeBF_4$: C, 77.01; H, 4.48; N, 1.22. Found: C, 76.92; H, 4.60; N, 1.10.

Electrochemistry. The CV measurements were carried out with a potentiostat Autolab PGSTAT100. Experiments were performed at room temperature in an homemade airtight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. The reference electrode consisted of a SCE separated from the solution by a bridge compartment. The counter electrode was a platinum wire of ca. 1 cm^2 apparent surface. The working electrode was a platinum microdisk (0.5 mm diameter). The supporting electrolyte [*n*-Bu_4N][BF_4] (Fluka, 99% electrochemical grade) was used as received and simply degassed under argon. Dichloromethane was freshly distilled over CaH_2 prior to use. The solutions used during the electrochemical studies were typically 10^{-3} M in compound and 0.1 M in supporting electrolyte. Before each measurement, the solutions were degassed by bubbling argon and the working electrode was polished with a polishing machine (Presi P230). Under these experimental conditions, Fc^+/ Fc is observed at +0.54 (0.01 V vs SCE.

Photophysics. Spectroscopic investigations were carried out in CH_2Cl_2 (Carlo Erba, spectrofluorimetric grade). Absorption spectra were recorded with a Perkin-Elmer λ40 spectrophotometer. Emission spectra were obtained with an Edinburgh FLS920 spectrometer (continuous 450 W xenon lamp), equipped with a Peltier-cooled Hamamatsu R928 photomultiplier tube (185-850 nm) or a Hamamatsu R5509-72 supercooled photomultiplier tube (193 K, 800-1700 nm range). Emission quantum yields were determined according to the approach described by Demas and Crosby[61] using [$Ru(bpy)_3Cl_2$] (Φ_{em}) 0.028 in an air-equilibrated water solution)[62] as the standard. Emission lifetimes (10^{-10}-10^{-5} s time scale) were determined with the time-correlated single-photon-counting technique using (a) an Edinburgh FLS920 spectrometer equipped with a laser diode head as the excitation source (1 MHz repetition rate, λ_{exc}) 407 nm, 200 ps time resolution upon deconvolution) and a Hamamatsu R928 PMT as the detector (setup details are reported elsewhere)[7] and (b) an IBH spectrometer equipped with a nanoLed as the excitation source (50 kHz repetition rate, λ_{exc}) 331 or 560 nm, 200 ps time resolution upon deconvolution) and an Horiba TBX05 PMT as the detector; analysis of the luminescence decay profiles against time was accomplished by using the DAS6 software provided by the manufacturer. Transient absorption spectra and lifetimes were detected upon excitation at 532 nm (Nd:YAG laser); details on the apparatus have been already reported.[44] Experimental uncertainties are estimated to be 8% for lifetime determinations, 20% for emission quantum yields, 10% for relative emission intensities in the NIR, and 1 and 5 nm for absorption and emission peaks, respectively.

IC800315E

---

(61) Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
(62) Nakamaru, K. *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1982**, *55*, 2697.

Conclusion Générale

La première partie de ce travail de thèse a été consacré à la synthèse et l'étude de complexes de cuivre(I) de type $[Cu(NN)(PP)]^+$. Nous avons en particulier systématiquement changé la nature du ligand PP afin de déterminer son influence sur la stabilité thermodynamique de cette famille de composés. Dans tous les cas, le ligand NN est un dérivé de la 1,10-phénanthroline. Il est apparu que les complexes dérivés du POP, du BINAP et du DPPF possèdent une stabilité thermodynamique nettement plus grande que les complexes homoleptiques $[Cu(NN)_2]^+$ et, de ce fait, ils ne se dissocient pas en solution. Par contre, dans le cas des complexes préparés à partir du DPPE, du DPPP et du PHANEPHOS, la stabilité thermodynamique du complexe hétéroleptique $[Cu(NN)(PP)]^+$ est du même ordre de grandeur que celle du complexe $[Cu(NN)_2]^+$ correspondant. En conséquence, le complexe $[Cu(NN)(PP)]^+$ se dissocie partiellement en solution pour conduire à un mélange de produits dans lequel nous avons pu identifier les espèces $[Cu(NN)(PP)]^+$ et $[Cu(NN)_2]^+$. Si ces produits se dissocient en solution, ils sont stables à l'état solide après cristallisation. En effet, nous avons pu les cristalliser et résoudre leur structure par diffraction des rayons X. En ce qui concerne les propriétés photophysiques de ces composés, seuls les dérivés du POP présentent une forte émission. Ceci nous a permis de les utiliser comme matériaux électroluminescents au sein de LEC. D'autre part, les dérivés du DPPF ne présentent aucune émission. En effet, l'état excité MLCT est dans ce cas piégé par l'unité ferrocène du ligand PP par un transfert d'énergie.

Lors de nos investigations, nous avons également testé les ligands DPPM et DPPB pour l'élaboration de complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$. Cependant, dans ces deux cas, les complexes hétéroleptiques n'ont pas pu être préparés. De fait, nous avons obtenu les complexes homoleptiques $[Cu(PP)_2]^+$ qui possèdent vraisemblablement une stabilité thermodynamique plus grande que les composés $[Cu(NN)(PP)]^+$. Cette observation nous a conduit à élaborer une famille de complexes cuivreux $[Cu(PP)_2]^+$ homo- et hétéroleptiques. Si des composés $[Cu(PP)_2]^+$ possédant deux ligands identiques étaient déjà connus, des systèmes hétéroleptiques associant deux types de bis-phosphines ne l'étaient pas. Les propriétés photophysiques de cette famille de molécules ont été étudiées et deux d'entre eux se sont avérés être d'excellent candidats pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons associés les complexes $[Cu(NN)(PP)]^+$ (PP = POP ou DPPF) avec un groupement accepteur, le C_{60}. Dans les deux cas, nous avons pu montrer

des interactions à l'état excité entre les différentes sous-unités. Par exemple, l'excitation photonique du complexe $[Cu(NN)(POP)]^+$ est suivie d'un processus de transfert d'électron conduisant à une espèce à charges séparées $[C_{60}^- - Cu^{2+}(NN)(POP)]$.

En conclusion, nos travaux sur les composés de type $[Cu(NN)(PP)]^+$ ont permis de montrer le rôle des ligands PP sur la stabilité et les propriétés électroniques de cette famille de molécules. En outre, nous avons montré que ce sont des composés électro- et photo-actifs intéressants pour l'élaboration de dispositifs moléculaires à propriétés électroniques originales. Finalement, cette étude nous a conduit à aborder d'une manière fortuite des complexes de type $[Cu(PP)_2]^+$. Les premiers résultats de l'étude de leurs propriétés électroniques ont montré leur potentiel comme nouveaux matériaux électroluminescents.

Publications

Les premieres page des publications ont été insérées.

ADVANCED MATERIALS

DOI: 10.1002/adma.200502365

Highly Luminescent Cu^{I} Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells[**]

By *Nicola Armaroli,* Gianluca Accorsi, Michel Holler, Omar Moudam, Jean-Francois Nierengarten,* Zhongyuan Zhou, René T. Wegh,** and *Richard Welter*

Electroluminescent coordination compounds are gaining increasing interest as active materials in organic light-emitting diodes (OLEDs).[1–3] They are also predicted to play an important role in lighting technologies, extending their influence from the vast field of inorganic LEDs[4] to the emerging area of OLEDs. Normally, for OLEDs, neutral metal complexes are chosen to avoid charge migration under the device electric field. This, unfortunately, limits the use of coordination compounds for OLED applications. Many charged luminescent metal complexes, such as Ru^{II} or Cu^{I},[5] are virtually not exploitable for OLEDs, although some examples of OLED devices with charged complexes as active materials have been reported.[6] A different type of electroluminescent device is a light-emitting electrochemical cell (LEC), which does make use of charged complexes to yield light output.[7,8] LECs are substantially different from OLEDs. The mobile ions in the electroluminescent layer drift towards the electrodes when a voltage is applied over the device, thereby facilitating charge-carrier injection from the electrodes. This results in two important advantages compared to traditional OLEDs: i) thick electroactive layers can be used without severe voltage penalties and shorts can be eliminated even for large-area pixels; ii) matching of the work function of the electrodes with the energy levels of the electroluminescent material is not required. These advantages make LECs particularly interesting for large-area lighting applications. In this type of device, the metal complex is used as the only electronically active component of the electroluminescent layer, i.e., it is not doped in a semiconducting host polymer, as in the case of OLEDs. In this paper we present two new strongly luminescent Cu^{I} complexes (**1**,**3**) and the first example reported to date of a LEC made with a charged Cu^{I} compound (**2**), which has been previously used in an OLED device.[6]

The Cu^{I} complexes **1**–**3** are depicted in Figure 1. Compound **2** was prepared according to a previously described procedure.[9] Complexes **1** and **3** were obtained in good yields by

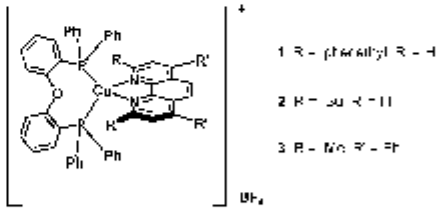


Figure 1. Copper(I) complexes **1**–**3**.

the reaction of 2,9-diphenethyl-1,10-phenanthroline[10] and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, respectively, with stoichiometric quantities of bis[2-(diphenylphosphino)-phenyl]ether (POP) and $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in dichloromethane at 25 °C.

Complexes **1**–**3** were characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy and their purity verified by elemental analysis. For compound **1**, crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by slow diffusion of Et_2O into a CH_2Cl_2 solution of **1**. The Oak Ridge thermal ellipsoid plot (ORTEP) drawing of the cationic moiety of **1** depicted in Figure 2 reveals a distorted tetrahedral coordination environment around Cu^{I} with P–Cu–P and N–Cu–N bond angles of 117.98(3) and 80.86(10)°, respectively. It can be noted that the POP ligand is bound to the metal only through its pair of P donor atoms, the ether O atom being at a non-bonding distance from the Cu^{I} center (> 3.2 Å).

[*] Dr. N. Armaroli, Dr. G. Accorsi
Molecular Photoscience Group
Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività del CNR
Via Gobetti 101, 40129 Bologna (Italy)
E-mail: armaroli@isof.cnr.it
Dr. J.-F. Nierengarten, O. Moudam
Groupe de Chimie des Fullerènes et des Systèmes Conjugués
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4 (France)
E-mail: jfnierengarten@lcc-toulouse.fr
Dr. R. T. Wegh, Z. Zhou
Philips Research
High Tech Campus 4, 5656 AE Eindhoven (The Netherlands)
E-mail: rene.wegh@philips.com
Dr. M. Holler
Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université Louis Pasteur et CNRS
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2 (France)
Prof. R. Welter
Laboratoire DECOMET, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg (France)

[**] We acknowledge the financial support of the EC through the Integrated Project OLLA (contract no. IST-2002-004607).

 © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

DOI: 10.1002/ejoc.200600772

A New Synthetic Route for the Preparation of 1,10-Phenanthroline Derivatives

Omar Moudam,[a] Fettah Ajamaa,[a] Allan Ekouaga,[b] Hind Mamlouk,[b] Uwe Hahn,[a] Michel Holler,[b] Richard Welter,[c] and Jean-François Nierengarten*[a]

Dedicated to Professor Nazario Martín on the occasion of his 50th birthday

Keywords: 1,10-Phenanthroline / Organolithium reagents / Cleavage reactions / Heterocycles

The intermediate resulting from the addition of an organolithium reagent to 1,10-phenanthroline has been quenched with benzyl bromide. The resulting protected dihydrophenanthroline intermediate is thus stabilized and can be used for further chemical transformations. This strategy allows to modify the reactivity of the phenanthroline backbone and offers a unique opportunity to perform chemical modifications that would not be possible when starting from 1,10-phenanthroline.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2007)

Phenanthroline derivatives are important building blocks for the preparation of coordination compounds[1] and metallosupramolecular ensembles.[2] The synthesis of functionalized 1,10-phenanthroline derivatives can be achieved by constructing the polycyclic aromatic scaffold under Skraup conditions. This route, however, is tedious and the overall yields are not always very good. Direct chemical modification of 1,10-phenanthroline is also possible, but only a few reactions allow for the regioselective introduction of substituents on the 1,10-phenanthroline backbone.[3,4] Among them, the addition of organolithium derivatives followed by hydrolysis and MnO_2 oxidation has proven to be a useful tool.[4] This reaction developed in the Sauvage group is efficient for the preparation of 2-substituted- and 2,9-disubstituted-1,10-phenanthroline derivatives. To the best of our knowledge, the intermediate resulting from the addition of the organolithium reagent to 1,10-phenanthroline has only been hydrolyzed to afford an air-sensitive dihydrophenanthroline intermediate that has been always directly aromatized. In this paper, we show that the addition product can be quenched with benzyl bromide. The resulting protected dihydrophenanthroline intermediate is thus stabilized and can be used for further chemical transformations. This strategy allows for the modification of the reactivity of the phenanthroline backbone and offers a unique opportunity to perform chemical modifications that would not be possible when starting from the corresponding aromatic derivative. Finally, the benzyl group can be removed to generate a modified phenanthroline product.

The reaction conditions were first adjusted with the monoaddition product resulting from the reaction of 1,10-phenanthroline (1 equiv.) with *n*-butyllithium (1.1 equiv.) in Et_2O at 0 °C (Scheme 1). Under optimized conditions, a slight excess of benzyl bromide (1.3 equiv.) was added to the reaction mixture. After 3 h, the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was then directly subjected to column chromatography to afford compound **1a** in 74% yield. Similarly, the treatment of 1,10-phenanthroline with *n*-hexyllithium and phenyllithium followed by the quenching with benzyl bromide gave **1b** and **1c**, respectively. The same reaction conditions were also used to prepare **3a–e** from compound **2**. The benzylated dihydrophenanthroline derivatives **1a–c** and **3a–e** were found reasonably stable under normal laboratory conditions and could be easily characterized. The ^{1}H NMR spectra of **1a–c** are characterized by two doublets with a coupling constant of ca. –15 Hz for the diastereotopic benzylic protons and three sets of signals (**1a–b**: δ = 3.8, 5.5, and 6.5 ppm; **1c**: δ = 5.1, 5.9, and 6.6 ppm) for the three protons of the nonaromatic six-membered ring. The same characteristic features are observed in the ^{1}H NMR spectra of **3a–e**.

When 1,10-phenanthroline is treated with an excess of *n*BuLi in Et_2O at room temperature for 24 h and quenched

[a] Groupe de Chimie des Fullerènes et des Systèmes Conjugués, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France
Fax: +33-561-55-30-03
E-mail: jfnierengarten@lcc-toulouse.fr
[b] Laboratoire de Physico-Chimie Bioinorganique, Université Louis Pasteur et CNRS (UMR 7509), Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM),
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France
Fax: +33-390-24-26-39
E-mail: mholler@chimie.u-strasbg.fr
[c] Laboratoire DECOMET, Université Louis Pasteur,
4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France
E-mail: welter@chimie.u-strasbg.fr
Supporting information for this article is available on the WWW under http://www.eurjoc.org or from the author.

 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 1032–1042
Inorganica Chimica Acta
www.elsevier.com/locate/ica

Heteroleptic Cu(I) complexes containing phenanthroline-type and 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene ligands: Structure and electronic properties

Nicola Armaroli [a,*], Gianluca Accorsi [a], Giacomo Bergamini [b], Paola Ceroni [b,*], Michel Holler [c], Omar Moudam [d], Carine Duhayon [d], Béatrice Delavaux-Nicot [d], Jean-Francois Nierengarten [d,*]

[a] Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Laboratorio di Fotochimica, Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy
[b] Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy
[c] Laboratoire de Physico-Chimie Bioinorganique, Université Louis Pasteur et CNRS (UMR 7509), Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France
[d] Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

Received 3 July 2006; accepted 28 July 2006
Available online 9 August 2006

Dedicated to Professor Vincenzo Balzani on occasion of his 70th birthday.

Abstract

Three new heteroleptic Cu(I) complexes containing one phenanthroline and one diphosphine type ligand ($[Cu(N–N)(P–P)]^+$) have been prepared. In particular, one ligand is constituted by 1,10-phenanthroline (**1**), 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (**2**) and 2,9-diphenethyl-1,10-phenanthroline (**3**) and the other ligand is in all cases 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf). Therefore, copper and iron metal centres are quite close one another, as evidenced by X-ray crystal diffraction. The structure together with the electrochemical and photophysical properties of these complexes have been compared to that of the corresponding complexes where dppf has been replaced by bis[2-(diphenylphosphino)-phenyl]ether (POP). Cyclic voltammetric experiments evidenced that the first oxidation process is located on the ferrocene moiety and that oxidation of Cu(I) is moved to more positive potential values and a chemical reaction is coupled to the electron transfer process. The absorption spectra show a metal-to-ligand charge transfer (MLCT) band, typical of Cu(I) phenanthroline complexes, at a higher energy compared to the homoleptic $[Cu(N–N)_2]^+$ species. No emission at either room temperature or 77 K has been observed for compounds **2** and **3**, contrary to the high luminescence observed for the corresponding POP complexes. This result is consistent with a photoinduced energy transfer from the Cu(I) complex to the ferrocene moiety.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cu(I) complex; Ferrocene; Luminescence; Electrochemistry

1. Introduction

The photophysics of Cu(I)-bisphenanthroline complexes ($[Cu(N–N)_2]^+$) has been the object of intensive investigations for over two decades [1–3]. These compounds exhibit metal-to-ligand charge transfer (MLCT) absorption bands in the visible spectral region and, in

* Corresponding authors. Tel.: +39 051 2099535; fax: +39 051 2099456.
E-mail addresses: armaroli@isof.cnr.it (N. Armaroli), paola.ceroni@unibo.it (P. Ceroni), mholler@chimie.u-strasbg.fr (M. Holler), jfnierengarten@lco-toulouse.fr (J.-F. Nierengarten).

0020-1693/$ - see front matter © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ica.2006.07.085

View Article Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue

Electrophosphorescent homo- and heteroleptic copper(I) complexes prepared from various bis-phosphine ligands†

Omar Moudam,[a] Adrien Kaeser,[a] Béatrice Delavaux-Nicot,[a] Carine Duhayon,[a] Michel Holler,[b] Gianluca Accorsi,[c] Nicola Armaroli,*[c] Isabelle Séguy,[d] Jose Navarro,[d] Pierre Destruel*[d] and Jean-François Nierengarten*[a]

Received (in Cambridge, UK) 16th May 2007, Accepted 13th June 2007
First published as an Advance Article on the web 26th June 2007
DOI: 10.1039/b707398d

Published on 26 June 2007. Downloaded by University of Wales Bangor on 03/06/2014 14:39:20.

Homo- and heteroleptic copper(I) complexes obtained from various chelating bis-phosphine ligands and $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ have been used for the preparation of light emitting devices.

The increasing market demand for low-cost flat-panel displays and efficient lighting sources is a strong driving force for intensive research on organic light-emitting diodes (OLEDs).[1] Fluorescent semi-conducting polymers have been widely used for such applications.[1] However, the internal quantum efficiency of the resulting devices is limited to 25% by the non-emissive triplet excitons produced in OLEDs based on singlet emitters.[1] To overcome this problem, devices employing triplet emitters have been developed in the past few years.[2] Such OLEDs using phosphorescent heavy metal complexes can, in principle, reach a quantitative internal quantum efficiency as both singlet and triplet excitons participate in the emission owing to intersystem crossing of the singlet excited states to the triplet states. To date, most of the electrophosphorescent materials used for OLED applications are complexes of noble metal ions such as Ir^{III}, Pt^{II}, Ru^{II} and Os^{II}.[1,2] Recent reports have however shown that inexpensive and non-toxic Cu^{I} coordination compounds are also promising candidates for light emitting devices.[3–6] As part of this research, we became interested in electrophosphorescent heteroleptic Cu^{I} complexes containing 1,10-phenanthroline (phen) and bis-phosphine (P–P) ligands.[6,7] By changing systematically the nature of the chelating P-ligand, we found that some of them produce stable homoleptic Cu^{I} complexes rather than the expected Cu^{I}(Phen)(P–P) derivative. In this paper, we now report on a series of homo- and heteroleptic $Cu^{I}(P–P)_2$ compounds prepared on the basis of this initial finding. Whereas examples of homoleptic $Cu^{I}(P–P)_2$ derivatives have been already described,[8] analogous heteroleptic Cu^{I} complexes combining two different P–P ligands have never been reported to the best of our knowledge. Finally, we also show that some of these compounds are promising materials for OLED applications.

Cu^{I}(Phen)(P–P) derivatives are usually prepared by reaction of 1,10-phenanthroline with a 1 : 1 mixture of the bis-phosphine ligand and a Cu^{I} salt such as $Cu(CH_3CN)_4BF_4$. When this standard procedure was applied to 1,2-bis(diphenylphosphino)-benzene (dppb) and bis(diphenylphosphino)methane (dppm), the formation of the expected Cu^{I}(Phen)(P–P) derivatives was not observed. Actually, the homoleptic complexes $Cu^{I}(dppb)_2$ (**1**) and $Cu^{I}(dppm)_2$ (**2**) were thus produced as their tetrafluoroborate salts. The structural assignment of **1** and **2** thus obtained was deduced from their $^{31}P\{H\}$ NMR spectra displaying sharp singlets at δ 8.1 and −7.3 ppm, respectively. The structures of both **1** and **2** were further confirmed by mass spectrometry. The expected molecular ion peaks were observed at m/z 955.7 for **1** ($[M - BF_4^-]^+$, calcd for $C_{60}H_{48}P_4Cu$: 955.20) and 831.2 for **2** ($[M - BF_4^-]^+$, calcd for $C_{50}H_{44}P_4Cu$: 831.17). Finally, it can be added that compounds **1** and **2** were obtained in good yields by reaction of dppb and dppm (2 equiv.), respectively, with $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (1 equiv.) in CH_2Cl_2. For complex **1**, crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis were obtained by slow diffusion of Et_2O into a CH_2Cl_2 solution of **1**.‡ As shown in Fig. 1, the Cu^{I} center adopts a highly distorted tetrahedral geometry as a result of the small bite angle of the dppb ligand (84.7°). It can be noted that the Cu atom

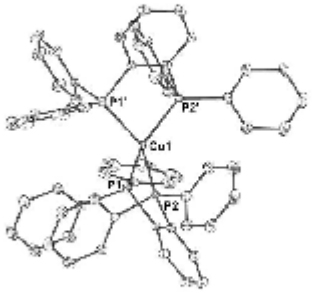


Fig. 1 ORTEP plot of the structure of the cation in **1**. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The prime (') characters in the atom labels indicate that these atoms are at equivalent position (3/2 − x, y, 3/2 − z). Selected bond lengths and bond angles: Cu(1)–P(1): 2.3092(8) Å; Cu(1)–P(2): 2.2907(9) Å; P(1)–Cu(1)–P(2): 84.72(3)°; P(1)–Cu(1)–P(1'): 122.59(5)°; P(1)–Cu(1)–P(2'): 120.94(3)°; P(2)–Cu(1)–P(2'): 127.85(5)°.

[a]*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR 8241), 205 route de Narbonne, 31077, Toulouse Cedex 4, France. E-mail: jfnierengarten@lcc-toulouse.fr; Fax: +33 (0) 5 61 55 30 03; Tel: +33 (0) 5 61 33 31 51*
[b]*Laboratoire de Physico-Chimie Bioinorganique, ULP-CNRS (UMR 7177), Institut de Chimie, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg Cedex 2, France*
[c]*Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Molecular Photoscience Group, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129, Bologna, Italy. E-mail: armaroli@isof.cnr.it; Fax: +39 051 639 98 44; Tel: +39 051 639 98 20*
[d]*Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE), UPS-CNRS (UMR 5213), 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 9, France. E-mail: Pierre.destruel@laplace.ups-tlse.fr; Fax: +33 (0) 5 61 55 64 52; Tel: +33 (0) 5 61 55 62 61*
† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details for the preparation of the compounds. DOI: 10.1039/b707398d

Inorg. Chem. **2008**, *47*, 6254−6261



Heteroleptic Copper(I) Complexes Coupled with Methano[60]fullerene: Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics

Andrea Listorti,[†] Gianluca Accorsi,[†] Yannick Rio,[†] Nicola Armaroli,*[,†] Omar Moudam,[‡] Aline Gégout,[‡] Béatrice Delavaux-Nicot,[‡] Michel Holler,[§] and Jean-François Nierengarten*[,§]

Molecular Photoscience Group, Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France, and Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), Université Louis Pasteur (ULP) et CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

Received February 19, 2008

Heteroleptic copper(I) complexes **CuPOP-F** and **CuFc-F** have been prepared from a fullerene-substituted phenanthroline ligand and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether (**POP**) and 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (**dppFc**), respectively. Electrochemical studies indicate that some ground-state electronic interaction between the fullerene subunit and the metal-complexed moiety are present in both **CuPOP-F** and **CuFc-F**. Their photophysical properties have been investigated by steady state and time-resolved UV−vis−NIR luminescence spectroscopy and nanosecond laser flash photolysis in a CH_2Cl_2 solution and compared to those of the corresponding model copper(I) complexes **CuPOP** and **CuFc** and of the fullerene model compound **F**. Selective excitation of the methanofullerene moiety in **CuPOP-F** results in regular deactivation of the lowest singlet and triplet states, indicating no intercomponent interactions. Conversely, excitation of the copper(I)-complexed unit (405 nm, 40% selectivity) shows that the strongly luminescent triplet metal-to-ligand charge-transfer (^{3}MLCT) excited state located at 2.40 eV is quenched by the carbon sphere with a rate constant of 1.6×10^8 s^{-1}. Details on the mechanism of photodynamic processes in **CuPOP-F** via transient absorption are hampered by the rather unfavorable partition of light excitation between the two chromophores. By determination of the yield of formation of the lowest fullerene triplet level through sensitized singlet oxygen luminescence in the NIR region, it is shown that the final sink of photoinduced processes is always the fullerene triplet. This can be populated via a two-step charge-separation charge-recombination process and a less favored ^{3}MLCT → $^3C_{60}$ triplet−triplet energy-transfer pathway. In **CuFc-F**, both of the photoexcited copper(I)-complexed and fullerene moieties are quenched by the presence of the ferrocene unit, most likely via ultrafast energy transfer.

Introduction

d^6 and d^{10} coordination compounds may possess low-lying metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states with marked reducing character; thus, they can be excellent partners for C_{60} fullerene electron acceptors in photoactive multicomponent hybrid systems.[1,2] In the search for the most appropriate electron/energy acceptors to be used in parallel with reducing coordination compounds, several criteria are usually met, which include reasonably long-lived excited-state lifetimes, good absorption in the UV−vis spectral region, photostability, and possibly photoluminescence. Accordingly, a large number of dyads in which fullerene is coupled with carefully chosen chromophores have been investigated over the years: porphyrin[3−8] and conjugated

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: armaroli@isof.cnr.it (N.A.), nierengarten@chimie.u-strasbg.fr (J.-F.N.).
† Consiglio Nazionale delle Ricerche.
‡ Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS.
§ Université Louis Pasteur (ULP) et CNRS.

(1) Meijer, M. D.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 141.
(2) Clifford, J. N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Nierengarten, J. F.; Armaroli, N. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 1005.
(3) Boyd, P. D. W.; Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 235.
(4) El-Khouly, M. E.; Ito, O.; Smith, P. M.; D'Souza, F. *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 79.

10.1021/ic800315e CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society
Published on Web 06/26/2008

DOI: 10.1002/ejic.200900954

Synthesis and Photophysical Properties of Copper(I) Complexes Obtained from 1,10-Phenanthroline Ligands with Increasingly Bulky 2,9-Substituents

Gianluca Accorsi,[a] Nicola Armaroli,*[a] Carine Duhayon,[b] Alix Saquet,[b] Béatrice Delavaux-Nicot,*[b] Richard Welter,[c] Omar Moudam,[b,d] Michel Holler,[d] and Jean-François Nierengarten*[d]

Keywords: Luminescence / Copper / Electrochemistry / Electronic structure / Phenanthroline

In this paper, we describe the synthesis and the electronic properties of a series of $[Cu(NN)_2]^+$ systems. The NN ligands investigated are 2,9-bis[(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl]-1,10-phenanthroline (**1**), 2,9-bis[(triisopropylsilyloxy)methyl]-1,10-phenanthroline (**2**), 2,9-bis[(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)ethyl]-1,10-phenanthroline (**3**), 2,9-bis[2,6-bis(benzyloxy)phenethyl]-1,10-phenanthroline (**4**) and 2-(1,3-diphenylpropan-2-yl)-9-phenethyl-1,10-phenanthroline (**5**). The electrochemical properties and the ground state electronic absorption spectra of $Cu(1)_2$–$Cu(5)_2$ are in line with the classical behaviour of such $[Cu(NN)_2]^+$ derivatives. Whereas all the compounds exhibit MLCT luminescence centered around 630–650 nm, the emission quantum yields and the lifetimes are dramatically different as a function of stereoelectronic effects and/or the possibility of internal exciplex quenching when oxygen-containing functional groups are attached to the phenanthroline ligands.

Introduction

1,10-Phenanthroline and its derivatives have been studied for decades as versatile chelating agents,[1,2] analytical probes,[3] DNA intercalators,[4] building blocks for multicomponent architectures[5–10] and molecular machines.[11] One of the most successful fields of exploitation of these ligands in coordination chemistry is concerned with the preparation of Cu^I complexes. Cu^I-bisphenanthroline complexes, $[Cu(NN)_2]^+$, display distorted tetrahedral geometries due to intra- and intermolecular (in solid state crystals) π-stacking interactions which are dictated by the size, chemical nature, and position of the phenanthroline substituents.[12–16]

Cu^I is characterized by a d^{10} electronic configuration[17] and exhibits a low oxidation potential, whereas phenanthroline is a good π* electron accepting molecule. Accordingly, $[Cu(NN)_2]^+$ may exhibit metal-to-ligand-charge-transfer (MLCT) absorption bands at relatively low energy, typically in the range 380–700 nm.[15–16] These features impart a marked color to these complexes which range from orange, to deep red to magenta, depending on the relative intensity of the various MLCT transitions, in turn related to the specific symmetry of the complex. $[Cu(NN)_2]^+$ with properly substituted phenanthroline ligands are also characterized by a relatively long-lived MLCT emission in the visible (Vis) spectral region. Over the years, substantial elongation of the excited state lifetime has been pursued by rational ligand design that has made $[Cu(NN)_2]^+$ potential alternatives to popular Ru^{II}-polypyridine complexes,[14,16,18] because of the larger abundance and smaller environmental impact of Cu compared to Ru. Thus Cu complexes are by far more attractive for potential applications such as dye-sensitized sroline complex, $[Cu(dtbp)_2]^+$ (dtbp = 2,9-di-*tert*-butyl-1,10-phenanthroline), which exhibits the longest MLCT emission lifetime (τ = 3260 ns) and largest emission quantum yield (Φ = 5.6%) ever reported for $[Cu(NN)_2]^+$ derivatives.[21,22] However, despite its outstanding photophysical properties, $[Cu(dtbp)_2]^+$ undergoes facile ligand replacement reactions, where one dtbp ligand is lost. Thus, this compound is not very stable in the presence of nucleophiles and coordinating solvents. Indeed, even weakly coordinating solvents such as acetone are capable of displacing one dtbp ligand.[22] Therefore, substantial research efforts are still needed to develop stable luminescent $[Cu(NN)_2]^+$ derivatives.

[a] Molecular Photoscience Group, Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy
E-mail: nicola.armaroli@isof.cnr.it
[b] Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France
E-mail: beatrice.delavaux-nicot@lcc-toulouse.fr
[c] Laboratoire DECOMET, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France
E-mail: welter@chimie.u-strasbg.fr
[d] Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires, Université de Strasbourg et CNRS (UMR 7509), Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France
E-mail: nierengarten@chimie.u-strasbg.fr
Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200900954.

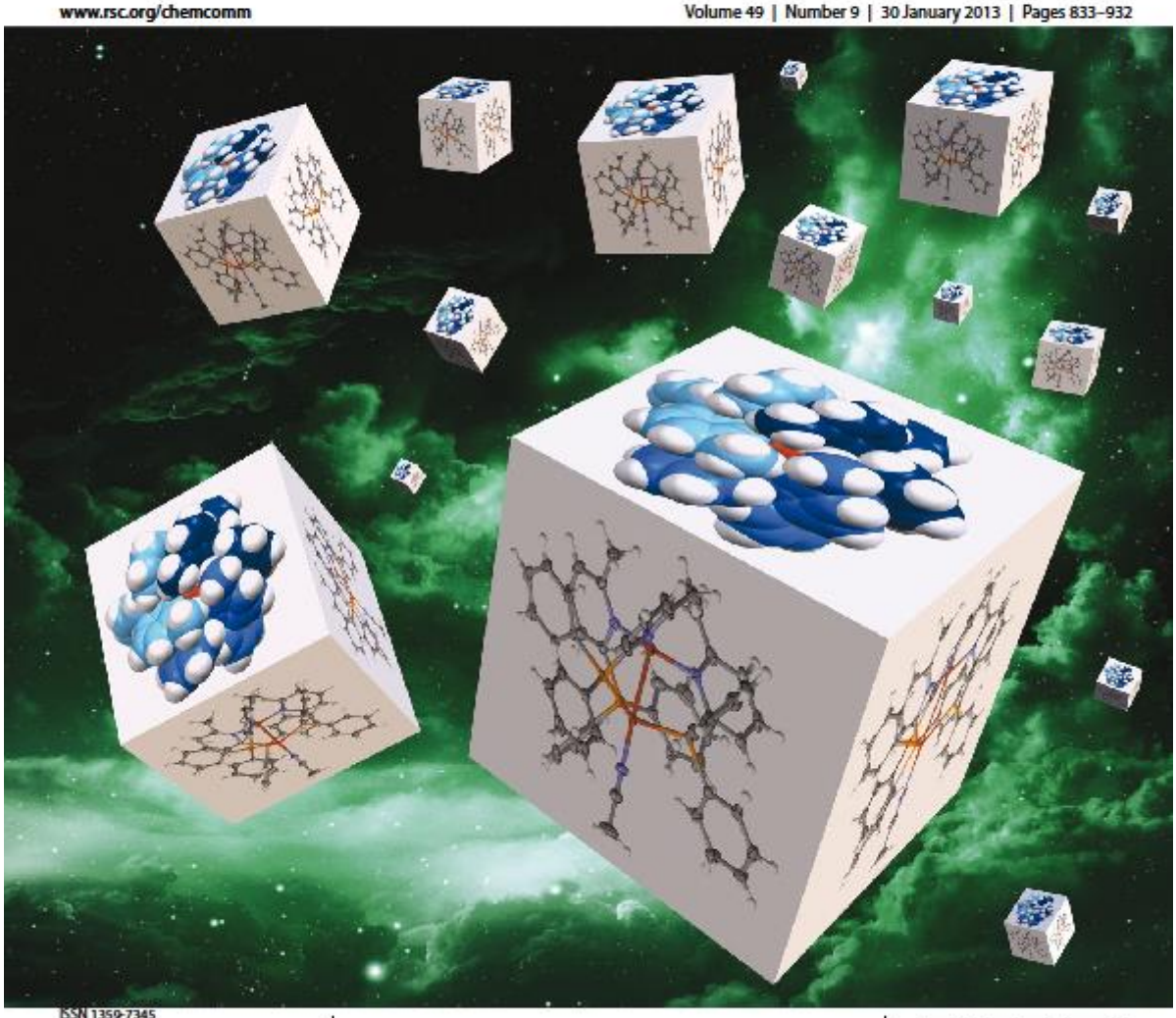
© 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ChemComm

Chemical Communications

www.rsc.org/chemcomm

Volume 49 | Number 9 | 30 January 2013 | Pages 833–932



ISSN 1359-7345

RSC Publishing

COMMUNICATION

Béatrice Delavaux-Nicot, Nicola Armaroli, Jean-François Nierengarten *et al.*
A stable and strongly luminescent dinuclear Cu(I) helical complex prepared from 2-diphenylphosphino-6-methylpyridine

1359-7345(2013)49:9;1-#

Inorganic Chemistry

Article

pubs.acs.org/IC

Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands

Adrien Kaeser,[†‡] Meera Mohankumar,[†] John Mohanraj,[§] Filippo Monti,[§] Michel Holler,[†] Juan-José Cid,[†] Omar Moudam,[†‡] Iwona Nierengarten,[†,∥] Lydia Karmazin-Brelot,[∥] Carine Duhayon,[‡] Béatrice Delavaux-Nicot,*[‡] Nicola Armaroli,*[§] and Jean-François Nierengarten*[†]

[†]Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires, Université de Strasbourg et CNRS (UMR 7509), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

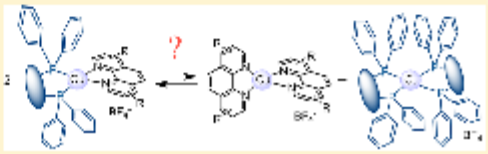
[§]Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy

[∥]Service de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France

[‡]Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR 8241), Université de Toulouse (UPS, INPT), 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

Supporting Information

ABSTRACT: Preparation of $[Cu(NN)(PP)]^+$ derivatives has been systematically investigated starting from two libraries of phenanthroline (NN) derivatives and bis-phosphine (PP) ligands, namely, (A) 1,10-phenanthroline (phen), neocuproine (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, dmp), bathophenanthroline (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Bphen), 2,9-diphenethyl-1,10-phenanthroline (dpep), and 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline (dpp); (B) bis(diphenylphosphino)methane (dppm), 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe), 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp), 1,2-bis(diphenylphosphino)-benzene (dppb), 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppFc), and bis[(2-diphenylphosphino)phenyl] ether (POP). Whatever the bis-phosphine ligand, stable heteroleptic $[Cu(NN)(PP)]^+$ complexes are obtained from the 2,9-unsubstituted-1,10-phenanthroline ligands (phen and Bphen). By contrast, heteroleptic complexes obtained from dmp and dpep are stable in the solid state, but a dynamic ligand exchange reaction is systematically observed in solution, and the homoleptic/heteroleptic ratio is highly dependent on the bis-phosphine ligand. Detailed analysis revealed that the dynamic equilibrium resulting from ligand exchange reactions is mainly influenced by the relative thermodynamic stability of the different possible complexes. Finally, in the case of dpp, only homoleptic complexes were obtained whatever the bis-phosphine ligand. Obviously, steric effects resulting from the presence of the bulky phenyl rings on the dpp ligand destabilize the heteroleptic $[Cu(NN)(PP)]^+$ complexes. In addition to the remarkable thermodynamic stability of $[Cu(dpp)_2]BF_4$, this negative steric effect drives the dynamic complexation scenario toward almost exclusive formation of homoleptic $[Cu(NN)_2]^+$ and $[Cu(PP)_2]^+$ complexes. This work provides the definitive rationalization of the stability of $[Cu(NN)(PP)]^+$ complexes, marking the way for future developments in this field.



INTRODUCTION

Cu(I) complexes prepared from phosphines and ligands such as 2,2′-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen) were first investigated in detail more than 30 years ago.[1,2] Initially, such systems generally prepared with PPh_3 as the P ligands looked promising because they exhibit long excited state lifetimes upon light excitation both in the solid state and in frozen solution.[1] They also display interesting photochemical properties in relation to bimolecular photoinduced electron transfer.[2] However, detailed studies have shown that exciplex quenching is important even for compounds incorporating bulky phosphines such as PPh_3.[1] Moreover, the speciation of these compounds was hard to control even in noncoordinating solvents such as CH_2Cl_2.[1] Subsequently, McMillin and co-workers reported mixed-ligand Cu(I) complexes prepared from 1,10-phenanthroline derivatives and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (POP).[3,4] Not only is ligand dissociation essentially suppressed for complexes prepared from this particular chelating bis-phosphine ligand[4] but also these compounds are characterized by remarkably high emission quantum yields from their long-lived metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited state. Following this key finding, numerous examples of related heteroleptic Cu(I) complexes have been prepared from bis-phosphine and aromatic diimine ligands.[5−9] Their outstanding emission properties have been exploited to produce efficient light-emitting devices, thus showing that inexpensive and earth-abundant Cu(I) is an

Received: August 2, 2013
Published: October 1, 2013

ACS Publications © 2013 American Chemical Society

dx.doi.org/10.1021/ic4020042 | Inorg. Chem. 2013, 52, 12140−12151

ChemPubSoc Europe

FULL PAPER

DOI:10.1002/ejic.201301349

Homoleptic Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Bisphosphine Complexes

Adrien Kaeser,[a,b] Omar Moudam,[a,b] Gianluca Accorsi,[c] Isabelle Séguy,*[d,e] Jose Navarro,[d] Abdelhalim Belbakra,[c] Carine Duhayon,[b] Nicola Armaroli,*[c] Béatrice Delavaux-Nicot,*[b] and Jean-François Nierengarten*[a,b]

Dedicated to Bruno Chaudret on the occasion of his 60th birthday

Keywords: Phosphine ligands / Copper / Silver / Gold / Emission

A series of homoleptic copper(I), silver(I), and gold(I) complexes of two bisphosphine ligands {1,2-bis(diphenylphosphino)benzene, dppb; bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether, POP} have been prepared. Whilst all three $[M(dppb)_2]BF_4$ complexes are tetracoordinate, this geometry is found only for the silver(I) complex with POP. Instead, $[Cu(POP)_2]^+$ and $[Au(POP)_2]^+$ adopt a trigonal coordination geometry with an uncoordinated phosphorus atom. A close inspection of the P–M bond lengths reveals an interesting trend. From the copper to silver and gold complexes, a substantial elongation is found. On the other hand, from the silver to gold compounds, a decrease in the M–P bond length is found. Indeed, gold(I) has a smaller van der Waals radius than silver(I) as a result of its peculiar relativistic effects. Electrochemical investigations revealed two oxidation processes for all of the $[M(dppb)_2]BF_4$ and $[M(POP)_2]BF_4$ complexes. The first oxidation is likely metal-centered, whereas the second one corresponds to ligand-centered processes in all cases. The emission properties of these compounds in solution, in frozen rigid matrices at 77 K, and in the solid state at room temperature have been systematically investigated. Although all of them are weak emitters in solution, remarkably high emission quantum yields were found in the solid state, in particular for $[Cu(dppb)_2]BF_4$ and $[Ag(dppb)_2]BF_4$. Finally, these two compounds were used for the fabrication of light-emitting devices. Interestingly, both the copper(I) and the silver(I) complex afford quite broad electroluminescence spectra with white light emission.

Introduction

Bisphosphines are widely used chelating ligands, and the coordination properties of many commercially available bisphosphine derivatives have been systematically investigated with virtually all of the metallic elements.[1] In the particular case of the group 11 elements, a strong driving force for structural investigations of bisphosphine complexes is related to their relevance in the field of catalysis.[2] In contrast, their electronic properties have attracted attention only in recent years. The discovery of strongly luminescent copper(I) complexes incorporating bisphosphine ligands in their coordination sphere has been the starting point of this research. In particular, McMillin and coworkers have reported heteroleptic Cu^I complexes prepared from 1,10-phenanthroline derivatives and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether (POP).[3,4] which are characterized by remarkably high emission quantum yields from their long lived metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states. Following this key finding, numerous examples of related heteroleptic Cu^I complexes have been prepared from bisphosphine and aromatic diimine ligands.[5–7] Eventually, copper(I) compounds prepared exclusively from bisphosphine ligands were also reported.[8,9] Some of these compounds exhibit excellent emission properties, which have been exploited to fabricate efficient electroluminescent devices; therefore, inexpensive and earth-abundant copper(I)

[a] Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires, Université de Strasbourg et CNRS (UMR 7509),
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France
E-mail: nierengarten@unistra.fr
http://www-ecpm.u-strasbg.fr/umr7509/WebLaboNierengarten.htm
[b] Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UPR 8241), Université de Toulouse (UPS, INPT),
205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse, France
E-mail: beatrice.delavaux-nicot@lcc-toulouse.fr
http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/spip.php?article25
[c] Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy
E-mail: nicola.armaroli@isof.cnr.it
http://www.isof.cnr.it/?q=content/armaroli-nicola
[d] Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), UPS-CNRS (UMR 5213),
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France
[e] CNRS, LAAS,
7 avenue du colonel Roche, 31400 Toulouse, France
E-mail: iseguy@laas.fr
http://www.laas.fr/MICA/

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201301349.

© 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Partie Expérimentale

Electrochimie

Les études électrochimiques ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un ensemble potentio-galvanostasique, Autolab PGSTAT 100 piloté par le logiciel GPES version 4,9.
La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage à trois électrodes placé dans une cage de Faraday. L'électrode de référence (électrode au calomel saturée, ECS) est séparée de la solution par un fritté. L'électrode auxiliaire est une grille de platine et l'électrode de travail un disque de platine de 0,5 mm de diamètre.
Les comportements électrochimiques des composés ont été étudiés à température ambiante dans un milieu (10 mL) comprenant du dichlorométhane distillé comme solvant et du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (n-Bu_4NBF_4) à 0,1 M comme électrolyte support (Fluka puriss electrochemical grade)
Les **études en voltamétrie cyclique** (régime transitoire ; transient state) sont réalisées dans les conditions suivantes :

Vitesse de balayage : 100 mV/s
Plusieurs balayages ont été réalisés : total (balayage de tout le domaine d'électroactivité en partant du potentiel d'équilibre et en oxydation), partiel soit en oxydation soit en réduction.

Les **études en voltamétrie linéaire** (régime stationnaire ; steady state) sont réalisées dans les conditions suivantes :

Vitesse de balayage : 5 mV/s
Le plus souvent deux balayages ont été faits :
Le premier en oxydation en partant du potentiel d'équilibre
Le second en réduction en partant du potentiel d'équilibre

Les **études en voltamétrie vague carrée** (Osteryoung square wave voltammetry) sont réalisées dans les conditions suivantes :

Fréquence : 10 Hz
Amplitude : 20 mV

Pas de potentiel : 5 mV

Le plus souvent deux balayages ont été faits :

Le premier en oxydation en partant du potentiel d'équilibre.

Le second en réduction en partant du potentiel d'équilibre.

Diffractions des rayons X sur monocristaux :

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué soit sur un diffractomètre 4 cercles XCALIBUR d'Oxford Diffraction, soit sur un diffractomètre à un cercle IPDS de STOE. Ces deux appareils sont équipés d'un système basse température à azote liquide. Les résolutions ont été réalisées à l'aide des méthodes directes (SIR 92).[1] Les structures ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur les facteurs de structure F à l'aide du programme CRYSTALS.[2] Les facteurs atomiques ont été tirés des tableaux internationaux de la cristallographie des rayon-X.[3]

Appareils et services

Les points de fusion ont été mesurés en tube capillaire sur un appareil électrothermique digital et ne sont pas corrigés.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 200 (200 MHz), Bruker AC 300 (300 MHz) à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg et sur des spectromètres ARX 250 (250 MHz), Bruker DPX 300 à 293 K au service commun du LCC-Toulouse.

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (CD_2Cl_2 : 5,32 ppm ; $CDCl_3$: 7,26 ppm). Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne puis, entre parenthèses :

multiplicité du signal (s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet)

Constante(s) de couplage

Nombre de protons impliqués

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg et par le laboratoire de Microanalyse du LCC-Toulouse (les analyses élémentaires ont été effectuées par l'analyseur Perkin–Elmer 2400 B)

Spectres de masse

Les spectres de masse ont été effectués par :
le Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, par Jean-Marc Strub et Raymond Hueber pour les FAB et les Electrospray.
Le Service Commun de Spectrométrie de Masse de la Structure Fédérative en Chimie Moléculaire, Université Paul Sabatier ; Toulouse, par Eric Leroy, Nathalie Martins et Catherine Claparols pour les Electrospray.
Electrospray : Spectre de masse Q-TRAP Applied Biosystems (triplet quadripôle- Q_3 = trappe ionique linéaire).
Source TurboIonspray, mode positif ou négatif
Gaz d'ionisation, de fragmentation : Azote
Conditions : pression atmosphérique
FAB : Spectre de masse Nermag R 10-10
Ionisation FAB (Fast Atom Bombardement)
Matrices: MNBA, GLYCEROL, THIOGLYCEROL, LYCEROL-THIOGLYCEROL ou ONPOE.
Bombardement par atome rapide de Xenon positif ou négatif.
Conditions : sous-vide.
Les masses molaires sont données en g/mol.

<u>Supports chromatographiques :</u>

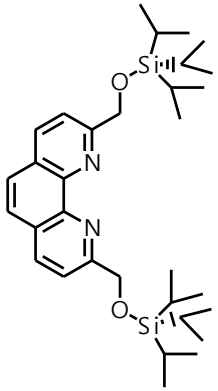
Chromatographie préparative sur colonne :
silice : silica gel 60 (230-400 mesh, 0,040-0,063 mm), E. Merck. alumine : oxyde d'aluminium 90 standardisé, E. Merck.
Chromatographie d'exclusion de taille, par perméation de gel (GPC) :
Bio-Beads S-X1, Bio-Rad, CH_2Cl_2 (600-14000 g/mol).
Chromatographie sur couche mince :
Silice : plaque de verre recouverte de gel de silice 60 F254, E. Merck.
Alumine : plaque Polygram Alox N/UV 254-0,2 mm d'oxyde d'aluminium avec indicateur de fluorescence, Macherey-Nagel.

Solvants et réactifs

Tous les solvants anhydres (DMF, éthanol absolu, méthanol absolu, toluène, benzène, acétonitrile, éther, DCM) ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié. L'éther diéthylique et le THF ont été obtenus par distillation sous argon sur sodium/benzophénone et le Et_3N sur KOH.

Tous les produits et réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable.

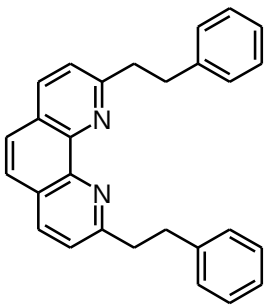
*Préparation du ligand (**2**).*



Le TiPSCl (1g; 5,2 mmol) et de l'imidazole (0,36 g; 5,2 mmol) sont ajoutés à une solution de 2 (0,5 g; 2,08 mmol) dans 20 mL de DMF à 0°C. Après 4 heures d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est repris dans CH_2Cl_2. La phase organique est alors lavée avec de l'eau, puis séchée avec $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Après chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2), le produit **2** est obtenu avec un rendement de 73 %.

Solide jaune. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 1,14 (d, *J* = 6,5 Hz, 36 H); 1,25 (m, 6 H); 5,36 (s, 4 H); 7,75 (s, 2 H); 8,02 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 8,28 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H).

*Préparation du ligand (**4**).*

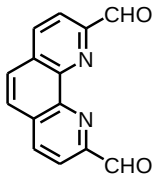


Une solution à 1,6 M de *n*-BuLi (8,7 mL ; 14 mmol) dans de l'hexane est ajoutée goutte à goutte à un mélange de *t*BuOK (1,68 ;15 mmol) et de diisopropylamine (2,25 mL ; 16 mmol) dans 60 mL

de THF dégazé à – 78°C. Après une heure, une solution de néocuproïne (1,04 g ; 5 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée au milieu réactionnel à –78°C. Après une heure de réaction, une solution de bromure de benzyle (1,32 mL ; 11 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée à la réaction à –78°C. Après 2 heures on ajoute 5 mL du CH_3OH et on verse le mélange dans une solution aqueuse saturée de NH_4Cl. Le THF est évaporé, le résidu est extrait avec CH_2Cl_2, puis le produit est purifié par une chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2). Le produit **4** est obtenu par un rendement de 40 %.

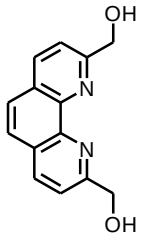
Incolore vitreux. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 3,35 (m, 4 H); 3,60 (m, 4 H); 7,36 (m, 10 H); 7,50 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,73 (s, 2 H) ; 8,15 (d, *J* = 8 Hz, 2 H).

*Préparation du ligand (**6**)*



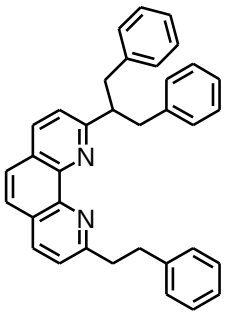
Un mélange de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (4 g; 18,41 mmol) et de dioxyde de sélénium (10 g; 89,36 mmol) dans du dioxane (200 mL) est chauffé sous reflux pendant deux heures. Après filtration à chaud sur célite, le produit est a mis à cristalliser à froid. Après filtration, on obtient **6** sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 74 %. RMN-^{1}H (300 MHz, [D_6] DMSO) : δ 8,42 (s, 2 H); 8,44 (d, *J* = 8,2 Hz, 2 H); 8,93 (dd, *J* = 0,8 Hz, *J* = 8,2 Hz, 2 H); 10,48 (d, *J* = 0,8 Hz, 2 H, CHO).

*Préparation du diol (**7**).*



Une solution de **6** (3,22 g; 14,82 mmol) et de borohydrure de sodium (0,64 g; 16,91 mmol) dans 300 mL d'éthanol absolu, est chauffée sous reflux pendant 2 heures. Le mélange est concentré, et le résidu est cristallisé dans l'eau à froid. Après filtration et lavage avec l'eau le produit est séché par un mélange azéotropique (51 mL toluène et 35 mL éthanol). Le produit **7** est obtenu avec un rendement de 46 %. Solide jaune orange. RMN-^{1}H (300 MHz, CD_3OD) : δ 4,70 (s, 4 H); 4,91 (s, 2 H); 7,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 7,80 (s, 2 H); 8,17 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H).

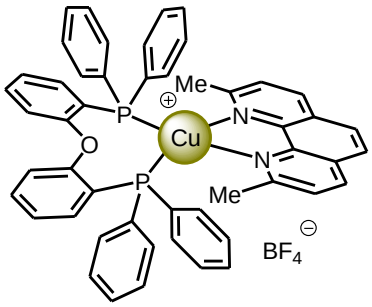
*Préparation du ligand (**9**).*



Une solution à 1,6 M de *n*-BuLi (8,7 mL ; 14 mmol) dans de l'hexane est ajoutée goutte à goutte à un mélange de *t*BuOK (1,68 ;15 mmol) et de diisopropylamine (2,25 mL ; 16 mmol) dans 60 mL de THF dégazé à – 78°C. Après une heure, une solution de néocuproïne (1,04 g ; 5 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée au milieu réactionnel à –78°C. Après une heure de réaction, une solution de bromure de benzyle (4,80 mL ; 40 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée à la réaction à –78°C. Après 2 heures on ajoute 5 mL du CH_3OH et on verse le mélange dans une solution aqueuse saturée de NH_4Cl. Le THF est évaporé, le résidu est extrait avec CH_2Cl_2, puis le produit est purifié par une chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2). Le produit **9** est obtenu par un rendement de 42 %.

Huile jaune. RMN^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 3,16 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 6 Hz, 2 H); 3,44 (m, 6 H); 3,78 (m, 1 H); 7,14 (m, 14 H); 7,36 (t, *J* = 7 Hz, 3 H); 7,58 (*AB*, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,88 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 8,02 (d, *J* = 8 Hz, 1 H). RMN-^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 35,23; 40,88; 40,90; 41,62; 52,03; 122,84; 123,17; 125,57; 125,65; 125,81; 125,91; 127,19; 127,32; 128,10; 128,21; 128,39; 128,82; 129,34; 129,57; 135,49; 136,11; 140,85; 142,21; 161,55; 163,54.

*Préparation du complexe (**10**).*

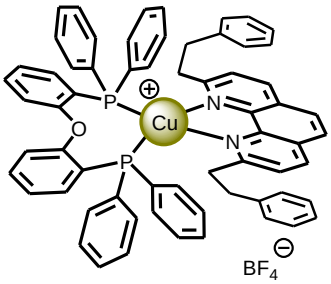


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,30 g; 0,93 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,50 g; 0,93 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,20 g; 0,93 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **10** avec un rendement de 70 %.

Point de fusion= 245°C

Cristaux jaunes. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 2,43 (s, 6 H); 7,00 (m, 18 H); 7,18 (m, 8 H); 7,33 (m, 2 H); 7,60 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,86 (s, 2 H); 8,38 (d, *J* = 8 Hz, 2 H).

*Préparation du complexe (**11**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,20 g; 0,66 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,35 g; 0,66 mmol) dans de CH_2Cl_2 (30 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diphénethyl-1,10-phénanthroline (0,25 g; 0,66 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est

concentrée à 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **11** avec un rendement de 87 %.

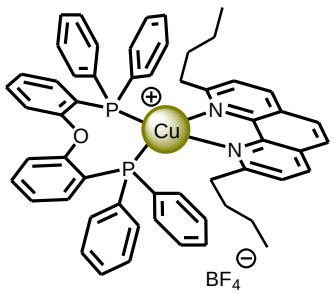
Point de fusion = 237°C

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 2,67 (m, 4 H); 3,18 (m, 4 H); 6,50 (m, 6 H); 6,93 (m, 16 H); 7,15 (m, 16 H); 7,71 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,93 (s, 2 H); 8,51 (d, *J* = 8 Hz, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 33,30; 41,80; 120,33; 123,26; 124,60; 126,06; 126,32; 128,01; 128,21; 128,42; 129,81; 132,04; 132,65; 133,25; 138,43; 139,57; 142,93;

158,46; 161,10. Microanalyse calculée pour $C_{64}H_{52}N_2P_2OCuBF_4$: C 71,35; H 4,86; N 2,60. Trouvée : C 70,77; H 4,81; N 2,55.

Paramètre	**Complexe 11**
Formule chimique	$C_{64}H_{52}CuN_2OP_2;BF_4$
Poids moléculaire	1077,43
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	13,204 (2)
b (Å)	24,218 (4)
c (Å)	18,962 (3)
α (°)	90
B (°)	99,201(8)
γ (°)	90
V (Å^3)	5985,55 (16)
Z	4
Densité	1,51
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	1,055
F (000)	1808
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-26,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-14, -20, -25) à (14, 20, 25)
Nb. de réflexions mesurées	38718
Nb. de réflexions indépendantes (R_{int})	7618 (0,08)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,073
réflexions / contraintes / paramètres	5069/0/490
R	0,0553 [I > 0,7 σ (I)]
wR	0,0657 [I > 0,7 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	1,01 et –0,91

*Préparation du complexe (**12**).*



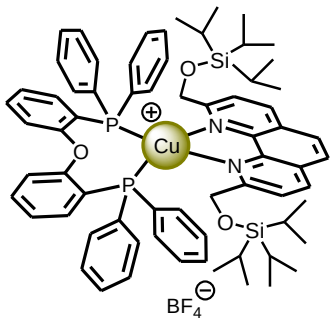
Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,011 g; 0,34 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther (0,18 g; 0,34 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-dibutyl-1,10-phénanthroline (0,10 g; 0,34 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **12** avec un rendement de 65 %.

Point de fusion = 198°C

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0,60 (m, 6 H); 0,70 (m, 4 H); 1,25 (m, 4 H); 2,82 (t, *J* = 6 Hz, 4 H); 6,94 (m, 10 H); 7,02 (t, *J* = 7 Hz, 8 H); 7,18 (m, 8 H); 7,33 (m, 2 H); 7,65 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,91 (s, 2 H); 8,46 (d, *J* = 8 Hz, 2 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 13,74; 22,20; 30,47; 40,61; 120,18; 123,37; 125,09; 125,37; 126,14; 127,97; 128,42; 129,81; 131,45; 132,06; 132,84; 133,43; 138,15; 142,88; 157,93; 162,63.

Microanalyse calculée pour $C_{56}H_{52}N_2P_2OCuBF_4$: C 68,54; H 5,34; N 2,85. Trouvée : C 68,34; H 5,25; N 2,81.

*Préparation du complexe (**13**).*

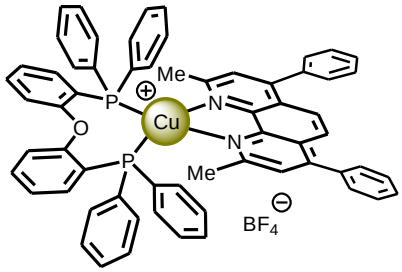


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,06 g; 0,18 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-CH_2OTIPS-1,10-phénanthroline (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **13** avec un rendement de 76 %.

Point de fusion 115°C.

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0,79 (m, 6 H); 0,85 (d, *J* = 6 Hz, 36 H); 4,72 (s, 4 H); 6,88 (m , 8 H); 6,98 (t, *J* = 7 Hz, 8 H); 7,16 (m, 8 H); 7,32 (m, 2 H) ; 7,45 (m, 2 H); 8,03 (s, 2 H); 8,09 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 8,58 (d, *J* = 8 Hz, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 11,36; 11,84; 17,36; 17,91; 66,84; 120,64; 122,18; 124,91; 125,30; 126,92; 128,66; 128,85; 129,87; 131,84; 132,30; 133,97; 138,38; 138,72; 142,17; 142,60; 158,37; 160,05; 161,84.

*Préparation du complexe (**14**).*

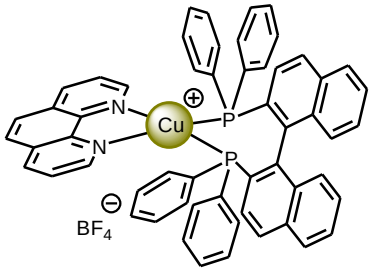


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,06 g; 0,18 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (0,66 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **14** avec un rendement de 69 %.

Point de fusion = 165°C

Cristaux jaunes. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 2,52 (s, 6 H); 7,05 (m, 18 H); 7,22 (m, 12 H); 7,52 (m, 5 H); 7,56 (m, 5 H); 7,83 (s, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 27,32; 120,17; 123,60; 125,17; 125,28; 128,47; 128,97; 129,31; 129,36; 129,86; 131,77; 132,33; 132,79; 133,68; 136,28; 143,78; 150,17; 158,35.

*Préparation du complexe (**15**).*

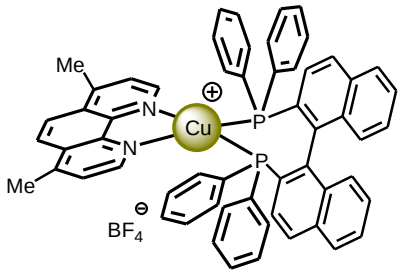


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (S)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((*S*)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **15** avec un rendement de 67 %.

Point de fusion = 174°C

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 6,65 (t, *J* = 7,5 Hz, 4 H); 6,80 (t, *J* = 7 Hz, 2 H); 6,86 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,16 (m, 14 H); 7,36 (m, 4 H); 7,67 (dd, *J* = 8 Hz ; *J* = 8 Hz, 4 H); 8,02 (dd, *J* = 4 Hz ; 4 Hz, 2 H); 8,12 (s, 2 H); 8,67 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 8,99 (d, *J* = 4 Hz, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 125,53; 126,52; 126,80; 127,06; 127,21; 127,50; 128,11; 128,79; 129,01; 129,21; 129,45; 129,79; 130,47; 131,42; 132,03; 132,79; 133,12; 133,36; 133,90; 138,18; 139,19; 143,25; 150,48. *FAB-MS* [M-BF_4^-] 865,1. Microanalyse calculée pour $C_{56}H_{40}N_2P_2CuBF_4$: C 70,56; H 4,23; N 2,94. Trouvée : C 70,87; H 4,25; 2,68.

*Préparation du complexe (**16**).*



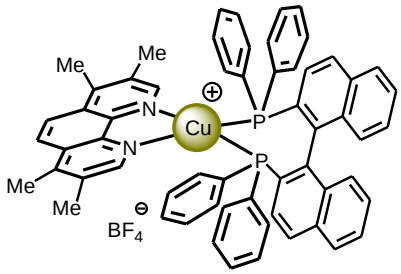
Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (S)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((*S*)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **16** avec un rendement de 70 %.

Point de fusion = 187°C

Cristaux jaunes. RMN-^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,93 (s, 6 H); 6,61 (t, *J* = 7 Hz, 4 H); 6,80 (t, *J* = 7 Hz, 2 H); 6,87 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,09 (m, 12 H); 7,31 (m, 8 H); 7,69 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 4 Hz , 4 H); 7,80 (d, J = 4 Hz, 2 H); 8,30 (s, 2 H); 8,80 (d, *J* = 4 Hz, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 19,90; 124,29; 126,74; 127,50; 127,79; 128,06; 128,18; 128,35; 128,94; 129,80; 130,13; 130,31; 130,52; 131,32; 132,40; 133,19; 133,43; 133,68; 134,15; 134,66; 134,98; 140,22; 144,46; 148,76; 150,87. Microanalyse calculée pour $C_{58}H_{44}N_2P_2CuBF_4.H_2O$: C 69,71; H 4,64; N 2,80. Trouvée : C 69,74; H 4,43; N 2,68.

Paramètre	**Complexe 16**
Formule chimique	$C_{58.50}H_{51}CuN_2O_3P_2Cl$;BF_4
Poids moléculaire	1077,81
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P1 2_1 1
a (Å)	11,4850 (13)
b (Å)	20,356 (2)
c (Å)	12,8743 (17)
α (°)	90
B (°)	107,287 11)
γ (°)	90
V (Å^3)	2873,9 (16)
Z	2
Densité	1,24
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,538
F (000)	1102,000
T (K)	100
Domaine angulaire (°)	3,00-29,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-15, -27, -12) to (11, 16, 17)
Nb. de réflexions mesurées	13555
Nb. de réflexions indépendantes (R_{int})	9824 (0,09)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,073
réflexions / contraintes / paramètres	5069/0/490
R	0,097 [I > 3,00 σ (I)]
wR	0,109 [I > 3,00 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	1,42 et –1,18

*Préparation du complexe (**17**).*

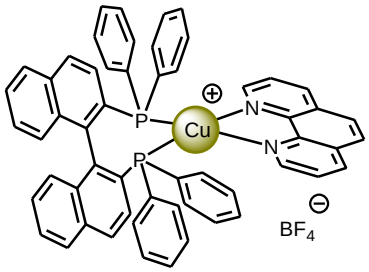


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (S)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((S)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **17** avec un rendement de 66 %.

Point de fusion = 190°C

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,55 (s, 6 H); 2,85 (s, 6 H); 6,72 (t, *J* = 7 Hz, 4 H); 6,91 (m, 4 H); 7,17 (m, 10 H); 7,34 (m, 8 H); 7,47 (m, 2 H); 7,79 (t large, *J* = 9 Hz, 4 H); 8,33 (s, 2 H); 8,40 (s large, 2 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 14,77; 17,40; 123,18; 126,69; 127,01; 127,25; 127,47; 128,01; 128,07; 128,80; 128,92; 129,12; 129,33; 129,58; 130,38; 131,13; 132,46; 133,15; 134,04; 134,10; 139,59; 142,36; 145,04; 151,24. Microanalyse calculée pour $C_{60}H_{48}N_2P_2CuBF_4.H_2O$: C 70,15; H 4,91; N 2,73. Trouvée : C 70,68; H 4,67; N 2,63.

*Préparation du complexe (**18**).*

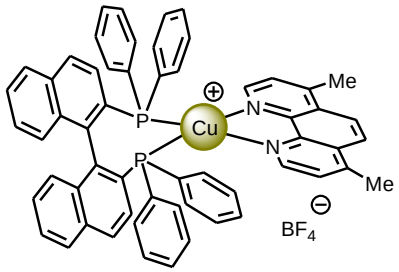


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((*R*)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **18** avec un rendement de 87 %.

Point de fusion = 174°C.

Cristaux jaune. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 6,65 (t, *J* = 7,5 Hz, 4 H); 6,80 (t, *J* = 7 Hz, 2 H); 6,86 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,16 (m, 14 H); 7,36 (m, 4H); 7,67 (dd, *J* = 8 Hz ; *J* = 8 Hz, 4 H); 8,04 (dd, *J* = 4 Hz ; 4 Hz, 2 H); 8,09 (s, 2 H); 8,65 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 8,99 (d, *J* = 4 Hz, 2 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 125,53; 126,52; 126,80; 127,06; 127,21; 127,50; 128,11; 128,79; 129,01; 129,21; 129,45; 129,79; 130,47; 131,42; 132,03; 132,79; 133,12; 133,36; 133,90; 138,18; 139,19; 143,25; 150,48. Microanalyse calculée pour $C_{56}H_{40}N_2P_2CuBF_4$: C 70,56; H 4,23; N 2,94. Trouvée : C 70,36; H 4,41; N 2,56.

*Préparation du complexe (**19**).*



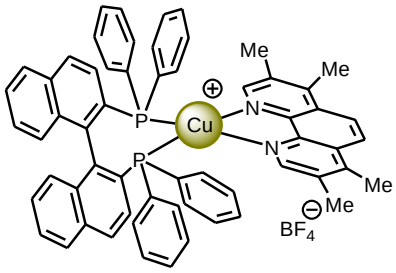
Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((*R*)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **19** avec un rendement de 75 %.

Point de fusion = 187°C

Cristaux jaune. RMN-^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2.93 (s, 6 H); 6,61 (t, *J* = 7 Hz, 4 H); 6,80 (t, *J* = 7 Hz, 2 H); 6,87 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,09 (m, 12 H); 7,31 (m, 8 H); 7,69 (dd, *J* = 8 Hz, *J* =4 Hz , 4 H); 7,80 (d, J = 4 Hz, 2 H); 8,30 (s, 2 H); 8,80 (d, *J* = 4 Hz, 2 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 19,90; 124,29; 126,74; 127,50; 127,79; 128,06; 128,18; 128,35; 128,94; 129,80;

130,13; 130,31; 130,52; 131,32; 132,40; 133,19; 133,43; 133,68; 134,15; 134,66; 134,98; 140,22; 144,46; 148,76; 150,87. Microanalyse calculée pour $C_{58}H_{44}N_2P_2CuBF_4.H_2O$: C 69,71; H 4,64; N 2,80. Trouvée : C 69,79; H 4,56; N 2,79.

*Préparation du complexe (**20**).*

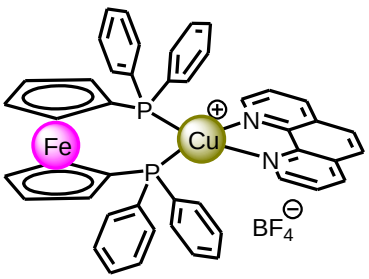


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **20** avec un rendement de 69 %.

Point de fusion = 190°C.

Cristaux jaunes RMN-^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,55 (s, 6 H); 2,85 (s, 6 H); 6,72 (t, *J* = 7 Hz, 4 H); 6,91 (m, 4 H); 7,17 (m, 10 H); 7,34 (m, 8 H); 7,47 (m, 2 H); 7,79 (t large, *J* = 9 Hz, 4 H); 8,33 (s, 2 H); 8,40 (s large, 2 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 14,77; 17,40; 123,18; 126,69; 127,01; 127,25; 127,47; 128,01; 128,07; 128,80; 128,92; 129,12; 129,33; 129,58; 130,38; 131,13; 132,46; 133,15; 134,04; 134,10; 139,59; 142,36; 145,04; 151,24. Microanalyse calculée pour $C_{60}H_{48}N_2P_2CuBF_4.H_2O$: C 70,15; H 4,91; N 2,73. Trouvée : C 70,60; H 4,86; N 2,52.

*Préparation du complexe (**21**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,06 g ; 0,18 mmol) et de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (DPPF) (0,06 g ; 0,10 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution 1,10-

phénanthroline (0,04 g ; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

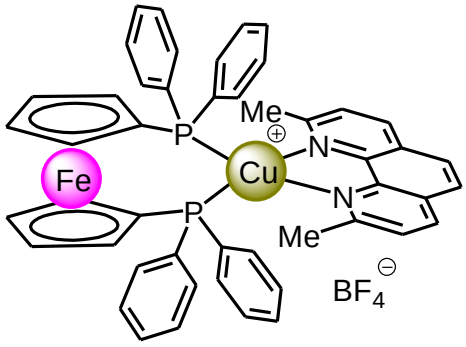
La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **21** avec un rendement de 71 %.

Point de fusion = 250 °C

Cristaux orangés RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4,38 (s large, 4 H); 4,52 (s large, 4 H); (7,19; 7,35) (m, chacun 20 H); 7,78 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 5 Hz, 2 H); 8,09 (s, 2 H); 8,57 (d large, *J* = Hz, 2 H); 8,77 (d large, *J* = 5 Hz, 2 H). RMN-^{13}C {^{1}H} ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 72,73, m; 74,53, m; 74,77, m; 125,18, s; 127,48, s; 128,74, m; 129,73, s; 130,28, s; 132,89, m; 133,20, s; 137,68, s; 143,14, m; 150,10, s. Microanalyse calculée pour $C_{46}H_{36}N_2P_2FeCuBF_4$ (884,95): C 62,43; H 4,10; N 3,17. Trouvée : C 62,37; H 4,12; N 3,00.

Paramètre	**Complexe 21**
Formule chimique	$C_{46}H_{36}BN_2F_4P_2FeCu$
Poids moléculaire	884,95.
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	11,450(1)
b (Å)	16,575(1)
c (Å)	20,606(1)
α (°)	90
B (°)	93,58(1)
γ (°)	90
V ($Å^3$)	3903,0(5)
Z	4
Densité	1,51
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	1,055
F (000)	1808
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-26,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-14, -20, -25) to (14, 20, 25)
Nb. de réflexions mesurées	38718
Nb. de réflexions indépendantes (R_{int})	7618 (0,08)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,073
réflexions / contraintes / paramètres	5069/0/490
R	0,0553 [I > 0,7 σ (I)]
wR	0,0657 [I > 0,7 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. ($e.Å^{-3}$)	1,01 and -0.91

*Préparation du complexe (**22**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,06 g ; 0,18 mmol) et de 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocène (DPPF) (0.06 g ; 0,10 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g ; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

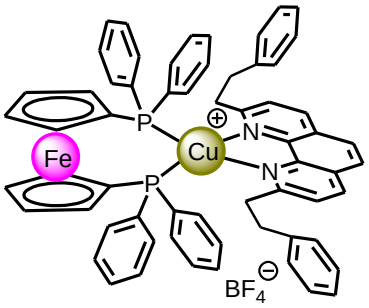
La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **22** avec un rendement de 73 %.

Point de fusion = 265 °C

Cristaux orangés. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2,35 (s, 6 H); 4,64 (s large, 4 H); 4,75 (s large, 4 H); (7,12; 7,26) (m, chacun 20 H); 7,56 (d, J = 8 Hz, 2 H); 8,10 (s, 2 H); 8,54 (d, *J* = 8 Hz, 2 H). RMN-^{13}C {^{1}H} ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 27,61, s; 72,73, m; 74,43, m; 74,83, m; 125,69, s; 126,69, s; 128,21, s; 128,72, m; 130,07, s; 132,21, m; 133,83, m; 138,55, s; 142,93, m; 159,36, s. Microanalyse calculée pour $C_{48}H_{40}N_2P_2FeCuBF_4$ (913,66): C 63,15; H 4,42; N 3,07. Trouvée : C 62,92; H 4,45; N 2,89.

Paramètre	**Complexe 22**
Formule chimique	$C_{48}H_{40}BN_2F_4P_2FeCu$; CH_2Cl_2 ; $0,5H_2O$
Poids moléculaire	1006,94
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	10,650(1)
b (Å)	13,916(1)
c (Å)	15,899(1)
α (°)	79,43(1)
B (°)	82,53(1)
γ (°)	78,28(1)
V (Å^3)	2257,5(4)
Z	2
Densité	1,48
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	1,037
F (000)	1028
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-26,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-13, -17, -19) to (13, 17, 19)
Nb. de réflexions mesurées	22565
Nb. de réflexion indépendantes (R_{int})	8253 (0,05)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,098
réflexions / contraintes / paramètres	5296/0/521
R	0,0904 [I > 1,4 σ (I)]
wR	0,1066 [I > 1,4 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	2,55 and –2,24

*Préparation du complexe (**23**).*



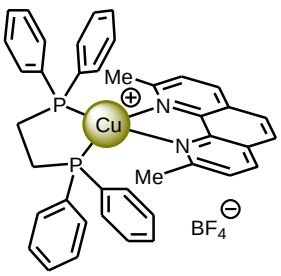
Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,03 g ; 0,10 mmol) et de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (DPPF) (0.06 g ; 0,10 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution 2,9-phénéthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g ; 0,10mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **23** avec un rendement de 98 %.

Point de fusion = 200 °C

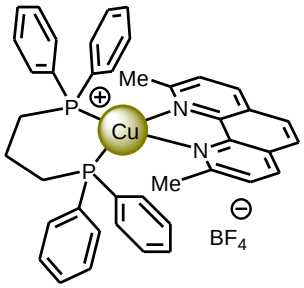
Cristaux orangés. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (2,35; 2,68) (m; chacun 4 H); 4,29 (s large, 4 H); 4,46 (s large, 4 H); 6,49 (m, 4 H); 6,88 (m, 16 H); 7,18 (m, 10 H); 7,63 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 8,14 (s, 2 H); 8,63 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); RMN-^{13}C {^{1}H} {^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$): δ 33,29 ; 42,60 ; 72,33 ; 73,70 ; 73,90 ; 74,78 ; 123,0 ; 126,49 ; 127,15 ; 128,42 ; 128,63 ; 128,79 ; 128,87 ; 130,02 ; 132,08 ; 134,02 ; 139,33 ; 139,63 ; 142,74 ; 161,68. Microanalyse calculée pour $C_{62}H_{52}FeN_2P_2CuBF_4$ (1093,23): C 68,12; H 4,79; N 2,56. Trouvée: C 67,79; H 4,87; N 2,56. MS-FAB: 1005,2 (15 % $[M - BF_4]^+$ calculée pour $C_{62}H_{52}FeN_2P_2Cu$), 617,0 (35 % $[dppfCu]^+$, calculée pour $C_{34}H_{28}FeP_2Cu$), 554,1 (10 % $[dppf]^+$, calculée pour $C_{34}H_{28}FeP_2$), 451,1 (100 % $[RCu]^+$, calculée pour $C_{28}H_{24}N_2Cu$).

*Préparation du complexe (**24**).*



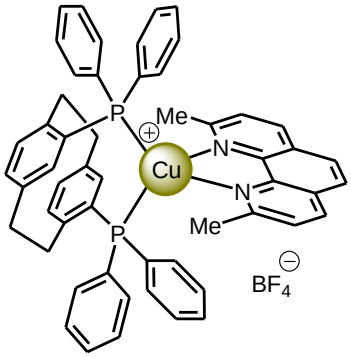
Paramètre	**Complexe 24**
Formule chimique	$C_{44}H_{46}CuN_2OP_2,BF_4$
Poids moléculaire	831,16
Système cristallin	Tétragonale
Groupe d'espace	I 4_1/a
a (Å)	21,129 (3)
b (Å)	21,129 (3)
c (Å)	36,050 (7)
α (°)	90
B (°)	90
γ (°)	90
V (Å^3)	16093 (4)
Z	16
Densité	1,37
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,678
F (000)	1808
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-26, -25, -44) to (25, 25, 44)
Nb. de réflexions mesurées	53093
Nb. De réflexion indépendantes (R_{int})	4496 (0,09)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,105
réflexions / contraintes / paramètres	4496/0/447
R	0,0925 [I > 1.0 σ (I)]
wR	0,1070 [I > 1.0 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	1,49 et –1,09

*Préparation du complexe (**26**).*



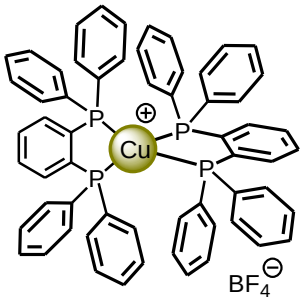
Paramètre	**Complexe 26**
Formule chimique	$C_{41}H_{38}CuN_2P_2,BF_4$
Poids moléculaire	771,06
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 1 c 1
a (Å)	10,450 (2)
b (Å)	16,194 (3)
c (Å)	10,998 (2)
α (°)	90
B (°)	100,97 (3)
γ (°)	90
V (Å^3)	1827,1 (7)
Z	2
Densité	1,40
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,739
F (000)	796
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-12, -19, -13) to (12, 18, 13)
Nb. de réflexions mesurées	12142
Nb. de réflexion indépendantes (R_{int})	6545 (0,04)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,105
réflexions / contraintes / paramètres	3601/0/298
R	0,067 [I > 3.0 σ (I)]
wR	0,097 [I > 3.0 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	1,63 et –1,08

*Préparation du complexe (**27**).*



Paramètre	**Complexe 27**
Formule chimique	$C_{54}H_{46}CuN_2P_2$, $2(CH_2Cl_2)$, BF_4
Poids moléculaire	1105.13
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P 2_1 2_1 2_1
a (Å)	15,769 (5)
b (Å)	18,037 (5)
c (Å)	18,058 (5)
α (°)	90
B (°)	90
γ (°)	90
V (Å^3)	5136 (3)
Z	4
Densité	1,43
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,751
F (000)	796
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-19, -22, -21) to (19, 22, 21)
Nb. de réflexions mesurées	51159
Nb. De réflexion inddépendantes (R_{int})	10017 (0,06)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,114
réflexions / contraintes / paramètres	5853/0/578
R	0,068 [I > 1.5 σ (I)]
wR	0,08 [I > 1.5 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	2,37 et –1,80

*Préparation du complexe (**28**).*

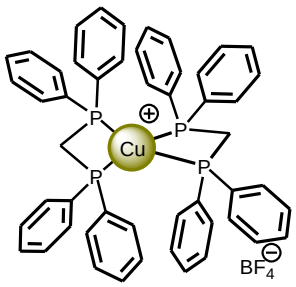


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,08 g ; 0,18 mmol) et de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,17 g ; 0,37 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **28** pur avec un rendement de 68 %.

Cristal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6,98 (m, 16 H) ; 7,09 (m, 16 H) ; 7,34 (m, 8 H) ; 7,54 (m, 8 H). RMN-$^{31}P\{^1H\}$(101 MHz, $CDCl_3$) δ 8,12. RMN-$^{13}C\{^{31}P\}\{^1H\}$(75 MHz, $CDCl_3$) δ 128,98 ; 130,23 ; 131,24 ; 131,66 ; 132,45 ; 134,05 ; 141,65. ES-MS : 955,2 ($[M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{60}H_{48}P_4Cu$ 955.20). Microanalyse calculée pour $C_{60}H_{48}P_4CuBF_4,H_20$: C 67,90; H 4,75. Trouvée : C 67,86 ; H 4,40.

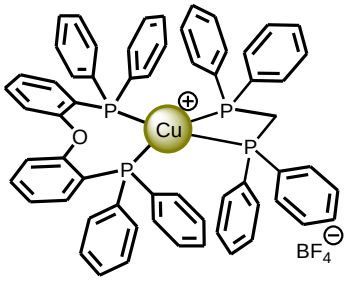
Paramètre	**Complexe 28**
Formule chimique	$C_{60}H_{48}CuP_4,BF_4$
Poids moléculaire	521,64
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P1 2/n 1
a (Å)	13,5721(9)
b (Å)	12,5841(8)
c (Å)	14,9692(12)
α (°)	90
B (°)	100,516(6)°
γ (°)	90
V ($Å^3$)	2513,7(3)
Z	2
Densité	1,38
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,617
F (000)	1076,000
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-18, -17, -20) à (11, 15, 7)
Nb. de réflexions mesurées	11658
Nb. de réflexion indépendantes (R_{int})	5719 (0,04)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,14
réflexions / contraintes / paramètres	3534/0/309
R	0,051 [I > 2,50 σ (I)]
wR	0,058 [I > 2,50 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. ($e.Å^{-3}$)	1,18 et –0,77

*Préparation du complexe (**29**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,13 g ; 0,35 mmol) et de DPPM (0,26 g ; 0,71 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **29** pur avec un rendement de 63 %.
Cristal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3,64 (m, 4 H); 7,21 (m, 22 H); 7,34 (m, 18 H). RMN-$^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, $CDCl_3$) δ –7,31. RMN-$^{13}C\{^{31}P\}\{^1H\}$(75 MHz, $CDCl_3$) δ 25,29 ; 129,21 ; 130,26 ; 130,92 ; 132,52. ES-MS : 831,5 $([M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{50}H_{44}P_4Cu$ 831,17).

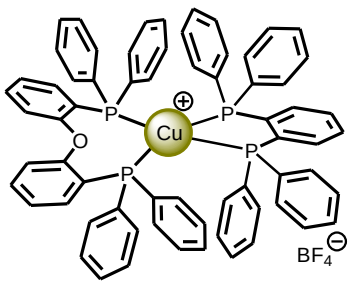
*Préparation du complexe (**30**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0.05 g, 0.16 mmol) et de bis-(diphénylphosphino)méthane (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (POP) (0,08 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **30** pur avec un rendement de 80 %.
Cristal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3,33 (t; J = 8 Hz, 2 H) ; 6,67 (m, 2 H) ; 6,99 (m, 26 H); 7,11 (m, 12 H); 7,23 (m, 3 H); 7,30 (m, 3 H); 7,42 (m, 2 H). RMN-$^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, $CDCl_3$) δ –8,92 (large); -4,37 (t, J = 40 Hz). RMN-$^{13}C\{^{31}P\}\{^1H\}$(75 MHz, $CDCl_3$) δ 29,29 ; 120,60 ; 123,32; 125,27; 128,94; 130,09; 130,29; 130,46; 131,79; 132,51; 133,18; 133,95, 134,50; 158,37. ES-MS : 985,2 $([M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{61}H_{50}P_4OCu$ 985.21). Microanalyse calculée pour $C_{61}H_{50}P_4OCuBF_4{,}0{,}75CH_2Cl_2$: C 65,23; H 4,57. Trouvée : C 65,68 ; H 4,35.

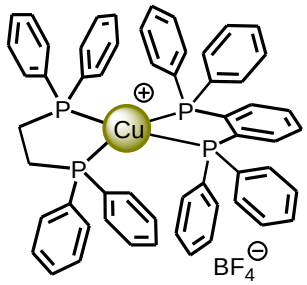
Paramètre	**Complexe 30**
Formule chimique	$C_{61}H_{50}CuOP_4$, BF_4, 0,75 (CH_2Cl_2)
Poids moléculaire	1137,01
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	14,6080(14)
b (Å)	19,213(2)
c (Å)	21,0316(17)
α (°)	80,126(11)
B (°)	80,686(11)
γ (°)	89,676(12)
V (Å^3)	5737,2(10)
Z	4
Densité	1,32
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,615
F (000)	2342,000
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	33,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-18, -23, -24) à (18, 23, 24)
Nb. de réflexions mesurées	57446
Nb. de réflexion indépendantes (R_{int})	20986 (0,09)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,13
réflexions / contraintes / paramètres	6820/0/652
R	0,0711 [I > 2,00 σ (I)]
wR	0,0836 [I > 2,00 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	1,46 et –1,17

*Préparation du complexe (**31**).*



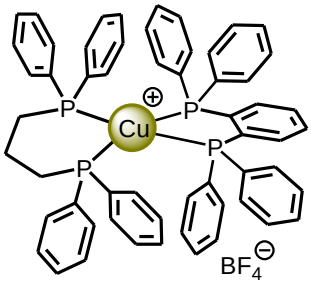
Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,12 g ; 0,37 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther (0,20 g ; 0,37 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,17 g ; 0,37 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **31** pur avec un rendement de 75 %.Cristal blanc. RMN-^{1}H(300 MHz, $CDCl_3$) δ 6,35 (m, 2 H) ; 6,78 (m, 16 H) ; 6,97 (m, 20 H) ; 7,10 (m, 2 H) ; 7,23 (m, 6 H) ; 7,39 (m, 2 H) ; 7,65 (m, 4 H). RMN-^{31}P{^{1}H}(101 MHz, $CDCl_3$) δ –7,20 ; 0,07. RMN-^{13}C{^{31}P}{^{1}H}(75 MHz, $CDCl_3$) δ 120,92 ; 124,11 ; 125,27 ; 128,56 ; 128,67 ; 128,98 ; 130,04 ; 130,34 ; 130,67 ; 131,57 ; 131,83 ; 132,40 ; 133,26 ; 133,56 ; 134,07 ; 134,40 ; 141,22 ; 158,05. ES-MS : 1047,6 ([M-BF_4^-]$^+$ calculé pour $C_{66}H_{52}OP_4Cu$ 1047,23). Microanalyse calculée pour $C_{66}H_{52}OP_4CuBF_4$, 2 H_2O : C 67,68; H 4,83. Trouvée : C 67,88 ; H 4,38.

*Préparation du complexe (**32**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g, 0,16 mmol) et de DPPE (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,07 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. la cristallisation par diffusion lente d'éther donne le composé **32** pur avec un rendement de 78 %.
Cristal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2,44 (m, 4 H) ; 6,89 (m, 6 H) ; 7,01 (m, 12 H) ; 7,19 (m, 16) ; 7,39 (m, 10 H). RMN-^{31}P{^{1}H} (121 MHz, $CDCl_3$) δ 3,76 ; 8,53. RMN-^{13}C{^{31}P}{^{1}H}(75 MHz, $CDCl_3$) δ 26,12 ; 26,70 ; 128,81 ; 128,98 ; 129,10 ; 129,23 ; 130,22 ; 130,41 ; 130,65 ; 130,93 ; 131,24 ; 131,56 ; 131,66 ; 131,89 ; 132,15 ; 132,34 ; 132,45 ; 132,71 ; 133,89 ; 134,05 ; 141,48. ES-MS : 907,2 ([M-BF_4^-]$^+$ calculé pour $C_{56}H_{48}P_4Cu$ 907,20). Microanalyse calculée pour $C_{56}H_{48}P_4CuBF_4$, $2CH_2Cl_2$: C 59,79; H 4,50. Trouvée : C 59,53 ; H 4,16.

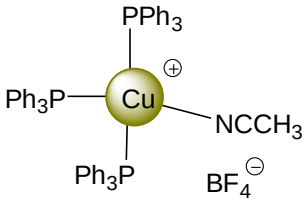
*Préparation du complexe (**33**).*



Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g, 0,16 mmol) et de 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphenylphosphino)benzène (0,07 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **33** pur avec un rendement de 65 %.

Crystal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1,67 (s large, 2 H) ; 2,34 (s large, 2 H) ; 2,63 (s large, 2 H); 6,99 (m, 12 H); 7,08 (m, 12 H); 7,21 (m, 10 H); 7,36 (m, 6 H); 7,53 (m, 2 H); 7,60 (m, 2 H). RMN-^{31}P{^{1}H} (121 MHz, $CDCl_3$) δ –9,08 ; 5,89 ; 8,38. RMN-^{13}C{^{31}P}{^{1}H}(75 MHz, $CDCl_3$) δ 17,63 ; 27,86 ; 28,06 ; 128,82 ; 128,89 ; 128,98, 130,07, 130,17 ; 130,23 ; 130,29 ; 131,24 ; 131,39 ; 131,44 ; 131,66 ; 132,31 ; 132,45 ; 132,77 ; 133,00 ; 133,86 ; 133,86 ; 134,05 ; 141,35 ; 141,65. ES-MS : 921.5 ($[M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{57}H_{50}P_4Cu$ 921.21). Microanalyse calculée pour $C_{57}H_{50}P_4CuBF_4$: C 67,83; H 4,99. Trouvée : C 67,13 ; H 4,89.

*Préparation du complexe (**34**).*

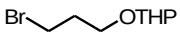


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g, 0,35 mmol) et de triphénylphosphine (0,16 g, 0,47 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2. La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **34** pur avec un rendement de 79 %.

Cristal blanc. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1,38 (s, 3 H); 7,02 (m, 15 H); 7,17 (m, 15 H); 7.38 (m, 15 H). RMN-^{31}P{^{1}H} (101 MHz, $CDCl_3$) δ 0,75. RMN-^{13}C{^{31}P}{^{1}H}(75 MHz, $CDCl_3$) δ 2,01; 129,05 ; 130,63 ; 131,04 ; 133,44. Microanalyse calculée pour $C_{56}H_{48}P_3NCuBF_4$: C 68,75; H 4,95 ; N 1,43. Trouvée : C 68,70 ; H 4 ,89 ; N 1,38.

Paramètre	Complexe 34
Formule chimique	$C_{56}H_{48}CuNP_3$, BF_4
Poids moléculaire	978,27
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a
a (Å)	17,7869(13)
b (Å)	22,3443(15)
c (Å)	24,2702(14)
α (°)	90
B (°)	90
γ (°)	90
V (Å^3)	9645,8(11)
Z	8
Densité	1.35
μ (Mo Kα)/(mm^{-1})	0,607
F (000)	4048,000
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-21, -27, -29) à (21, 27, 29)
Nb. de réflexions mesurées	96801
Nb. de réflexion indépendantes (R_{int})	9470 (0,11)
Goodness-of-fit on *F* (GOF)	1,12
réflexions / contraintes / paramètres	3063/0/286
R	0,062 [I > 3,00 σ (I)]
wR	0,073 [I > 3,00 σ (I)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å^{-3})	0,70 et –0,68

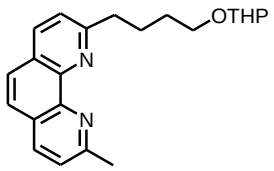
*Synthèse du 3-bromopropyl cyclohexylether (**35**).*



Une solution de 3,4-dihydro-2H-pyrane (3,02 g ; 35,96 mmol) est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 3-bromo-1-propanol (5 g ; 35,96 mmol) et d'acide *p*-toluène sulfonique (100 mg ; 0,53 mmol) dans 100 mL du THF. Après 3 heures de réaction, le milieu est filtré sur colonne chromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2). Le produit **35** est obtenu avec un rendement de 94 %.

Huile jaunâtre. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1,50 (m, 4 H); 1,69 (m, 2 H); 2,08 (m, 2 H); 3,47 (m, 4 H); 3,80 (m, 2 H); 4,54 (s large, 1 H).

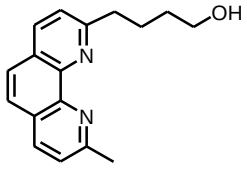
*Synthèse de la 2-(4-(cyclohexyloxy)butyl)-9-methyl-1,10-phenanthroline (**36**).*



Une solution de LDA à 1,42 M (17,92 mmol) dans du THF (12,63 ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution de néocuproïne (3,73 g; 17,92 mmol) dans 70 mL de THF anhydre à -78°C sous argon. Après 3 heures on laisse la température remonter à 0°C pendant une heure. Le mélange est alors refroidi à -78° et est ajouté goutte à goutte à une solution de **35** (4 g; 17,92 mmol) dans 60 mL du THF anhydre à -78°C sous argon. La solution mauve résultante est ensuite agitée en laissant remonter la température à température ambiante. Après 12 heures le milieu réactionnel est hydrolysé par 30 mL d'eau. On évapore le THF et la phase aqueuse est extraite par trois fois avec 100 mL de $CHCl_3$. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur $MgSO_4$, filtrées puis évaporées à sec.

Huile orange. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1,51 (m, 4 H); 1,81 (m, 4 H); 1,99 (m, 2 H); 2,91 (s, 3 H); 3,23 (m, 2 H); 3,48 (m, 2 H); 3,83 (m, 2 H); 4,57 (s large, 1 H); 7,47 (m, 2 H); 7,66 (s, 2 H); 8,09 (m, 2 H).

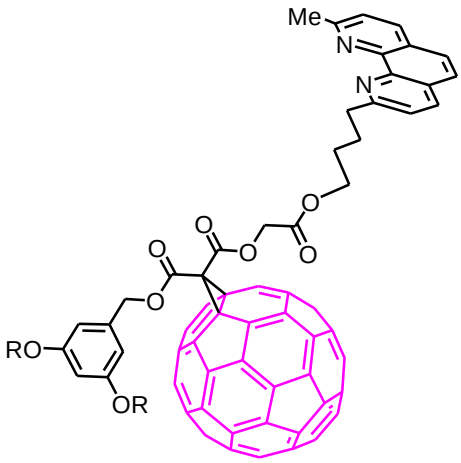
*Synthèse du 4-(2-methyl-1,10-phenanthrolin-9-yl)butan-1-ol (**38**).*



Une solution de **36** (6 g; 17,12 mmol) et d'acide *p*-toluène sulfonique (2,50 g; 17,92 mmol) dans l'éthanol (400 mL) est chauffé sous reflux pendant 4 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne (Al_2O_3, CH_2Cl_2, 5 % CH_3OH). Le produit **38** est ainsi obtenu pur avec un rendement de 50 % sur deux étapes .

Solide jaune pâle. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 1,77 (m, 2 H); 2,19 (m, 2 H); 2,92 (s, 3 H); 3,23 (t, J = 6 Hz, 2 H); 3,67 (t, J = 5 Hz, 2 H); 4,38 (s large, 1 H); 7,46 (d, J = 8,5 Hz, 1 H); 7,47 (d, J = 2 Hz, 1 H); 7,68 (s, 2 H); 8,09 (d, J = 8,5 Hz, 1 H) ; 8,12 (d, J = 8,5 Hz, 1 H).

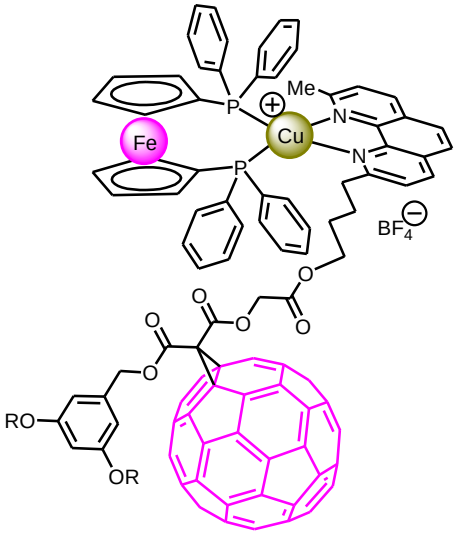
*Synthèse du ligand (**39**).*



Du DCC (46 mg ; 0,23 mmol) et du HOBt (6 mg ; 0,04 mmol) sont ajoutés à une solution de DMAP (9 mg ; 0,08 mmol), de l'alcool **38** (50 mg ; 0,18 mmol) et de **37** (277 mg ; 0,21 mmol) dans du CH_2Cl_2 stabilisé à l'amylène (20 ml) à 0°C. Après 1 h d'agitation, la température du mélange est réchauffée doucement à la température ambiante. Après 24 h le milieu réactionnel est filtré puis évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH : 9/1) le produit **39** est obtenu avec un rendement de 42 %.

Solide brun foncé. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0,88 (t, *J* = 6 Hz, 6 H); 1,30 (m, 36 H); 1,72 (m, 4 H); 1,88 (m, 2 H); 2,04 (m, 2 H); 2,94 (s, 3 H); 3,24 (t, *J* = 8 Hz, 2 H); 3,87 (t, *J* = 6,5 Hz, 4 H); 4,33 (t, *J* = 6,5 Hz, 2 H); 4,97 (s, 2 H); 5,45 (s, 2 H); 6,38 (t, *J* = 2 Hz, 1 H); 6,59 (d, *J* = 2 Hz, 2 H); 7,47 (d, *J* = 8Hz, 1 H); 7,53 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); 7,69 (*AB*, *J* = 9 Hz, 2 H); 8,10 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); 8,13 (d, *J* = 8 Hz, 1 H). RMN-^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 14,15; 22,71; 26,14; 29,30; 29,37; 29,46; 29,64; 29,71; 31,93; 38,97; 62,68; 65,78; 68,14; 69,14; 71,23; 101,70; 107,30; 122,32; 123,47; 125,46; 125,65; 126,89; 127,18; 136,21; 136,42; 136,60; 138,43; 139,76; 140,82; 140,90; 141,79; 141,87; 142,14; 142,17; 142,86; 142,92; 142,96; 143,79; 143,83; 144,45; 144,51; 144,62; 144,87; 144,96; 145,10; 145,17; 145,39; 145,48; 159,39; 160,46; 162,20; 162,99; 163,01; 166,52.

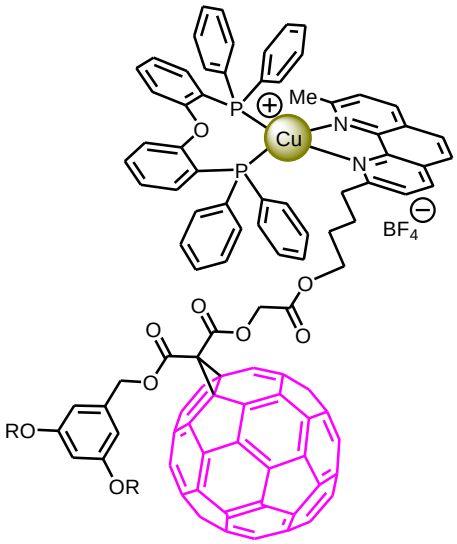
*Synthèse du complexe (**40**).*



Du $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,04 g; 0,13 mmol) et du 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocène (DPPF) (0,07 g; 0,13 mmol) dans 20 mL de CH_2Cl_2, sont ajoutés à une solution de **39** (0,20 g; 0,13 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2. Après une heure le produit est purifié par CPG (Biorad, Biobeads SX-1, CH_2Cl_2). Le complexe **40** est obtenu avec un rendement de 82 %

Solide noir brun. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0,87 (t, *J* = 6 Hz, 6 H); 1,25 (s, 36 H); 1,40 (m, 4 H); 1,73 (m, 4 H); 2,27 (s, 3 H); 2,68 (m, 2 H); 3,88 (t, *J* = 6 Hz, 4 H); 4,01 (t, *J* = 6 Hz, 2 H); 4,65 (s large, 4 H); 4,77 (s large, 4 H); 4,97 (s, 2 H); 5,49 (s, 2 H); 6,40 (t, *J* = 2 Hz, 1 H); 6,60 (d, *J* = 2 Hz, 2 H); 7,11 (m, 16); 7,31 (m, 4 H); 7,58 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 7,65 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 8,09 (AB, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 8,55 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 8,58 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H). RMN-$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 14,14; 22,70; 23,87; 23,89; 26,15; 27,51; 28,31; 29,30; 29,37; 29,46; 29,64; 29,70; 31,93; 40,42; 62,68; 64,93; 68,20; 69,26; 71,27; 72,96; 74,18; 74,98; 101,74; 107,49; 123,49; 125,83; 126,69; 126,91; 128,29; 128,58; 128,82; 130,12; 132,15; 133,83; 136,58; 138,49; 138,68; 138,91; 139,76; 140,87; 141,70; 141,93; 142,13; 142,18; 142,71; 142,71; 142,92; 142,94; 143,03; 143,03; 143,80; 144,47; 144,47; 144,56; 144,60; 144,71; 144,90; 145,18; 159,45; 160,52; 162,10; 163,03; 163,09; 166,43. FAB-MS : 2205,6 ($[M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{147}H_{102}O_8N_2P_2CuFe$ 2205,7) .

*Synthèse du complexe (**41**).*



Du $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,02 g; 0,07 mmol) et du bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (POP) (0,04 g; 0,07 mmol) dans 20 mL de CH_2Cl_2, sont ajoutés à une solution de **39** (0,11 g; 0,07 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2. Après une heure le produit est purifié par CPG (Biorad, Biobeads SX-1, CH_2Cl_2). Le complexe **41** est obtenu avec un rendement de 71 % .

Solide noir brun. RMN-^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0,87 (t, *J* = 6 Hz, 6 H); 1,06 (m, 2 H); 1,24 (s, 36 H); 1,37 (m, 2 H); 1,72 (m, 4 H); 2,46 (s, 3 H); 2,86 (t, *J* = 8 Hz, 2 H); 3,88 (m, 6 H); 4,94 (s, 2 H); 5,48 (s, 2 H); 6,39 (t, *J* = 2 Hz, 1 H); 6,60 (d, *J* = 2 Hz, 2 H); 6,97 (m, 18 H); 7,20 (m, 8 H); 7,33 (m, 2 H); 7,62 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 7,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 7,87 (*AB*, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 8,42 (*AB*, *J* = 8,5 Hz, 2 H). RMN-^{13}C{^{1}H}{^{31}P} (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 14,14; 22,70; 24,51; 26,14; 27,36; 28,16; 29,29; 29,37; 29,46; 29,64; 29,66; 29,71; 31,93; 51,45; 62,64; 64,97; 68,17; 69,24; 71,27; 101,73; 107,46; 120,26; 123,47; 125,41; 125,77; 126,15; 126,36; 127,81; 128,16; 128,60; 128,65; 129,88; 130,13; 131,64; 132,32; 132,57; 133,13; 133,69; 136,60; 138,21; 138,42; 139,81; 140,87; 141,71; 141,92; 142,14; 142,17; 142,91; 142,96; 143,01; 143,80; 144,55; 144,60; 144,88; 145,16; 145,21; 158,22; 158,99; 160,49; 161,81; 163,02; 163,09; 166,36. FAB-MS : 2189.7 ($[M\text{-}BF_4^-]^+$ calculé pour $C_{149}H_{102}O_9N_2P_2Cu$ 2189,95).

[1] A. Altomare, G. Cascarano. C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl*; Crystallogra*., 343-350.

[2] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, D. J. Watkin, J. Appl; *Crystallogr*., 2003, 36, 1487.

[3] *International Tables for X-ray Cristallography*, Kynoch Presse, Birmingham, England, 1974, vol.IV.