



HAL
open science

Assemblages de coordination de platine luminescents : reconnaissance, interactions métal—métal, et chiralité

Emmanuel Puig

► **To cite this version:**

Emmanuel Puig. Assemblages de coordination de platine luminescents : reconnaissance, interactions métal—métal, et chiralité. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066473 . tel-01795164

HAL Id: tel-01795164

<https://theses.hal.science/tel-01795164>

Submitted on 18 May 2018

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

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

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Assemblages de Coordination de Platine Luminescents :
Reconnaissance, Interactions métal---métal, et Chiralité

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Présentée et soutenue publiquement le 25 octobre 2017 par :

Emmanuel Puig

Devant le jury composé de :

M. Hani Amouri , Directeur de recherche CNRS (Paris VI)	Directeur de thèse
M. Christophe Desmarets , Maître de conférences (Paris VI)	Co-encadrant
Mme Sylviane Sabo-Etienne , Directrice de recherche CNRS (Toulouse)	Examinatrice
Mme Anny Jutand , Directrice émérite de recherche (ENS Paris)	Examinatrice
M. Marc Sallé , Professeur (Angers)	Rapporteur
M. Michaël Knorr , Professeur (Besançon)	Rapporteur

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

**Assemblages de Coordination de Platine Luminescents :
Reconnaissance, Interactions métal---métal, et Chiralité**

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Présentée et soutenue publiquement le 25 octobre 2017 par :

Emmanuel Puig

Devant le jury composé de :

M. Hani Amouri , Directeur de recherche CNRS (Paris VI)	Directeur de thèse
M. Christophe Desmarets , Maître de conférences (Paris VI)	Co-encadrant
Mme Sylviane Sabo-Etienne , Directrice de recherche CNRS (Toulouse)	Examinatrice
Mme Anny Jutand , Directrice émérite de recherche (ENS Paris)	Examinatrice
M. Marc Sallé , Professeur (Angers)	Rapporteur
M. Michaël Knorr , Professeur (Besançon)	Rapporteur

PREFACE

Résumé

Assemblages de coordination de platine luminescents : reconnaissance, interaction métal-- -métal, et chiralité.

Ces travaux de recherche présentés ici traitent de la synthèse d'une nouvelle classe d'assemblages de coordination de platine luminescents. En raison du savoir-faire du groupe, deux stratégies ont été suivies: (i) La première approche consiste en l'auto-assemblage d'une nouvelle famille de métallocaques de platine de formule $[Pt_2L_4][OTf]_4$ contenant divers ligands bidentés rigides. Les structures moléculaires de plusieurs complexes ont été déterminées. Les propriétés d'absorption et d'émission de ces assemblages ont été étudiées. De plus, la cage Pt_2L_4 ($L=5$ -methoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzène) a montré des propriétés intéressantes en tant que molécule hôte envers une série de complexes métalliques plan-carrés agissant comme invités. Remarquablement on a déterminé la structure moléculaire d'un rare exemple dans lequel l'anion complexe dithiobenzène or(III) $[Au(bdt)_2]^{-1}$ a été encapsulé. Le comportement en solution a également été déterminé. De plus (ii) dans une seconde approche, on a décrit la synthèse d'un unique type d'assemblages de platine luminescents contenant un nouvel organométalloligand comportant une fonction chirale. L'organométalloligand permet un contrôle précis de la chiralité de l'assemblage au niveau supramoléculaire aussi bien que la modulation des interactions intermoléculaires $Pt \cdots Pt$ et $\pi-\pi$. En effet, plusieurs structures moléculaires analysées par diffraction des rayons X, ont été obtenues et confirment ce comportement. Les propriétés de luminescence de ces composés ont été étudiées en solution et à l'état solide. Elles ont montré que ces composés agissent en tant qu'intenses émetteurs rouges avec de bons rendements quantiques. De plus les propriétés chiroptiques de ces complexes de platine énantiopurs ont été étudiées aussi bien que leurs propriétés de luminescence par lumière polarisée.

Mots clés: assemblages de coordination, platine (II), luminescence, métallocaques, reconnaissance hôte-invité, chiralité, ligands organometalliques, interactions platinophile.

Abstract

Luminescent coordination platinum (II) assemblies: Recognition, metal---metal interaction and chirality.

The PhD research work presented herein deals with the synthesis of novel class of luminescent coordination platinum assemblies. Owing to the now-how of the group two strategies were followed: (i) The first approach consists in the self-assembly of novel family the platinum metallacages of the formula $[Pt_2L_4][OTf]_4$ containing various rigid bidentate ligands. The molecular structures of several complexes were determined. The absorption and emission properties of these metallacages were investigated. Moreover the Pt_2L_4 ($L = 5$ -methoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzène) showed interesting properties as host molecule towards a series of square planar metal complexes acting as guests. Remarkably the molecular structure of a rare host-guest system in which the anion dithiobenzene gold(III) complex $[Au(bdt)_2]^{-1}$ was encapsulated is determined. The solution behavior was also investigated. Moreover (ii) in a second approach the synthesis of a unique type of luminescent platinum assemblies containing a novel organometallogand bearing chiral function is described. The organometallogand allows a fine control of the chirality of the assemblies at the supramolecular level as well as the modulation of the intermolecular $Pt \cdots Pt$ and π - π interactions. Indeed several X-ray molecular structures were determined and confirmed this behavior. The luminescent properties of these compounds were investigated in solution and in solid state and showed that these compounds act as deep red emitters with good quantum yields. Furthermore the chiroptical properties of the enantiopure platinum complexes were investigated as well as their circular polarized luminescence (CPL) properties.

Key Words: coordination assemblies, platinum (II), luminescence, metallacages, host-guest recognition, chirality, organometallic ligands, platinophilic interactions.

Remerciements

J'adresse un grand merci aux membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer le travail que j'ai effectué pendant mon doctorat. Je remercie pour cela les Professeurs Marc Sallé et Michaël Knorr pour avoir accepté d'être mes rapporteurs et les Docteurs Anny Jutand, et Sylviane Sabo-Etienne pour avoir accepté d'être mes examinatrices. J'adresse un remerciement particulier au Docteur Sylviane Sabo-Etienne grâce à qui j'ai été accepté en thèse après m'avoir accueilli en master dans son équipe.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Docteur Hani Amouri, pour m'avoir ensuite accueilli dans son équipe et permis ainsi de réaliser le travail que je présente dans ce manuscrit. Non seulement pour ses qualités scientifiques qui font de lui un chimiste visionnaire et passionné, mais surtout pour son soutien aussi bien scientifique que personnel, depuis son accueil lors de mon arrivée à Paris et pour sa bienveillance avec laquelle il m'a fait découvrir l'univers de la recherche et son aide notamment tout au long de la rédaction de cet ouvrage.

Je remercie aussi mon co-encadrant, Docteur Christophe Desmarets de m'avoir fait l'honneur d'être son premier doctorant. Merci pour ton énergie, ton humour, et ta disponibilité que tu as toujours eu envers moi. Je te souhaite que cette première thèse en tant qu'encadrant soit suivie de beaucoup d'autres.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe ARC, Dr Michel Gruselle, Dr Jamal Moussa, Dr Pierre-Henri Lanöe, et Dr Jean-Philippe Tranchier, pour leur accueil chaleureux, leurs discussions scientifiques enrichissantes et pour avoir partagé ces trois dernières années de vie en convivialité.

Je n'oublie évidemment pas les doctorants de l'équipe, Ammar et Gaëtan ainsi que les doctorants des autres équipes, Karen et Farès avec qui j'ai partagé des moments de joies et de peines au labo mais surtout (très important) les déjeuners du midi. Je souhaite aussi bonne chance à Antoine qui commence cette année.

Une pensée particulière pour Juanra et Rania avec qui j'ai commencés ma thèse et qui vont soutenir juste après moi.

J'adresse aussi un petit mot aussi à Igor avec qui j'étais en master de chimie à Toulouse et qui soutient sa thèse prochainement à Strasbourg.

Je salue également tous ceux qui comptent pour moi qui partagent ma vie, que ce soit les amis de Toulouse, Quentin, Marie, Victor, Abdallah ; de Paris, Cyril, Adrien, Matthieu, Carole, Agathe, Fabien, Michelle et particulièrement à Mehdi qui est arrivé en même temps que moi à Paris.

Un grand merci, à Hélène, Jean-Guy et Lou pour m'avoir accueilli chez eux, aidé et soutenu pendant une semaine pendant la rédaction.

Merci aussi à Alberto, Clément, Léo et tout particulièrement à William pour les pauses café, les jdr, les énigmes, les munchkins et autres exploding kitten.

Je tiens à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenus. Mes Sœurs Gabriela et Stéphanie, mon neveu Joshua, et mes deux futurs neveux/nièces ? qui arrivent prochainement en même temps !

Je termine enfin par celle qui m'a aidée au jour le jour depuis qu'on se connaît, qui a partagé mes joies et mes peines, qui a su m'encourager à travailler mais a surtout réussi à me faire oublier un peu la thèse. Plus colorée et brillante que tous les petits cristaux luminescents que j'ai pu obtenir au labo. Merci Salomé.

Table des Matières

PREFACE

Résumé.....	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Liste des abréviations.....	xi
Liste des Figures	xiii
Liste des schémas.....	xix

Chapitre I Introduction Générale

I 1. Contexte Général.....	3
I 1. 1 Historique	3
I 1. 2 Aspect théorique	5
I 1. 3 Les dispositifs OLED :.....	8
I 2. Etat de l'art.....	10
I 2. 1 Dispositifs OLEDs	10
I 2. 2 Intérêt des assemblages de coordination supramoléculaires luminescents :	12
Métallomacrocycles.....	13
Cages moléculaires.....	15
Complexes monométalliques luminescents.....	18
Interactions métallophiles Pt...Pt.....	24
I 3. Organisation du manuscrit :.....	27
I 4. Bibliographie	31

Chapitre II Nanocages de Pt(II) auto-assemblées de type M_2L_4

II 1. Généralités	37
II 1. 1 Auto-assemblage.....	37
II 2. État de l'art M_2L_4	37
II 2. 1 Assemblages de type Pd_2L_4	39

II 2. 2	Etat de l'art des cages de platines de type Pt_2L_4	45
II 3.	Contexte et Objectifs.....	47
II. 3. 1	Précédents travaux effectués dans l'équipe	47
II. 3. 2	Objectif du travail	49
II 4.	Synthèse générale de cages de $[Pt_2L_4](OTf)_4$	50
II 4. 1	Synthèse générale des ligands	50
II 4. 2	Auto-assemblage	51
	Synthèse des briques de Pt(II)	51
	Conditions expérimentales.....	52
II 4. 3	Caractérisations.....	54
II 4. 4	Propriétés photophysiques	58
	Absorption.....	58
	Emission.....	60
II 5.	Conclusion :	61
II 6.	Bibliographie :	62

Chapitre III Encapsulation de complexes métalliques dans des cages de type Pt_2L_4

III 1.	Introduction.....	67
	Chimie hôte invitée	67
III 2.	Etat de l'art.....	68
III 3.	Contexte et objectifs	73
III 4.	Synthèse des complexes plans carrés	74
III 4. 1	Synthèse de $(Bu_4N)[Pt(ppy)(bdt)]$ (3)	74
III 4. 2	Synthèse de $(Bu_4N)[Pt(bq)(cat)]$ (4).....	77
III 4. 3	Synthèse de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ (7)	83
III 5.	Etude hôte-invité la cage Pt_2L_4 (1)	84
III 5. 1	Avec le complexe $(NBu_4)_2[Pt(NO_2)_4]$	84
III 5. 2	Avec le complexe $[(NH_3)_2PtCl_2]$	85
III 5. 3	Avec le complexe $(Bu_4N)[Pt(bq)(cat)]$ (4)	85
III 5. 4	Encapsulation de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$	87
III 5. 5	Détermination structurale du système hôte-invité $[Au(bdt)_2] \subset [Pt_2L_4]^{3+}$	88
III 6.	Etudes théoriques par DFT de l'encapsulation du complexe $[Au(bdt)_2]^-$	90

III 7. Conclusion	96
III 8. Bibliographie	96

Chapitre IV Assemblages de coordination de Pt(II) chiraux et luminescents.

IV 1. La chiralité en chimie de coordination.....	101
IV 1.1 Introduction.....	101
IV 1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.....	103
Chiralité hélicoïdale.....	104
Chiralité planaire.....	108
Chiralité centrée.....	110
IV 1.3 Chiralité et luminescence	111
IV 1.4 Précédents travaux de l'équipe.....	114
I 5. Objectifs.....	117
IV 2. Organométalloligands soufrés chiraux.....	118
IV 2.1 Synthèse.....	118
IV 2.2 Caractérisations.....	121
IV 3. Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.....	123
IV 3.1 Synthèse.....	123
IV 3.2 Caractérisations.....	124
Caractérisations spectroscopiques.....	124
Structures à l'état solide.....	125
Propriétés chiroptiques.....	130
IV 3.3 Propriétés optiques.....	131
Absorption.....	131
Emission.....	133
IV 4. Nouveaux Assemblage de Pt(terpy- <i>t</i> -Bu) chiraux et luminescents	135
IV 4.1 Synthèse	135
IV 4.2 Caractérisations.....	137
Caractérisations spectroscopiques.....	137
Propriétés chiroptiques.....	138
Structure à l'état solide.....	139
IV 4.3 Propriétés optiques.....	144
Absorption.....	144

Emission.....	145
IV 5. Luminescence polarisée circulairement (CPL)	148
IV 6. Conclusion	151
IV 7. Bibliographie	152

Chapitre V Conclusions et Perspectives

Conclusion	157
Perspectives.....	159
Bibliographie :	164

Annexes

Annexe A. Partie expérimentale.	165
Procédures générales.....	167
A. 1 Chapitre II.	168
A. 2 Chapitre III.	175
A. 3 Chapitre IV.	179
A. 4 Bibliographie.....	186
Annexe B. Données cristallographiques.....	187
General procedures for XRD crystal structure determination.....	187
B. 1 DXR structure of 1	188
B. 2 DXR structure of 3	189
B. 3 DXR structure of 4	190
B. 4 DXR structure of 5	191
B. 5 DXR structure of Solvated 4	192
B. 6 DXR structure of 7C1	193
B. 7 DXR structure of (pS, S)-10	194
B. 8 DXR structure of (±)-15.....	195
B. 9 DXR structure of (pR, R)-15	196
B. 10 DXR structure of (±)-16.....	197
B. 11 DXR structure of (pR, R)-16	198
Annexe C. Données spectroscopiques.	199
Annexe D. Publications, congrès et récompenses.	200

Liste des abréviations

Acac	Acétylacétonate
A.E.	Analyse Elementaire
Bpy	2,2'-bipyridine
BQ	Benzoquinone
Bq	Benzoquinoline
Bdt	Benzène-1,2-dithiolate
Cat	Catéchol
Cp	cyclopentadienyl
Cp*	Pentaméthylcyclopentadienyl
Dfppy	2-(2,4-difluorophenyl)pyridine
Dbq	Dibenzoquinoline
DC	Dichroïsme Circulaire
DCE	1,2-dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DBP	1,3-di(2-pyridyl)benzene
DRX	Diffraction des Rayons X
ΔT	Δ -TRSPHATE = (Δ)-tris-tétrachlorocatécholato)phosphate
ee	Excès énantiomérique
en	éthylène-1,2-diamine
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
HOMO	« Highest Occupied Molecular Orbital », Plus haute orbitale moléculaire occupée
ILCT	« Intraligand Charge Transfer », Transfer de Charge Intraligand
IR	Infra-rouge
J	Constante de couplage (RMN)

LC	« Ligand Centered », Transition Centrée sur le Ligand
LL'CT	« Ligand to Ligand Charge Transfer », Transfert de Charge de Ligand à Ligand
LMCT	« « Ligand to Metal Charge Transfer », Transfert de Charge du Ligand au Métal
LUMO	« Lowest Unoccupied Molecular Orbital », Plus Petite Orbite Moléculaire Vacante
MC	« Metal Centered », Transition Centrée sur le Métal
MLCT	« Metal to Ligand Charge Transfer », Transfert de Charge du Métal au Ligand
OLED	« Organic Light Emitting Diode », Diode électroluminescente Organique
OM	Orbite Moléculaire
OTf	Triflate=Trifluorométhanesulfonate
Ppy2-	phénylpyridine
Θ	Rendement Quantique
Rac.	Racémique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S_n	Etat singulet
SQ	Semi-quinone
TBA	tétrabutylammonium
<i>t</i> -Bu	tert-butyle
TD-DFT	« Time-Dependent Density Functional Theory »
THF	Tétrahydrofurane
Tn	Etat triplet
τ	temps de demi-vie radiative
UV	Ultra-Violet

Liste des Figures

Figure I. 1 Rayonnement électromagnétique et spectre visible de la lumière	3
Figure I. 2 Processus de photoluminescence.....	4
Figure I. 3 Récapitulatif des caractéristiques de chaque type de lampes.....	5
Figure I. 4 Diagramme descriptif des états singulets et triplets.....	6
Figure I. 5 Diagramme de Perrin-Jablonski.....	7
Figure I. 6 Exemple de composition d'une cellule OLED	9
Figure I. 7 Mécanisme d'électroluminescence	9
Figure I. 8 Orbitales de frontières et transitions électroniques associées du complexe de zinc(II)	11
Figure I. 9 Emetteurs OLED de bleu à vert d'Ir(III) neutres.....	12
Figure I. 10 Emetteur OLED blanc hétérochromophore.....	12
Figure I. 11 Métallomacrocycle phosphorescent.....	14
Figure I. 12 Modulation des propriétés de luminescence d'un macrocycle avec l'ADN.....	14
Figure I. 13 Métallomacrocycle de platine luminescent offrant des propriétés de reconnaissances vis à vis du nitrobenzene.	15
Figure I. 14 Cages moléculaires géantes.....	16
Figure I. 15 Encapsulation d'un complexe d'iridium luminescent.	16
Figure I. 16 Cages M_4L_6 tétraédriques phosphorescentes.	17
Figure I. 17 Cages auto-assemblées M_2L_4 luminescentes.....	18
Figure I. 18 Géométrie plan-carré du platine et levée de dégénérescence des orbitales d.....	19
Figure I. 19 Processus de désexcitation non radiatif dû au peuplement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ anti- liante.....	20
Figure I. 20 Diagramme d'orbitales moléculaires des complexes de platine avec des ligands π conjugués.....	21
Figure I. 21 Stabilisation de l'orbitale π^*	22
Figure I. 22 Déstabilisation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$	22
Figure I. 23 Complexe de platine alkynylrhénium avec 8-hydroxyquinoline.....	23
Figure I. 24 Complexe de platine luminescent et solutions de ce complexe dans l'acétonitrile avec variation de couleur par interaction avec des cations tels que, de gauche à droite : complexe seul, Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}	24
Figure I. 25 Diagramme d'orbitales moléculaires montrant l'influence des interactions platine- platine sur les propriétés de luminescence.....	25
Figure I. 26 Influence de l'interaction $Pt \cdots Pt$ intramolécule sur les propriétés d'émission.....	26
Figure I. 27 Effet de l'agrégation de complexes de platine.	26

Figure I. 28 Etude théorique de l'effet de la substitution des ligands sur la luminescence de complexes de platine ayant des interactions Pt...Pt.....	27
Figure I. 29 Augmentation des propriétés de luminescence de complexes de platine par induction d'interactions Pt...Pt et π - π	27
Figure I. 30 Chapitre II Cage Pt ₂ L ₄ de platine auto-assemblée.....	29
Figure I. 31 Chapitre III Chimie hôte-invité des cages de platine avec des complexes anioniques plan-carrés.....	29
Figure I. 32 Chapitre IV Organométalloligands à chiralité planaire et centrée (pS, S).....	30
Figure I. 33 Chapitre IV Complexes de platine luminescent avec des ligands organométalliques chiraux.....	30
Figure I. 34 Chapitre IV Spectre de dichroïsme circulaire des complexes de platine luminescents énantiopurs (pR, R)-[Pt([Ru(Cp)(η^6 -1-(o-mercaptophényl)-éthanol)])(Tpy)]OTf et (pS, S)-[Pt([Ru(Cp)(η^6 -1-(o-mercaptophényl)-éthanol)])(Tpy)]OTf.....	31
Figure II. 1 Cage de Pd ₂ L ₄ avec des ligands à base de benzimidazole	38
Figure II. 2 Cage avec des ligands ayant des unités fluorène entre les pyridines	40
Figure II. 3 Cages M ₂ L ₄ de palladium ayant des propriétés anticancéreuses.....	41
Figure II. 4 Représentation graphique des metallocages M ₂ L ₄ , non fonctionnalisé (à gauche), exo-fonctionnalisé (au milieu), et endo-fonctionnalisé (à droite).....	41
Figure II. 5 Cages M ₂ L ₄ séparées par des polynorbornanes	42
Figure II. 6 Ligands bipyridiniques.....	42
Figure II. 7 Cages M ₂ L ₄ de palladium avec un ligand luminescent.....	43
Figure II. 8 Structure cristallographique de la cage encapsulant le cis-platine via des liaisons hydrogène et des interactions métal-métal	45
Figure II. 9 Cage luminescente M ₂ L ₄ fonctionnalisé avec un complexe de Ru(II)	45
Figure II. 10 Cage de platine et synthèse de rotaxane	46
Figure II. 11 Différentes cages de platine décrites dans la littérature	47
Figure II. 12 Cages [BF ₄ ⊂(Co ₂ (L) ₄ (S) ₂] [BF ₄] ₃	48
Figure II. 13 Structure DRX de [BF ₄ ⊂(BF ₄) ₂ Co ₂ (L) ₄] ⁺	48
Figure II. 14 Cage de Co ₂ L ₄ encapsulant un anion PF ₆ ⁻	49
Figure II. 15 Famille des ligands utilisés pour l'auto-assemblage	50
Figure II. 16 Spectres RMN ¹ H a) du ligand L1 et b) de la cage 1 dans CD ₃ CN.....	55
Figure II. 17 Spectre de masse de la cage 1	56
Figure II. 18 Spectre infra-rouge de la cage 1.....	57
Figure II. 19 Structure DRX de la cage [[OTf]⊂Pt ₂ (L ¹) ₄] ³⁺	58

Figure II. 20 Interactions π - π entre deux cages dans la maille	58
Figure II. 21 Spectre UV-Vis de la cage 1 _a et du ligand L1 dans l'acétonitrile à 1.10^{-5} mol.L ⁻¹	59
Figure II. 22 Spectre UV-Vis de la cage 2 _a et du ligand La2 dans l'acétonitrile	60
Figure II. 23 Spectre de luminescence de la cage 1 et du ligand L1	61
Figure III. 1 Encapsulation de CO ₂ dans des cages de palladium	68
Figure III. 2 Cages de palladium et de porphyrines de zinc tétracarboxylate	68
Figure III. 3 Encapsulation de ferrocène dans une cage M ₆ L ₄ à base de palladium.....	69
Figure III. 4 Réaction d'échange d'invité de NMe ₄ ⁺ pour [CpRu(η ₆ -C ₆ H ₆)] ⁺ . a) : K ₆ (NMe ₄) ₅ [NMe ₄ Cu ₄ L ₆] avant l'addition de [CpRu(η ₆ -C ₆ H ₆)] ⁺ . b) : cinq minutes après l'addition de [CpRu(η ₆ -C ₆ H ₆)] ⁺ . L'échange d'invité est total.	70
Figure III. 5 Encapsulation de ferrocène bis sulfonate dans une cage de palladium	71
Figure III. 6 Encapsulation de sels de Magnus	71
Figure III. 7 Encapsulation de complexes neutres d'Au(I).....	72
Figure III. 8 Encapsulation du cis-platine	72
Figure III. 9 Encapsulation d'une prodrogue de type Pt(IV)	73
Figure III. 10 Encapsulation de [Pt(NO ₂) ₄] ²⁻ dans une cage Pd ₂ (L _b ²) ₄	73
Figure III. 11 Différents type de complexes invités préparés et utilisés dans cette étude	74
Figure III. 12 Structure DRX du complexe de platine cyclométallé anionique [Pt(ppy)(bdt)] ⁻¹ , le contre cation N(Bu ₄) ⁺ n'est pas représenté pour une meilleure clarté.	76
Figure III. 13 Complexes de platine cyclométallés avec des ligands catécholates π -coordinés	77
Figure III. 14 Complexe de platine(II) cyclométallé avec un ligand catécholate sous forme de semiquinone.....	78
Figure III. 15 Structure DRX du complexe anionique [Pt(bq)(cat)] ⁻	81
Figure III. 16 Structure DRX du complexe anionique Pt(bq)(cat)] ⁻	82
Figure III. 17 Titration de la cage 1 avec le complexe (NBu ₄) ₂ [Pt(NO ₂) ₄] par RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 400 MHz, 300K) a) cage Pt ₂ L ₄ (1) b) ajout de un équivalent de (NBu ₄) ₂ [Pt(NO ₂) ₄] sur la cage 1.85	
Figure III. 19 Titration de la cage 1 par le complexe (Bu ₄ N)[Pt(bq)(cat)] par RMN ¹ H (CD ₃ NO ₂ , 400 MHz, 300K) a) complexe (Bu ₄ N)[Pt(bq)(cat)] b) cage Pt ₂ L ₄ (1) c) Ajout de un équivalent de (Bu ₄ N)[Pt(bq)(cat)] sur la cage Pt ₂ L ₄ 1.....	86
Figure III. 20 Structure DRX de l'espèce solvaté cationique	87
Figure III. 21 Suivi de formation de l'assemblage {[Au(C ₆ H ₄ S ₂) ₂ Cu ₂ L ₄]Au(C ₆ H ₄ S ₂) ₂ } ²⁺ par titration de la cage 1 par le complexe (Bu ₄ N)[Au(bdt) ₂] par RMN ¹ H (CD ₃ CN, 400 MHz, 300K) a) complexe (Bu ₄ N)[Au(bdt) ₂] b) cage Pt ₂ L ₄ (1) c) Ajout de un équivalent de (Bu ₄ N)[Au(bdt) ₂] sur la cage Pt ₂ L ₄ 1 d) Ajout d'un excès de (Bu ₄ N)[Au(bdt) ₂] sur la cage Pt ₂ L ₄ 1	88

Figure III. 22 Structure DRX du système [Aubis(1,2benzenedithiolate)] \subset Pt ₂ L ₄ ³⁺ et récapitulatif des distances.....	89
Figure III. 23 Structure de l'assemblage supramoléculaire monodimensionnel.....	90
Figure III. 24 Orbitales moléculaires NBO sélectionnées, calculées au niveau B3LYP/cc-pVDZ, CEP-121G: (a) l'HOMO, une éventuelle orbitale donneuse de l'atome de soufre de l'invité; (b) HOMO-4, une éventuelle orbitale donneuse du groupe aryle de l'invité; (c) LUMO + 8, une éventuelle orbitale acceptrice.....	94
Figure IV. 1 Exemples d'objets chiraux. A gauche : coquille d'escargot et son énantiomère. A droite : acide L(+) tartrique et son énantiomère D(-).....	102
Figure IV. 2 Travaux de Werner : énantiomères Λ et Δ du complexe [Co(en) ₂ Cl(NH ₃)] ²⁺	102
Figure IV. 3 Différents types de chiralité rencontrés en chimie de coordination, M est un métal et a ≠ b ≠ c ≠ d. a) Chiralité hélicoïdale. b) Chiralité planaire. c) Chiralité centrée.	103
Figure IV. 4 Quelques exemples de "edge configuration" de complexité croissante. Les traits gras représentent une liaison entre deux sommets. a) configurations achirales. b) configurations chirales.	104
Figure IV. 5 Enantiomères Δ et Λ de complexes octaédriques comportant au moins deux ligands bidentes.....	104
Figure IV. 6 Intercalation des complexes [Ru(diimine) ₃] ²⁺ avec la double hélice d'ADN. a) Intercalation hétérochirale défavorisée Ru Λ -ADN Δ . b) Intercalation homochirale favorisée Ru Δ -ADN Δ . c) Structure DRX montrant l'intercalation homochirale (le complexe est en rouge/vert, l'ADN en gris/bleu).	105
Figure IV. 7 Structure monocristalline du complexe d'or(I). a) dimère du complexe d'or(I) provenant du cristal du racémique, b) tétramère du complexe d'or(I) provenant du cristal du racémique, c) dimère du complexe d'or(I) provenant du cristal énantiopure (S), d) tétramère du complexe d'or(I) provenant du cristal énantiopure (S).....	112
Figure IV. 8 Complexe d'or(I) luminescent a) complexe racémique, b) complexe énantiomériquement pur (S), c) forme cristalline et amorphe du complexe racémique, d) forme cristalline et amorphe du complexe énantiomériquement pur.....	112
Figure IV. 9 Spectre d'émission des complexes d'or(I) racémique et énantiomériquement purs sous forme cristalline et sous forme de poudre amorphe.	113
Figure IV. 10 Travaux de l'équipe. a) Métallomacrocyclé énantiopur présentant une chiralité centrée sur les atomes de Rh. b) [(pS, pS)-bis(Cp* <i>Ru</i>)-carbazolyl][Δ T], interactions π - π assurant la reconnaissance.....	114

Figure IV. 11 π -coordination énantiospécifique. Confirmation de la configuration absolue par structure DRX.	115
Figure IV. 12 Complexes d'Au(I) énantio-purs. a) Synthèse de l'énantiomère (pR, R). b) Structure DRX de la partie cationique de l'énantiomère (pR, R). c) Courbe de DC des deux isomères, confirmant la relation d'énantiométrie.	115
Figure IV. 13 Synthèse d'organométallo-ligands soufré chiraux et coordination à une brique de platine(II).	116
Figure IV. 14 Spectre d'émission des composés bimétalliques à l'état solide à 77 K.	117
Figure IV. 15 Utilisation du CpRu au lieu du Cp*Ru.	117
Figure IV. 16 Objectif de ce chapitre. Synthèse d'organométallo-ligands soufrés chiraux et coordination à des briques de platine(II).	118
Figure IV. 17 Spectre RMN ^1H (CD_3CN , 400 MHz, 300K) du composé (pR, R)-9. a) Avant et b) après cristallisation fractionnée.	121
Figure IV. 18 Structure DRX de l'organométallo-ligand soufré (pS, S)-10.	122
Figure IV. 19 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 300 K) du composé (pR, R)-15.	125
Figure IV. 20 Partie cationique de (\pm)-15.	126
Figure IV. 21 Partie cationique des structures de (pR, R)-15 montrant les agrégations intermoléculaires sous forme de dimères.	127
Figure IV. 22 Angles de torsion [S-Pt-Pt'-S']. Seules les unités [(tpy)Pt-S] sont exposées pour des raisons de clarté.	129
Figure IV. 23 Chaîne supramoléculaire monodimensionnelle observé pour (pR, R)-15.	130
Figure IV. 24 Spectre de DC des composés (pR, R)-15 et (pS, S)-15. Mesure à 5.10^{-4} M dans le méthanol à température ambiante dans une cuve de 1 mm.	131
Figure IV. 25 Spectres d'émissions des composés (pR, R)-15 (pS, S)-15 et (\pm)-15 dans l'acétone à 298K.	135
Figure IV. 26 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 298 K) du composé (\pm)-16.	138
Figure IV. 27 Spectre de dichroïsme circulaire des composés (pR, R)-16 et (pS, S)-16. Mesure à 5.10^{-4} M dans le méthanol à température ambiante dans une cuve de 1 mm.	139
Figure IV. 28 Partie cationique de la structure à l'état solide du composé (\pm)-16.	140
Figure IV. 29 Partie cationique de la structure de (\pm)-16 montrant l'agrégation intermoléculaire sous forme de dimères.	142
Figure IV. 30 Dimère du complexe (pR, R)-16.	143
Figure IV. 31 Comparaison entre l'assemblage homochirale (pS, S)-16 et hétérochirale (\pm)-16. La stéréochimie de la chiralité planaire suit la convention de Shlogle ^{52,17}	144
Figure IV. 32 Spectres d'émission des composés 16 à l'état solide à 77K.	147
Figure IV. 33 Spectre d'émission (en bas) et CPL (en haut) d'un complexe platinahélicène.	149

Figure IV. 34 Superposition de l'émission et les signaux CPL des complexes de platine chiraux	150
Figure IV. 35 Spectre d'émission de (pR, R)-16 à gauche et spectre CPL de (pR, R)-16 à droite	150
Figure V. 1 Chapitre II Cage Pt_2L_4 de platine auto-assemblée.	157
Figure V. 2 Chapitre III nouveau complexes de platine(II) cyclométallés anioniques et $[Au(bdt)_2](NBu_4)$	157
Figure V. 3 Chapitre III a) Structure DRX du système $[Au(bdt)_2] \subset [Pt_2L_4]^{3+}$ et b) Chaîne supramoléculaire de $[Au(bdt)_2] \subset [Pt_2L_4][Au(bdt)_2]^{2+}$	158
Figure V. 4 Chapitre IV Comparaison des assemblages dimériques hétérochiraux et homochiraux	159
Figure V. 5 Utilisation d'un ligand assembleur plus grand pour élargir l'espace de la cavité des nanocapsules de platine.	160
Figure V. 6 Complexes de Pt(II) proposés pour l'étude d'encapsulation.....	161
Figure V. 7 Stabilisation de l'espèce semiquinoate de l'or(III) par oxydation de l'espèce anionique encapsulée.....	162
Figure V. 8 Synthèse de complexe d'or(III) avec un organométalloligand à chiralité centrée et planaire	163
Figure V. 9 Complexe bimétallique de platine possédant un ligand à chiralité axiale	163

Liste des schémas

Schéma II. 1 Première cage Pd ₂ L ₄ encapsulant le contre-anion PF ₆ ⁻	39
Schéma II. 2 Auto-assemblage de la cage Pd ₂ L ₄ hélicoïdale.....	40
Schéma II. 3 Assemblage et désassemblage d'une cage Pd ₂ L ₄	44
Schéma II. 4 Auto-assemblage des cages de platine tétraogonales.....	46
Schéma II. 5 Cage de Pd ₂ L ₄ auto-assemblée.....	49
Schéma II. 6 Synthèse du ligand L1 par simple couplage Sonogashira.....	50
Schéma II. 7 Synthèse de la famille de ligand par double couplage Sonogashira.....	51
Schéma II. 8 Formation du complexe cis-[PtCl ₂ (EtCN) ₂].....	52
Schéma II. 9 Formation du complexe [Pt(EtCN) ₄](OTf) ₂	52
Schéma II. 10 Préparation de cages de Pt(II) selon les conditions développées au laboratoire.....	52
Schéma II. 11 Assemblage de l'ensemble des cages 2 _a	53
Schéma III. 1 Nano réacteur photoactif de Ga ₄ L ₁₂ ⁻	67
Schéma III. 2 Encapsulation de Pd(acac) ₂ et Pt(acac) ₂ dans un métalloprisme hexanucléaire de ruthénium.....	70
Schéma III. 3 Synthèse du complexe de platine cyclométallé.....	75
Schéma III. 4 Formation du semiquinoate et du quinoate par oxydation du catéchol.....	78
Schéma III. 5 Déprotonation du catéchol par le carbonate de césium	79
Schéma III. 6 Formation de la brique de platine solvatée	79
Schéma III. 7 Méthode 1 Complexation du catéchol sur la brique de platine(II) cyclométallé solvatée	79
Schéma III. 8 Méthode 2 déprotonation du catéchol et formation de la brique de platine(II) solvatée selon le second protocole	80
Schéma III. 9 Complexation du catéchol sur la brique de platine(II) cyclométallé solvatée.....	80
Schéma III. 10 Synthèse du complexe d'or(III) 7	84

EXPOSE DES TRAVAUX

Chapitre I : Introduction Générale

I 1.	Contexte Général.....	3
I 1. 1	Historique	3
I 1. 2	Aspect théorique	5
I 1. 3	Les dispositifs OLED	8
I 2.	Etat de l'art	10
I 2. 1	Dispositifs OLEDs.....	10
I 2. 2	Intérêt des assemblages de coordination supramoléculaires luminescents	12
I 3.	Organisation du manuscrit :	27
I 4.	Bibliographie.....	31

Cet ouvrage expose les résultats de travaux de recherche doctorale que j'ai entrepris au cours de ces trois dernières années. Les précédents travaux effectués dans l'équipe ont guidé la thématique de ces recherches. Les sujets développés concernent la chimie de coordination, et plus particulièrement les systèmes auto-assemblés de platine. Ces édifices sont étudiés notamment pour leurs propriétés de luminescence ainsi que pour l'influence que les interactions métallobasales peuvent avoir dessus. Ainsi diverses stratégies ont été abordées ici pour étudier les conséquences de ces interactions. D'une part, des édifices supramoléculaires auto-assemblés de platine comportant une cavité intérieure ont été élaborés afin de permettre l'encapsulation de complexes métalliques de coordination, d'autre part, l'influence des interactions intermoléculaires des assemblages organométalliques chiraux énantio-purs sur leurs propriétés de luminescence a été étudiée. Il convient donc, dans un premier temps, de resituer le sujet dans son contexte en commençant par un rappel de généralités sur les domaines physiques et chimiques utilisés pour cette étude.

I 1. Contexte Général

I 1.1 Historique

La lumière, ce phénomène physique qui transporte de l'énergie sans transport de matière, active un de nos sens principaux, la vue, pour nous permettre de mieux appréhender notre environnement grâce à l'information qu'elle contient. Néanmoins, la lumière dite « visible » ne fait partie que d'une petite gamme de longueurs d'ondes sur le spectre électromagnétique (Figure I. 1). Quand la lumière interagit avec la matière, cela peut engendrer divers phénomènes. La matière peut soit diffuser la lumière, soit l'absorber. Quand elle l'absorbe, elle peut provoquer des réactions photochimiques, ou bien induire un phénomène de luminescence.

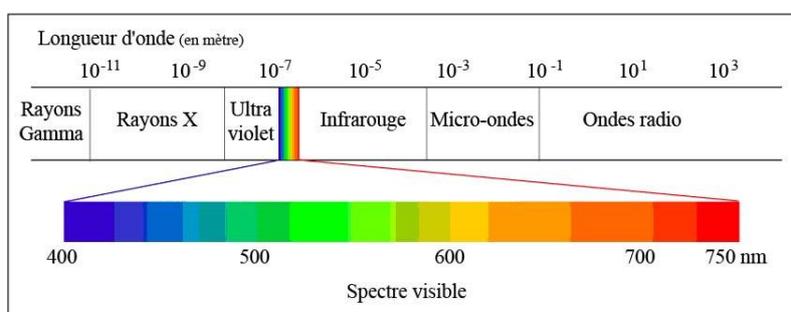


Figure I. 1 Rayonnement électromagnétique et spectre visible de la lumière

La luminescence est un terme qui a été introduit par le physicien allemand Wiedemann en 1888. Il s'agit d'une émission de lumière dite « froide » par opposition à la lumière « chaude » qui provient du phénomène d'incandescence qui est une source lumineuse d'origine thermique. Ainsi, un corps est luminescent lorsqu'il émet de la lumière, sans émettre de chaleur, grâce à des phénomènes d'excitation électronique de la matière (Figure I. 2).

Ce phénomène est connu depuis l'Antiquité par l'observation des vers luisants et des lucioles. La première synthèse d'un objet luminescent artificiel a été réalisée par l'alchimiste italien Vincenzo Casciarolo en 1603. Il conçut le « phosphore de Bologne » appelé également « l'éponge à lumière ». Il s'agissait de sulfure de baryum, un composé phosphorescent, dont la lumière persistait

quelques minutes dans l'obscurité. Il l'avait obtenu en réduisant du sulfate de baryum en le calcinant avec du charbon.

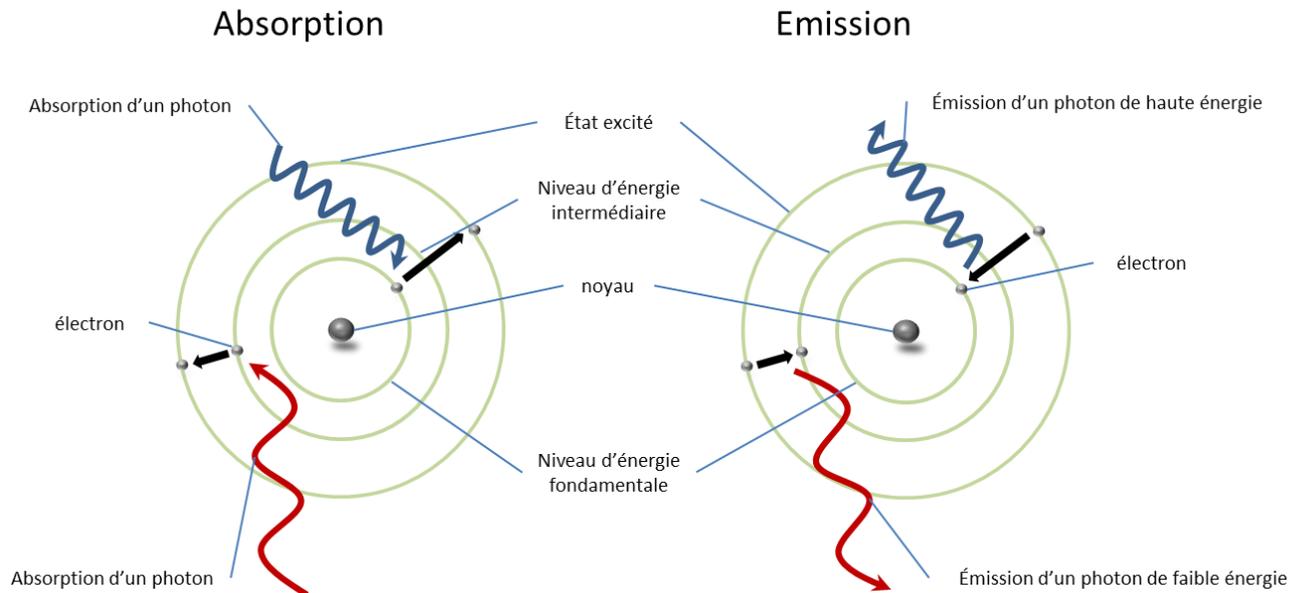


Figure I. 2 Processus de photoluminescence

En luminescence, on distingue deux phénomènes, la fluorescence et la phosphorescence. Étymologiquement, la phosphorescence provient du mot grec signifiant « porter la lumière ». Depuis le phosphore de Bologne, on qualifiait de « phosphore » les objets qui luisaient dans le noir. Puis, l'élément phosphore proprement dit fut nommé ainsi par son découvreur, l'alchimiste Hennig Brandt, en 1669 parce qu'il brûle spontanément à l'air et émet des vapeurs qui luisent dans l'obscurité, mais il s'agissait en fait de chimiluminescence et non pas de phosphorescence. Concernant la fluorescence, le mot a été inventé par le physicien anglais Georges Stokes. Il fit une expérience dans laquelle il utilisa le spectre solaire obtenu à partir d'un prisme pour irradier un tube contenant une solution de fluorure de calcium (fluorite). En déplaçant le tube d'une couleur à l'autre, il constata qu'il ne se passait rien de particulier du rouge au bleu alors qu'à partir du violet et dans la partie obscure au-delà, la solution émettait à son tour une lumière bleutée. Il prouva ainsi que ce sont les rayonnements ultra-violet qui sont à l'origine de l'excitation qui induit la luminescence. Il nomma ce phénomène « fluorescence » alors que l'on comprendra par la suite que l'émission était en fait due à des impuretés de sels métalliques que contiennent les cristaux de fluorite.

Les explications théoriques de ces phénomènes furent apportées plus tard par les physiciens du début du 20^{ème} siècle. Dans ce courant de recherche, c'est le physicien polonais Jablonski qui publia en 1933 un diagramme^[1] liant la lumière aux électrons, permettant d'expliquer les processus d'excitation d'un électron par un photon (Figure I. 5). Le diagramme de Jablonski décrit aussi les différents états excités que peut adopter l'électron ainsi que les différents processus de désexcitation, radiatif (qui engendre de la luminescence) ou thermique (qui engendre de la chaleur). Concernant le processus de désexcitation radiatif, c'est le physicien français Francis Perrin qui

[¹] JABŁOŃSKI, A. Nature **1933**, 131 (3319), 839–840.

présenta la première distinction théorique entre la fluorescence et la phosphorescence^[2]. Elle sera décrite un peu plus loin dans ce chapitre.

Récemment (en 2014), le prix Nobel de physique a été décerné aux physiciens japonais Shuji Nakamura, Isamu Akasaki et Hiroshi Amano pour avoir mis au point des sources de lumière électroluminescentes bleues (Blue LEDs). Cette avancée est particulièrement importante pour la conception d'une source lumineuse artificielle de lumière blanche car il est nécessaire d'associer la lumière rouge, verte et bleue pour l'obtenir. Si la LED rouge et la LED verte ont été obtenues dès le début de la recherche dans ce domaine dans les années 1950 et 1960, il aura fallu attendre trente ans pour trouver la pièce manquante en concevant la LED bleue dans les années 1990. Celle-ci était particulièrement difficile à mettre au point car la lumière bleue est très énergétique. Il lui faut donc une source d'énergie plus grande encore et un système extrêmement rigide qui ne favorise pas les processus de désexcitation non radiatifs^[3]. Cette nouvelle technologie a révolutionné le monde de l'éclairage, en rendant définitivement obsolète les ampoules à incandescence (Figure I. 3).

	Température couleur	Durée de vie	Prix	Vitesse allumage	Classe énergie (en moyenne)
 Lampe à LED	2 700 à 6 500 K	10 000 à 25 000 h (10 à 25 ans)	15 à 50 €	Instantanée	A+
 LFC	2 700 à 6 500 K	5 000 à 10 000 h (5 à 10 ans)	2 à 20 €	De 0,5 seconde jusqu'à 2 minutes	A++B
 Lampe à incandescence halogène	2 500 à 3 400 K	2 000 à 3 000 h (2 à 3 ans)	2 à 5 €	Instantanée	C++D
 Lampe à incandescence classique	2 400 à 2 700 K	1 000 à 1 200 h (1 an)	Plus de mise sur le marché	Instantanée	E++F

Figure I. 3 Récapitulatif des caractéristiques de chaque type de lampes.

Il y a plusieurs façons d'induire de la luminescence selon la source utilisée pour l'excitation : la radioluminescence par rayonnement de haute énergie (rayonnement X, α , β , γ), la cathodoluminescence par électrons accélérés, l'électroluminescence par un champ électrique, la chimiluminescence par réaction chimique, la bioluminescence par réaction enzymatique, la triboluminescence par phénomène mécanique (frottement, rupture, déformation), la sonoluminescence par ultrason, la thermoluminescence par élévation de la température, et la photoluminescence par absorption de photons. C'est à cette dernière que nous allons plus particulièrement nous intéresser.

I 1. 2 Aspect théorique

L'irradiation de molécules par des radiations lumineuses (photons) provoque, quand celles-ci les absorbent, le passage d'électrons du niveau électronique fondamentale S_0 à un état excité S_n (avec $n \geq 1$). Les transitions électroniques ne peuvent se faire que selon certaines règles qui les permettent ou non.

^[2] B. Valeur, *Invitation À La Fluorescence Moléculaire*, De Boeck, **2004**.

^[3] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, *Sci. Backgr. Nobel Prize Phys.* **2014**, 50005, 1–9.

D'une part, la transition doit se faire sans changement d'état de spin de l'électron, c'est-à-dire que, si tous les électrons sont appariés avec des états de spin opposés, l'état de spin S de la molécule est nul et son état est de $2S+1=1$. C'est un état singulet. En revanche, si deux électrons ont le même état de spin, l'état de spin S de la molécule vaut 1 et son état est de $2S+1=3$. C'est un état triplet (Figure I. 4).

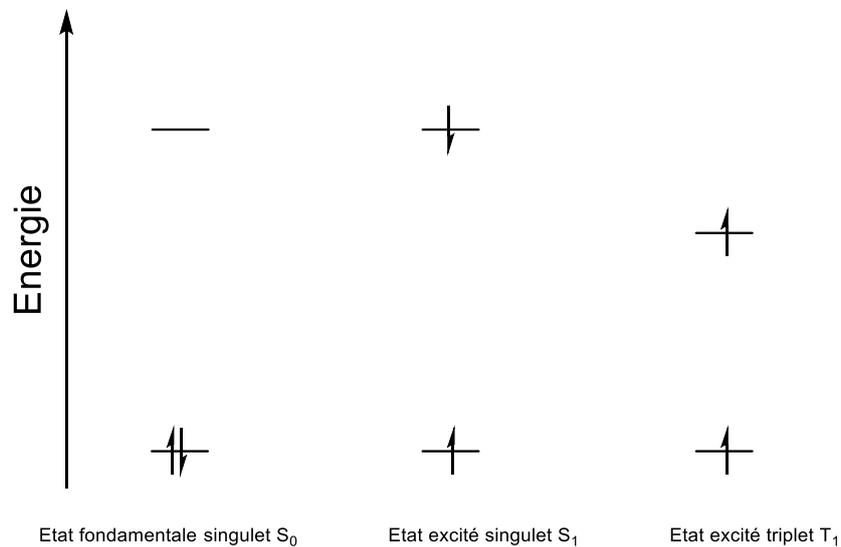


Figure I. 4 Diagramme descriptif des états singulets et triplets

D'autre part, la transition n'est permise qu'entre orbitales de symétrie différentes. Par exemple, les transitions de type $d \rightarrow d$ dans les complexes octaédriques sont interdites car les orbitales d sont toutes centrosymétriques. En revanche, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont permises car l'orbitale moléculaire π^* est centrosymétrique alors que l'orbitale moléculaire π ne l'est pas. Toutefois, les transitions $d \rightarrow d$ se produisent quand même, faiblement, car à température ambiante, les vibrations moléculaires génèrent une légère dissymétrie qui permet la transition.

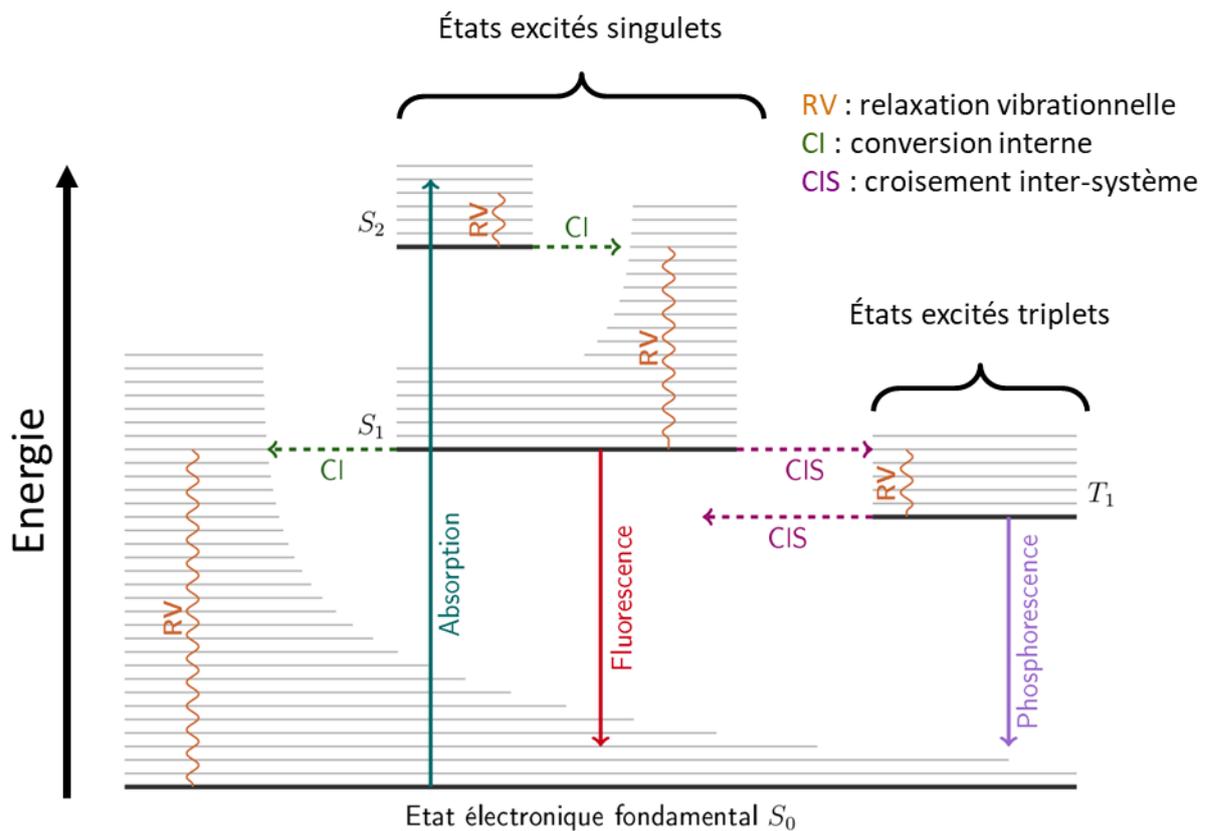


Figure I. 5 Diagramme de Perrin-Jablonski

Le processus de désexcitation qui induit le retour de l'électron à l'état fondamental peut se produire selon divers mécanismes (Figure I. 5) :

- Désexcitation par conversion interne. C'est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. Par exemple, quand un électron se trouve dans un état excité S_2 , il peut subir une conversion interne vers un état S_1 avec de l'énergie vibrationnelle. Cette énergie sera dissipée par collision avec les molécules environnantes (le solvant).
- Désexcitation directe vers l'état fondamental, avec émission d'un photon. C'est un processus extrêmement rapide, entre 10^{-10} et 10^{-7} s : c'est la fluorescence. L'énergie de la lumière émise est toujours inférieure à l'énergie de la lumière utilisée pour exciter (lumière ultraviolette pour exciter, lumière visible en émission). C'est ce qu'on appelle le décalage de Stokes, d'après le physicien anglais qui l'a décrit.
- Désexcitation par croisement intersystème. C'est un passage transitoire non radiatif à un niveau d'énergie plus bas. Il se traduit par un changement d'état de spin induisant un état triplet T_1 . Le passage entre des états de multiplicités différentes est en principe interdit mais le couplage entre le moment magnétique orbital de certains atomes lourds, et le moment magnétique de spin, appelé couplage spin-orbite, le rend possible. A partir de cet état triplet, plusieurs voies de désexcitation sont possibles :
 - Désexcitation par conversion interne non radiative.

- Désexcitation radiative. C'est la phosphorescence. Cette transition étant interdite de spin, sa vitesse est beaucoup plus lente, entre 10^{-6} et quelques secondes. Le processus de conversion interne l'emporte souvent sur la phosphorescence qui est interdite ; en revanche, en baissant la température, on peut diminuer les collisions avec le milieu, ce qui va favoriser la luminescence. La phosphorescence va toujours émettre une lumière énergétiquement inférieure, de plus grande longueur d'onde, que la fluorescence, car l'état triplet est situé en dessous de l'état singulet. Il peut se produire un autre phénomène appelé fluorescence retardée lorsque la durée de vie de l'état triplet est suffisamment longue et que la différence d'énergie entre T_1 et S_1 est suffisamment petite. Il se produit alors un passage intersystème inverse qui se traduit par une émission aux longueurs d'onde de la fluorescence avec une persistance de l'ordre de la phosphorescence.

I 1. 3 Les dispositifs OLED :

Les Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) sont en train d'émerger en tant que principale technologie pour une nouvelle génération de dispositifs d'écrans plats en couleur. Basé sur le principe de la luminescence, ce phénomène a été observé pour la première fois par Pope et al en 1963^[4]. Cette technologie est aujourd'hui utilisée dans la plupart des appareils comportant un écran, tels que les smartphones.

La technologie OLED offre beaucoup d'avantages par rapport aux traditionnels cristaux liquides (LCD). Les dispositifs OLED sont auto-luminescents, ce qui élimine le besoin de rétroéclairage et leur permet d'être plus fins, plus légers, et plus efficaces que les LCDs. La lumière est émise seulement depuis le pixel plutôt que depuis l'ensemble de l'écran, ce qui réduit la consommation énergétique. Les OLEDs sont extrêmement robustes et peuvent être déposées sur la plupart des substrats, rigides ou flexibles, introduisant la possibilité de multiples applications.

La recherche, académique et industrielle, est amenée, par le marché grandissant des technologies OLED, à développer de nouveaux matériaux et des technologies de fabrication avancées. La demande se porte, en particulier, sur de nouveaux matériaux luminescents capables à la fois de résister au processus de fabrication et d'exhiber les propriétés photophysiques désirées.

La structure de base d'une OLED consiste en l'empilement de fines couches organiques déposées entre une anode transparente, généralement à base d'ITO (indium tin oxide) et une cathode métallique de Mg-Ag ou Li-Al. Les couches organiques comprennent typiquement une couche de transport de trou tel que du N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (NPB), une couche de transport d'électrons tel que le tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃), et une couche de bloqueur d'excitons tel que le 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline (BCP). Cette dernière couche confine les excitons dans les couches émissives qui sont composées par exemple de tris-[2-phénylpyridinato-C²,N]iridium(III) (Ir(ppy)₃), améliorant l'efficacité électroluminescente quantique. L'émetteur phosphorescent est soit déposé directement entre les couches conductrices, ou plus communément dopé dans la couche de transport d'électrons (Figure I. 6)^[5].

^[4] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043.

^[5] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126.

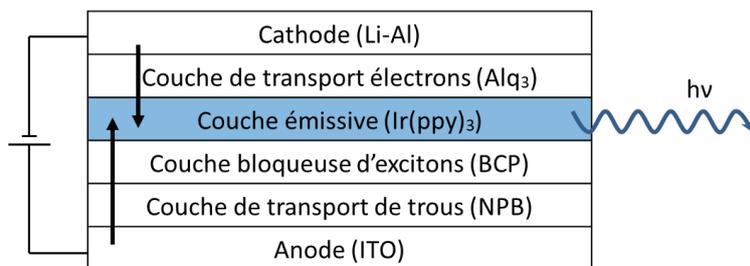


Figure I. 6 Exemple de composition d'une cellule OLED

Lorsqu'une tension de quelques volts est appliquée entre l'anode et la cathode (Figure I. 7), des charges sont injectées dans le matériau organique. Des « trous » circulent depuis l'anode jusque dans l'orbitale moléculaire HOMO (highest occupied molecular orbital), et des électrons circulent depuis la cathode jusque dans l'orbitale moléculaire LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Les charges sont ensuite transportées dans les couches organiques par sauts successifs de molécules en molécules et, lorsque deux charges de signes opposés se trouvent sur la même molécule, elles se recombinent et forment un exciton. L'exciton se relaxe ensuite en émettant un photon dont la longueur d'onde dépend de la différence d'énergie des niveaux énergétiques (HOMO-LUMO) de la molécule.

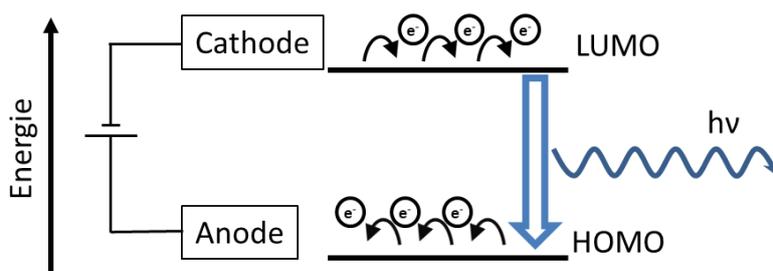


Figure I. 7 Mécanisme d'électroluminescence

Les premiers dispositifs OLEDs utilisaient des petits composés organiques fluorescents comme molécules dopantes. Cependant, plus récemment, l'accent a été mis sur l'identification de nouveaux matériaux phosphorescents pour cette application. Grâce à cela, l'efficacité lumineuse des OLEDs est potentiellement jusqu'à quatre fois plus performante. Nous allons voir pourquoi.

Sous une excitation électrique, les excitons sont formés à la fois dans l'état singulet et triplet. Ainsi, récolter seulement la luminescence des excitons singulets limite significativement l'efficacité dans les dispositifs purement fluorescents.

Statistiquement, il y a quatre façons possibles de combiner les demi-spins de deux porteurs de charge (électrons et trous) pour former un exciton. Trois d'entre elles conduisent à un spin de 1, un état triplet, et seulement une donne l'état singulet d'un spin de zéro. La recombinaison d'électrons et de trous mène alors à la génération de 25% d'entre eux en état purement singulet tandis que 75% vont vers l'état triplet.

La récupération de l'état triplet peut donc conduire à une efficacité quantique interne théorique maximale de 100% contrairement aux dispositifs fluorescents donc l'efficacité interne théorique maximale plafonne à 25%. L'utilisation de composés organométalliques contenant des atomes lourds permet la récupération de cet état triplet grâce à leurs couplages spin-orbite efficaces

qui induisent la phosphorescence. Sur la base de ces statistiques de spin, l'approche moderne de la technologie OLED s'est concentrée sur l'utilisation de complexes phosphorescents déposés dans une couche hôte organique ou polymère.

Dans la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents pour les OLEDs, la longueur d'onde d'émission (λ_{em}), les temps de vie (τ) et les rendements quantiques (Φ_p), doivent tous être considérés. Pour qu'un dispositif puisse émettre dans toutes les couleurs, il faut qu'il comporte un émetteur dans le bleu (~450–470 nm), le vert (~500–550 nm), et le rouge (~650–700 nm). Les émetteurs OLEDs rouges et verts ont été rapidement identifiés, alors que les émetteurs bleus ont été plus difficiles à obtenir à cause du grand écart d'énergie requis entre l'état excité triplet et l'état fondamental pour obtenir la longueur d'onde d'émission requise. Les émissions à longues durées de vie réduisent fortement le seuil de saturation OLED. Si une molécule reste dans l'état triplet pendant une période prolongée, cela devient un facteur limitant dans la conversion de l'énergie électrique en photon en inhibant le repeuplement rapide des états excités. Par conséquent, le complexe phosphorescent devrait idéalement présenter une durée de vie de phosphorescence d'environ 5 à 50 μ s à 298 K. Comme l'efficacité OLED est régie par le rendement quantique de la phosphorescence de la molécule dopante, idéalement, sa valeur Φ_p devrait approcher l'unité à 298 K.

En pratique, ceci est difficile à atteindre mais, pour obtenir un avantage sur les émetteurs fluorescents, Φ_p devrait être d'au moins 0,25 à 298 K. En outre, les émetteurs triplets appropriés devraient idéalement être stables, présenter un comportement redox réversible et, pour faciliter la fabrication du dispositif, supporter de subir une sublimation sous vide sans se dégrader pour être déposés sur la cellule OLED.

I 2. Etat de l'art

I 2. 1 Dispositifs OLEDs

Les métaux de transition font l'objet de nombreuses recherches, avec un intérêt particulier pour les éléments de transition de la deuxième et de la troisième série avec des configurations électroniques de type d^6 , d^8 et d^{10} comme l'Ir(III), le Ru(II), l'Os(II), le Re(I), le Pt(II), le Cu(I), l'Ag(I) et l'Au(I). La présence de métaux lourds pour former des chromophores luminescents conduit à des difficultés de synthèse mais apporte des propriétés particulières avantageuses en comparaison avec les composés organiques fluorescents.

La recherche sur l'étude des propriétés optiques des complexes de coordination est très développée car elle offre de nombreuses voies d'application, notamment dans le domaine de l'optoélectronique où la demande est forte en matière d'amélioration de rendement quantique et d'élargissement de la bibliothèque de gamme spectrale d'émission (couleurs).

Nous avons vu plus haut que, lors du processus de luminescence, le changement d'état de spin générant un état excité triplet était en principe interdit. Or, le couplage spin-orbite de certains atomes lourds, comme les métaux de transition de la cinquième ou sixième période ou alors les éléments du bloc f, favorise le croisement intersystème. Ainsi, l'utilisation de complexes pour leurs propriétés de luminescence permet d'obtenir des systèmes phosphorescents alors que les molécules purement organiques vont être majoritairement fluorescentes. La récupération de l'état triplet va

permettre d'améliorer le rendement quantique des chromophores, leur brillance, et donc leur efficacité.

Dans le domaine de l'électroluminescence, les résultats se sont multipliés depuis l'attribution du prix Nobel de physique pour les travaux réalisés sur les LEDs bleues. En effet, d'autres avancées ont permis d'optimiser l'efficacité et l'utilisation de métaux moins coûteux. Récemment, Burlov et ses collaborateurs ont fourni un nouvel exemple de dispositif OLED avec un complexe de zinc(II) luminescent. Le spectre électroluminescent de cet OLED montre une émission jaune dominante qui génère plus de 1000cd/m² (Figure I. 8)^[6].

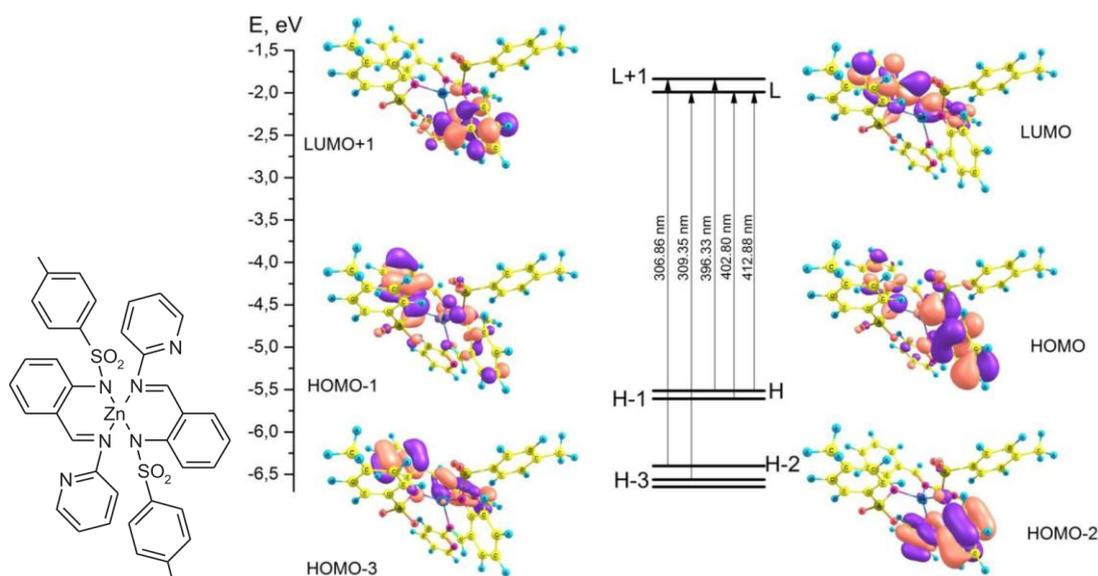


Figure I. 8 Orbitales de frontières et transitions électroniques associées du complexe de zinc(II)

Les complexes d'iridium phosphorescents portant des ligands arylpyridines cyclométallés (C[^]N) et des ligands ancillaires (anioniques (L^{^-}X) ou neutres (L[^]L)) ont suscité beaucoup d'intérêt chez les chercheurs en raison de leurs propriétés optoélectroniques remarquables^[7]. En effet, on peut « moduler » facilement leurs couleurs d'émission, ils ont de bons rendements quantiques (Φ_{PL}), des durées de vie courtes (τ_e) et une grande stabilité^[8]. Cette confluence de propriétés fait de ces complexes des candidats attrayants comme émetteurs pour des dispositifs électroluminescents à l'état solide tel que les OLEDs^[9].

Zysman-Coleman *et al* ont présenté des complexes d'iridium hétéroleptiques neutres où la lumière d'émission peut être modulée par leur structure (Figure I. 9). Les observations théoriques et expérimentales révèlent que les états excités sont principalement centrés sur le ligand (³LC) mais avec un transfert de charge mineur du métal au ligand (³MLCT) en fonction de la régiochimie du

^[6] A. S. Burlov, E. I. Mal'tsev, V. G. Vlasenko, D. A. Garnovskii, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, A. V. Vannikov, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, Y. V. Zubavichus, et al., *Polyhedron* **2017**, *133*, 231–237.

^[7] A. M. Talarico, E. I. Szerb, T. F. Mastropietro, I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 4919–26.

^[8] C. D. Ertl, F. Brunner, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *J. Organomet. Chem.* **2017**.

^[9] C. Hierlinger, T. Roisnel, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Jacquemin, V. Guerschais, E. Zysman-Coleman, *Inorg. Chem.* **2017**.

groupe pentafluorosulfanyl. Les temps de vie courts des émissions et leurs rendements quantiques raisonnables font de ces composés de bons candidats pour des émetteurs dans des OLEDs^[10].

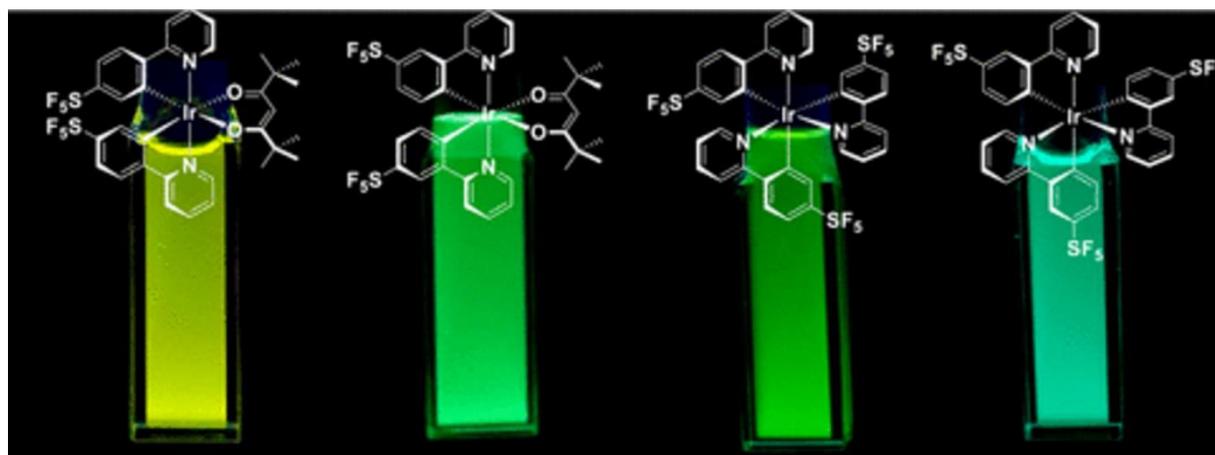


Figure I. 9 Emetteurs OLED de bleu à vert d'Ir(III) neutres

Par ailleurs, le groupe de Ziessel a récemment publié la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques de systèmes multichromophores (Figure I. 10). Ce type de système composé de platine(II) et d'iridium(II) présente un comportement luminescent particulier puisque sa longueur d'onde d'émission dépend de la fréquence d'excitation. Il a donc une longueur d'onde d'émission modulable qui lui permet d'émettre du bleu à l'orange en passant par de la lumière blanche^[11].

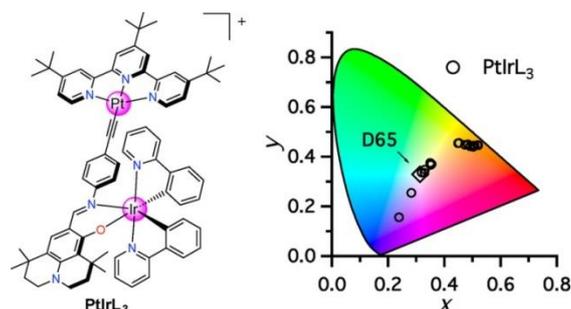


Figure I. 10 Emetteur OLED blanc hétérochromophore

I 2. 2 Intérêt des assemblages de coordination supramoléculaires luminescents :

Dans les assemblages de coordination luminescents, deux approches sont proposées : une approche métallosupramoléculaire qui permet de faire des assemblages très étendus et une approche moléculaire des espèces discrètes monométalliques.

La chimie supramoléculaire est un vaste domaine de recherche qui permet d'obtenir des structures très complexes de manière contrôlée grâce au processus d'auto-assemblage. A l'instar de la chimie moléculaire classique basée sur la liaison covalente qui est forte, la chimie supramoléculaire

^[10] A. K. Pal, A. F. Henwood, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2017**.

^[11] A. Nano, M. P. Gullo, B. Ventura, A. Barbieri, N. Armaroli, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **2017**.

est fondée sur les interactions faibles non covalentes comme les liaisons hydrogènes, ioniques, de Van Der Waals, et permet l'obtention d'assemblages polymoléculaires discrets ou infinis aux propriétés structurales, conformationnelles, thermodynamiques, cinétiques et dynamiques propres à son domaine. Le choix spécifique de la nature du centre métallique ainsi que le choix de l'espaceur organique approprié permet de faire de l'auto-assemblage, des liaisons non-covalentes, des interactions symétriques et des liaisons directionnelles de manière contrôlée. Grâce à leur géométrie plan-carré et aux interactions métallophiles potentielles, les complexes de platine sont de bons candidats pour former des édifices supramoléculaires. Ces interactions métallophiles rendent le platine particulièrement intéressant car elles peuvent avoir une influence directe sur les propriétés de luminescence du complexe.

Parallèlement, la conception rationnelle de récepteurs inorganiques artificiels pour la chimie hôte-invité est un des domaines les plus attractifs au sein la chimie supramoléculaire moderne compte tenu de leurs applications potentielles. L'auto-assemblage émerge donc comme une méthode ascendante élégante pour la fabrication d'architectures élaborées comme les macrocycles ou encore les métallocajes.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons illustrer notre propos en nous focalisant sur quelques exemples de métallomacrocycles et métallocajes luminescents.

Métallomacrocycles

Un macrocycle est une molécule cyclique formée d'au moins 8 atomes. Ces espèces peuvent être produites par auto-assemblage entre des molécules organiques comme ligands donneurs et des ions métalliques de géométrie spécifique comme accepteurs^[12]. L'échelle de construction de ces macroassemblages offre la possibilité d'utiliser plusieurs types d'ions métalliques pour aboutir à des systèmes poly-hétérométalliques^[13]. La sélection judicieuse des ligands ancillaires utilisés pour lier ces macrocycles permet de contrôler la réponse optique des centres métalliques de ces constructions^[14,15,16,17]. Goeb, Sallé, et Castellano ont ainsi décrit un exemple de métallomacrocycles tétranucléaire de platine phosphorescent (Figure I. 11)^[18]. Les propriétés photophysiques de ces complexes ont révélé des rendements quantiques de phosphorescence à température ambiante et des temps de vie exceptionnellement élevés lorsque l'état excité se localise sur le ligand pontant π -conjugué subissant un transfert de charge intramoléculaire par l'état excité triplet bas du ligand fortement couplé au Pt par la liaison acétylure.

^[12] X. Wu, W. Zhang, X. Zhang, N. Ding, T. S. A. Hor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 876–881.

^[13] S. Perera, X. Li, M. Guo, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4658–4660.

^[14] L. Qin, L.-Y. Yao, S.-Y. Yu, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2443–2453.

^[15] L. Schneider, V. Sivchik, K. Y. Chung, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4459–4467.

^[16] S. Kobayashi, M. L. Saha, P. J. Stang, *J. Organomet. Chem.* **2017**.

^[17] Y. Suffren, M. Kobayashi, J. S. Ovens, A. Rodrigue-Witchel, C. Genre, K. Sakai, C. Reber, D. B. Leznoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 2865–2875

^[18] S. Goeb, V. Prusakova, X. Wang, A. Vézinat, M. Sallé, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4397.

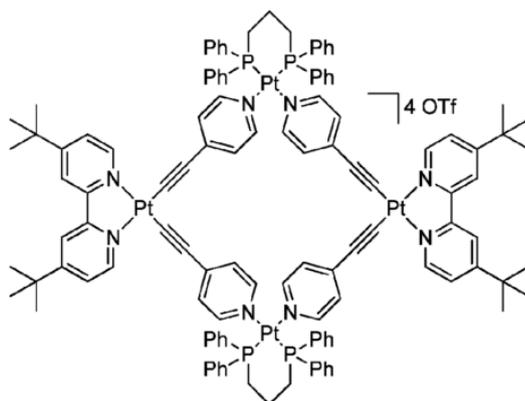


Figure I. 11 Métallomacrocycle phosphorescent.

Ces constructions lumineuses offrent par ailleurs une réponse intéressante dans les processus de reconnaissance^[19,20,21,22]. Par exemple, ce macrocycle hétérométallique, présenté par Thomas *et al*, est le premier cas d'intercalation d'ADN par un macrocycle auto-assemblé. Cette étude illustre comment les propriétés photophysiques et biophysiques d'un noyau macrocyclique auto-assemblé qui cible les substrats biomoléculaires, tel que l'ADN, peuvent être modulées par la sélection judicieuse des ligands ancillaires. La nature des ligands ancillaires affecte clairement à la fois la réponse optique et les paramètres de liaison de l'ADN des macrocycles. En effet, la luminescence distinctive du Ru(II) ³MLCT du macrocycle diminue lorsqu'elle se lie à l'ADN (Figure I. 12)^[23].

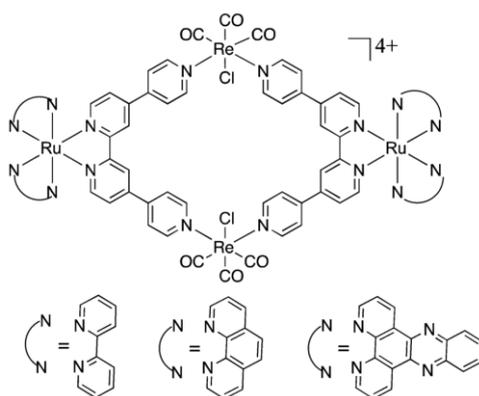


Figure I. 12 Modulation des propriétés de luminescence d'un macrocycle avec l'ADN

De la même manière, le groupe de Stang nous fournit un exemple de métallomacrocycle fluorescent hétérométallique carré. Celui-ci a été élaboré par auto-assemblage entre un donneur linéaire à base de platine et un accepteur métallique chélaté par du ferrocène. Lorsqu'il est mis en

[¹⁹] S. Shanmugaraju, V. Vajpayee, S. Lee, K. W. Chi, P. J. Stang, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4817–4823.

[²⁰] S. Shanmugaraju, S. A. Joshi, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11736–11745.

[²¹] S. Shanmugaraju, A. K. Bar, K.-W. Chi, P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2010**, *29*, 2971–2980.

[²²] G. Gupta, A. Das, K. C. Park, A. Tron, H. Kim, J. Mun, N. Mandal, K. W. Chi, C. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4615–4621.

[²³] H. Ahmad, D. Ghosh, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3859.

présence de composés aromatiques nitrés, on observe une inhibition des propriétés de luminescence (Figure I. 13)^[24].

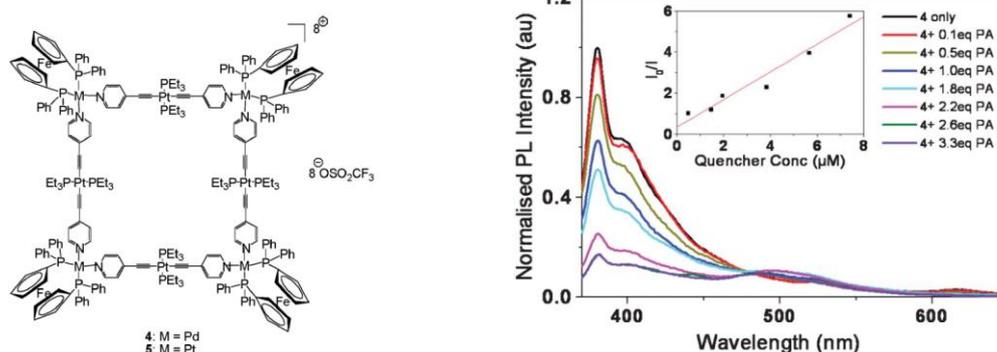


Figure I. 13 Métallomacrocyle de platine luminescent offrant des propriétés de reconnaissances vis à vis du nitrobenzene.

Toutefois, les cages auto-assemblées présentent l'avantage d'avoir une cavité parfaitement définie pour la reconnaissance.

Cages moléculaires

Les cages moléculaires sont des composés supramoléculaires tridimensionnels comportant une cavité. Elles sont obtenues par processus d'auto-assemblage et peuvent être décrites comme étant de la dimension supérieure aux macrocycles, qui sont eux-mêmes des assemblages en deux dimensions. Ces constructions moléculaires sont particulièrement recherchées pour leur capacité à encapsuler d'autres entités au sein de leur volume. Cette propriété est utilisable à diverses fins, notamment pour transporter des médicaments dans des milieux biologiques, ou bien pour la reconnaissance de certaines molécules ou ions dont l'encapsulation serait sélective, ou alors pour réaliser des réactions en milieu confiné, ou encore stabiliser des espèces réactives en les isolants de leur environnement.

Au-delà même des propriétés ou des applications de ce type d'assemblage, les cages sont aussi étudiées pour le défi de synthèse et la beauté de la complexité de leur architecture. Ainsi, dans l'objectif de repousser les limites de taille de ces constructions, Fujita *et al* ont cherché à obtenir des cages de plus en plus grandes en allant jusqu'à assembler 144 composants, à savoir, 48 palladiums et 96 ligands pour former un impressionnant polyèdre moléculaire (Figure I. 14)^[25].

[²⁴] V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim, K.-W. Chi, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 3112.

[²⁵] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–566.

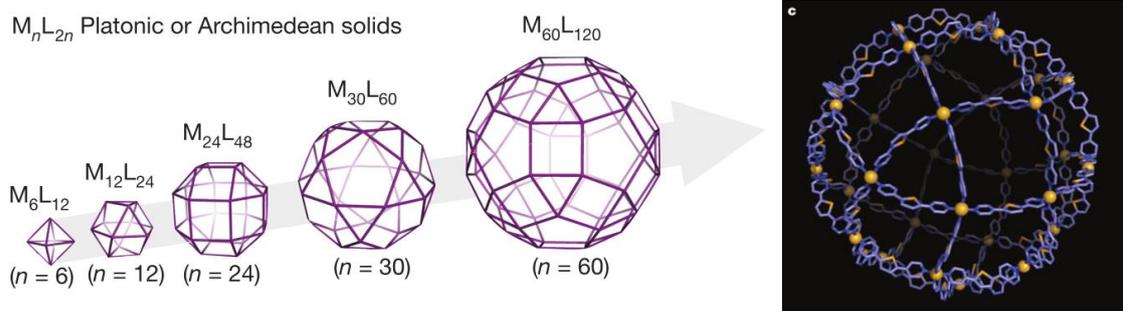


Figure I. 14 Cages moléculaires géantes

Différentes formes, tailles et géométries de cages ont été développées, selon les ligands, les éléments de transition et leurs proportions lors de l'auto-assemblage. On recense par exemple des cages de type M_2L_4 ^[26], M_3L_2 ^[27], M_4L_2 ^[28], M_4L_6 tétraédriques^[29,30], M_6L_4 ^[31], ou M_8L_2 ^[32].

De la même manière que pour les macrocycles, l'encapsulation peut faire varier les propriétés de luminescence. Par exemple, l'encapsulation d'un complexe d'iridium luminescent dans une capsule hexamérique auto-assemblée, publiée par Umakoshi *et al.*, exalte ses propriétés de luminescence. La couleur d'émission du complexe d'iridium change drastiquement en passant de l'orange au jaune par encapsulation tandis que l'absorption ne varie pas beaucoup. La capsule entrave efficacement la voie de désexcitation non radiative pour augmenter à la fois le rendement quantique de la luminescence et la durée de vie de l'état excité (Figure I. 15)^[33].

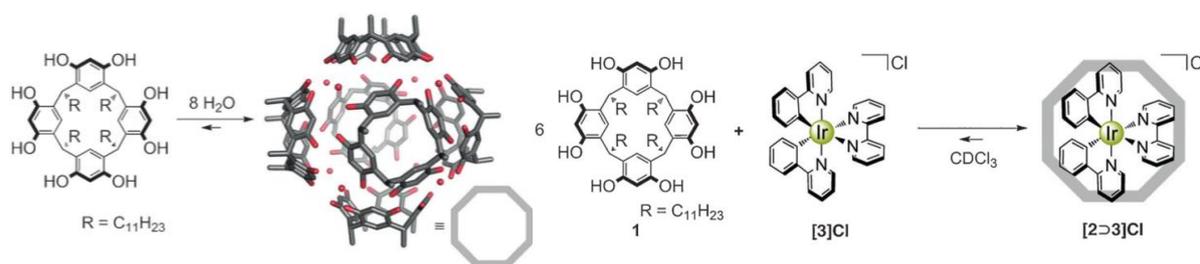


Figure I. 15 Encapsulation d'un complexe d'iridium luminescent.

Les auto-assemblages de coordination fournissent des architectures discrètes et nanoscopiques qui peuvent conserver ou améliorer les propriétés physico-chimiques de leurs éléments constitutifs. Dans ce cas, Cook *et al.* rapportent les synthèses et l'étude des propriétés

^[26] A. Schmidt, M. Hollering, J. Han, A. Casini, F. E. Kühn, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 12297–12300.

^[27] J. Su, L. Yao, J. Zhang, S. Yuan, F. Xie, Y. Ding, M. Zhao, S. Wang, H. Li, S. Zhang, et al., *New J. Chem.* **2016**, 40, 97–100.

^[28] J. Feng, L. Yao, J. Zhang, Y. Mu, Z. Chi, C.-Y. Su, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 1668–1673.

^[29] P. D. Frischmann, V. Kunz, F. Würthner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54, 7285–7289.

^[30] L.-L. Yan, C.-H. Tan, G.-L. Zhang, L.-P. Zhou, J.-C. Bünzli, Q.-F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8550–8555.

^[31] Y. Cui, Z.-M. Chen, X.-F. Jiang, J. Tong, S.-Y. Yu, Z.-B. Wang, M. Gao, Q. Zhang, K.-B. He, G. Carmichael, et al., *Dalt. Trans.* **2017**, 46, 5801–5805.

^[32] X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang, P. J. Stang, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 342–348.

^[33] S. Horiuchi, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 17533–17537.

photophysiques de deux cages tétraédriques, hétérométalliques à base de fer de zinc et de platine. La symétrie D_3 locale à chaque nœud métallique augmente la possibilité d'un certain nombre de cages isomériques ; cependant, seuls les énantiomères homochiraux ($\Delta\Delta\Delta$ et $\Lambda\Lambda\Lambda$) sont formés. La première cage **1** présente une phosphorescence associée au platine centrée à 545 nm avec un rendement quantique de 10%. Le rendement quantique de la seconde **2a** est significativement plus faible en raison d'une relaxation non radiative à partir des états 5MC induits par les centres de Fe(II). Dans cette cage, les états excités localisés sur les bords (c'est-à-dire les états LC) et les sommets (c'est-à-dire les états MLCT et MC) peuvent être interconvertis efficacement. Ici, cette communication électronique aboutit à la population de l'état $^5M_{Fe}C$ non radiatif basé sur le $[Fe(bpy)_3]^{2+}$. Ce travail élargit la bibliothèque de métaux phosphorescents auto-assemblés en utilisant des fragments à la fois comme éléments structurels et sites physiquement actifs. La preuve de la communication électronique entre les arêtes et les sommets dans ces structures motive la conception de matériaux photosensibles dans lesquels la lumière récoltée sur un site peut être dirigée dans des systèmes semblables à des antennes (Figure I. 16)^[34].

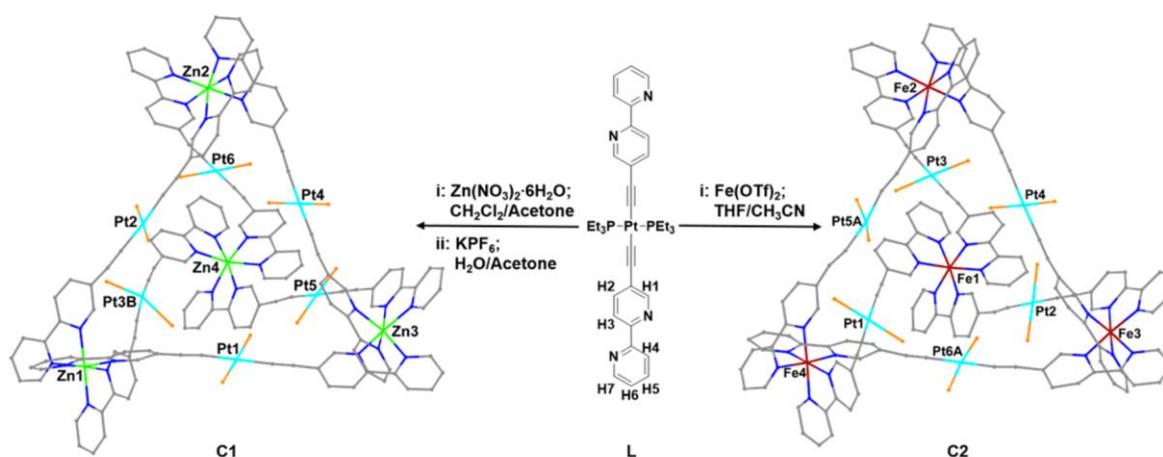


Figure I. 16 Cages M_4L_6 tétraédriques phosphorescentes.

Grâce à l'utilisation d'éléments de transition et de ligands à systèmes π -conjugués pour l'assemblage de constructions élaborées comme ces cages, ces systèmes peuvent être potentiellement luminescents. S'ils sont inhibés par des phénomènes de désexcitation non-radiatifs, il est possible de fonctionnaliser les cages avec un chromophore luminescent. Ces cages auto-assemblées de palladium de type M_2L_4 publiées par Crowley et son équipe ne sont pas luminescentes en elles-mêmes mais des chromophores de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ont été greffés sur les ligands via des connecteurs triazole. Cela ouvre la possibilité d'apporter ainsi des propriétés luminescentes aux auto-assemblages (Figure I. 17)^[35].

^[34] Y. Zhang, M. R. Crowley, C. E. Hauke, A. E. Friedman, T. R. Cook, *Inorg. Chem.* **2017**

^[35] A. B. S. Elliott, J. E. M. Lewis, H. van der Salm, C. J. McAdam, J. D. Crowley, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3440–3447.

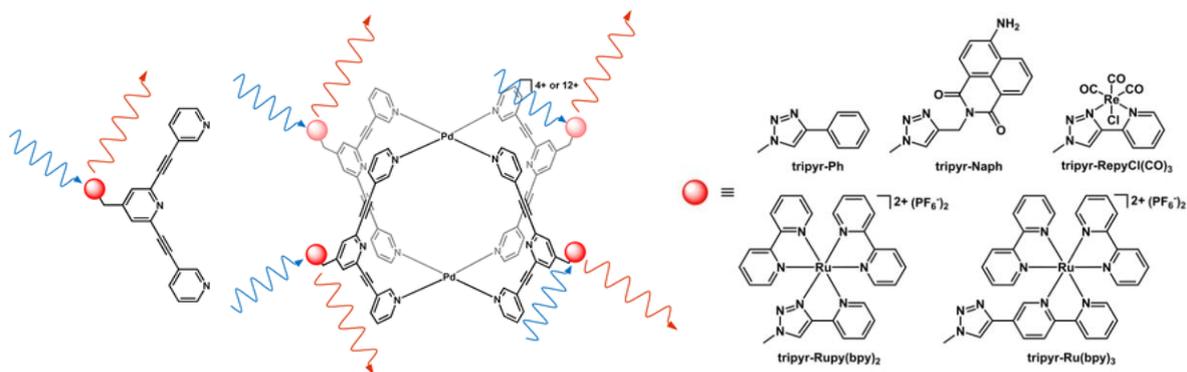


Figure I. 17 Cages auto-assemblées M_2L_4 luminescentes

Si on associe à cela, la faculté de reconnaissance moléculaire, ces cages peuvent faire d'excellents capteurs^[36]. L'approche moléculaire nous offre également une multitude d'objets monométalliques présentant des propriétés de luminescence. Notamment le platine est un bon candidat pour former ces composés monométalliques luminescents.

Complexes monométalliques luminescents

Un examen de la littérature montre qu'il y a pléthore d'exemples de complexes luminescents. Toutefois, les travaux de recherches doctorales détaillés dans cet ouvrage décrivent l'étude d'architectures moléculaires luminescentes basées sur le platine(II). Nous nous focaliserons donc par la suite seulement sur les exemples de platine(II). Il convient donc de décrire et de comprendre l'origine des propriétés photophysiques de ces complexes. Ainsi, le platine est un métal de transition de la cinquième période qui, au degré d'oxydation II, possède 8 électrons de valence et est tétravalent. Il adopte préférentiellement une géométrie plan-carré quelle que soit la force du ligand. C'est leur géométrie planaire tétravalente qui rend les complexes de platine si particuliers en comparaison avec les autres métaux habituellement utilisés pour les assemblages luminescents. Par exemple, le Cr(III), le Ru(II), l'Os(II), le Rh(III), l'Ir(III) sont presque toujours hexacoordinés et adoptent une géométrie octaédrique, le Cu(I) est tétracoordiné mais préfère la géométrie tétraédrique, et les lanthanides ont une coordinence de 8 ou 9. La levée de dégénérescence des orbitales d du platine(II) à cette géométrie explique les propriétés potentielles de luminescence de ces complexes (Figure I. 18).

[³⁶] K. Harano, S. Hiraoka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5300–5301.

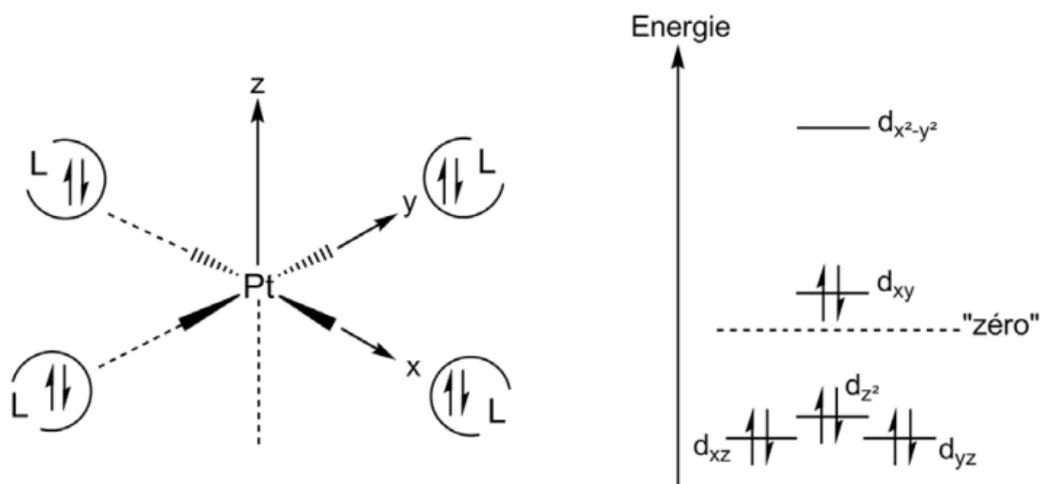


Figure I. 18 Géométrie plan-carré du platine et levée de dégénérescence des orbitales d.

On peut remarquer que l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO) est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. C'est elle qui subit le plus la répulsion électronique de la part des ligands puisque ses quatre lobes pointent directement sur eux. Le peuplement de cette orbitale va donc augmenter cette répulsion et allonger la longueur des liaisons et diminuer la rigidité de la structure, ce qui va favoriser la désexcitation par conversion interne non radiative et donc annihiler la luminescence. Par conséquent, certains complexes de platine(II) comme $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ne vont pas être luminescents en solution à température ambiante. La formation de complexes de platine coordonnés à des ligands ayant des cycles aromatiques conjugués autour du métal permet d'ajouter des transitions de type LC « ligand-centered » (centré sur le ligand) ($\pi-\pi^*$ ou $n-\pi^*$) et des transferts de charge de type MLCT « metal to ligand charge transfer » (transfert de charge du métal au ligand) ($d-\pi^*$) pour former des états excités. Ces états excités ont des vitesses de transition beaucoup plus rapides et des niveaux d'énergie moins élevés que ceux des transitions d-d. Cependant les transitions d-d ont toujours un effet inhibiteur sur la luminescence à température ambiante puisque ces niveaux sont thermiquement accessibles même depuis l'état excité le plus bas en énergie, ce qui permet donc la désexcitation non radiative (Figure I. 19).

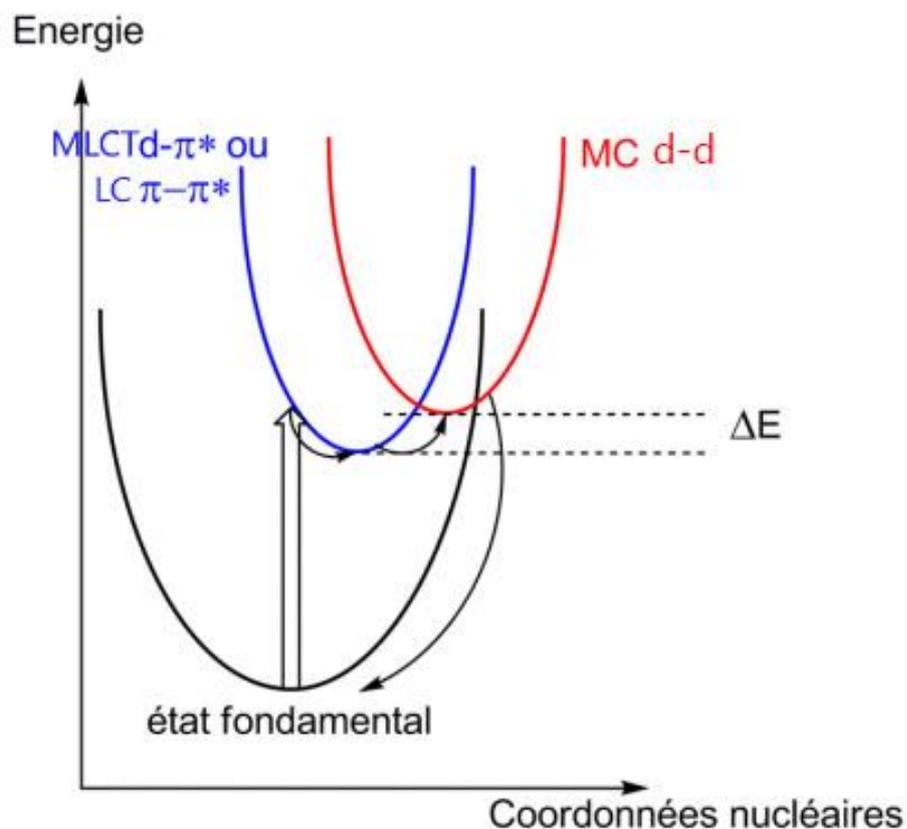


Figure I. 19 Processus de désexcitation non radiatif dû au peuplement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ anti-liante.

Les transitions de type LMCT « ligand to metal charge transfer » (transfert de charge du ligand vers le métal) ($\pi-\sigma^*$) et de type MC « metal centered » (centré sur le métal) ($d-\sigma^*$, ou $d-d$) vont peupler l'orbitale anti-liante $d_{x^2-y^2}$ qui va être responsable des distorsions à l'origine qui vont inhiber la luminescence. Les termes LMCT, LC, MLCT, et MC caractérisent à la fois les transitions électroniques et les états excités qui en résultent. Ils peuvent porter un indice qui indique la multiplicité de spin de l'état correspondant (ex : $^3\text{MLCT}$) (Figure I. 20).

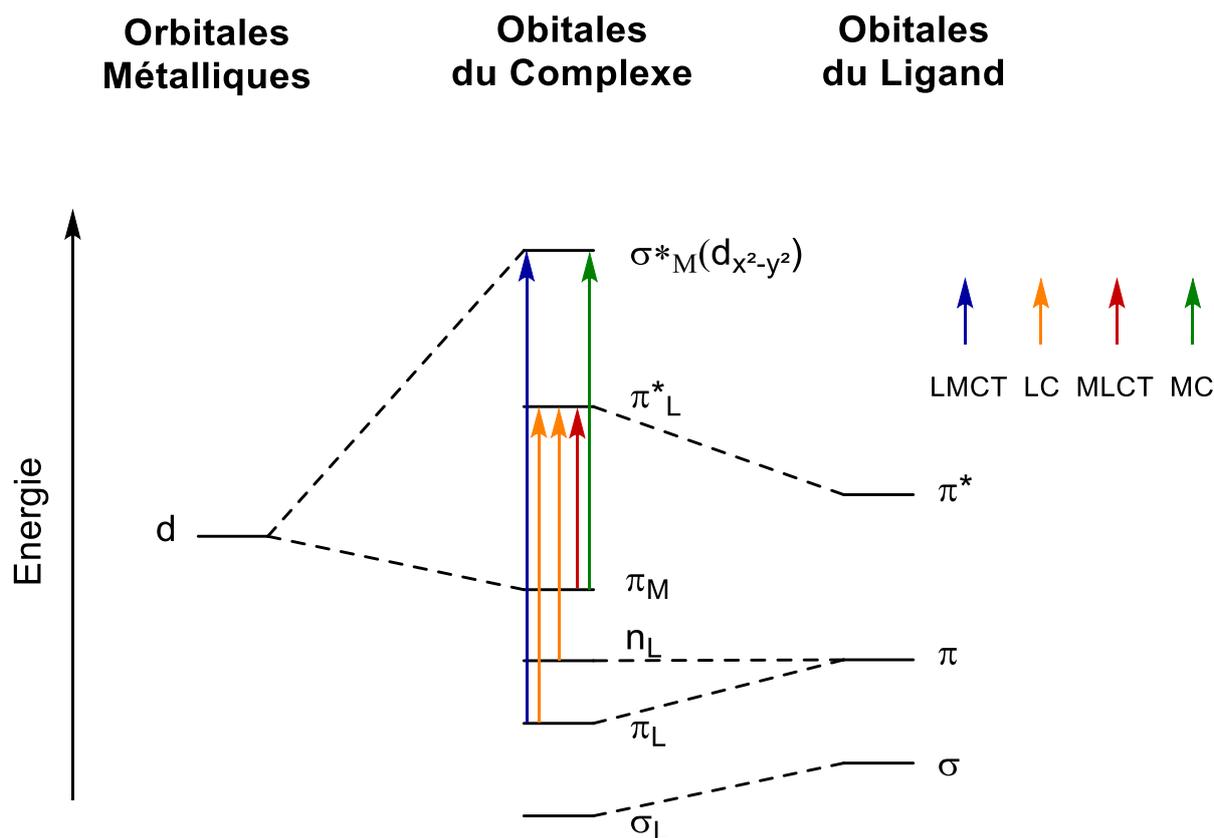


Figure I. 20 Diagramme d'orbitales moléculaires des complexes de platine avec des ligands π conjugués.

Les transitions d-d qui aboutissent à l'état excité MC sont interdites de symétrie mais peuvent être atteintes soit par déformation vibrationnelle, soit indirectement par conversion interne suite au peuplement des états LC ou MLCT ($d-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$). Comme nous l'avons vu précédemment, l'état MC se désexcite par voie non-radiative et annihile la luminescence. Par conséquent, les complexes de platine les plus émissifs sont généralement ceux qui ont un ΔE élevé, ce qui permet de positionner les transitions d-d à des énergies relativement inaccessibles. Pour permettre d'augmenter le ΔE et ainsi améliorer les propriétés émissives, il convient donc d'utiliser des ligands ayant un fort pouvoir donneur et présentant des états excités de basse énergie.

On a vu que, pour former des complexes de platine luminescents, il est nécessaire d'augmenter le ΔE qui est la différence d'énergie entre le premier niveau d'excitation, l'orbitale π^* centrée sur le ligand, qui est aussi l'orbitale vacante la plus basse, et le deuxième niveau d'excitation, l'orbitale σ^* centrée sur le métal qui est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Ainsi, en partant du complexe de type $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ (tpy = 2,6-bis(2-pyridyl)pyridine), qui n'est pas luminescent à température ambiante, la première stratégie est d'abaisser l'orbitale π^* en introduisant un groupement électroattracteur sur le ligand, comme un groupement CN par exemple. Cette stabilisation empêche le peuplement de l'état excité MC et rend les complexes luminescents à température ambiante^[37].

[³⁷] D. K. Crites, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorganica Chim. Acta* **1998**, 273, 346–353.

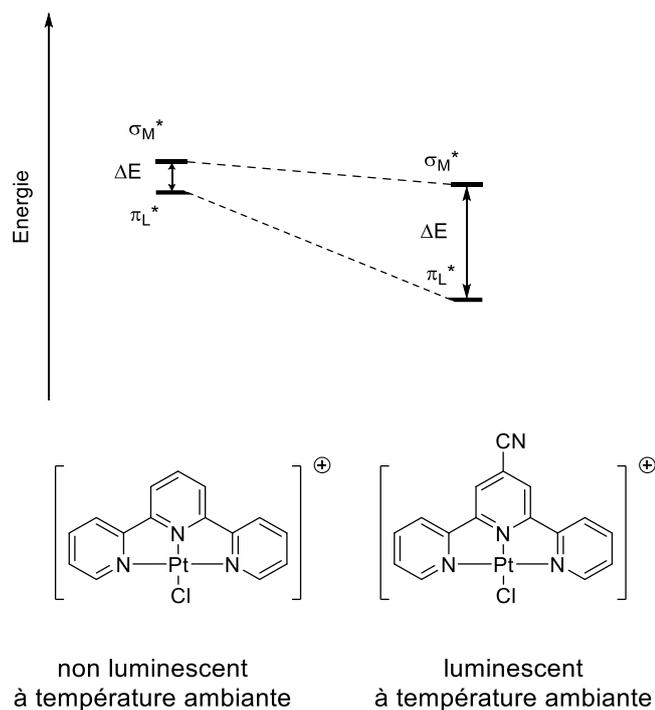


Figure I. 21 Stabilisation de l'orbitale π^*

L'autre stratégie est de déstabiliser l'état excité MC en augmentant le caractère σ -donneur du ligand en remplaçant par exemple un azote par un carbone. Le carbone anionique crée un champ de ligand important qui repousse les transitions d-d à un niveau d'énergie suffisamment élevé pour être difficilement atteignable à température ambiante^[38].

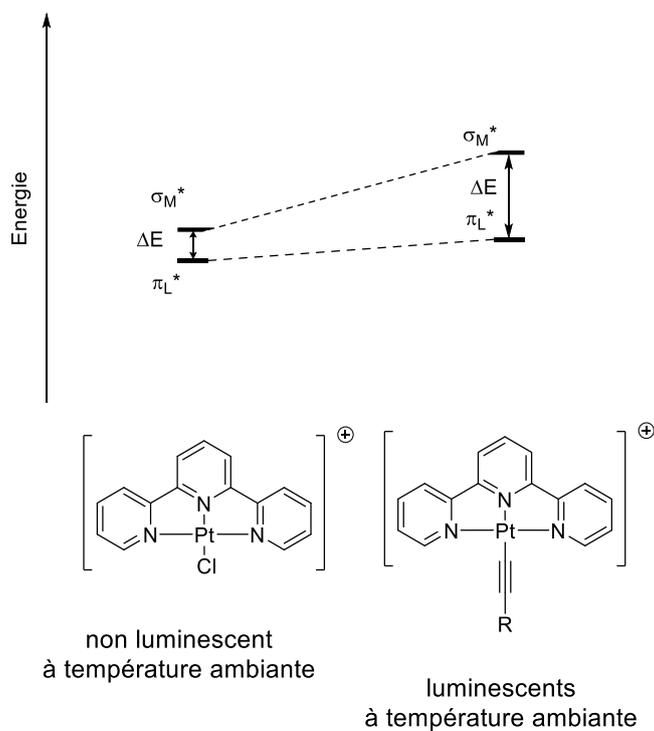
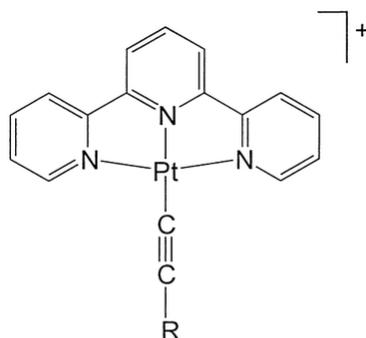


Figure I. 22 Déstabilisation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$

^[38] J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609–8611.

De la même manière, le remplacement du ligand chlorure par un ligand à champ fort permet d'amplifier la levée de dégénérescence des orbitales d et donc de déstabiliser l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Ainsi, lorsqu'on forme le complexe avec des ligands de type acétylure, on modifie les propriétés émissives du système et celui-ci devient luminescent à température ambiante^[39](Figure I. 22).

A titre d'exemple, on citera les travaux de Yam et de son équipe qui ont rapporté une série de complexes de platine(II) terpyridyl acétylure. La coordination d'un ligand de type acétylure comme celui-ci permet de rendre les complexes de platine terpyridine particulièrement luminescents à température ambiante^[39](Figure I. 23).



R = C₆H₅, C₆H₄Cl-4, C₆H₄CH₃-4,
C₆H₄OCH₃-4, C₆H₄NO₂-4,
benzo-15-crown-5,
C₆H₃-(OCH₃)₂-3,4

Figure I. 23 Complexe de platine alkynylrhénium avec 8-hydroxyquinoline

Ils ont aussi étudié les propriétés de liaison de cations des sels de triflate de complexes de platine(II) alkynyl terpyridyle avec des groupements N-phenylaza-15-crown-5. Ces complexes présentent des changements spectraux d'absorption électronique lors de l'addition d'ions métalliques et, dans certains cas, ils sont accompagnés de changements de couleur visuels. Les constantes de stabilité des complexes avec divers ions métalliques ont été déterminées en utilisant le titrage spectrophotométrique UV-vis, le titrage par RMN ¹H et les méthodes de titrage spectrophotométrique d'émission. Une augmentation substantielle de la luminescence a été observée lors de l'addition d'ions Mg²⁺ ou Ca²⁺ à une solution d'acétonitrile du complexe, ce qui suggère son potentiel pour servir de capteur luminescent pour les ions Mg²⁺ et Ca²⁺^[40].

^[39] V. W.-W. Yam, R. P.-L. Tang, K. M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 4476–4482.

^[40] W.-S. Tang, X.-X. Lu, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714.

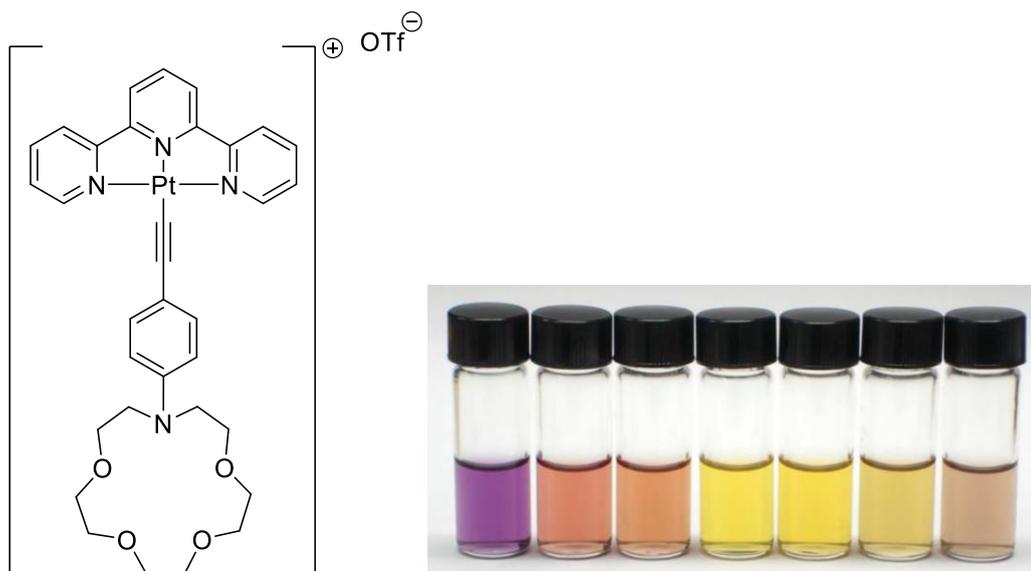


Figure I. 24 Complexe de platine luminescent et solutions de ce complexe dans l'acétonitrile avec variation de couleur par interaction avec des cations tels que, de gauche à droite : complexe seul, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺.

Interactions métallobiles Pt...Pt

De plus, si les complexes de platine présentent des propriétés luminescentes intéressantes, des interactions métallobiles de type Pt...Pt peuvent conduire à des interactions intermoléculaires influençant les propriétés photophysiques. En effet, la géométrie plan-carré du Pt(II) oriente l'orbitales d_{z^2} perpendiculaire au plan des ligands qui va lui permettre de former des agrégats en formant des liaisons faibles non covalentes de type métal-métal. A cette interaction, peuvent éventuellement s'ajouter des interactions ligand-ligand des électrons π lorsque le platine(II) est coordonné par des ligands avec des cycles aromatiques conjugués. La somme des rayons de Van Der Waals de deux atomes de platine est de 3.44 Å, donc, pour qu'il y ait interaction métallobile entre deux complexes de platine, il faut que leur distance soit inférieure à 3.6 Å. Ces interactions intermoléculaires sont faibles et peuvent donc se rompre facilement. La figure 25 montre le diagramme d'orbitales moléculaires de ce type de complexes^[41]. Le recouvrement orbitalaire σ des deux d_{z^2} conduit à la formation de deux orbitales liante et anti-liante peuplées toutes les deux. L'orbitale anti-liante d_{σ^*} formée sera plus haute en énergie que l'orbitale π_L^* provoquée par les interactions π - π des ligands. Ainsi, lorsque les complexes de platine forment des interactions intermoléculaires de ce type, la plus haute orbitale moléculaire occupée de ces systèmes devient une orbitale à caractère métallique. De ce fait, quand la transition de plus basse énergie était une LC pour le complexe mononucléaire, celle-ci devient une MMLCT pour le dimère. La différence d'énergie en est ainsi très diminuée, ce qui signifie qu'on observe un déplacement bathochrome en absorption et en émission^[42,43].

^[41] J. A. G. Williams, in *Photochem. Photophysics Coord. Compd. II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 205–268.

^[42] J. Romanova, M. R. Ranga Prabhath, P. D. Jarowski, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2002–2012.

^[43] S. Yu-Lut Leung, V. Wing-Wah Yam, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4228.

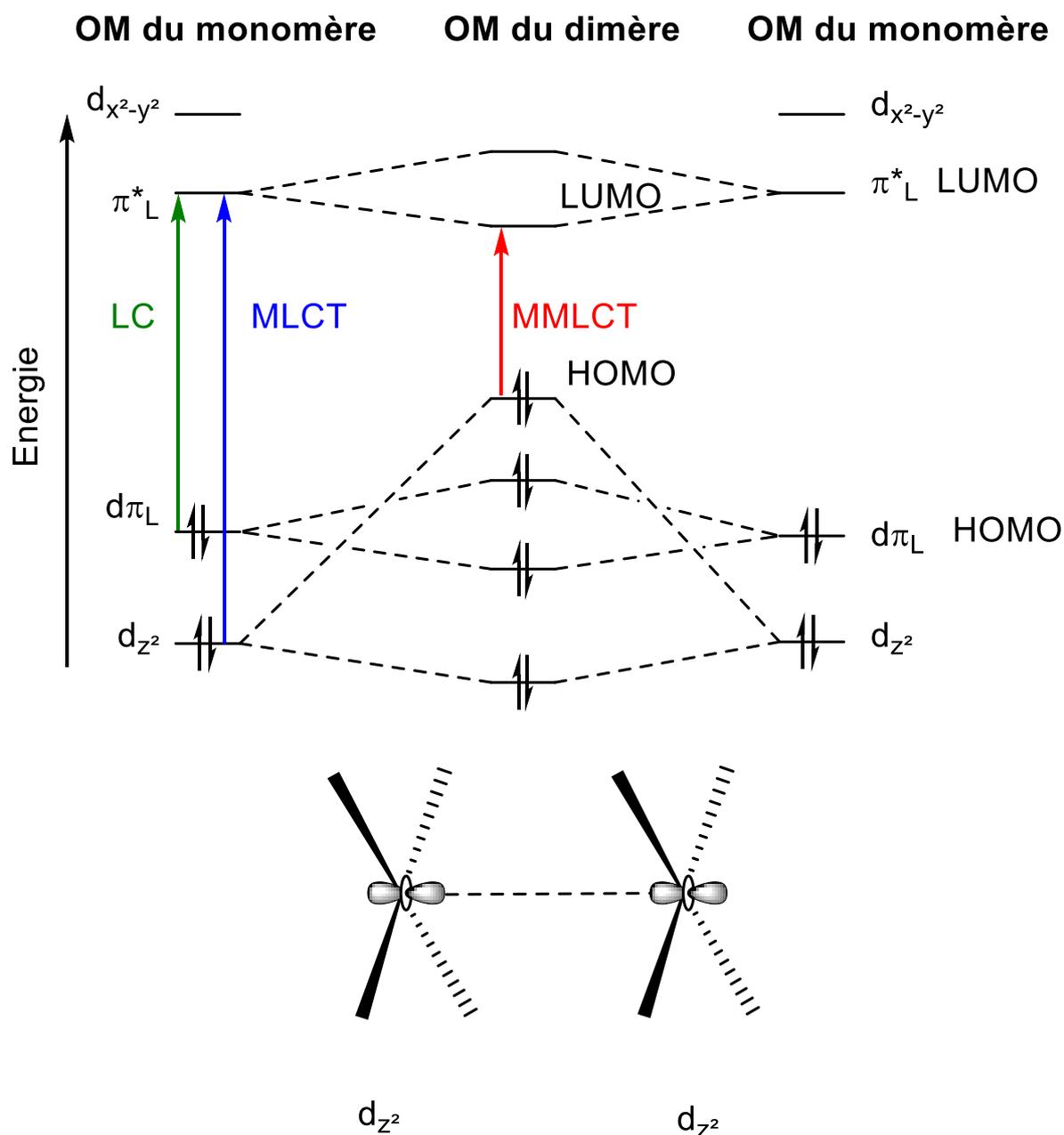


Figure I. 25 Diagramme d'orbitales moléculaires montrant l'influence des interactions platine-platine sur les propriétés de luminescence.

Afin d'illustrer au mieux l'influence que ces interactions métallobiles peuvent avoir sur la luminescence, plusieurs exemples ont été rapportés dans la littérature de complexes de platine bimétalliques luminescents pouvant se replier sur eux-mêmes pour forcer une interaction intramoléculaire Pt...Pt^[44,45]. Ainsi, le groupe de Thompson *et al* fait varier l'encombrement stérique des ligands pyrazoles, forçant ainsi un complexe dinucléaire de platine à se replier sur lui-même, induisant au passage des interactions Pt...Pt. De cette façon, l'émission de ces complexes,

[⁴⁴] A. Chakraborty, J. C. Deaton, A. Haefele, F. N. Castellano, *Organometallics* **2013**, *32*, 3819–3829.

[⁴⁵] C. Zhou, L. Yuan, Z. Yuan, N. K. Doyle, T. Dilbeck, D. Bahadur, S. Ramakrishnan, A. Dearden, C. Huang, B. Ma, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8564–8569.

initialement luminescents, va varier et, plus la distance d'interaction intermétallique est faible, et plus l'énergie d'émission du composé se décale vers le rouge^[46](Figure I. 26).

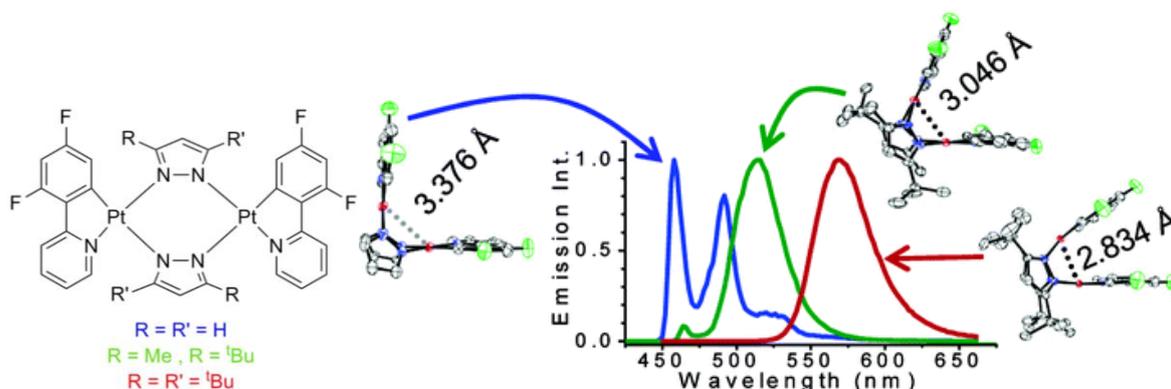


Figure I. 26 Influence de l'interaction Pt...Pt intramoléculaire sur les propriétés d'émission.

Cette caractéristique des complexes de platine luminescents est très étudiée et cette propriété peut être exploitée, comme nous le montrent De Cola *et al* dont les assemblages supramoléculaires peuvent être modifiés par une intervention mécanique. Lorsque des interactions métallobiles et π - π entre des complexes de métaux de transition adjacents sont établies, des changements profonds dans les propriétés des composés sont observés. Une action mécanique sur le composé à l'état solide, qui va faire ou défaire les interactions Pt...Pt intermoléculaires, va dans ce cas modifier la couleur d'émission des complexes de platine(II) luminescents agrégés^[47].

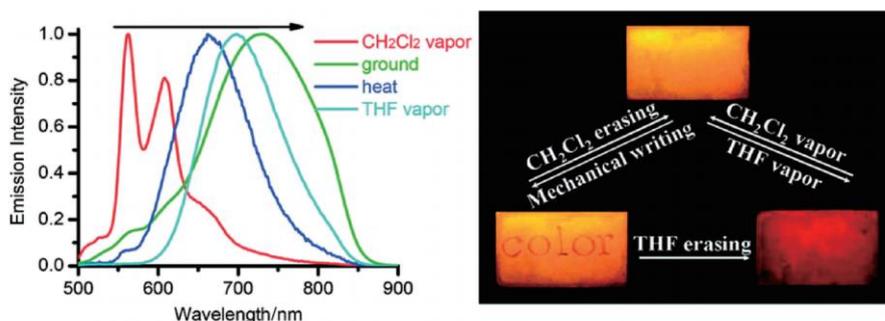


Figure I. 27 Effet de l'agrégation de complexes de platine.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, une étude DFT a été réalisée par Romanova *et al* sur des complexes de pyridyl triazoloplatine(II) avec une variation systématique des propriétés donneur/accepteur du ligand afin d'éclairer son effet sur l'interaction intermoléculaire métallobile dans les états fondamentaux et excités. Les propriétés π -électroniques du ligand pyridyl triazolate ont été modulées en faisant varier le substituant pyridine par des groupements $-N(CH_3)_2$, $-H$, $-CHO$, ou $-CHC(CN)_2$. Les simulations révèlent que la force donneur/accepteur du substituant a un impact fort sur l'interaction métallobile à l'état excité et affecte les propriétés d'émission du système au niveau supramoléculaire. Les relations structure-propriété théoriques déduites ont par la suite été corroborées par des données expérimentales^[42].

^[46] B. Ma, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28–29.

^[47] A. Aliprandi, D. Genovese, M. Mauro, L. De Cola, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1152–1169.

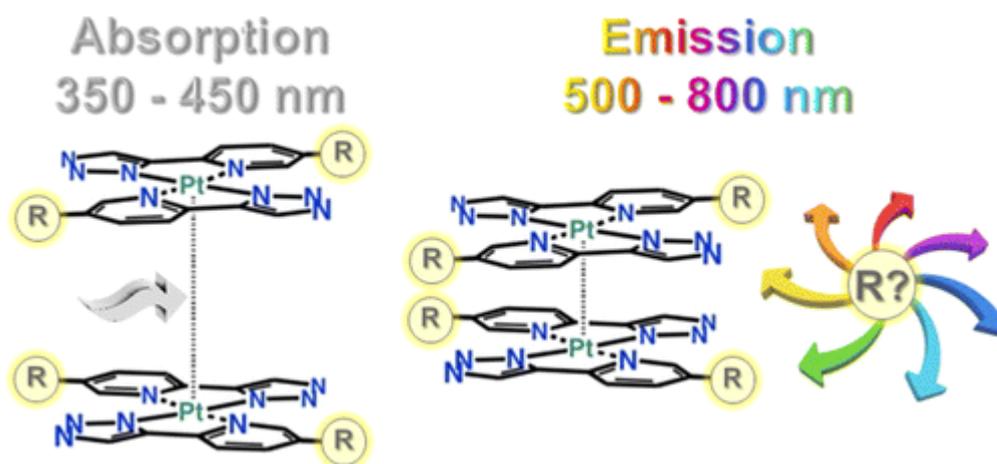


Figure I. 28 Etude théorique de l'effet de la substitution des ligands sur la luminescence de complexes de platine ayant des interactions Pt...Pt.

Ces modifications des propriétés de luminescence des complexes de platine par interactions intermoléculaires ont aussi été exploitées par Yam et son équipe en concevant un complexe dinucléaire d'alcynilplatine(II) terpyridine contenant un pont de binaphthol amphiphile. Celui-ci en s'agrégant, par interactions Pt...Pt et π - π , forme des assemblages en colonnes cylindriques dans des solutions aqueuses d'acétonitrile. Une telle agrégation intermoléculaire conduit à une augmentation de la bande d'émission $^3\text{MMLCT}$. La microscopie électronique révèle la présence de réseaux fibrillaires, indiquant leur association intermoléculaire dans les milieux aqueux^[43].

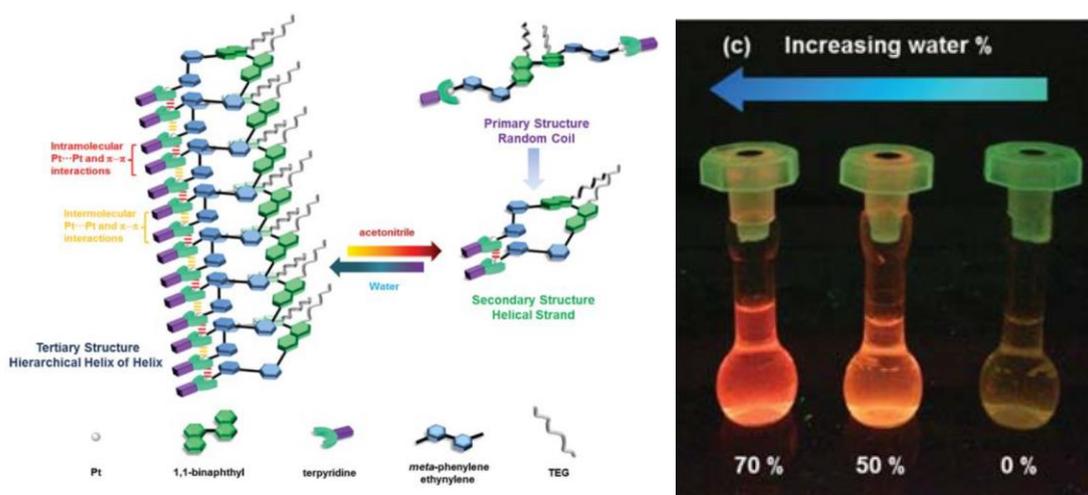


Figure I. 29 Augmentation des propriétés de luminescence de complexes de platine par induction d'interactions Pt...Pt et π - π .

I 3. Organisation du manuscrit :

Dans ce contexte, notre équipe, l'équipe ARChitectures moléculaires, s'intéresse à la chimie de coordination et organométallique et, en particulier, à la conception rationnelle des composés

auto-assemblés^[48,49,50,51] présentant des propriétés telles que : la chiralité^[52,53], la luminescence^[54,55,56,57,58], et la reconnaissance^[59,60,61,62].

Comme je viens de l'introduire dans ce premier chapitre, le travail de recherche de cette thèse est centré sur les assemblages de platine et leurs facultés à former des interactions supramoléculaires métallophiles ainsi que l'influence que cela va avoir sur leurs propriétés photophysiques.

Le prochain chapitre va consister en la description de la synthèse d'assemblages de coordination et de la caractérisation de métallocoques de type Pt₂L₄ pour former des nanocoques comportant une cavité intérieure présentant des propriétés potentielles d'encapsulation pour le transport, la reconnaissance, la stabilisation ou la catalyse de petites molécules. Autant il existe beaucoup d'exemples de ce type d'assemblages utilisant le palladium comme métal plan-carré, autant très peu de constructions ont été réalisées avec du platine. Il a fallu alors mettre au point les conditions de synthèse pour former ces édifices car la nature du métal ne permet pas d'utiliser le même protocole pour réaliser l'analogue.

[⁴⁸] H. Amouri, C. Desmarets, A. Bettoschi, M. N. Rager, K. Boubekeur, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5401–5407.

[⁴⁹] C. Desmarets, F. Poli, X. F. Le Goff, K. Müller, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2009**, 10429.

[⁵⁰] C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4396–4400.

[⁵¹] H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4543–4546.

[⁵²] J. Dubarle-Offner, M. R. Axet, L. M. Chamoreau, H. Amouri, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2012**, *31*, 4429–4434.

[⁵³] H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. L. Cooksy, V. W. W. Yam, H. Amouri, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 8032–8037.

[⁵⁴] J. Moussa, A. Loch, L.-M. Chamoreau, A. Degli Esposti, E. Bandini, A. Barbieri, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2050–2059.

[⁵⁵] J. Moussa, K. Haddouche, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, J. A. Gareth Williams, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 12644–12648.

[⁵⁶] P.-H. Lanoë, J. Chan, G. Gontard, F. Monti, N. Armaroli, A. Barbieri, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1631–1634.

[⁵⁷] J. Moussa, L. M. Chamoreau, M. P. Gullo, A. Degli Esposti, A. Barbieri, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 2906–2913.

[⁵⁸] J. Moussa, K. M. C. Wong, X. F. Le Goff, M. N. Rager, C. K. M. Chan, V. W. W. Yam, H. Amouri, *Organometallics* **2013**, *32*, 4985–4992.

[⁵⁹] C. Desmarets, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4558–4563.

[⁶⁰] R. Djeda, C. Desmarets, L.-M. Chamoreau, Y. Li, Y. Journaux, G. Gontard, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13042–13047.

[⁶¹] C. Desmarets, T. Ducarre, M. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 287–301.

[⁶²] C. Desmarets, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4287–4294.

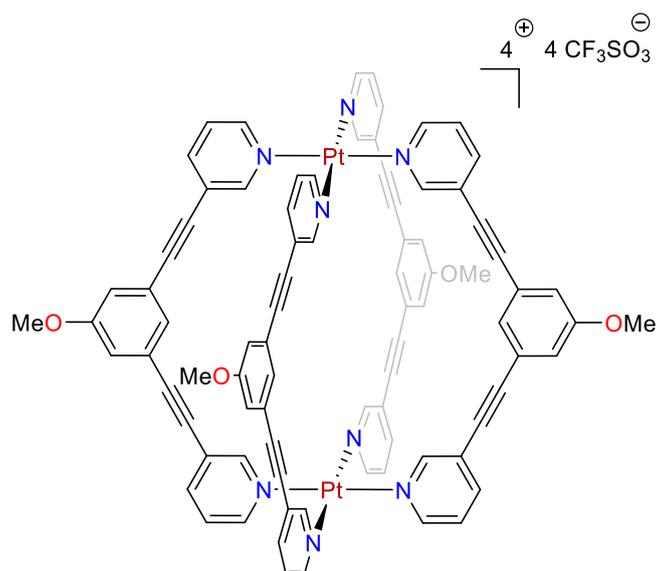


Figure I. 30 Chapitre II Cage Pt₂L₄ de platine auto-assemblée.

Le chapitre suivant traitera des propriétés de chimie hôte-invité que vont présenter ces architectures en permettant l'encapsulation selon diverses stratégies. Pour faire rentrer une petite molécule dans ces cavités, il faut tout d'abord que sa dimension le permette. Nous avons donc choisi des invités plans en forme de feuillet présentant le moins de gêne stérique possible. Ensuite, il faut qu'il y ait une attraction à l'intérieur de la cavité, guidée par les interactions supramoléculaires et ioniques. La cage étant elle-même électriquement chargée et cationique, l'espèce encapsulée pourra donc être chargée et anionique pour qu'il y ait une bonne affinité. Pour cela, nous envisageons l'encapsulation de complexes plan-carrés et notamment l'introduction d'un complexe d'Au(III).

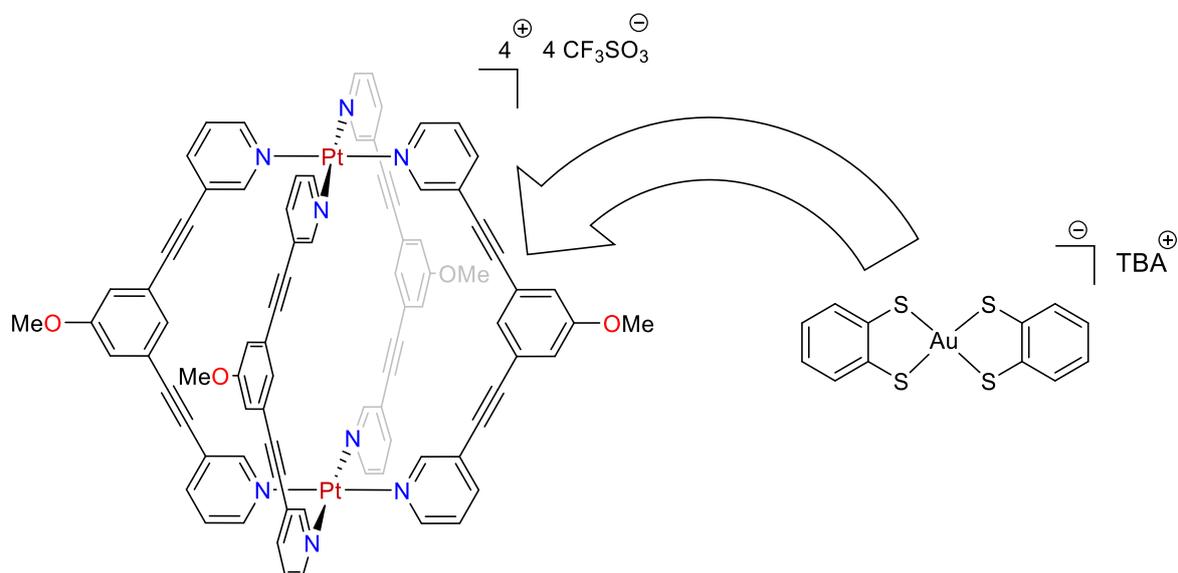


Figure I. 31 Chapitre III Chimie hôte-invité des cages de platine avec des complexes anioniques plan-carrés.

Le chapitre IV abordera la formation de complexes de platine luminescents chiraux. Un complexe de type [Pt(tpy)Cl]⁺ (tpy = 2,6-bis(2-pyridyl)pyridine) est rendu luminescent en remplaçant le ligand chlorure par un ligand à champ plus fort, comme nous l'avons vu dans l'introduction. Ce

ligand est un organométalloligand soufré possédant une chiralité centrée et planaire. La synthèse de cette nouvelle famille de ligands énantiomériquement purs a été réalisée.

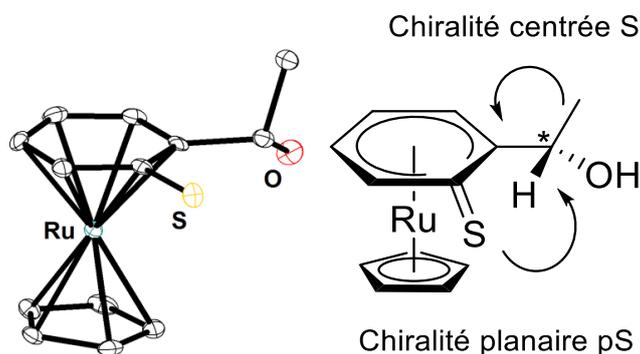


Figure I. 32 Chapitre IV Organométalloligands à chiralité planaire et centrée (pS, S).

Il s'agit ici d'utiliser l'information chirale pour permettre de former des interactions Pt...Pt. En effet, l'influence de la chiralité de l'organométalloligand, qu'il soit énantiomériquement pur ou bien racémique, va faire varier la distance intermétallique et donc éventuellement induire des propriétés d'émission différentes. A l'état solide, des interactions Pt...Pt ont été observées. L'influence de ces interactions sur les propriétés photophysiques sera également discutée. Dans ce travail on fait la jonction entre deux des principales thématiques de l'équipe : l'étude de la chiralité en chimie de coordination et l'étude des propriétés de luminescence des complexes organométalliques.

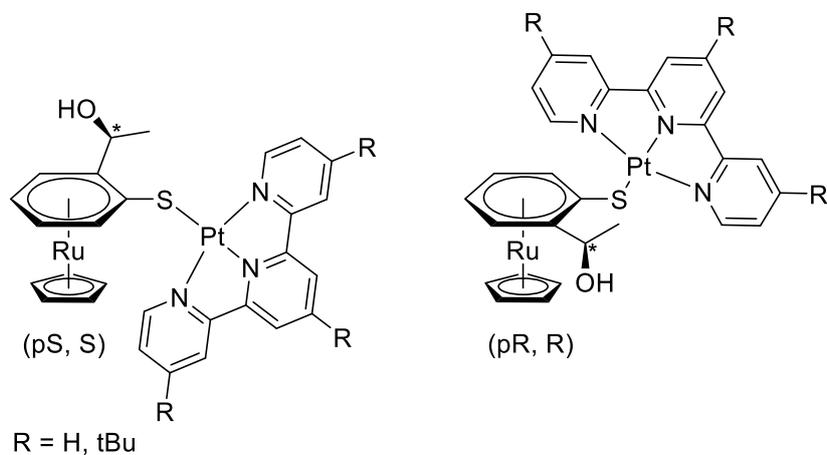


Figure I. 33 Chapitre IV Complexes de platine luminescent avec des ligands organométalliques chiraux.

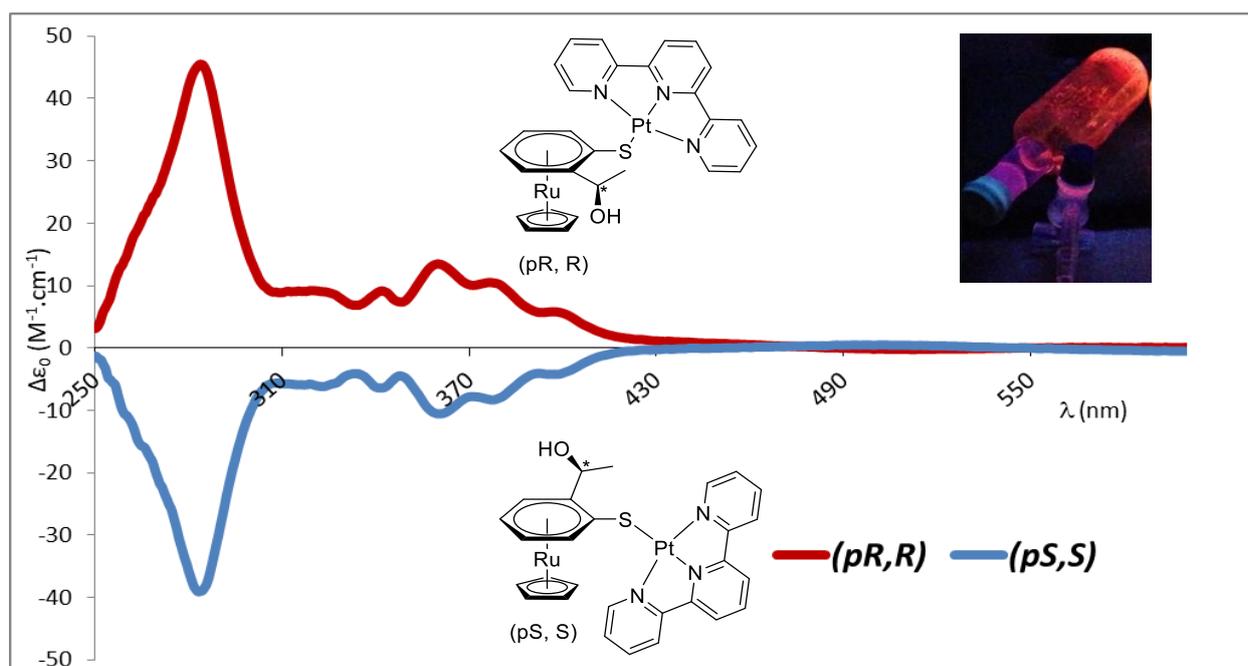


Figure I. 34 Chapitre IV Spectre de dichroïsme circulaire des complexes de platine luminescents énantiopurs (pR, R)-[Pt([Ru(Cp)(η^6 -1-(o-mercaptophényl)-éthanol)])(Tpy)]OTf et (pS, S)-[Pt([Ru(Cp)(η^6 -1-(o-mercaptophényl)-éthanol)])(Tpy)]OTf.

Une synthèse de ces travaux sera ensuite présentée en conclusion avec les perspectives qui conduisent à la continuité de ce travail.

I 4. Bibliographie

- [1] A. JABŁOŃSKI, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [2] B. Valeur, *Invitation À La Fluorescence Moléculaire*, De Boeck, **2004**.
- [3] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, *Sci. Backgr. Nobel Prize Phys. 2014* **2014**, *50005*, 1–9.
- [4] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043.
- [5] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126.
- [6] A. S. Burlov, E. I. Mal'tsev, V. G. Vlasenko, D. A. Garnovskii, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, A. V. Vannikov, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, Y. V. Zubavichus, et al., *Polyhedron* **2017**, *133*, 231–237.
- [7] A. M. Talarico, E. I. Szerb, T. F. Mastropietro, I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 4919–26.
- [8] C. D. Ertl, F. Brunner, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *J. Organomet. Chem.* **2017**, DOI 10.1016/j.jorganchem.2017.05.020.
- [9] C. Hierlinger, T. Roisnel, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Jacquemin, V. Guerschais, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, acs.inorgchem.7b00328.
- [10] A. K. Pal, A. F. Henwood, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, acs.inorgchem.7b01075.
- [11] A. Nano, M. P. Gullo, B. Ventura, A. Barbieri, N. Armaroli, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, acs.inorgchem.6b02728.
- [12] X. Wu, W. Zhang, X. Zhang, N. Ding, T. S. A. Hor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 876–881.
- [13] S. Perera, X. Li, M. Guo, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4658–4660.

- [14] L. Qin, L.-Y. Yao, S.-Y. Yu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2443–2453.
- [15] L. Schneider, V. Sivchik, K. Y. Chung, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4459–4467.
- [16] S. Kobayashi, M. L. Saha, P. J. Stang, *J. Organomet. Chem.* **2017**, DOI 10.1016/j.jorganchem.2017.06.007.
- [17] Y. Suffren, M. Kobayashi, J. S. Ovens, A. Rodrigue-Witchel, C. Genre, K. Sakai, C. Reber, D. B. Leznoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2865–2875.
- [18] S. Goeb, V. Prusakova, X. Wang, A. Vézinat, M. Sallé, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4397.
- [19] S. Shanmugaraju, V. Vajpayee, S. Lee, K. W. Chi, P. J. Stang, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4817–4823.
- [20] S. Shanmugaraju, S. A. Joshi, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11736–11745.
- [21] S. Shanmugaraju, A. K. Bar, K.-W. Chi, P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2010**, *29*, 2971–2980.
- [22] G. Gupta, A. Das, K. C. Park, A. Tron, H. Kim, J. Mun, N. Mandal, K. W. Chi, C. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4615–4621.
- [23] H. Ahmad, D. Ghosh, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3859.
- [24] V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim, K.-W. Chi, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 3112.
- [25] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–566.
- [26] A. Schmidt, M. Hollering, J. Han, A. Casini, F. E. Kühn, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 12297–12300.
- [27] J. Su, L. Yao, J. Zhang, S. Yuan, F. Xie, Y. Ding, M. Zhao, S. Wang, H. Li, S. Zhang, et al., *New J. Chem.* **2016**, *40*, 97–100.
- [28] J. Feng, L. Yao, J. Zhang, Y. Mu, Z. Chi, C.-Y. Su, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1668–1673.
- [29] P. D. Frischmann, V. Kunz, F. Würthner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 7285–7289.
- [30] L.-L. Yan, C.-H. Tan, G.-L. Zhang, L.-P. Zhou, J.-C. Bünzli, Q.-F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8550–8555.
- [31] Y. Cui, Z.-M. Chen, X.-F. Jiang, J. Tong, S.-Y. Yu, Z.-B. Wang, M. Gao, Q. Zhang, K.-B. He, G. Carmichael, et al., *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 5801–5805.
- [32] X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang, P. J. Stang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 342–348.
- [33] S. Horiuchi, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 17533–17537.
- [34] Y. Zhang, M. R. Crawley, C. E. Hauke, A. E. Friedman, T. R. Cook, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, acs.inorgchem.7b00501.
- [35] A. B. S. Elliott, J. E. M. Lewis, H. van der Salm, C. J. McAdam, J. D. Crowley, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3440–3447.
- [36] K. Harano, S. Hiraoka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5300–5301.
- [37] D. K. Crites, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorganica Chim. Acta* **1998**, *273*, 346–353.
- [38] J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609–8611.
- [39] V. W.-W. Yam, R. P.-L. Tang, K. M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 4476–4482.
- [40] W.-S. Tang, X.-X. Lu, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714.
- [41] J. A. G. Williams, in *Photochem. Photophysics Coord. Compd. II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 205–268.
- [42] J. Romanova, M. R. Ranga Prabhath, P. D. Jarowski, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2002–2012.
- [43] S. Yu-Lut Leung, V. Wing-Wah Yam, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4228.
- [44] A. Chakraborty, J. C. Deaton, A. Haefele, F. N. Castellano, *Organometallics* **2013**, *32*, 3819–3829.
- [45] C. Zhou, L. Yuan, Z. Yuan, N. K. Doyle, T. Dilbeck, D. Bahadur, S. Ramakrishnan, A. Dearden, C. Huang, B. Ma, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8564–8569.
- [46] B. Ma, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28–29.

- [47] A. Aliprandi, D. Genovese, M. Mauro, L. De Cola, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1152–1169.
- [48] H. Amouri, C. Desmarets, A. Bettoschi, M. N. Rager, K. Boubekour, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5401–5407.
- [49] C. Desmarets, F. Poli, X. F. Le Goff, K. Müller, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2009**, 10429.
- [50] C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4396–4400.
- [51] H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4543–4546.
- [52] J. Dubarle-Offner, M. R. Axet, L. M. Chamoreau, H. Amouri, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2012**, *31*, 4429–4434.
- [53] H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. L. Cooksy, V. W. W. Yam, H. Amouri, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 8032–8037.
- [54] J. Moussa, A. Loch, L.-M. Chamoreau, A. Degli Esposti, E. Bandini, A. Barbieri, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2050–2059.
- [55] J. Moussa, K. Haddouche, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, J. A. Gareth Williams, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 12644–12648.
- [56] P.-H. Lanoë, J. Chan, G. Gontard, F. Monti, N. Armaroli, A. Barbieri, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1631–1634.
- [57] J. Moussa, L. M. Chamoreau, M. P. Gullo, A. Degli Esposti, A. Barbieri, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 2906–2913.
- [58] J. Moussa, K. M. C. Wong, X. F. Le Goff, M. N. Rager, C. K. M. Chan, V. W. W. Yam, H. Amouri, *Organometallics* **2013**, *32*, 4985–4992.
- [59] C. Desmarets, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4558–4563.
- [60] R. Djeda, C. Desmarets, L.-M. Chamoreau, Y. Li, Y. Journaux, G. Gontard, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13042–13047.
- [61] C. Desmarets, T. Ducarre, M. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 287–301.
- [62] C. Desmarets, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4287–4294.

Chapitre II : Nanocages de Pt(II) auto-assemblées de type M_2L_4

II 1. Généralités	37
II 1.1 Auto-assemblage	37
II 2. État de l'art M_2L_4	37
II 2.1 Assemblages de type Pd_2L_4	39
II 3. Etat de l'art des cages de platines de type Pt_2L_4	45
II 4. Contexte et Objectifs	47
II 4.1 Précédents travaux effectués dans l'équipe	47
II 4.2 Objectif du travail	49
II 5. Synthèse générale de cages de $[Pt_2L_4](OTf)_4$	50
II 5.1 Synthèse générale des ligands	50
II 5.2 Auto-assemblage	51
II 5.3 Caractérisations	54
II 5.4 Propriétés photophysiques	58
II 6. Conclusion	61
II 7. Bibliographie	62

Ce chapitre décrit la mise au point d'une méthode générale permettant la préparation de nouvelles cages Pt_2L_4 modulables. Leur caractérisation complète notamment par diffraction des rayons X de monocristaux, et les propriétés photophysiques des assemblages en solution seront présentées. Il convient donc au cours de ce chapitre de faire dans un premier temps l'état de l'art de la chimie de métallo-cages de type M_2L_4 .

II 1. Généralités

II 1.1 Auto-assemblage

L'auto-assemblage ou auto-organisation est un terme désignant l'association spontanée de plusieurs composants dirigées par reconnaissance moléculaire. A l'échelle supramoléculaire non-covalente, cela engendre la formation d'espèces oligomoléculaires discrètes ou d'assemblages polymoléculaires étendus. C'est un processus qui permet d'obtenir des structures à partir d'un ligand assembleur et d'une brique métallée de géométrie appropriée, sous un contrôle intermoléculaire des interactions non-covalentes qui les maintiennent ensemble.

L'auto-assemblage implique alors la génération spontanée d'architectures métallo-supramoléculaires bien définies à partir de ligands organiques et d'ions métalliques. Ces derniers servent à la fois de ciment pour tenir les ligands ensemble et de pièce centrale qui les orientent dans des directions données. La formation de n'importe quelle espèce complexe à partir d'un ligand organique et d'un ion métallique est en principe un processus d'auto-assemblage. L'accent est mis ici sur la conception des ligands et le choix des ions métalliques afin de produire des architectures définies de manière contrôlée à partir de multiples sous-unités. Les ions métalliques ont des propriétés particulières. Ils fournissent un ensemble de géométries de coordination, une gamme de forces de liaison, de faible à très forte, comme de cinétique de formation et de dissociation différentes. De plus ils peuvent être labiles ou inertes et posséder diverses propriétés photochimiques, électrochimiques et réactionnelles. En outre, et de manière plus significative, ils permettent l'assemblage-désassemblage réversible d'architectures supramoléculaires et représentent des sites d'interactions commutables, par exemple, par inter-conversion électrochimique entre états d'oxydation induisant des changements de géométries de coordination. Compte tenu du fait que la complexation des ions métalliques présente une très large gamme de forces de liaison, l'auto-assemblage inorganique peut être considéré comme allant de l'auto-assemblage non-covalent (faible) jusqu'à approcher l'auto-assemblage covalent (fort)^[1]. Une multitude d'objets de différentes tailles ont ainsi été obtenus par auto-assemblage. Nous allons nous focaliser ici sur les assemblages de type M_2L_4 dont nous allons faire un examen de la littérature.

II 2. État de l'art M_2L_4

Comme indiqué ci-dessus, l'auto-assemblage de cages de coordination M_2L_4 est un domaine de recherche, en développement rapide, qui a considérablement progressé au cours des dernières décennies compte tenu de leurs nombreuses applications dans divers domaines. Les premiers

[¹] J. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1995.

travaux ont impliqué la synthèse et la caractérisation de métallocages prismatiques tétragonaux simples encapsulant de petites molécules invitées telles que des contre-ions ou des molécules de solvants. De manière générale, la combinaison métal-ligand la plus commune dans le processus d'auto-assemblage est l'interaction palladium(II)-pyridine. Cependant, d'autres métaux de transition tels que le cobalt^[2], le cuivre^[3,4,5,6], le tungstène et le molybdène^[7], le zinc^[8], le nickel^[9], ou encore le platine, ainsi que divers ligands à base d'imidazole, de benzimidazole^[10,11,12] et de triazole, comme alternative à la pyridine, ont également été utilisés. Par exemple des nanocages Pd₂L₄ assemblés avec des ligands comportant des benzimidazoles ont été décrits et obtenus avec un rendement de 87%

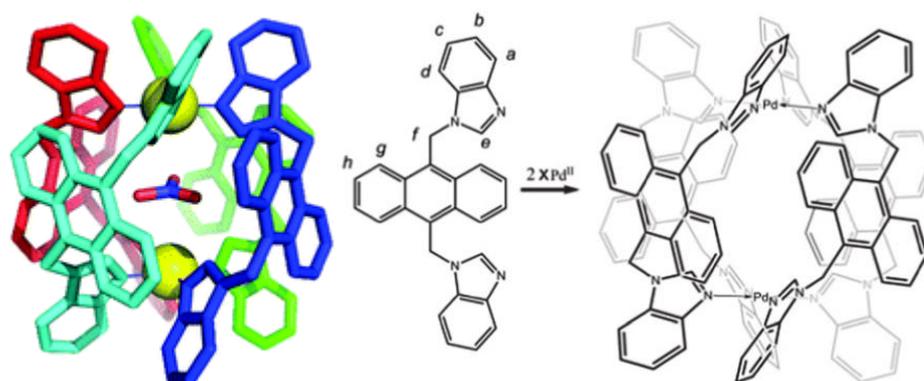


Figure II. 1 Cage de Pd₂L₄ avec des ligands à base de benzimidazole

Dans la suite de ce manuscrit nous nous intéresserons aux cages de type Pd₂L₄.

[²] C. Desmarets, F. Poli, X. F. Le Goff, K. Müller, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2009**, 10429.

[³] E. Sone, M. Sato, M. Mochizuki, C. Kamio, K. Yamanishi, M. Kondo, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5004–501

[⁴] E. Sone, M. Sato, K. Yamanishi, C. Kamio, H. Takemoto, M. Kondo, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 894–898.

[⁵] M. Mochizuki, T. Inoue, K. Yamanishi, S. Koike, M. Kondo, L. Zhang, H. Aoki, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 17924–17927.

[⁶] C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4396–4400.

[⁷] M. H. Chisholm, S. E. Brown-Xu, T. F. Spilker, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 877–885.

[⁸] Y. B. Xie, J. R. Li, C. Zhang, X. H. Bu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1743–1749.

[⁹] C. Y. Su, Y. P. Cai, C. L. Chen, M. D. Smith, W. Kaim, H. C. Zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8595–8613.

[¹⁰] L.-P. Zhou, Q.-F. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16767–16770.

[¹¹] Y. Jiang, H. Zhang, Z. Cui, T. Tan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2082–2086.

[¹²] K. Yazaki, S. Noda, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 15031–15034.

II 2. 1 Assemblages de type Pd₂L₄

Ainsi en 1998, McMorran et Steel ont rapporté la synthèse et la caractérisation de la première métallo-cage M₂L₄^[13] (Schéma II. 1). Dans ce cas l'encapsulation d'un anion PF₆⁻ à l'intérieur de la cavité a pu être observée.

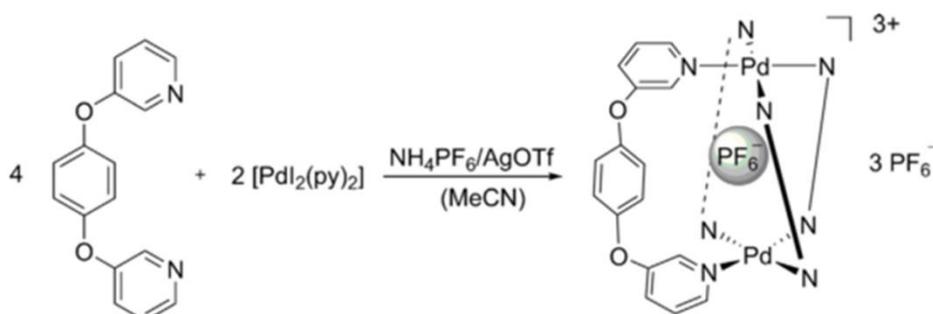


Schéma II. 1 Première cage Pd₂L₄ encapsulant le contre-anion PF₆⁻

Bien que les interactions palladium(II)-pyridine soient les plus courantes pour l'auto-assemblage des métallo-cages. Crowley *et al* ont testé des ligands 1,2,3-triazole 1,4-substitués pour la complexation de cages hélicoïdales Pd₂L₄ discrètes^[14,15]. Les triazoles 1,4-substitués sont avantageux, car ils peuvent être facilement synthétisés et fonctionnalisés par une cycloaddition d'azide-alkyne catalysée par du Cu(I) (réaction CuAAC). La réaction de deux équivalents de ligand di-triazole avec un équivalent de [Pd(NCCH₃)₄](BF₄)₂ a été effectuée dans de l'acétonitrile/acétone à température ambiante pendant 1h pour obtenir le quadruple métallalloïde [Pd₂(ditriazole)₄](BF₄)₄ (Figure II. 3). La spectroscopie RMN et l'ESI-MS haute résolution ont démontré la complexation réussie et la bonne stabilité de l'espèce en solution. La structure moléculaire a été déterminée par une analyse des rayons X et se compose de deux cages hélicoïdales (énantiomères P et M) d'un pas hélicoïdal de 90°. Les quatre ligands de triazol bidentés sont liés par des atomes d'azote à deux centres de Pd(II) plans-carrés. La cavité de la cage a des dimensions de 3.3 Å × 3.3 Å × 4.9 Å et semble être trop petite pour encapsuler des molécules invitées. Cependant, elle est stabilisée par des interactions d'empilement π...π.

^[13] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295–3297.

^[14] J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4035–4037.

^[15] S. Ø. Scott, E. L. Gavey, S. J. Lind, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12117–24.

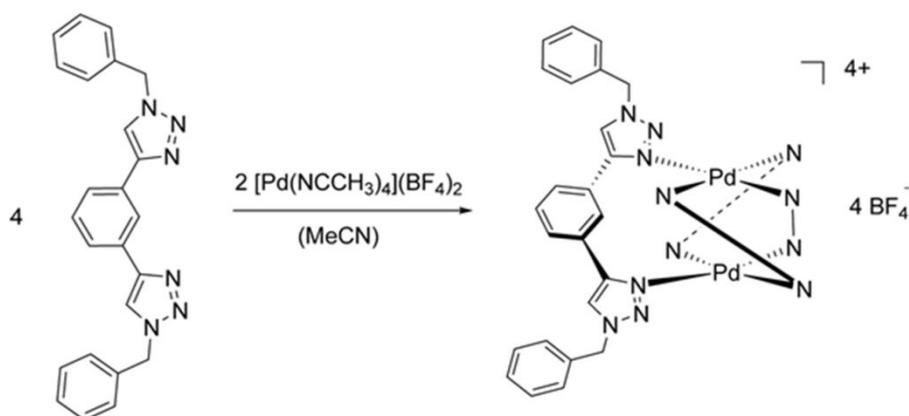


Schéma II. 2 Auto-assemblage de la cage Pd_2L_4 hélicoïdale

Dans la suite de ce chapitre, nous ne ferons pas une présentation exhaustive de toutes les nanocages Pd_2L_4 qui utilisent des ligands bidentates pyridiniques. Mais nous montrerons la possibilité qu'offre cette combinaison Pd-pyridine pour la formation de nanoédifices fonctionnels. En effet outre leur aspect esthétique, ces édifices sont préparés pour leurs applications ou propriétés potentielles. Il est en effet possible de relier la structure et les propriétés de l'édifice final^[16].

Pour cela la nature du ligand assembleur est primordiale en fonction des propriétés et des applications visées. Par exemple une cage M_2L_4 rédox-active riche en électrons représentée figure 4 a été décrite par Sallé et son groupe. La cage est construite par auto-assemblage axée sur la coordination du ligand 9-(1,3-dithiol-2-ylidène)fluorène bis-pyridyle en présence du complexe $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$. Le ligand assembleur possède en effet des propriétés redox. La structure discrète correspondante a été complètement caractérisée en solution aussi bien qu'à l'état solide (structure cristalline), montrant notamment que chacun des quatre ligands entourant la cavité peut être oxydé de manière réversible selon un processus à un électron^[17].

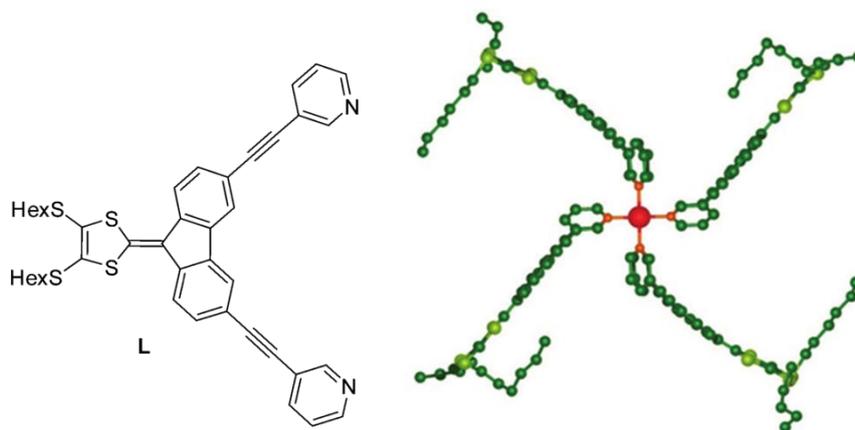


Figure II. 2 Cage avec des ligands ayant des unités fluorène entre les pyridines

^[16] A. Schmidt, A. Casini, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 275, 19–36.

^[17] V. Croué, S. Krykun, M. Allain, Y. Morille, F. Aubriet, V. Carré, Z. Voitenko, S. Goeb, M. Sallé, M. Barboiu, *New J. Chem.* **2017**, 41, 3238–3241.

Par ailleurs à titre d'autre exemple, les cages M_2L_4 de palladium de Ahmedova *et al* contenant des groupements anthracène sur le ligand assembleur présenté ci-dessous montrent des propriétés anticancéreuses remarquables dans le traitement de la leucémie^[18].

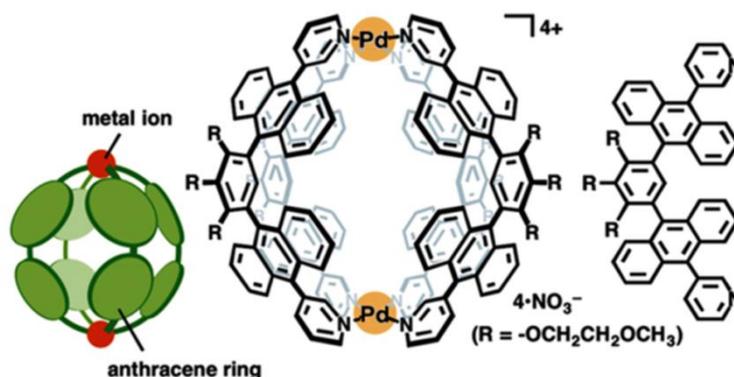


Figure II. 3 Cages M_2L_4 de palladium ayant des propriétés anticancéreuses

Dans les exemples précédents, la nature et les caractéristiques mêmes du ligand conduisent aux propriétés escomptées. Une autre stratégie consiste à fonctionnaliser le ligand assembleur afin d'introduire une propriété supplémentaire (Figure II. 4). Pour cela il est possible en fonction de l'application future de fonctionnaliser l'intérieur de la cavité (*endo*) ou la périphérie (*exo*) de la cage.

Une représentation graphique des auto-sassemblages M_2L_4 comportant des ligands non fonctionnalisés, *exo* et *endo* fonctionnalisés sont représentés sur la figure 6.

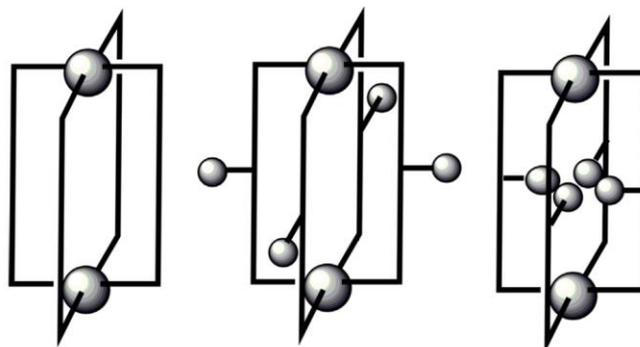


Figure II. 4 Représentation graphique des metallocages M_2L_4 , non fonctionnalisés (à gauche), *exo*-fonctionnalisés (au milieu), et *endo*-fonctionnalisés (à droite)

Une approche modulaire a ainsi été développée par Clever *et al* pour la synthèse de ligands di- et tritopiques linéaires rigides à base de polynorbornane. La conception fournit alors jusqu'à trois sites pour l'installation de la fonctionnalité, à savoir deux sites aux «extrémités» et la position «centrale» avec l'avantage que chaque région peut être traitée de manière indépendante pendant la

[¹⁸] A. Ahmedova, D. Momekova, M. Yamashina, P. Shestakova, G. Momekov, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. - An Asian J.* **2016**, *11*, 474–477.

synthèse. En effet, les cages M_2L_4 avec des fonctionnalités endohédrales notamment du CO_2Me , ont pu être synthétisées à partir de ces ligands^[19].

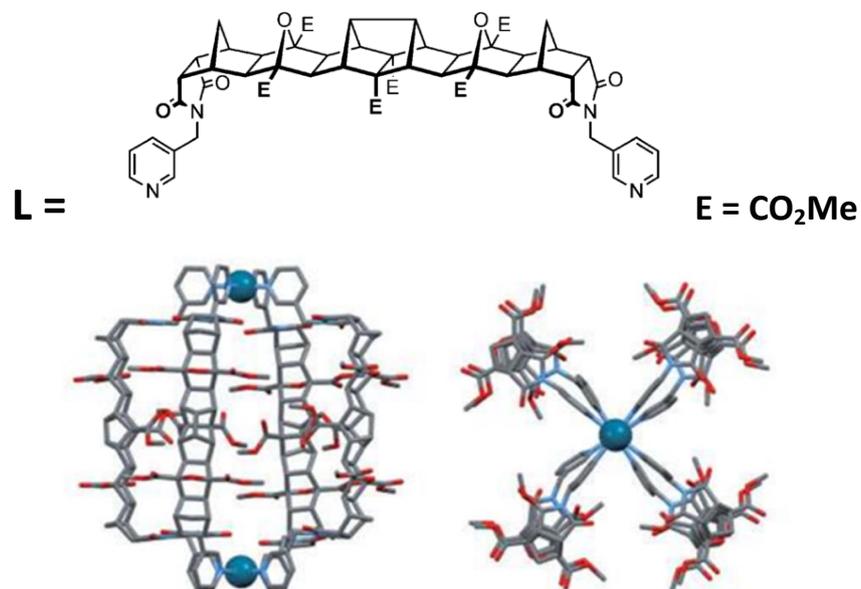


Figure II. 5 Cages M_2L_4 séparées par des polynorbornanes

Si la fonctionnalisation interne de la cavité peut permettre d'introduire des propriétés, la taille du groupement fonctionnel peut par contrainte stérique ne pas conduire à l'édifice M_2L_4 souhaité.

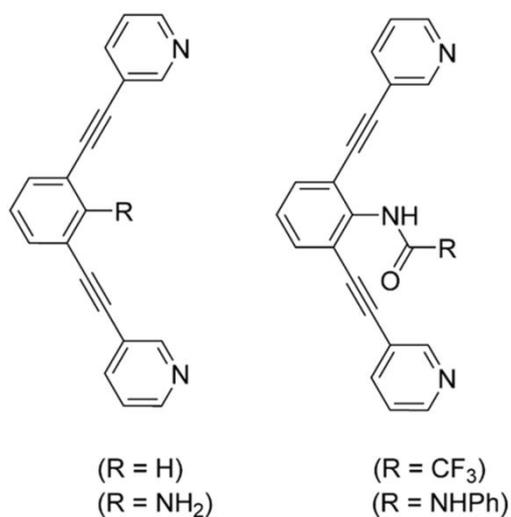


Figure II. 6 Ligands bipyridiniques

Hooley *et al.* ont étudié ainsi une série d'auto-assemblages M_2L_4 *endo*-fonctionnalisés^[20,21,22]. La dérivation endohédrique du ligand a abouti à différents ligands bis-pyridine fonctionnalisés. La

^[19] M. D. Johnstone, E. K. Schwarze, G. H. Clever, F. M. Pfeffer, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 3948–3955.

^[20] P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4932.

formation des cages M_2L_4 est contrôlée par la taille du substituant interne, et les effets stériques sont responsables de la formation sélective d' homo- ou d'hétérométallocares. L'homométallocage auto-assemblé $[Pd_2(L_4)(NO_3)_4]$ a été obtenu en utilisant le ligand fonctionnalisé par une amine, alors que l'utilisation des autres ligands n'a pas conduit à un homométallocage. L'hétérométallocage a été obtenue en combinant les deux ligands, donc une discrimination entre les ligands survient en raison des effets stériques. Il est à noter que la cage contenant l'amine présente des propriétés fluorescentes dues au système hautement conjugué des ligands.

De plus, les cages de coordination auto-assemblées sont intéressantes en tant que systèmes vecteur de médicaments. Par conséquent, la synthèse de nouvelles cages moléculaires M_2L_4 dérivées de ligands polyaromatiques rigides et hautement fluorescents est rapportée ici et décrite par le groupe de Kuhn. Les propriétés photophysiques ont été examinées et elles présentaient des rendements quantiques élevés Φ allant jusqu'à 48% pour les ligands méthoxy-fonctionnalisés. La coordination des ligands avec les ions palladium a toutefois réduit la fluorescence des métallocares^[23]. La présence d'un azote du noyau centrale pyridinique qui pointe vers l'intérieur de la cavité permet d'encapsuler du *cis*-platine via des liaisons hydrogène.

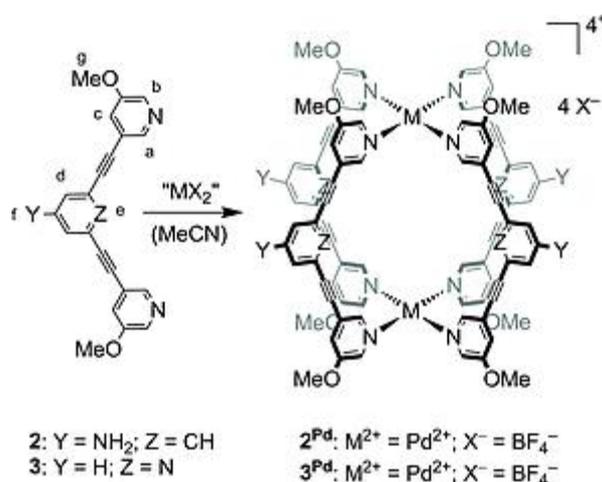


Figure II. 7 Cages M_2L_4 de palladium avec un ligand luminescent

Les complexes de coordination supramoléculaires utilisent des ligands organiques rigides comme éléments structurels. Ces assembleurs organiques peuvent être modifiés avec des groupes fonctionnels qui peuvent être soigneusement choisis pour ne pas interférer avec le processus d'auto-assemblage. Une fois que les structures sont formées, ces groupes fonctionnels peuvent donner des propriétés uniques par rapport aux matériaux non fonctionnalisés. Ainsi, par exemple, plusieurs groupes de recherche ont signalé l'auto-assemblage de cages discrètes M_2L_4 en utilisant des ligands rigides à base d'alcyne, qui sont synthétisés via des réactions de couplage de Sonogashira. Crowley *et al* ont obtenu un métallocage à base de Pd(II) simple en rendement quantitatif en mélangeant le

[²¹] A. M. Johnson, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4671–4673.

[²²] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9430–9442.

[²³] F. Kaiser, A. Schmidt, W. Heydenreuter, P. J. Altmann, A. Casini, S. A. Sieber, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5181–5181.

ligand tripyridyle rigide et $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ dans un rapport 2:1 dans l'acétonitrile à température ambiante pendant 1h^[24]. L'unité pyridyle centrale du ligand n'interfère pas avec l'auto-assemblage de la cage souhaitée. Une caractéristique spéciale de la cage est le mécanisme réversible de désassemblage/réassemblage qui est affiché figure 10.

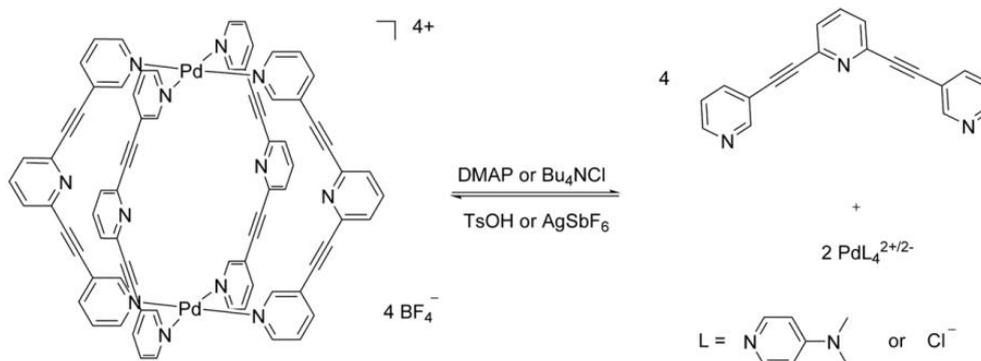


Schéma II. 3 Assemblage et désassemblage d'une cage Pd_2L_4

Le désassemblage est alors possible grâce à l'ajout de ligands compétitifs tels que la DMAP ou les ions Cl^- . Le réassemblage, lui, peut être obtenu lors de la suppression de ces ligands concurrents en utilisant un acide pour la protonation ou des cations d'argent pour la complexation, respectivement. Une autre propriété remarquable de la cage est sa capacité à encapsuler du *cis*-platine qui est un médicament anticancéreux. La structure moléculaire de l'adduit hôte-invité $[(\text{cis}\text{-platine})_2\text{C}(\text{Pd}_2(\text{L})_4)(\text{BF}_4)_4]$ a été identifiée par diffraction des rayons X, montrant deux ions Pd^{2+} plans-carrés reliés par quatre ligands bidentés générant la cage M_2L_4 . Dans le produit d'addition, deux molécules de *cis*-platine sont situées dans la cavité et interagissent avec elle par liaison hydrogène ($\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ et $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$). Les molécules invitées sont encore stabilisées par des interactions métal-métal ($\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 3.32 Å) et liaison hydrogène l'une à l'autre ($\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$). Il est intéressant de noter que les invités de *cis*-platine sont libérés de la cavité en ajoutant un ligand concurrent pour désassembler la cage selon le mécanisme présenté dans la figure 8. Ces résultats confirment l'idée que les métallocaques discrètes présentent un potentiel élevé en tant qu'agents de transport de médicaments. Des fonctionnalités supplémentaires doivent être incorporées dans les ligands, afin d'optimiser les caractéristiques et les applications des métallocaques discrètes.

De la même manière l'introduction de groupements fonctionnels sur un ligand assembleur pourrait conduire à une compétition de réactivité de la coordination et de la formation de la cage (présence d'atomes donneurs).

L'auto-assemblage d'une cage Pd_2L_4 *exo*-fonctionnalisée a été étudiée par Crowley *et al*^[25]. La modification du ligand précédent en utilisant une réaction CuAAC a conduit au ligand tripyridyle portant un groupe 1,2,3-triazole à l'unité pyridyle centrale. Le rendement quantitatif de $[\text{Pd}_2(\text{L})_4](\text{BF}_4)_4$ a été obtenu en quelques minutes en traitant le ligand bidenté (2 équiv.) avec le précurseur métallique $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (1 équivalent.) dans du DMSO. L'unité 1,2,3-triazole potentiellement coordinante du ligand n'interfère pas avec l'auto-assemblage du composé de cage

^[24] J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 778–784.

^[25] J. E. M. Lewis, C. John McAdam, M. G. Gardiner, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3398.

désiré, et cette *exo*-fonctionnalité n'empêche pas l'encapsulation de deux molécules de *cis*-platine dans la cage. La structure à l'état solide du produit d'addition hôte-hôte $[(cis\text{-platine})_2\text{-Pd}_2(\text{L})_4](\text{BF}_4)_4$ est représentée sur la figure 8.

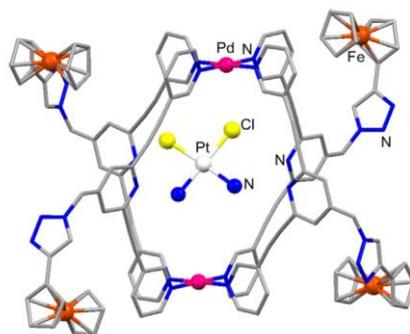


Figure II. 8 Structure cristallologique de la cage encapsulant le *cis*-platine via des liaisons hydrogène et des interactions métal-métal

Enfin, des composés de cage Pd_2L_4 *exo*-fonctionnalisés par des complexes de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont été préparés par Casini *et al* par auto-assemblage pour introduire des propriétés de luminescence. Contrairement à la plupart des cages de palladium(II) précédemment rapportées, l'une de ces métallocages présente un rendement quantique exceptionnellement élevé de 66%. L'approche présentée permet d'obtenir des cages de coordination luminescentes pour diverses applications^[26].

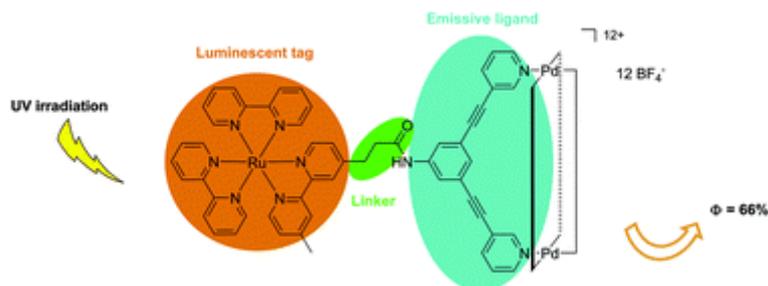


Figure II. 9 Cage luminescente M_2L_4 fonctionnalisée avec un complexe de Ru(II)

En résumé, il existe nombreuses cages de type M_2L_4 notamment à base de palladium. Toutefois les cages de platine sont beaucoup moins décrites dans la littérature, nous allons néanmoins vous présenter ci-dessous quelques exemples.

II 2. 2 Etat de l'art des cages de platines de type Pt_2L_4

De la même manière que dans le cas du palladium, il existe des exemples de cage de platine associés à des ligands pyridiniques même si elles sont beaucoup moins nombreuses. Si on se focalise sur les édifices de type Pt_2L_4 , seuls quelques exemples sont décrits dans la littérature.

En effet un cas de métallocages de platine préparé et caractérisé par Chand *et al* permet l'encapsulation d'un anion NO_3^- ^[27]. Pour la synthèse de la cage $[\text{NO}_3\text{-Pt}_2(\text{L})_4](\text{NO}_3)_3$, le ligand bidente

^[26] A. Schmidt, M. Hollering, J. Han, A. Casini, F. E. Kühn, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 12297–12300.

^[27] D. K. Chand, G. Balaji, R. Manivannan, J. Athilakshmi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2867–2869.

rigide a été mis à réagir avec un complexe Pt(II) dans du DMSO à 120°C pendant 12h (Schéma II. 4). Le spectre RMN ^1H a démontré la formation de la cage de platine et est comparable au spectre de celui de palladium. Fait intéressant, des températures de réaction plus élevées sont nécessaires pour la synthèse de la cage Pt $^{2+}$. Au cours du processus d'auto-assemblage, des structures mal formées se produisent et, par conséquent, il est nécessaire que ces liaisons puissent se défaire et se reformer pour parvenir à un seul composé. Les liaisons Pt-N sont plus inertes que les liaisons Pd-N, donc des températures plus élevées sont nécessaires pour briser les liaisons Pt-N mal formées.

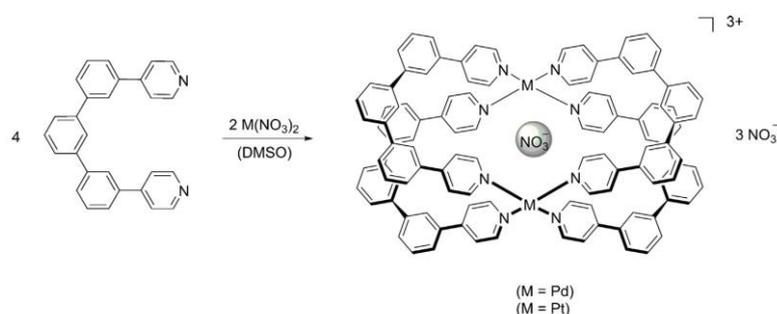


Schéma II. 4 Auto-assemblage des cages de platine tétraogales

De la même manière Clever *et al* ont décrit la préparation d'une cage de type Pt $_2$ L $_4$ à partir de $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ ^[28]. Ils ont présenté une approche de la synthèse de rotaxanes en fonction de la combinaison de deux principes contraignants : la coordination des métaux pour l'assemblage de la cage et les interactions coulombiennes pour la liaison des invités. La rotaxanation est thermodynamiquement très favorable et le contrôle cinétique peut être réalisé par le choix de la taille du bouchon et de l'ion métallique.

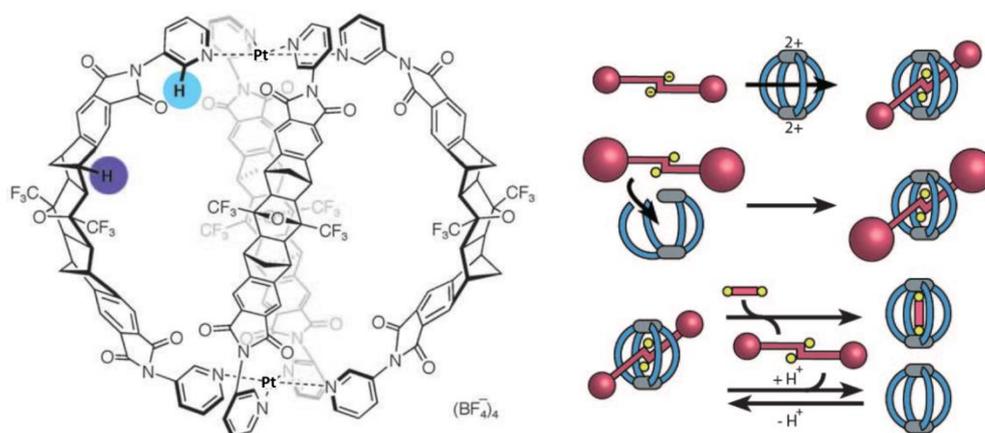


Figure II. 10 Cage de platine et synthèse de rotaxane

Enfin des cages de platine analogues à celles de Pd décrites précédemment dans ce chapitre, à base de ligand anthracène^[29], 1,3-bis(3-éthynylpyridine)benzène^[20], 1,3bis(3-éthynylpyridine)pyridine^[23], ont été préparées (Figure II. 11).

^[28] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 11792–11796.

^[29] M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI 10.1038/ncomms5662.

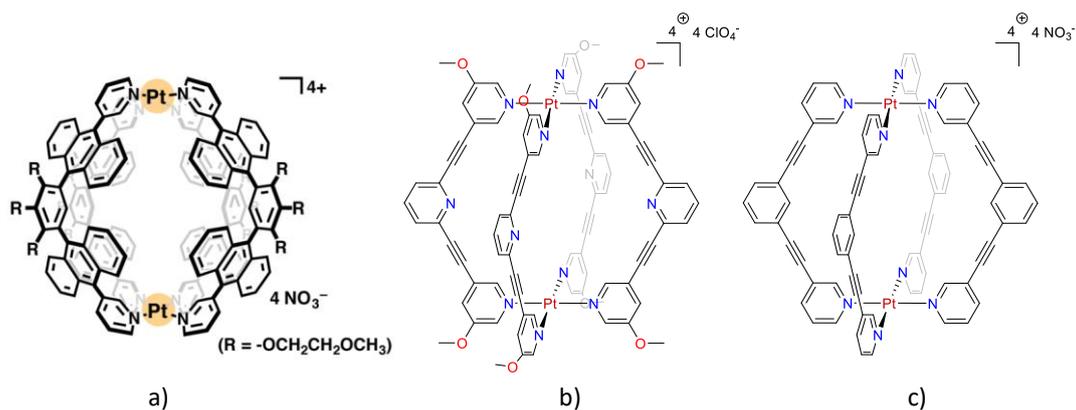


Figure II. 11 Différentes cages de platine décrites dans la littérature

Il est à noter que dans le cas de la cage de platine décrite par Hooley avec des ligands assembleurs à base de 1,3bis(3-éthynylpyridine)benzène, l'encapsulation du dicyanobenzène n'a pas été possible contrairement à ce qui a été observé avec des cages de palladium^[20]. En effet la reconnaissance de ce composé se fait via une interaction directe du groupement cyano de l'invité avec le palladium. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que le platine est un moins bon acide de Lewis que le palladium.

De la même manière le groupe de Kuhn a préparé une cage analogue de type Pt₂L₄^[23]. Dans ce cas l'espaceur est constitué d'une pyridine, les atomes d'azote pointent alors directement vers le centre de la cavité.

Cet assemblage de platine est obtenu par mélange du ligand, de [PtCl₂(NCCH₃)₂] et d'AgClO₄ dans l'acétonitrile par chauffage à reflux pendant deux jours. Le produit est obtenu avec un rendement faible de 20%. Le ligand en lui-même a de bonnes propriétés de luminescence avec un rendement quantique de 48%. Cependant la coordination au platine réduit fortement la luminescence. En revanche cette cage présente bien des propriétés d'encapsulation vis-à-vis du *cis*-platine. Le système où le *cis*-platine est encapsulé dans la cage, a par ailleurs une meilleure cytotoxicité que le *cis*-platine seul.

II 3. Contexte et Objectifs

II. 3. 1 Précédents travaux effectués dans l'équipe

Au laboratoire depuis 2005 une étude exhaustive a été faite pour préparer des cages de type M₂L₄. Dans ces exemples l'anion joue le rôle d'un template et permet l'auto-assemblage de ces cages.

Ainsi, l'équipe ARC a décrit l'auto-assemblage de cages supramoléculaires tridimensionnelles de cobalt(II). En présence d'un solvant coordinant nous obtenons les composés de type Co₂L₄ ont ou être obtenus. Ces édifices se construisent autour d'un anion BF₄⁻ qui joue le rôle de template, l'encapsulant par le biais d'une interaction directe avec le métal^[30].

^[30] H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4543–4546

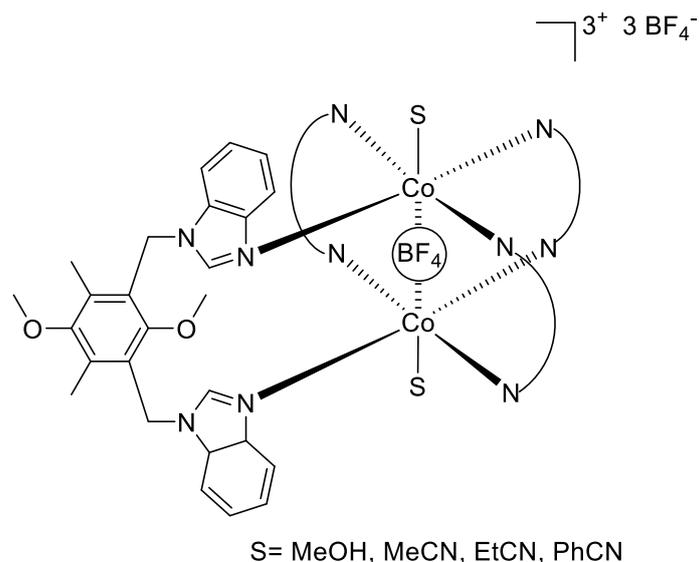


Figure II. 12 Cages $[\text{BF}_4\text{C}(\text{Co}_2(\text{L})_4(\text{S})_2)] [\text{BF}_4]_3$

Le rôle du solvant et l'effet template du contre-ion ont été étudiés par la suite pour mesurer leur influence sur la géométrie de l'architecture.

En effet un solvant beaucoup moins coordonnant comme le nitrométhane a permis d'obtenir une cage violette dans laquelle trois anions BF_4^- sont coordonnés aux deux centres métalliques $\text{Co}(\text{II})$ ^[31]. (Figure II. 13)

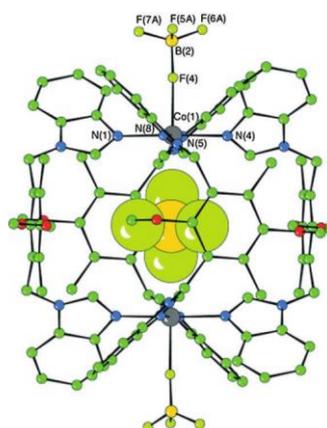


Figure II. 13 Structure DRX de $[\text{BF}_4\text{C}(\text{BF}_4)_2\text{Co}_2(\text{L})_4]^+$

Il a par ailleurs été possible d'obtenir une cage de $\text{Co}(\text{II})$ qui encapsule un anion PF_6^- ^[2] (Figure II. 14).

^[31] H. Amouri, C. Desmarets, A. Bettoschi, M. N. Rager, K. Boubekeur, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5401–5407.

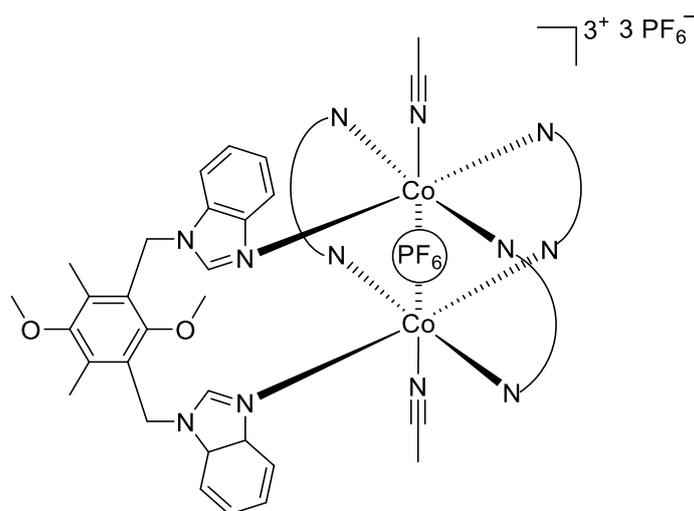


Figure II. 14 Cage de Co_2L_4 encapsulant un anion PF_6^-

Parallèlement, la méthodologie a été étendue à la préparation des cages analogues de Cu(II) .

La formation de tous ces édifices est conditionnée par l'utilisation d'anions faiblement coordinants tels que BF_4^- , ou PF_6^- qui jouent le rôle de template.

De ce fait, l'équipe a montré plus récemment l'utilisation de ligands bidentes rigides, le 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)-5-méthoxybenzène et le 4-méthoxy-2,6-bis(pyridin-3-ylethynyl)aniline sont plus coordinants vis à vis du métal pour la préparation de nanocages de type Pd_2L_4 luminescents^[32,6] (Schéma II. 5).

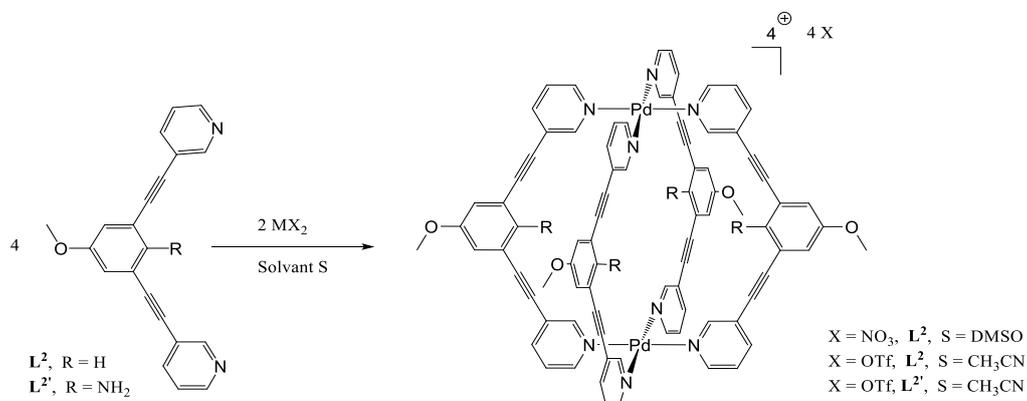


Schéma II. 5 Cage de Pd_2L_4 auto-assemblée

II. 3. 2 Objectif du travail

A ce stade, nous souhaitons mettre au point une méthode générale de préparation de nanocages de type Pt_2L_4 , plus rares dans la littérature, à partir de ligands bidentes de type bis(3-éthynylpyridine)benzène. L'objectif est aussi de former une famille de capsules modulables,

[³²] C. Desmarets, T. Ducarre, M. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 287–301.

[⁶] C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4396–4400.

susceptibles d'être fonctionnalisées a posteriori de manière *endo* ou *exohédrique*. Pour cela la synthèse de ligands de type L^1 et L^2_{a-d} est envisagée (Figure II. 15).

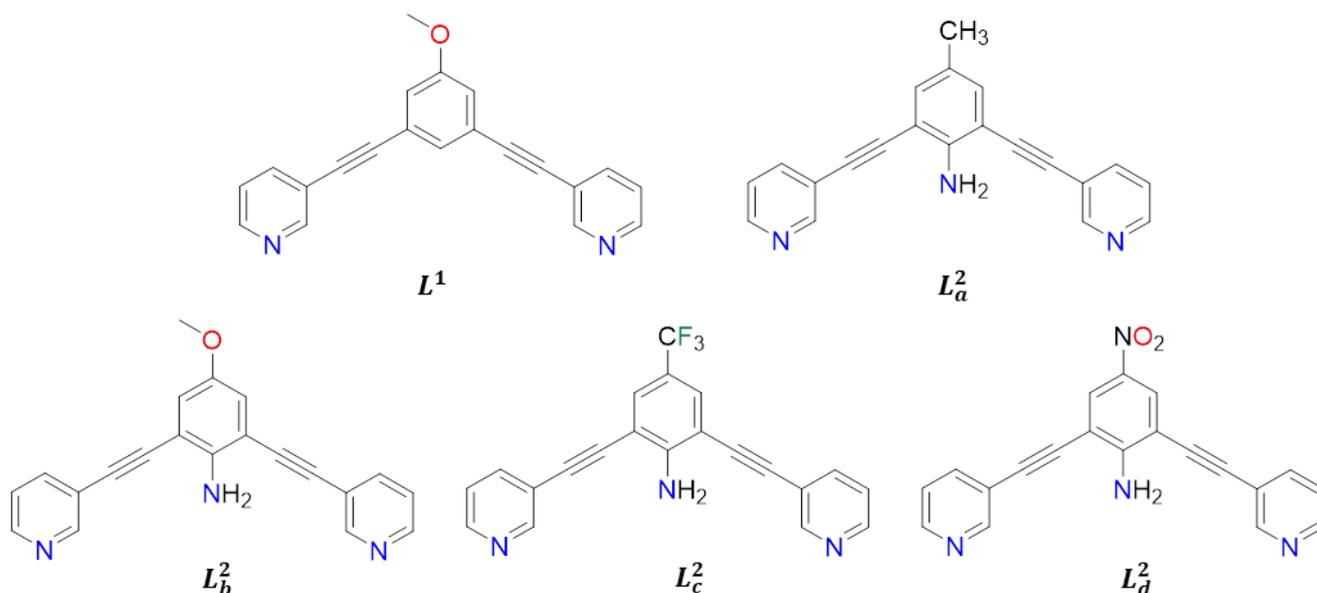


Figure II. 15 Famille des ligands utilisés pour l'auto-assemblage

II 4. Synthèse générale de cages de $[Pt_2L_4](OTf)_4$

II 4. 1 Synthèse générale des ligands

La synthèse de ces assemblages se décompose en plusieurs étapes. Dans un premier temps il faut préparer les ligands assembleurs, selon un protocole qui a été mis au point précédemment dans l'équipe. Le ligand L^1 se prépare efficacement en une seule étape de couplage à partir de l'éthynylpyridine et du dibromoanisole^[33](Schéma II. 6).

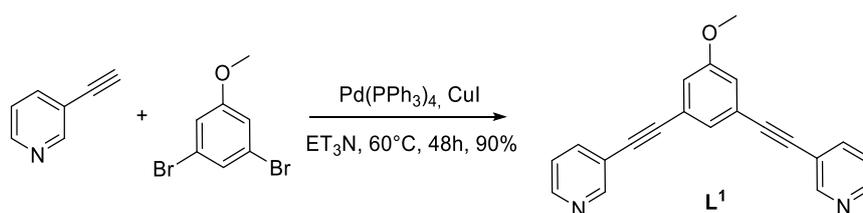


Schéma II. 6 Synthèse du ligand L^1 par simple couplage Sonogashira

Parallèlement les ligands de type bis(3-éthynylpyridine)anilines sont préparés efficacement en deux étapes. La stratégie utilisée consiste à réaliser deux couplages successifs de type Sonogashira. Ainsi les rendements globaux obtenus sont bien supérieurs à ceux obtenus par couplage direct entre la 3-éthynylpyridine et la dihalogénoaniline correspondante. De ce fait une famille de quatre ligands a pu être obtenue efficacement (Schéma II. 7, tableaux 1). Ceux-ci ont été complètement caractérisés par les analyses spectroscopiques usuelles.

^[33]C. Desmarests, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4558–4563.

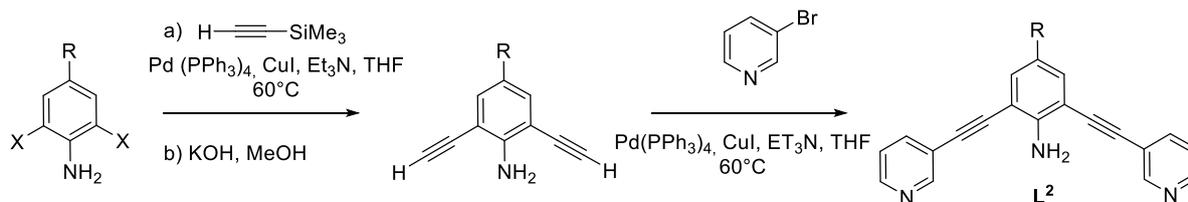


Schéma II. 7 Synthèse de la famille de ligand par double couplage Sonogashira

Dihalogénoaniline	précurseur	Ligands L_{a-d}^2
X=Br, R=CH ₃	97%	a 75%
X=Br, R=OMe	95%	b 65%
X=I, R=NO ₂	90%	c 80%
X=Br, R=CF ₃	92%	d 72%

Tableau II. 1 Rendements de la synthèse des ligands

Par la suite, les tests d'auto-assemblage ont été menés.

II 4. 2 Auto-assemblage

Synthèse des briques de Pt(II)

Le platine étant plus inerte que le palladium, des conditions de réactions plus drastiques pour permettre la formation des assemblages sont nécessaires. Le choix de la brique de platine utilisée s'est par ailleurs avérée être essentielle pour permettre leur formation. Cette brique devait permettre la préparation de cages solubles dans les principaux solvants organiques couramment utilisées. Notre choix s'est alors porté vers une brique de platine solvatée associée à l'anion triflate qui avait permis de caractériser les analogues de palladium. Ainsi la brique de $[Pt(EtCN)_4](OTf)_2$ a été préparée selon le protocole décrit dans la littérature. L'objectif est d'utiliser un sel de platine associé à des molécules de solvant faciles à substituer.

Les complexes de Pt(II) sont plus inertes que leurs analogues de Pd(II) lors des réactions de substitutions. Une forte barrière d'activation cinétique requiert la nécessité d'apporter une énergie beaucoup plus importante pour former les assemblages. La conception de la brique de platine solvatée s'est avérée être une étape clé pour permettre l'assemblage. Celle-ci se fait selon une méthode décrite par Kukushkin³⁴. La stratégie est d'utiliser un sel de platine puis de libérer ses sites de coordination en remplaçant ses ligands par des molécules de solvant moins coordinantes. A partir d'un sel de platine tétrachlorure, les chlores vont successivement être remplacés par des molécules de proprionitrile en deux étapes par paires. La première étape consiste à faire cristalliser l'espèce neutre $[Pt(EtCN)_2Cl_2]$ insoluble dans l'eau en faisant réagir le sel de potassium $K_2[PtCl_4]$, très soluble dans l'eau, avec du proprionitrile EtCN (Schéma II. 8). Il faut noter que l'isomère *trans* ne se forme pas.

[³⁴] V. Y. U. Kukushkin, A. Oskarsson, L. I. Elding, S. Jonasdottir, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1991**, pp. 279–284.

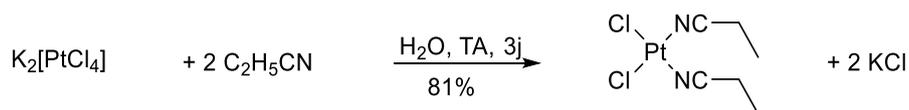


Schéma II. 8 Formation du complexe *cis*-[PtCl₂(EtCN)₂]

Il convient alors d'extraire les ligands chlorures par réaction du triflate d'argent sur l'espèce obtenue précédemment pour donner la brique complètement solvatée. L'utilisation du proprionitrile n'est pas anodine. En effet, il est nécessaire d'avoir un solvant coordinant afin de pouvoir occuper le site de coordination du métal, et le doublet libre de l'azote donne ce caractère donneur qui permet cette liaison avec le métal accepteur. L'allongement d'un carbone du proprionitrile par rapport à l'acétonitrile, plus couramment utilisé, permet d'accentuer ce caractère donneur du solvant et de former ainsi une espèce plus stable et donc isolable. L'isolation de la brique de platine solvatée est importante car cela permet de se défaire des contraintes que peuvent apporter les réactions compétitives qu'il pourrait y avoir avec des impuretés de sels d'argent si celle-ci était utilisée *in situ* pour former l'assemblage.

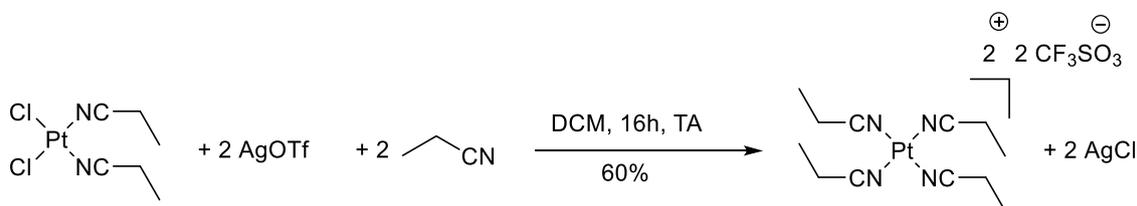


Schéma II. 9 Formation du complexe [Pt(EtCN)₄](OTf)₂

Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales ont été mise au point à partir d'une réaction test mettant en jeu le ligand **L¹** avec la brique de platine

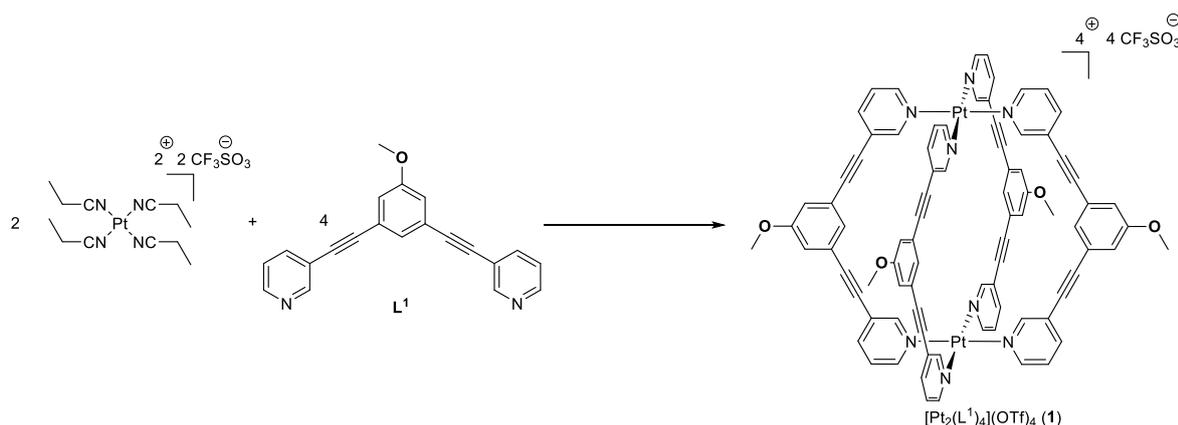


Schéma II. 10 Préparation de cages de Pt(II) selon les conditions développées au laboratoire

Trouver les conditions de réactions a été crucial pour permettre l'auto-assemblage de se produire. Notamment le choix du solvant est très important. En effet, la coordination de la fonction pyridine avec le platine ne doit pas être mise en compétition avec un solvant qui soit trop coordinant. La réaction de formation de la métallo cage a été faite dans les solvants polaires à plus haute température que dans le cas des métallo cages de palladium.

Solvant	Température	Temps de réaction	Concentration de la brique de Pt	Résultat
acétonitrile	25°C	12h	1.75 mmol/l	0%
		80°C	12h	1.75 mmol/l
	24h	1.75 mmol/l	0%	
	48h	1.75 mmol/l	0%	
	72h	1.75 mmol/l	0%	
	96h	1.75 mmol/l	96%	
		96h	7 mmol/l	0%
		120h	1.75 mmol/l	96%
Dichlorométhane	40°C	96h	1.75 mmol/l	0%
dichloroéthane	110°C	96h	1.75 mmol/l	0%
propionitrile	120°C	96h	1.75 mmol/l	0%
nitrométhane	70°C	96h	1.75 mmol/l	0%
acétone	60°C	96h	1.75 mmol/l	0%

Tableau II. 2 Mise au point des conditions expérimentales de l'auto-assemblage

Ces conditions opératoires ont été appliquées à l'ensemble des ligands L_{a-d}^2 synthétisés pour conduire aux nanoédifices avec de bons rendements.

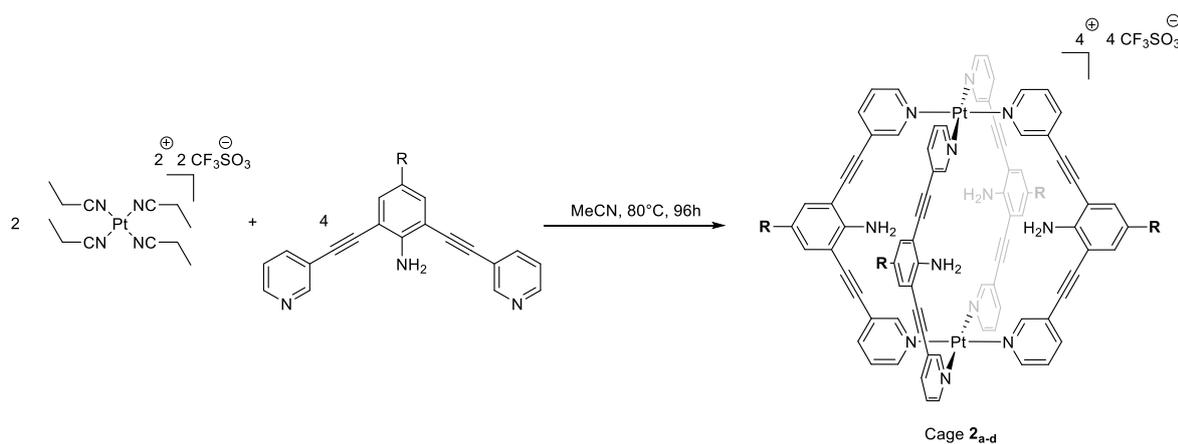


Schéma II. 11 Assemblage de l'ensemble des cages 2_a

Cage	Rendement
Cage 1	96%
Cage 2_a	70%
Cage 2_b	60%
Cage 2_c	57%
Cage 2_d	65%

Tableau II. 3 Rendements de l'auto-assemblage

II 4. 3 Caractérisations

L'ensemble des cages **1**, **2_a**, **2_b**, **2_c** et **2_d** formé à partir des ligands **L¹** et **L_a²**, **L_b²**, **L_c²**, **L_d²** ont été caractérisés

En solution

Les composés ont été caractérisés en solution notamment par RMN du proton dans le CD₃CN. Dans tous les cas, comparativement aux ligands libres, les déplacements chimiques ont été modifiés ce qui confirme la complexation du ligand au métal. Les spectres obtenus sont en accord avec la formation exclusive d'une espèce symétrique. Cette espèce est discrète et hautement symétrique au vu des signaux fins et bien définis que l'on obtient. Dans le cas du ligand **L_a¹** et de la cage **1**, les signaux des protons les plus proches de l'azote pyridiniques sont les plus fortement modifiés lors de la coordination. Les signaux H_a et H_b observés initialement à 8,74 et 8,56 ppm pour le ligand libre sont observés à 9,35 et 9,05 ppm pour la cage **1**.

De la même manière, dans le cas des ligands **L_{a-d}²**, les signaux des protons H_a et H_b ainsi que ceux de la fonction amine NH₂ sont les plus fortement modifiés lors de la formation des cages. Afin de simplifier la lecture, seul l'exemple de la cage **1** est présenté ici :

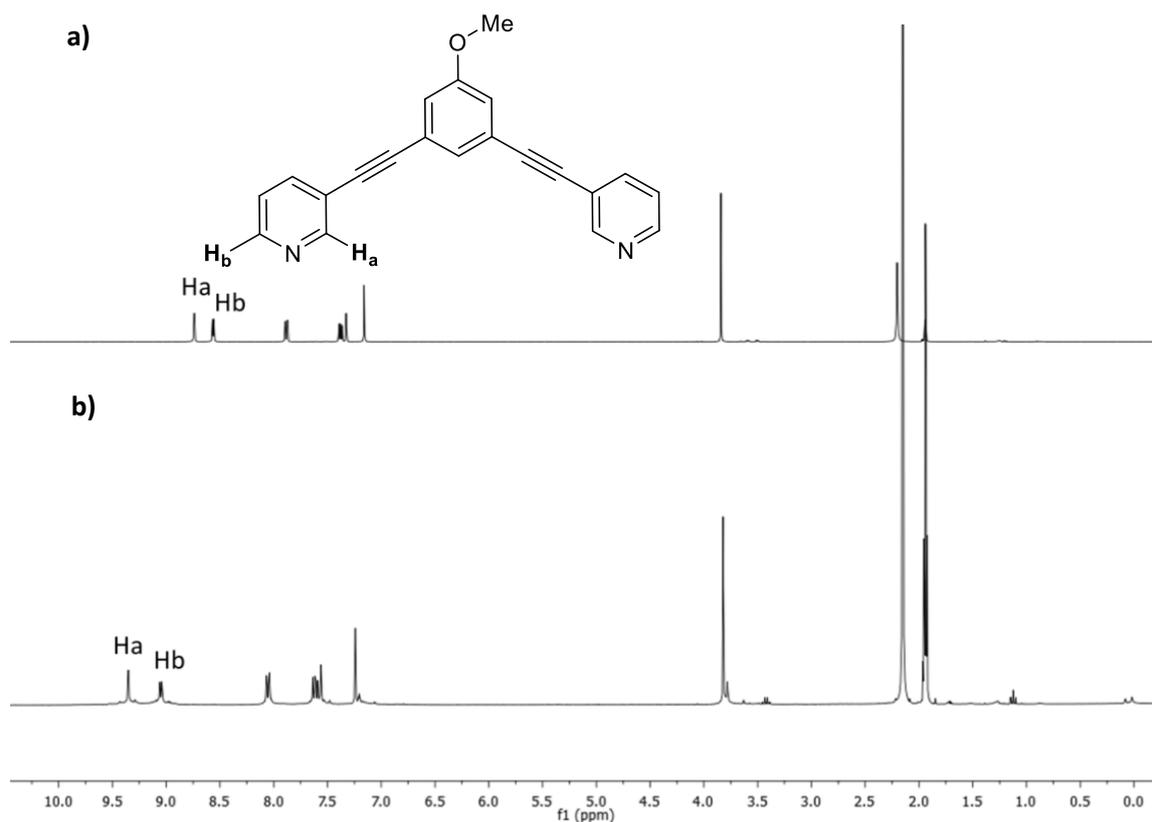


Figure II. 16 Spectres RMN ^1H a) du ligand L^1 et b) de la cage **1** dans CD_3CN

Ces composés ont tous par la suite été caractérisés par électrospray. Dans tous les cas, l'intégrité des cages de type $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{4+}$ en solution a été démontrée. En effet le fragment $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{4+}$ associé à différents nombres de triflates a été observé. La valeur du pic moléculaire est donnée par la masse du fragment divisé par sa charge. Ainsi dans le cas de la cage **1** le pic moléculaire du fragment sans contre-anion $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{4+}$ est calculé à 407.59 et mesuré à 407.84, celui avec un contre-anion $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{3+}$ est calculé à 593.10 et mesuré à 593.84, avec deux contre-anions $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$ est calculé à 964.13 et mesuré à 964.63.

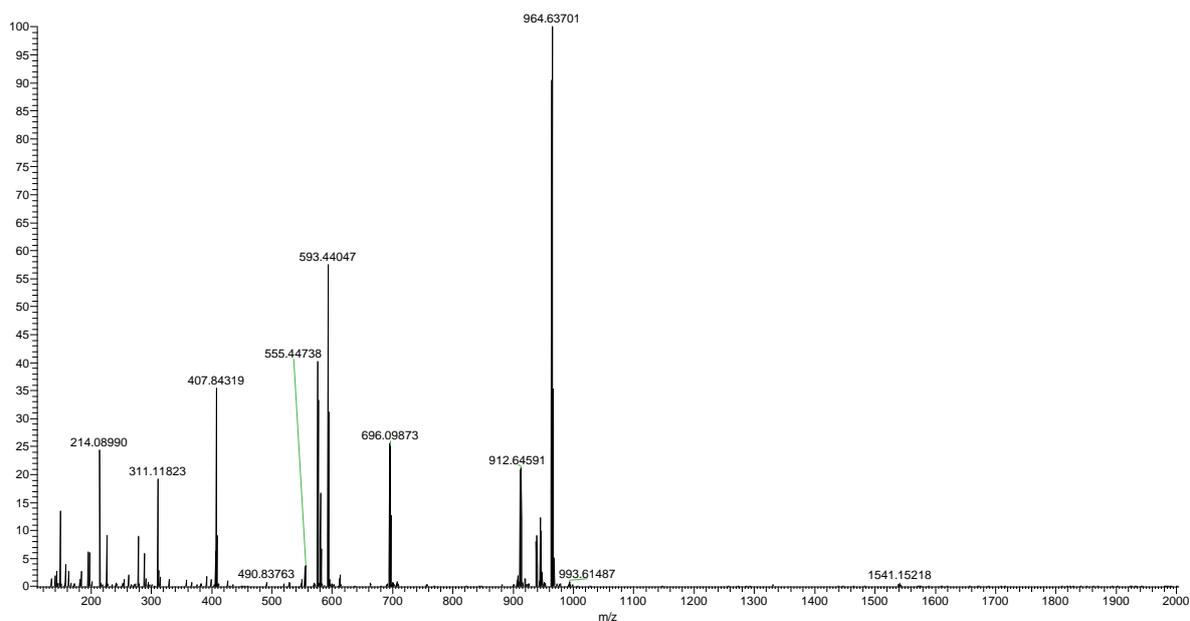


Figure II. 17 Spectre de masse de la cage **1**

A l'état solide

L'analyse du spectre infra-rouge est cohérente avec la formation des cages. On note la présence d'une triple liaison $C\equiv C$, l'espacer alcyne du ligand, à 2219 cm^{-1} ainsi que les différentes vibrations dues au contre anion triflate à 1584 cm^{-1} pour la liaison C-F, à 1256 cm^{-1} pour la liaison S=O et à 1029 cm^{-1} pour la liaison S-O. Ces analyses sont complétées par d'autres techniques qui vont confirmer ces observations. L'analyse élémentaire a aussi donné des valeurs dans les ordres de grandeurs attendus.

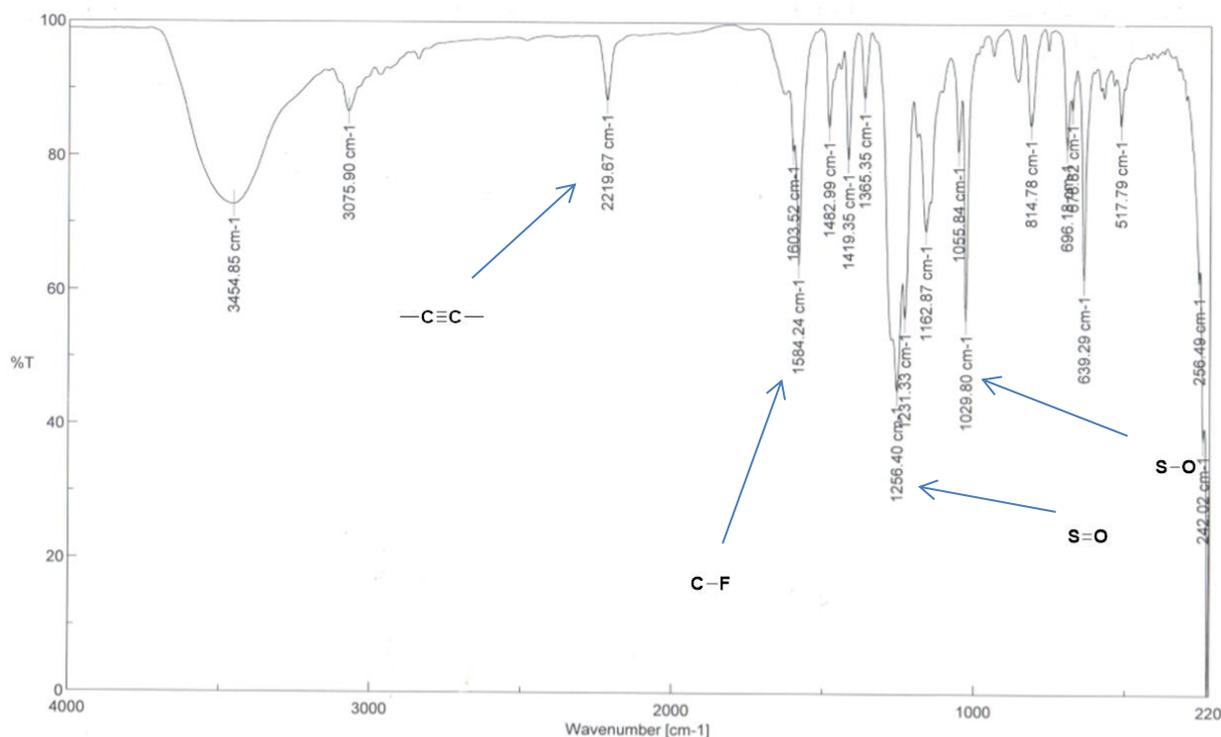


Figure II. 18 Spectre infra-rouge de la cage **1**

Des tentatives de cristallisation sur l'ensemble des espèces ont été tentées en faisant varier les méthodes, les concentrations, les solvants. Des cristaux de qualité suffisante ont été obtenus dans le cas de la cage **1**

Structure DRX de la cage **1** :

Les cristaux sont obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution de CH₃CN/DMSO (4 :1) contenant la cage **1**. Le composé cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique P2₁/n, dont l'unité asymétrique contient une cage hélicoïdale. La structure montre la formation d'une nouvelle cage tétragonal de type Pt₂L₄ où chaque Pt adopte une géométrie plan-carré (figure 29). Quatre ligands **L**¹ coordinent le centre métallique. Les distances Pt-N sont comprises entre 2.011-2.049(1) Å et sont comparables à ceux reportés dans la littérature^[27]. La cage est définie par la distance Pt-Pt de 11,835 Å et la distance entre deux noyaux benzéniques des ligands de 11 Å. Ainsi la taille de la cavité est parfaitement comparable à celle des cages analogues au palladium décrites précédemment dans le groupe^[32]. On note la présence d'un anion triflate et de molécules de solvant dans la cavité.

²⁷ D. K. Chand, G. Balaji, R. Manivannan, J. Athilakshmi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2867–2869.

³² C. Desmarests, T. Ducarre, M. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials (Basel)*. **2014**, 7, 287–301.

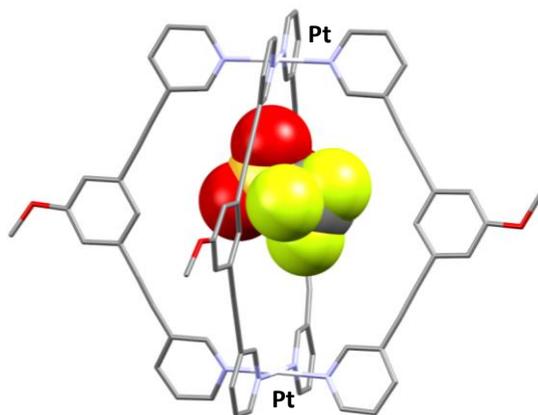


Figure II. 19 Structure DRX de la cage $[[\text{OTf}]\text{Pt}_2(\text{L}^1)_4]^{3+}$

Cependant contrairement à cette dernière, la figure 20 montre une vue de la métallogage **1** selon l'axe Pt-Pt illustrant la symétrie tétragonale de l'édifice et aussi la disposition des ligands.

On note par ailleurs des interactions π - π d'environ 3,5 Å entre ces deux cages à travers les espaceurs benzéniques. Il se forme alors des chaînes supramoléculaires constituées de métallogages (Figure II. 20). Il est à noter que les ligands assembleurs adoptent une géométrie hélicoïdale avec un angle de torsion $\theta = 14^\circ$ comme cela a été observé par Crowley *et al*^[35].

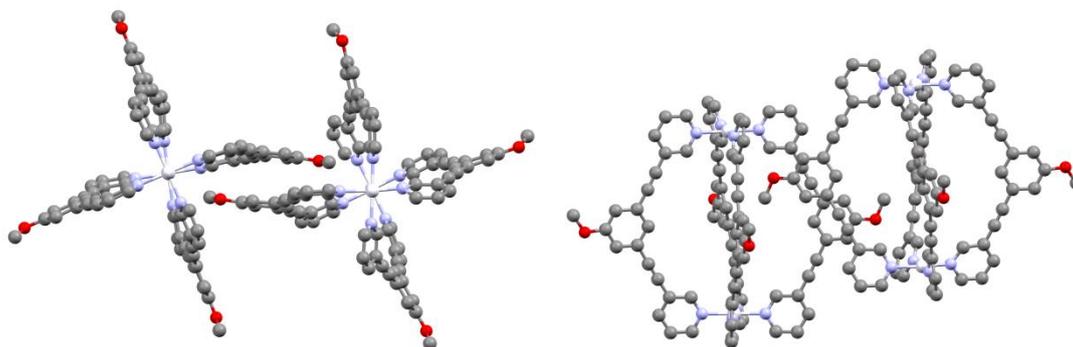


Figure II. 20 Interactions π - π entre deux cages dans la maille

II 4. 4 Propriétés photophysiques

Absorption

Les études préliminaires d'absorption des ligands L^1 et L_a^2 et des cages correspondantes **1** et **2_a** ont été réalisées à température ambiante dans l'acétonitrile. Dans le cas de L^1 et de la cage **1** deux bandes d'absorptions sont obtenus respectivement à 207 nm et 286 nm. Le ligand et le complexe absorbent avec de coefficient d'absorption molaire respectifs de $1,5 \cdot 10^5 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $2 \cdot 10^5 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dans la série des ligands **2** et des cages associés les bandes d'absorption et les coefficients d'extinction molaire des transitions observées sont rassemblées dans le tableau 4.

^[35] J. D. Crowley, D. Preston, R. A. S. Vasdev, *Dalt. Trans.* **2017**, 2402–2414.

Ligands

	λ_{\max} (nm)	$\epsilon(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
L^1	279 nm	$4,5\cdot 10^4$
L^1	379 nm	$1,9\cdot 10^4$
L_a^2	200 nm	$4,25\cdot 10^4$
L_a^2	282 nm	$4,5\cdot 10^4$

Cages

	λ_{\max} (nm)	$\epsilon(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
1	207nm	$1,5\cdot 10^5$
1	286 nm	$2\cdot 10^5$
2_a	201 nm	$1,5\cdot 10^5$
2_a	242 nm	$1,3\cdot 10^5$
2_a	287 nm	$1,1\cdot 10^5$
2_a	390 nm	$4,8\cdot 10^5$

Tableau II. 4 Bandes d'absorption des spectres UV-Vis

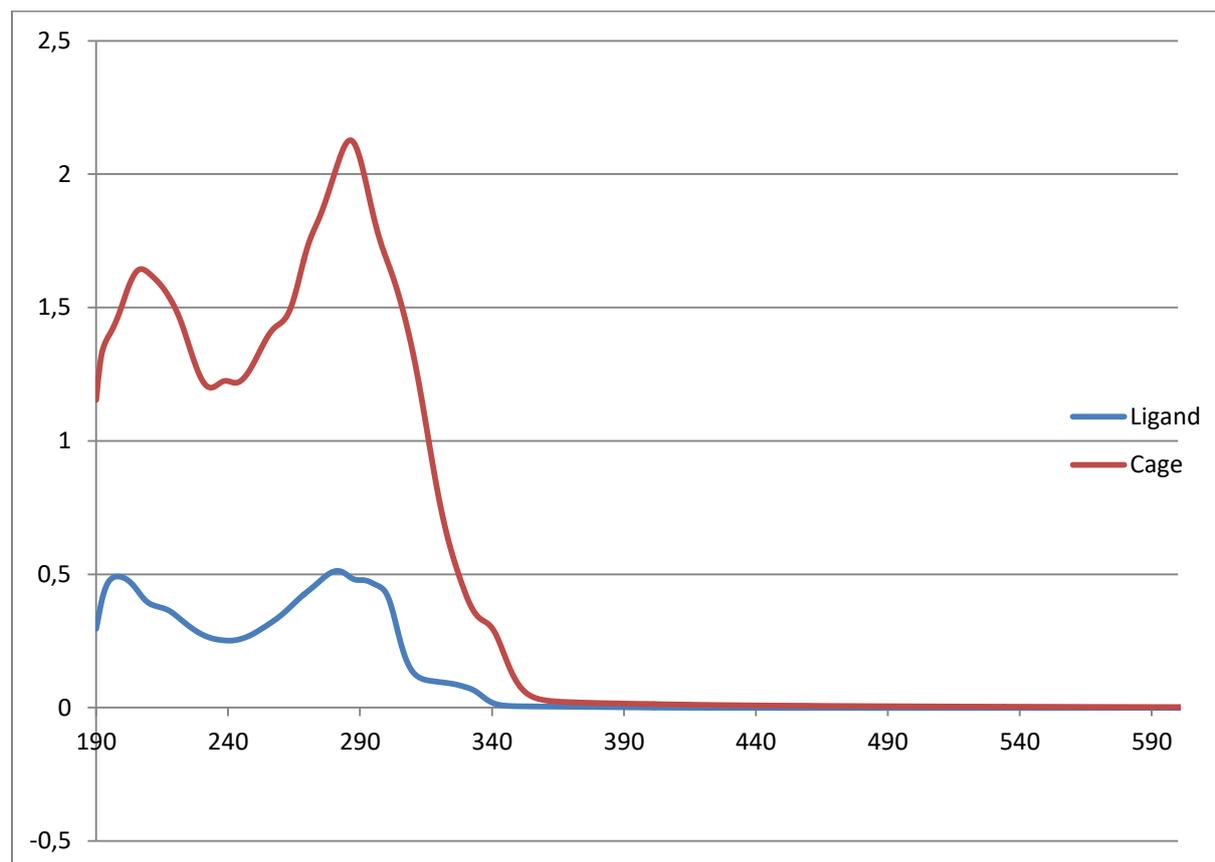


Figure II. 21 Spectre UV-Vis de la cage **1_a** et du ligand L^1 dans l'acétonitrile à $1\cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹

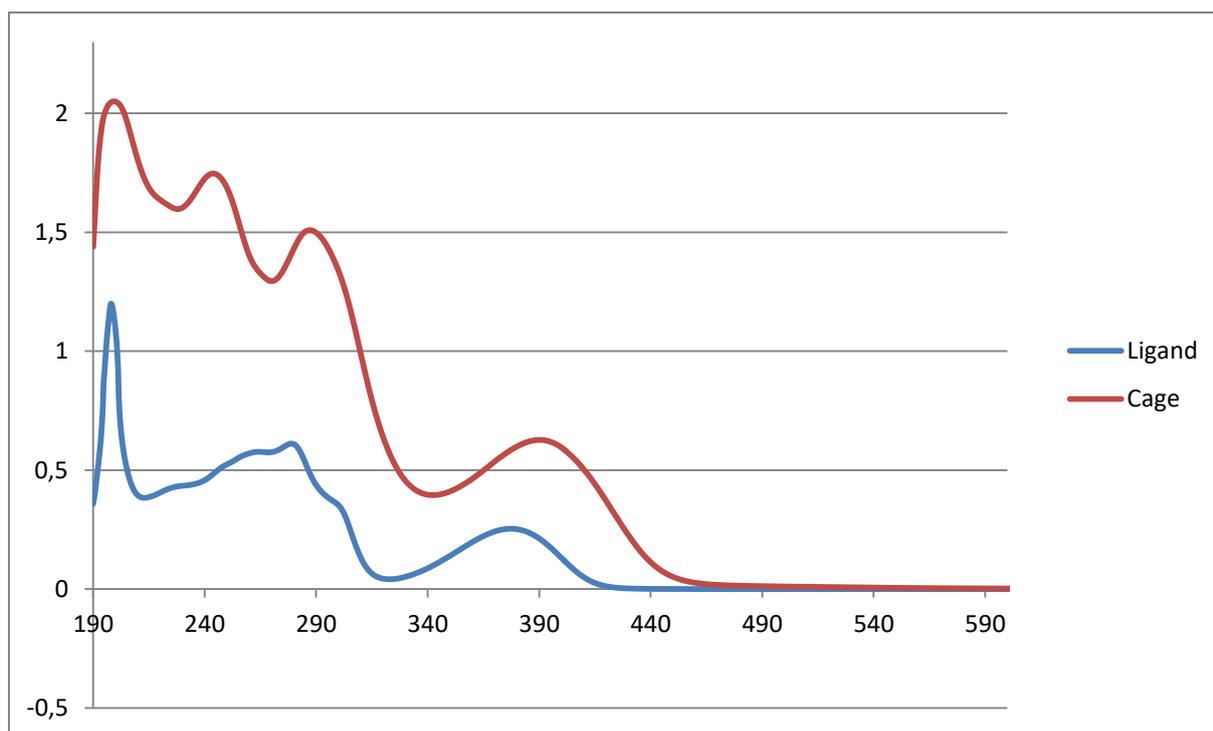


Figure II. 22 Spectre UV-Vis de la cage 2_a et du ligand L_a^2 dans l'acétonitrile à 1.10^{-5} mol.L⁻¹

Les édifices caractérisés, une première évaluation des propriétés d'émission a été menée.

Emission

Les études préliminaires d'émission du ligand L^1 et de la cage correspondante ont été réalisées en solution diluée dans l'acétonitrile. Une forte réduction de l'intensité de luminescence est observée à température ambiante dans l'acétonitrile lorsque l'on coordine les ligands au platine pour former les cages auto-assemblées Pt₂L₄.

On observe une bande d'émission à 464 nm pour le ligand quand celui-ci est excité à 273 nm tandis que la cage émet à 450 nm quand celle-ci est excité à 286 nm.

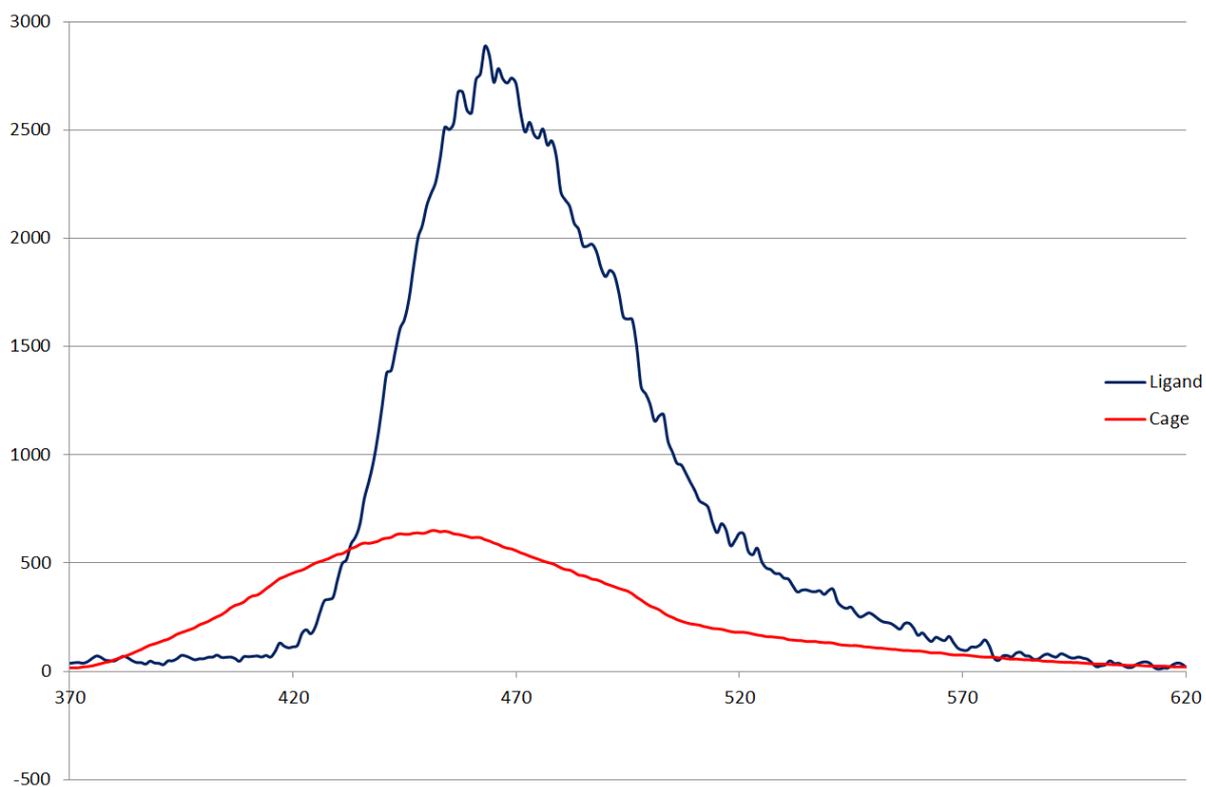


Figure II. 23 Spectre de luminescence de la cage 1 et du ligand L^1

Dans tous les cas une forte réduction de la luminescence dans l'acétonitrile à 25°C est observée lorsque l'on coordonne les ligands pour former les édifices de type Pt_2L_4 . Ce phénomène a également pu être observé dans la littérature^[23]. Les propriétés émissives de l'assemblage sont assez faibles car la coordination inhibe le signal de fluorescence qui provient uniquement du ligand.

Ainsi une étude plus poussée de caractérisation des propriétés d'émission est nécessaire et est actuellement en cours.

II 5. Conclusion :

Nous avons mis au point une méthode générale de préparation de cages Pt_2L_4 . Cinq nouvelles cages de platine ont été efficacement préparées et totalement caractérisées à l'état solide et en solution. Dans le chapitre suivant nous proposons d'étudier les propriétés de ces édifices. Ainsi l'étude hôte invitée de ces cages Pt_2L_4 va être étudiée. Leur capacité à encapsuler notamment des complexes plans carrés va être présentée.

II 6. Bibliographie :

- [1] J. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, **1995**.
- [2] C. Desmarets, F. Poli, X. F. Le Goff, K. Müller, H. Amouri, *Dalt. Trans.* **2009**, 10429.
- [3] E. Sone, M. Sato, M. Mochizuki, C. Kamio, K. Yamanishi, M. Kondo, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5004–5011.
- [4] E. Sone, M. Sato, K. Yamanishi, C. Kamio, H. Takemoto, M. Kondo, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 894–898.
- [5] M. Mochizuki, T. Inoue, K. Yamanishi, S. Koike, M. Kondo, L. Zhang, H. Aoki, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 17924–17927.
- [6] C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4396–4400.
- [7] M. H. Chisholm, S. E. Brown-Xu, T. F. Spilker, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 877–885.
- [8] Y. B. Xie, J. R. Li, C. Zhang, X. H. Bu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1743–1749.
- [9] C. Y. Su, Y. P. Cai, C. L. Chen, M. D. Smith, W. Kaim, H. C. Zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8595–8613.
- [10] L.-P. Zhou, Q.-F. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16767–16770.
- [11] Y. Jiang, H. Zhang, Z. Cui, T. Tan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2082–2086.
- [12] K. Yazaki, S. Noda, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 15031–15034.
- [13] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295–3297.
- [14] J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4035–4037.
- [15] S. Ø. Scott, E. L. Gavey, S. J. Lind, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12117–24.
- [16] A. Schmidt, A. Casini, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 19–36.
- [17] V. Croué, S. Krykun, M. Allain, Y. Morille, F. Aubriet, V. Carré, Z. Voitenko, S. Goeb, M. Sallé, M. Barboiu, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3238–3241.
- [18] A. Ahmedova, D. Momekova, M. Yamashina, P. Shestakova, G. Momekov, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. - An Asian J.* **2016**, *11*, 474–477.
- [19] M. D. Johnstone, E. K. Schwarze, G. H. Clever, F. M. Pfeffer, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 3948–3955.
- [20] P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4932.
- [21] A. M. Johnson, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4671–4673.
- [22] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J.

- Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9430–9442.
- [23] F. Kaiser, A. Schmidt, W. Heydenreuter, P. J. Altmann, A. Casini, S. A. Sieber, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5181–5181.
- [24] J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 778–784.
- [25] J. E. M. Lewis, C. John McAdam, M. G. Gardiner, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3398.
- [26] A. Schmidt, M. Hollering, J. Han, A. Casini, F. E. Kühn, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 12297–12300.
- [27] D. K. Chand, G. Balaji, R. Manivannan, J. Athilakshmi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2867–2869.
- [28] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 11792–11796.
- [29] M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI 10.1038/ncomms5662.
- [30] H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4543–4546.
- [31] H. Amouri, C. Desmarets, A. Bettoschi, M. N. Rager, K. Boubekeur, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5401–5407.
- [32] C. Desmarets, T. Ducarre, M. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 287–301.
- [33] C. Desmarets, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4558–4563.
- [34] V. Y. U. Kukushkin, A. Oskarsson, L. I. Elding, S. Jonasdottir, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1991**, pp. 279–284.
- [35] J. D. Crowley, D. Preston, R. A. S. Vasdev, *Dalt. Trans.* **2017**, 2402–2414.

Chapitre III : Encapsulation de complexes métalliques dans des cages de type Pt_2L_4

Introduction	67
Chimie hôte invitée	67
Etat de l'art	68
Contexte et objectifs	73
Synthèse des complexes plans carrés	74
Synthèse de $(Bu_4N)[Pt(ppy)(bdt)]$ (3)	74
Synthèse de $(Bu_4N)[Pt(bq)(cat)]$ (4)	77
Synthèse de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ (7)	83
Etude hôte-invité la cage Pt_2L_4 (1)	84
Avec le complexe $(NBu_4)_2[Pt(NO_2)_4]$	84
Avec le complexe $[(NH_3)_2PtCl_2]$	85
Avec le complexe $(Bu_4N)[Pt(bq)(cat)]$ (4)	85
Encapsulation de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$	87
Détermination structurale du système hôte-invité $[Au(bdt)_2] \subset Pt_2L_4^{3+}$	88
Etudes théoriques par DFT de l'encapsulation du complexe $[Au(bdt)_2]$	90
Conclusion	96
Bibliographie	96

III 1. Introduction

Chimie hôte invitée

Les cages auto-assemblées suscitent beaucoup d'intérêts compte tenu de leurs propriétés et applications allant de la chimie hôte invité à la catalyse. En effet la taille, la forme, la nature chimique de la cavité fournit un milieu confiné unique qui peut par exemple stabiliser des espèces ou mener à une modification de la réaction et/ou de la sélectivité voire même conduire à des nouvelles réactivités. Par exemple Raymond et Bergman ont décrit en 2015 l'utilisation d'une cage tétraédrique de gallium $\text{Ga}_4\text{L}_6^{12-}$ capable d'encapsuler des ammoniums quaternaires. Ce nanoréacteur est photoactif et est capable de réaliser par photosensibilisation des réarrangements 1,3 de cinnamylammoniums en son sein. Il est à noter que cette réactivité n'est pas observée en synthèse classique^[1].

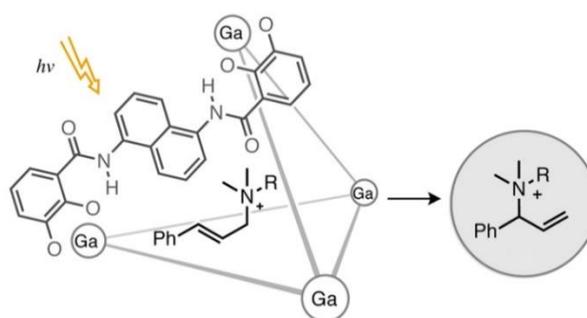


Schéma III. 1 Nanoréacteur photoactif de $\text{Ga}_4\text{L}_6^{12-}$

Ainsi ce sont les propriétés uniques des cavités de ces architectures qui conduisent aux applications variées. Pour cela les propriétés de reconnaissance moléculaire de ces édifices sont primordiales. Plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour permettre l'encapsulation d'une espèce à l'intérieur d'une telle cavité.

Dans le cas décrit précédemment, l'association hôte-invité est expliquée par les effets électrostatiques entre la cage anionique et l'invité cationique couplés aux effets hydrophobes, car l'édifice est soluble dans l'eau. Parfois la reconnaissance moléculaire se fait par interactions directe entre l'invité et la cage soit avec les centres métalliques ou avec les bras organiques. Parfois la fonctionnalisation de l'intérieur de la cavité conduit à l'encapsulation de l'espèce. Dans cet autre exemple Crowley encapsule du CO_2 gazeux en le faisant adsorber par ses cages de palladium à l'état solide par exposition au gaz à une pression de 1 bar^[2].

^[1] Dalton, D. M.; Ellis, S. R.; Nichols, E. M.; Mathies, R. A.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (32), 10128.

^[2] Preston, D.; White, K. F.; Lewis, J. E. M.; Vasdev, R. A. S.; Abrahams, B. F.; Crowley, J. D. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (44), 10559.

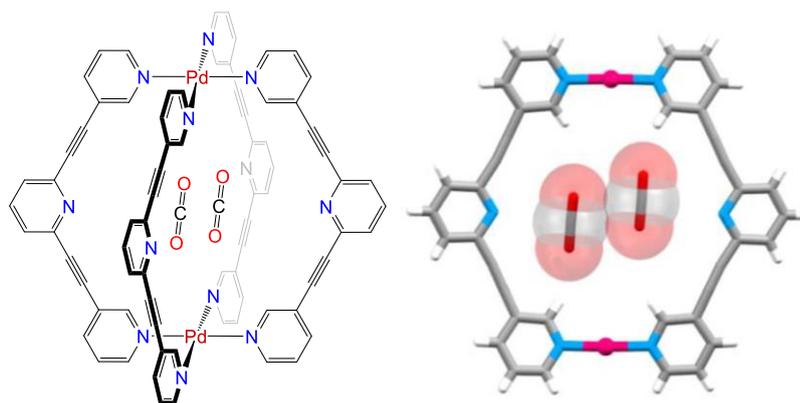


Figure III. 1 Encapsulation de CO₂ dans des cages de palladium

Quoi qu'il en soit les cavités de ces architectures sont susceptibles d'accueillir de nombreuses espèces. Si l'encapsulation d'anions, et de molécules neutres au sein de la cavité de cages cationiques sont largement décrits, les exemples d'encapsulation de complexes organométalliques sont plus limités. Ce sont ces exemples que nous allons présenter dans la partie ci-dessous.

III 2. Etat de l'art

Les exemples d'encapsulation de complexes au sein de cavité de nanocages sont peu nombreux. Par exemple l'équipe de Reek a en effet décrit l'hydroformation régio et énantiosélective de structures en greffant un catalyseur de rhodium chiral à l'intérieur d'une cage. Celle-ci est formée à partir de complexes macrocycliques de palladium et de porphyrines de zinc tétracarboxylate (Figure III. 2). Dans ce cas la reconnaissance se fait via une interaction directe entre un site vacant de la porphyrine de zinc de la cage et une pyridine du catalyseur^[3].

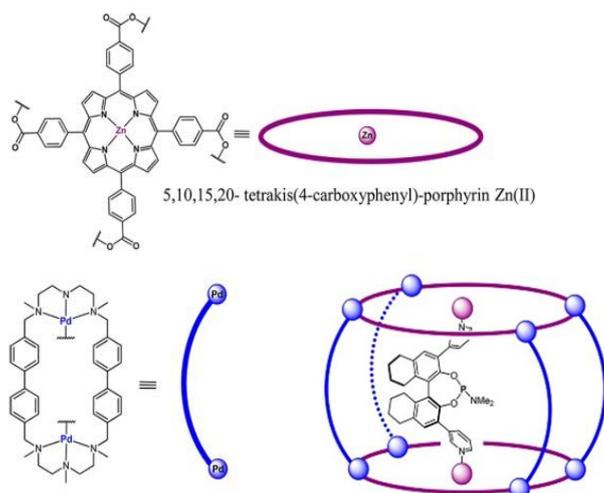


Figure III. 2 Cages de de palladium et de porphyrines de zinc tétracarboxylate

^[3] García-Simón, C.; Gramage-Doria, R.; Raoufmoğhaddam, S.; Parella, T.; Costas, M.; Ribas, X.; Reek, J. N. H. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2680.

L'étude de la chimie hôte-invité dans des assemblages supramoléculaires nécessite l'identification de molécules invitées dont la taille, la forme et la réactivité sont compatibles avec le système hôte. Fujita et ses collègues ont mené des études détaillées sur la chimie hôte-invité d'un assemblage de métal-ligand métallique octaédrique M_6L_4 à base de palladium. Ils ont découvert que quatre équivalents de ferrocène pouvaient être encapsulés dans l'hôte hautement chargé (charge globale $+12$)^[4] (Figure III. 3).

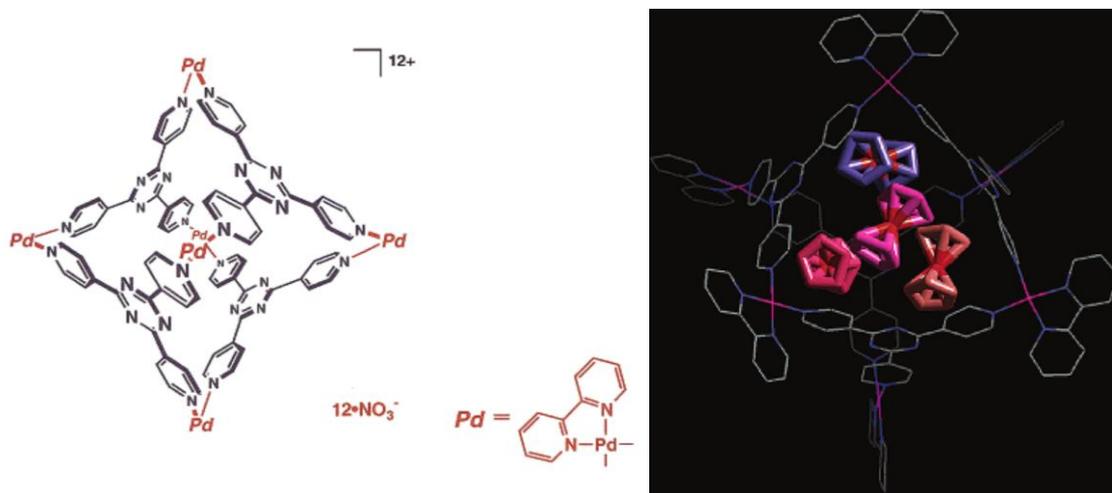


Figure III. 3 Encapsulation de ferrocène dans une cage M_6L_4 à base de palladium

Dans le système de nanocages tétraédriques le groupe de Raymond a étudié l'affinité élevée des complexes sandwich cationiques $[CpRu(\eta^6-C_6H_6)]^+$ et $[CpRu(p\text{-cymene})]^+$ pour l'assemblage M_4L_6 . En effet, ces complexes possèdent un cation NMe_4^+ faiblement lié en leur sein qui peut subir des échanges avec d'autres invités cationiques. La génération des complexes hôte-invité est observable par spectroscopie RMN 1H . Les résonances de l'invité encapsulé subissent un déplacement chimique vers un champ plus fort. L'interaction de la liaison hôte-invité dépend fortement de la taille de l'invité. La liaison faible se reflète dans le spectre de RMN 1H de $K_6(NMe_4)_5[NMe_4 \subset Ga_4L_6]$. En raison de l'échange chimique, deux signaux très larges sont affichés à 2,21 ppm et -0,70 ppm pour le NMe_4^+ extérieur et intérieur respectivement (Figure III. 4a). Lorsque un équivalent de $[CpRu(\eta^6-C_6H_6)]Cl$ a été ajouté à une solution aqueuse de $K_6(NMe_4)_5-[NMe_4 \subset Ga_4L_6]$, une réaction d'échange a eu lieu en quelques minutes, ce qui était facilement observable dans le spectre RMN 1H . Le signal du NMe_4^+ intérieur a disparu, tandis que deux nouveaux signaux pour le complexe de ruthénium encapsulé ont été observés à 2,60 ppm pour le groupement $\eta^6-C_6H_6$ et 1,89 ppm pour le groupement Cp-H (Figure III. 4b). Ces signaux sont déplacés de manière significative vers un champ plus fort par rapport au complexe non encapsulé, pour lequel les signaux correspondants sont affichés à 6,04 et 5,29 ppm. Ce déplacement indique l'encapsulation qui est attribué au blindage du groupement Cp-H et $\eta^6-C_6H_6$ du complexe invité, ce qui illustre que la molécule invitée est en contact étroit avec l'hôte. L'addition de plus d'un équivalent de complexe de ruthénium supplémentaire n'augmente pas l'intensité du signal pour les espèces encapsulées. Au lieu de cela, deux nouveaux signaux sont observés à 4,93 et 4,58 ppm, correspondant à $[CpRu-(\eta^6-C_6H_6)]$, qui est apparemment associé avec les ions à l'extérieur de

[⁴] Sun, W.-Y.; Kusakawa, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (39), 11570.

l'assemblage. Cette conclusion est soutenue par une modélisation moléculaire qui a montré que la cavité n'est pas assez grande pour accueillir plus d'un équivalent de complexe sandwich^[5,6].

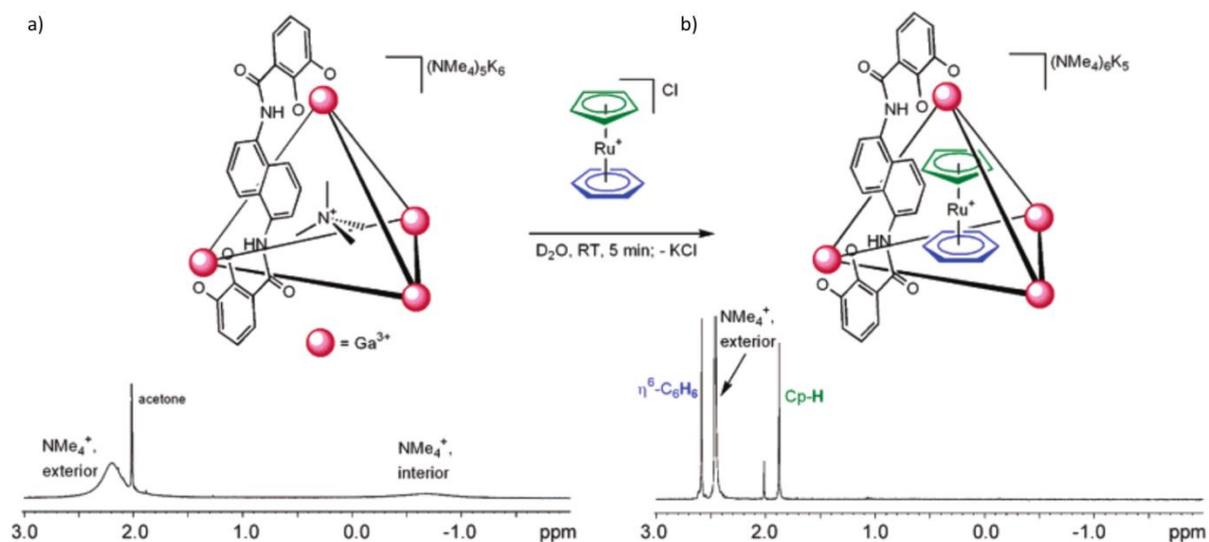


Figure III. 4 Réaction d'échange d'invité de NMe_4^+ pour $[\text{CpRu}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. a) : $\text{K}_6(\text{NMe}_4)_5[\text{NMe}_4\text{CpGa}_4\text{L}_6]$ avant l'addition de $[\text{CpRu}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. b) : cinq minutes après l'addition de $[\text{CpRu}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. L'échange d'invité est total.

Parallèlement Therrien *et al* montre l'encapsulation de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ dans un métalloprisme hexanucléaire de ruthénium^[7].

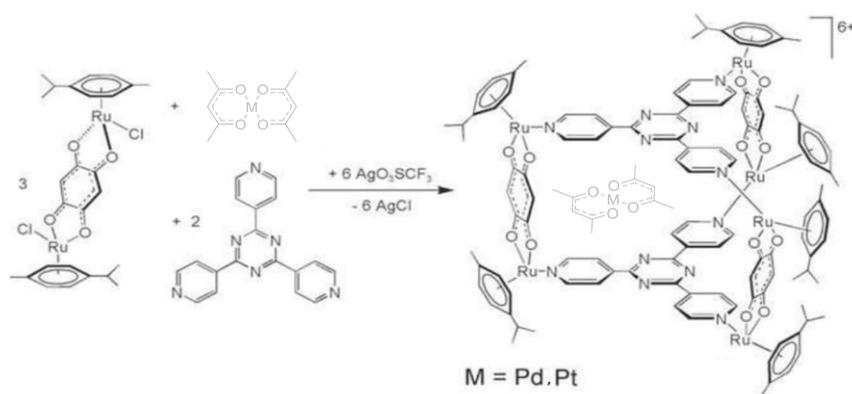


Schéma III. 2 Encapsulation de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ dans un métalloprisme hexanucléaire de ruthénium

Si on se focalise sur les édifices de type M_2L_4 , Clever a montré l'encapsulation d'un complexe anionique de type 1,1'-ferrocène bis sulfonate dans une cage de palladium^[8](Figure III. 5).

^[5] Fiedler, D.; Pagliero, D.; Brumaghim, J. L.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (3), 846.

^[6] Fiedler, D.; Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 349.

^[7] Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Govindaswamy, P.; Renfrew, A. K.; Dyson, P. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (20), 3773.

^[8] Clever, G. H.; Tashiro, S.; Shionoya, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (38), 7010.

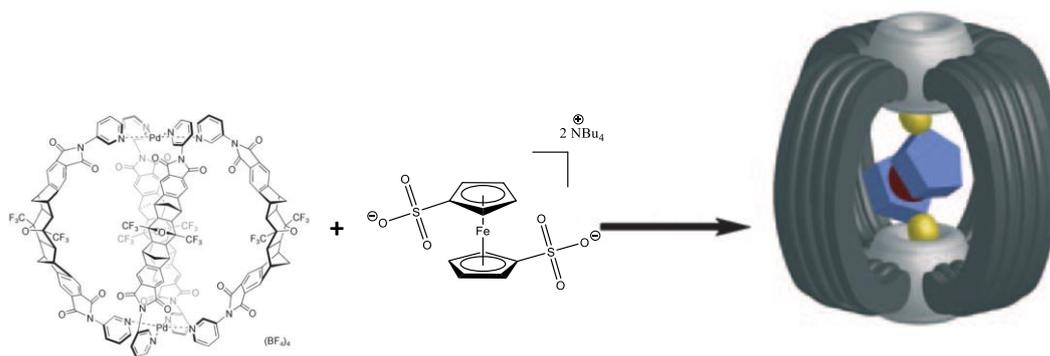


Figure III. 5 Encapsulation de ferrocène bis sulfonate dans une cage de palladium

Plus tard il a décrit un exemple où il encapsulait un sel de Magnus à l'intérieur d'une cage de platine. Le sel de Magnus est composé d'un complexe de platine anionique $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ et d'un complexe de platine cationique $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Ceux-ci forment un empilement de complexes avec des interactions métallobiphiles en encapsulant deux complexes anioniques et un complexe cationique en alternance^[9](Figure III. 6).

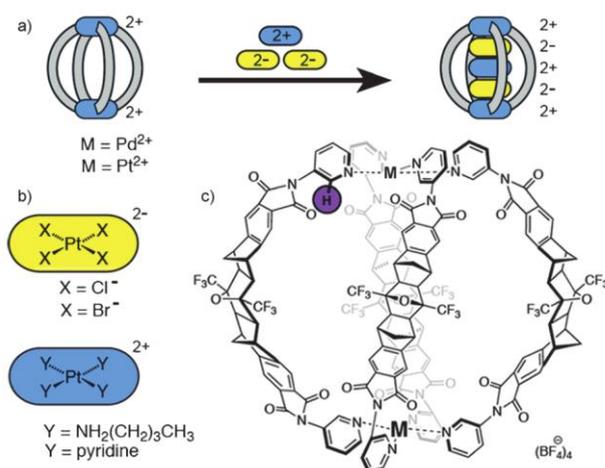


Figure III. 6 Encapsulation de sels de Magnus

Par ailleurs Fujita décrit la synthèse des cages de type $\text{Pt}_6\text{L}_3\text{L}'_2$ possédant des cavités modulables capable d'accueillir en leur sein des complexes trinuécléaire neutre d' $\text{Au}(\text{I})$ ^[10].

^[9] Clever, G. H.; Kawamura, W.; Tashiro, S.; Shiro, M.; Shionoya, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51 (11), 2606.

^[10] Osuga, T.; Murase, T.; Ono, K.; Yamauchi, Y.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (44), 15553.

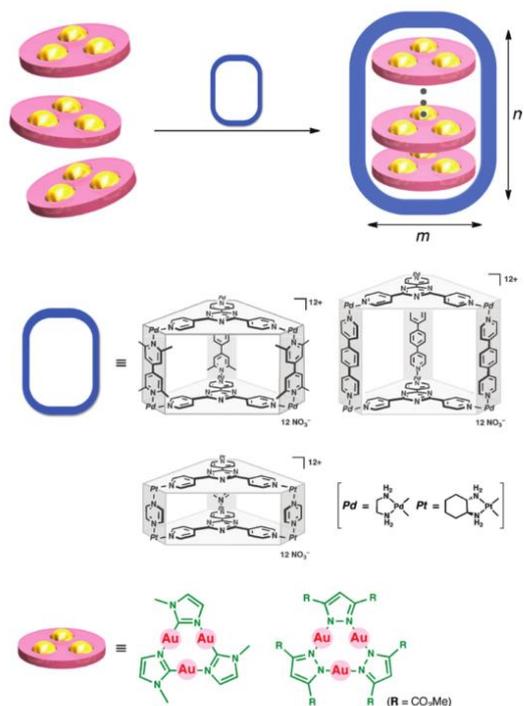


Figure III. 7 Encapsulation de complexes neutres d'Au(I)

Enfin l'encapsulation du *cis*-platine ou d'analogues, à l'aide de cages de type Pd₂L₄ et Pt₂L₄ présentées dans le chapitre précédent ont été décrits. En effet le *cis*-platine est un des anticancéreux le plus largement utilisé. Cependant son efficacité s'accompagne d'effets secondaires, ce qui limite le traitement. Ainsi les édifices décrits par Kuhn ont permis d'encapsuler deux molécules de *cis*-platine, et ces assemblages ont été testés en terme de cytotoxicité pour les cellules cancéreuses^[11] (Figure III. 8).

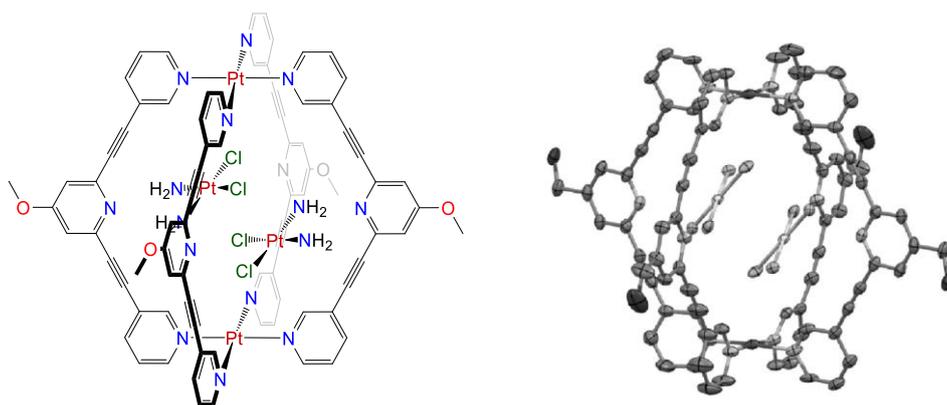


Figure III. 8 Encapsulation du *cis*-platine

De la même manière, Lippard montre l'encapsulation d'une prodrogue de type Pt(IV) au sein d'une cage hexanucléaire de Pt(II). Celle-ci permet de relarguer du *cis*-platine après réduction^[12].

^[11] Schmidt, A.; Molano, V.; Hollering, M.; Pöthig, A.; Casini, A.; Kühn, F. E. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (7), 2253.

^[12] Zheng, Y.-R.; Suntharalingam, K.; Johnstone, T. C.; Lippard, S. J. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (2), 1189.

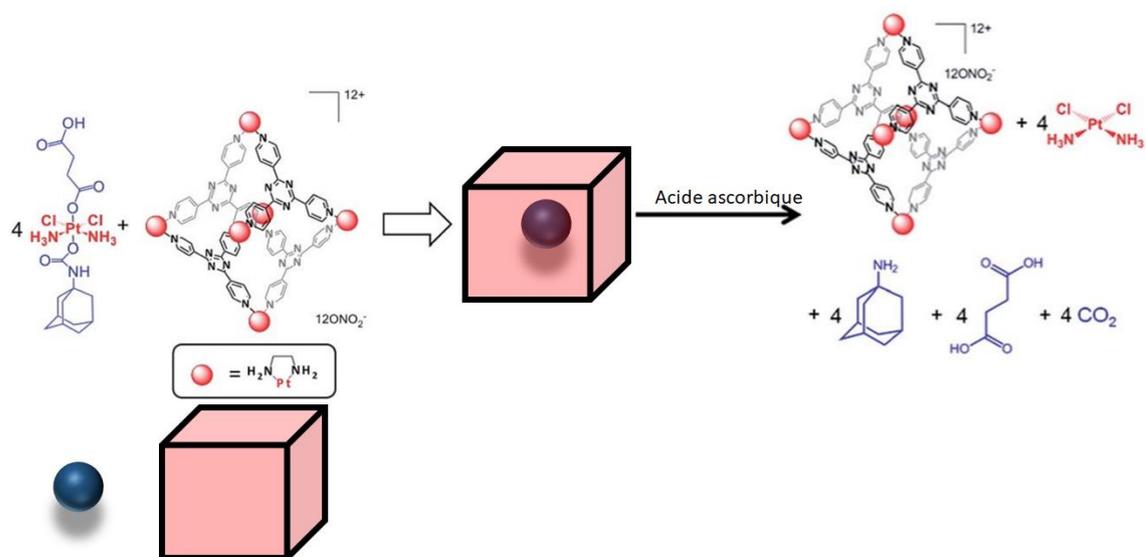


Figure III. 9 Encapsulation d'une prodrogue de type Pt(IV)

III 3. Contexte et objectifs

Dans ce contexte, notre équipe^[13] a montré que les cages de type $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ à base de bis(3-éthynylpyridine)benzène étaient capables d'encapsuler le complexe métallique bisanionique $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$.

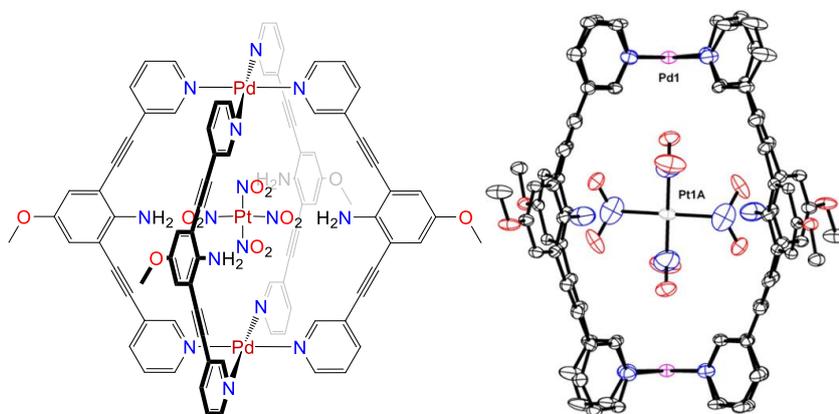


Figure III. 10 Encapsulation de $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ dans une cage $\text{Pd}_2(\text{L}_b^2)_4$

Dans ce cas, la reconnaissance se fait à la fois via des interactions directes avec les centres métalliques de palladium et des liaisons hydrogène avec les groupements fonctionnels de types NH_2 du ligand qui pointent vers le centre de la cavité.

Ainsi en possession de nos nouvelles cages de platine synthétisées, nous souhaitons étudier les propriétés de leurs cavités et de reconnaissance de complexes organométalliques. Pour cela, nous envisageons des complexes plans-carrés (Figure III. 11). Pour la plupart, ceux-ci sont anioniques pour

^[13] Desmarets, C.; Gontard, G.; Cooksy, A. L.; Rager, M. N.; Amouri, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (9), 4287.

favoriser l'interaction électrostatique avec la métalloge cationique. Ainsi notre choix s'est porté dans un premier temps sur le complexe de *cis*-platine et de $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ qui avait montré son efficacité précédemment mais également de nouveaux complexes cyclométallés de type $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bdt})]$ **3** (ppy = 2-phénylpyridine et bdt = benzendithiolate), $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{bq})(\text{Cat})]$ **4** (bq = benzoquinoline, et Cat = catécholates), $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{cat})]$ **5** et $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dfppy})(\text{cat})]$ **6** (dfppy = 2-(2',-difluorophényl)pyridine). De plus l'encapsulation d'un complexe anionique plan carré d'Au(III) $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Au}(\text{bdt})_2]$ **7** a été étudié. Dans tous ces cas des interactions métallobiles entre le complexe invité et la métalloge de platine est possible. Ces interactions sont susceptibles de conduire à des propriétés photophysiques supplémentaires intéressantes. Ainsi dans la partie suivante nous nous sommes intéressés préalablement à leur synthèse.

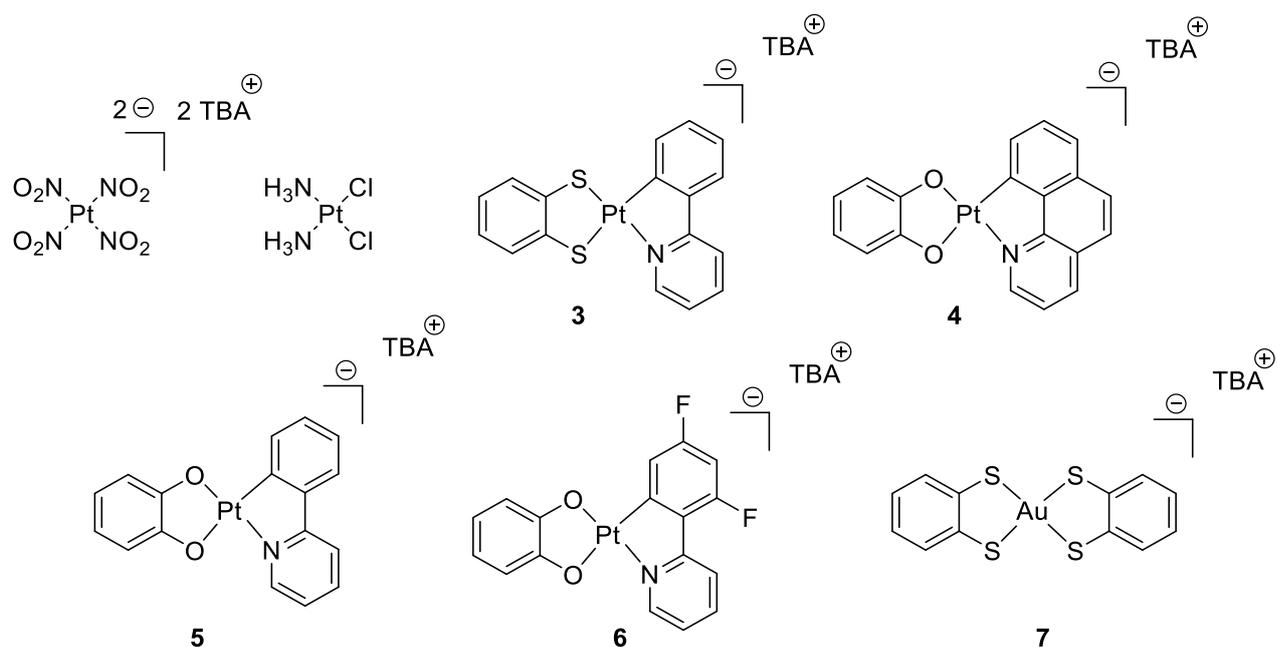


Figure III. 11 Différents types de complexes invités préparés et utilisés dans cette étude.

III 4. Synthèse des complexes plans carrés

III 4. 1 Synthèse de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bdt})]$ (**3**)

La synthèse des complexes de platine cyclométallés benzènedithiolates a été décrite par Herrero et al^[14]. Nous rappelons dans le schéma 1 la méthode qui permet de l'obtenir.

[¹⁴] Juliá, F.; Jones, P. G.; González-Herrero, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (9), 5037.

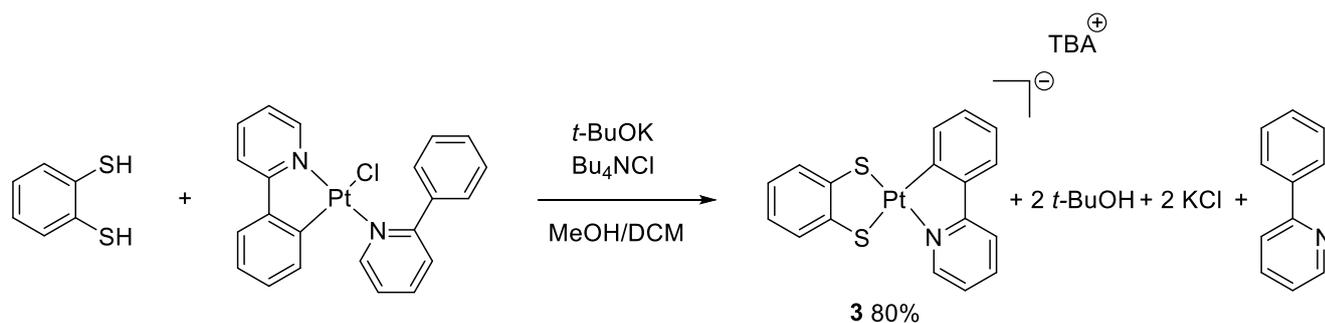


Schéma III. 3 Synthèse du complexe de platine cyclométallé **3**

Il faut dans un premier temps réaliser la synthèse de la brique de platine cyclométallée initiale, à partir du sel de platine $K_2[PtCl_4]$. Ce dernier est mis à réagir avec la phénylpyridine dans du méthanol à reflux pendant quatre jours. On observe alors la précipitation d'un solide orange. Celui-ci sera isolé par filtration et divers lavages. Ce composé va ensuite être mis à réagir avec du dithiolate de benzène, obtenu par déprotonation du benzènedithiol avec une base forte telle que le *tert*-Butylate de potassium. Puis une métathèse de cation est faite avec du chlorure de tétrabutylamonium pour améliorer la solubilité de l'espèce dans les solvants organiques. Le complexe est ensuite isolé après concentration du milieu, précipitation par ajout d'éther diéthylique puis filtration. C'est un composé intensément coloré, rouge et stable à l'état solide. Cependant, il se décompose lentement en solution en présence d'air et de lumière, comme en témoigne la perte de sa couleur au cours du temps. Cette décomposition est probablement causée par un processus de photooxydation, qui est commun pour les complexes de diiminedithiolates de platine(II) qui présentent des absorptions de transfert de charge à faible énergie^[15,16,17].

Le produit étant décrit dans la littérature, nous n'aborderons pas en détail sa caractérisation. Toutefois, sa caractérisation complète notamment à l'état solide par DRX n'a pas pu être obtenue jusqu'alors compte tenu de sa stabilité réduite en solution. Nous avons de ce fait tenté de notre côté de cristalliser le complexe $(Bu_4N)[Pt(ppy)(bdt)]$ **3**. Après plusieurs tentatives, nous avons réussi à obtenir des cristaux de qualité suffisantes ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans l'acétonitrile. Les données cristallographiques du complexe **3** sont présentées dans le tableau 1. Le reste des données sera néanmoins exposé dans la partie expérimentale.

^[15] Zhang, Y.; Ley, K. D.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (24), 7102.

^[16] Vogler, A.; Kunkely, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (6), 1559.

^[17] Connick, W. B.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (48), 11620.

Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	9,2230(2)
b (Å)	22,6875(6)
c (Å)	15,4465(4)
α (°)	90
β (°)	93,034(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	3227,60(14)

Tableau III. 1 Données cristallographiques pour le composé **3**

La structure cristallographique du complexe **3** est montrée dans la figure 12. Une sélection de longueurs de liaisons et d'angles est listée dans le tableau 2.

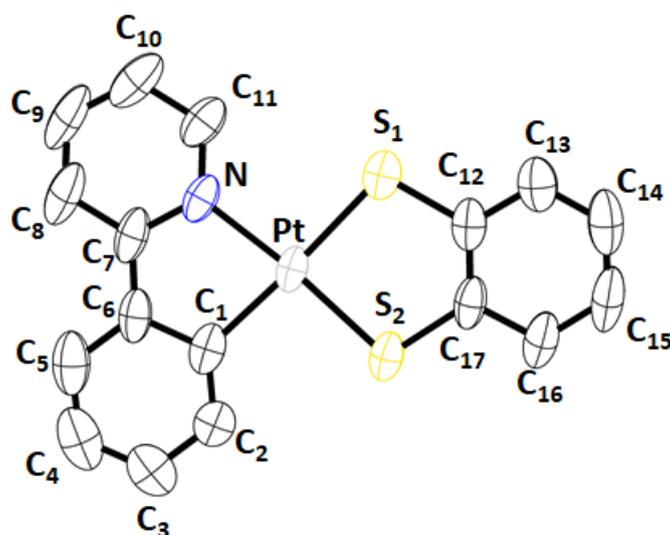


Figure III. 12 Structure DRX du complexe de platine cyclométallé anionique [Pt(ppy)(bdt)]⁻¹, le contre cation N(Bu₄)⁺ n'est pas représenté pour une meilleure clarté.

Le composé cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n. Le platine présente une géométrie plan carré et est coordonné à la phénylpyridine et au benzène dithiolate. Les distances Pt-N, Pt-C, et Pt-S sont de l'ordre de 2Å et sont conformes aux distances décrites dans la littérature^[14]. Les distances S-C du benzène ainsi que les angles, la torsion de 2° entre S₁ et S₂ et le caractère aromatique du cycle benzénique dont les liaisons C-C sont toutes égales et mesurent 1,4 Å montrent qu'il s'agit bien de thiolates et non pas de thioquinones.

Pt-C	2,055	C-Pt-N	81,30
Pt-N	2,039	N-Pt-S ₁	95,66
Pt-S ₁	2,301	S ₁ -Pt-S ₂	89,24
Pt-S ₂	2,270	S ₂ -Pt-C	93,80
C-S ₁	1,764		
C-S ₂	1,754		

Tableau III. 2 Sélection de distances (en Å) et d'angles en (°) pour **3**.

III 4. 2 Synthèse de (Bu₄N)[Pt(bq)(cat)] (**4**)

La synthèse de l'analogue oxygéné du complexe **3** a été envisagée. Un examen de la littérature montre que la préparation de ce complexe ou d'analogues de type Pt(II) cyclométallés catécholates n'ont pas été décrits.

Notre groupe a montré^[18] (Figure III. 13) qu'en appauvrissant le cycle benzénique par coordination afin de former des organométallooligands capables de coordonner des briques de platine(II), il était possible d'obtenir les complexes suivants :

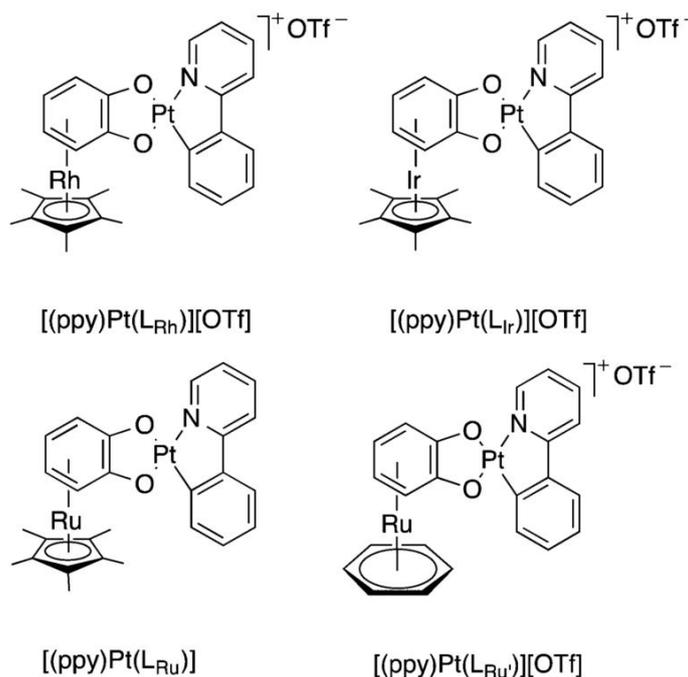


Figure III. 13 Complexes de platine cyclométallés avec des ligands catécholates π-coordinés.

[¹⁸] Moussa, J.; Loch, A.; Chamoreau, L.-M.; Degli Esposti, A.; Bandini, E.; Barbieri, A.; Amouri, H. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (4), 2050.

Comme l'objectif était de mettre au point des composés pouvant présenter un comportement qui permette des interactions hôte-invité avec nos cages, nous cherchions des complexes qui soient anioniques et dont les effets stériques seraient limités. C'est pour cela que, bien que la coordination au préalable du catécholate avec des métaux tel que le ruthénium, l'iridium ou le rhénium pour former l'organométalloligand correspondant sous forme de complexe sandwich, permettent d'aboutir plus facilement à ces complexes de platine stable, cationiques ou neutres, nous avons cherché à reproduire la complexation du catécholate non métallé.

Or le seul complexe de platine cyclométallé de ce type complexé a été décrit par Thompson *et al*^[19]. En revanche il n'isole pas le complexe catécholate qui est oxydé *in situ* pour former le complexe semiquinoate neutre suivant :

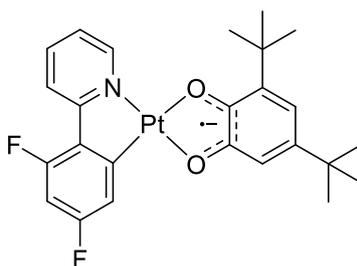


Figure III. 14 Complexe de platine(II) cyclométallé avec un ligand catécholate sous forme de semiquinone

Après avoir formé le complexe catécholate, celui-ci est oxydé par bullage de dioxygène dans la solution pour aboutir au complexe radicalaire paramagnétique semiquinoate illustré précédemment. En effet, en présence d'oxygène, le catéchol s'oxyde en semi-quinone puis en quinone selon le schéma ci-dessous.

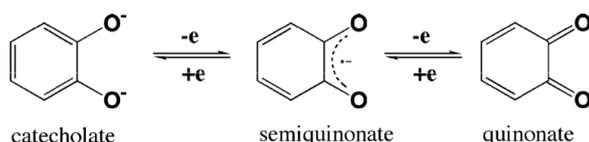


Schéma III. 4 Formation du semiquinoate et du quinoate par oxydation du catécholate

Notre objectif étant d'aboutir au composé anionique diamagnétique catécholate. Par conséquent nous avons mis au point une nouvelle approche pour obtenir ce produit.

Ainsi la stratégie que nous proposons était :

- 1) De déprotonner le catéchol sous atmosphère contrôlée en évitant toute oxydation du catécholate en semiquinone.
- 2) De préparer un brique inorganique cyclométallée de platine(II) possédant deux sites vacants facilement substituables.

^[19] Hirani, B.; Li, J.; Djurovich, P. I.; Yousufuddin, M.; Oxgaard, J.; Persson, P.; Wilson, S. R.; Bau, R.; Goddard, W. A.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (10), 3865.

De ce fait on a déprotonné le catéchol à l'aide de K_2CO_3 à température ambiante pendant une heure sous atmosphère contrôlée.

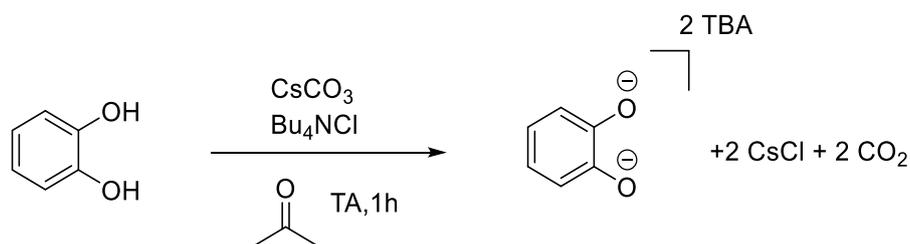


Schéma III. 5 Déprotonation du catéchol par le carbonate de césium

Parallèlement, on libère les sites de coordination du complexe bimétallique chloré $[Pt(bq)Cl_2]_2$ en substituant les chlores par des molécules de solvant par l'action du triflate d'argent dans l'acétone pendant une heure à température ambiante pour former la brique de platine solvatée. On observe alors la précipitation de sel de chlorure d'argent et on suppose la formation de $[Pt(bq)S_2]^+$ ($S=acétone$), le produit se solubilise et la solution tourne alors au vert foncé.

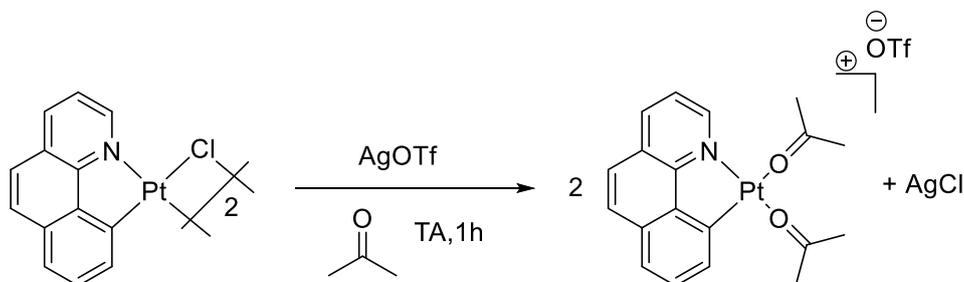


Schéma III. 6 Formation de la brique de platine solvatée

Cette solution verte foncée contenant la brique de platine solvatée est filtrée sur célite, afin de s'affranchir des sels d'argent, et est canulée sur la solution de catécholate incolore. La couleur change rapidement du vert au rouge foncé. Le complexe pur $(Bu_4N)[Pt(bq)(cat)]$ a été isolé sous la forme d'un solide rouge vif avec un rendement d'environ 30%. Pour améliorer le rendement nous avons effectué la réaction en utilisant une base plus forte.

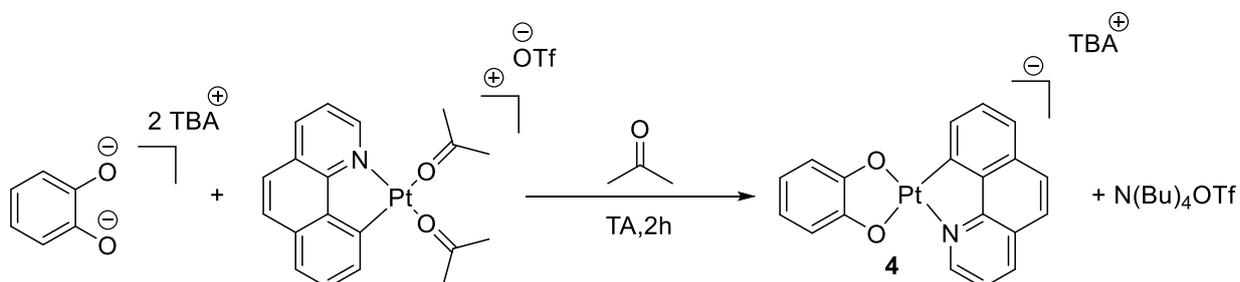


Schéma III. 7 Méthode 1 Complexation du catécholate sur la brique de platine(II) cyclométallé solvatée

Les conditions opératoires utilisées précédemment ont été testées. Ainsi la même expérience a été réalisée dans le THF mais en utilisant de l'hydruure de sodium comme base plus forte pour s'assurer la formation complète du catécholate.

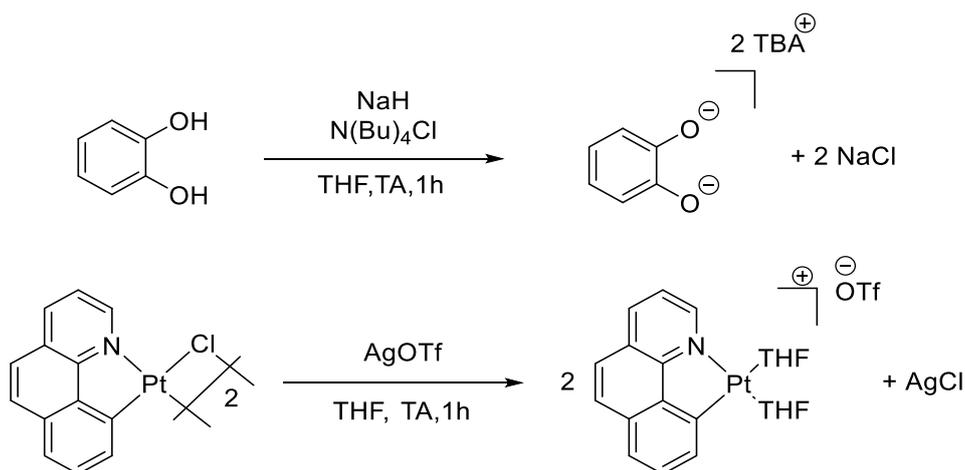


Schéma III. 8 Méthode 2 Déprotonation du catéchol avec NaH et formation de la brique de platine(II) solvatée selon le second protocole.

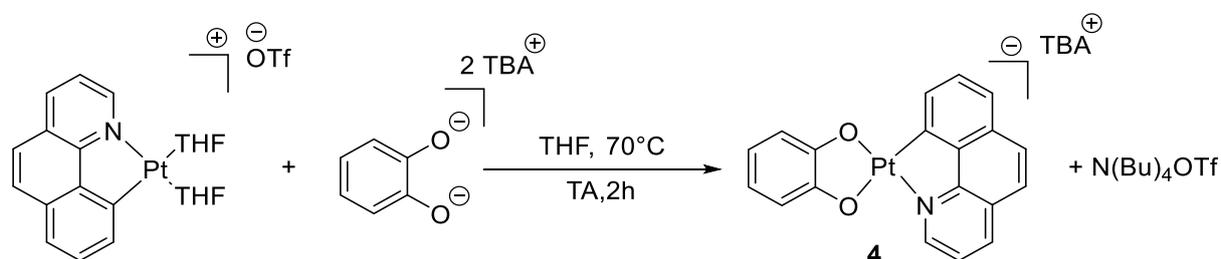


Schéma III. 9 Complexation du catéchol sur la brique de platine(II) cyclométallé solvatée

On obtient ainsi le même produit sous la forme d'un solide rouge vif, avec un rendement de 80%.

Il est à noter que le complexe résultant est relativement instable à l'air. Il a donc été traité et purifié en solution sous atmosphère contrôlée avant d'être isolé, puis a été pesé à l'air à l'état solide et gardés sous argon. Les analyses RMN en solution ont été faites avec des solvants peu coordonnants tel que le nitrométhane ou le dichlorométhane afin d'éviter des réactions de substitution comme avec des solvants coordonnants tels que l'acétonitrile ou le DMSO.

Des cristaux de (Bu₄N)[Pt(bq)(cat)] ont été obtenus à température ambiante au bout d'une semaine, par diffusion de vapeur d'éther diéthylique dans une solution du composé dans le nitrométhane. Les cristaux rouges vifs sont obtenus sous formes de plaques fines. La structure du complexe métalliques [Pt(bq)(cat)]⁻ est représentée sur la figure 15.

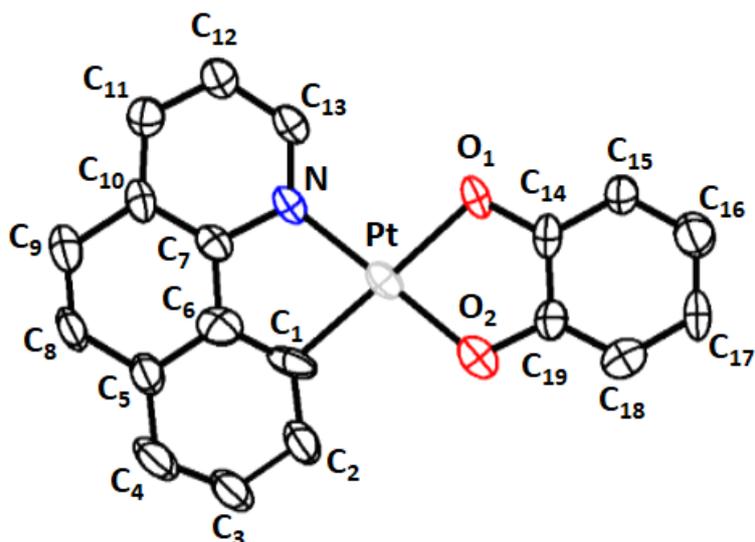


Figure III. 15 Structure DRX du complexe anionique [Pt(bq)(cat)]

Les données cristallographiques du complexe **4** sont présentées dans le tableau 3.

Groupe d'espace	$P2_1/n$
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	12,2724(5)
b (Å)	16,4984(6)
c (Å)	32,3992(9)
α (°)	90
β (°)	96,539(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	6517,3(4)

Tableau III. 3 Données cristallographiques pour le composé **4**

Une sélection de longueurs de liaisons et d'angles est listée dans le tableau 4. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$. Le platine présente une géométrie plan carré et est coordonnée à la benzoquinoline et au catécholate. Les distances C-O analogues de 1,33 Å et 1,35 Å montrent qu'il s'agit bien de catécholate et non pas de semiquinoate.

Pt-C ₁	2,057	C ₁ -Pt-N	80,71
Pt-N	2,015	N-Pt-O ₁	98,46
Pt-O ₁	2,054	O ₁ -Pt-O ₂	82,63
Pt-O ₂	1,999	O ₂ -Pt-C ₁	98,19
C ₁₄ -O ₁	1,331		
C ₁₉ -O ₂	1,356		

Tableau III. 4 Sélection de distances (en Å) et d'angles en (°) pour **4**

Le protocole a été étendu en utilisant deux autres briques de platine(II) solvatée et ont permis ainsi d'obtenir le complexe (Bu₄N)[Pt(ppy)(cat)] (**5**) avec un rendement de 70%. Ce complexe a été entièrement caractérisé, notamment par DRX. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5 et les distances dans le tableau 6.

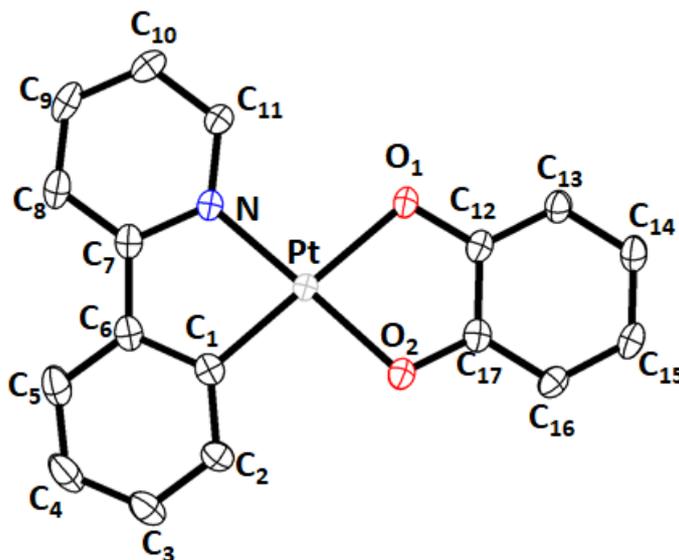


Figure III. 16 Structure DRX du complexe anionique Pt(bq)(cat)]⁻

Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Système cristallin	Monoclinique
a (Å)	13,2675(3)
b (Å)	17,4063(3)
c (Å)	13,7343(3)
α (°)	90
β (°)	104,5930(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	3069,45(11)

Tableau III. 5 Données cristallographiques pour le composé **5**

Pt-C	1,984	C-Pt-N	81,64
Pt-N	1,983	N-Pt-O ₁	98,24
Pt-O ₁	2,059	O ₁ -Pt-O ₂	83,21
Pt-O ₂	2,030	O ₂ -Pt-C	96,86
C-O ₁	1,343		
C-O ₂	1,343		

Tableau III. 6 Sélection de distances (en Å) et d'angles en (°) pour **5**

En revanche les différentes tentatives ne nous a pas permis d'isoler et de caractériser le complexe (Bu₄N)[Pt(dfppy)(cat)] (**6**). En résumé, nous avons préparé deux nouveaux complexes de platine(II) cyclométallés de type (Bu₄N)[Pt(bq)(cat)] (**4**) et (Bu₄N)[Pt(ppy)(cat)] (**5**) qui n'avaient pas été préparés jusqu'alors. De plus ces deux complexes ont été totalement caractérisés notamment par DRX, les structures des deux complexes confirment la formation des complexes de platine cyclométallés catécholates et non pas semiquinone.

III 4. 3 Synthèse de (Bu₄N)[Au(bdt)₂] (**7**)

Les complexes métalliques d'or présentés ici ont des ligands de dithiolates π conjugués. On a préparé un complexe d'or(III) ayant un ligand benzénique-1,2-dithiolate. Nous avons effectué la synthèse du complexe en utilisant de la triéthylamine comme base et isolé avec un rendement de 84% sous forme d'un solide vert. Les structures à l'état solide des complexes anioniques ont été confirmées sans

ambiguïté par les analyses de diffraction des rayons X. La synthèse et la structure étant déjà décrite dans la littérature, nous n'entrerons pas dans les détails^[20].

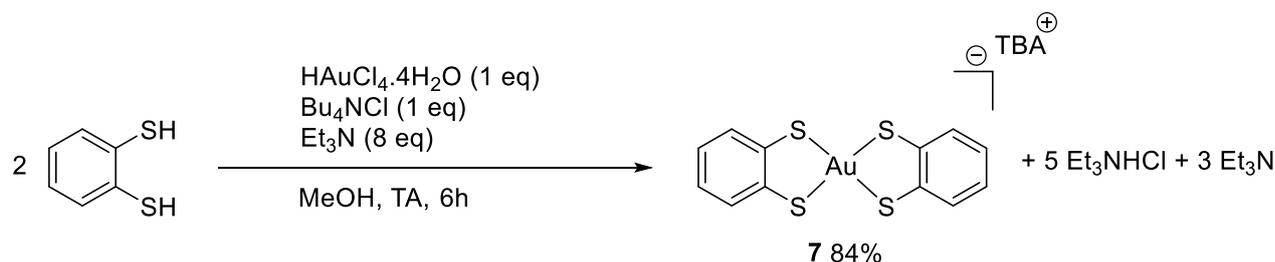


Schéma III. 10 Synthèse du complexe d'or(III) **7**

III 5. Etude hôte-invité la cage Pt_2L_4^1 (**1**)

Une fois que les complexes plans carrés de platine (II) et d'or (III) ont été isolés, les tests d'encapsulation ont été réalisés et suivi par RMN ¹H.

III 5. 1 Avec le complexe $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$

Le premier test réalisé a été effectué à partir du complexe $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ qui avait montré son efficacité précédemment avec les cages analogues de Pd_2L_4 ^[13]. L'objectif ici est de s'assurer de la stabilité de nouvelles cages de type Pt_2L_4 en présence du complexe $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ et vérifier le phénomène d'encapsulation. Ainsi quand la métallogage **1** a été titrée à l'aide d'un équivalent de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ dans le DMSO-*d*6 en RMN du proton, des déplacements chimiques importants sont immédiatement observés suggérant la formation d'un assemblage $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Pt}_2\text{L}_4](\text{OTf})_2$. En effet les signaux attribués aux protons H_a et H_b de la métallogage à 9,24 ppm et à 9,35 ppm sont déplacés à 9,61 ppm pour H_a et à 9,31 ppm pour H_b . Le spectre ¹H ne varie pas pour autant au cours du temps. L'ajout d'un deuxième équivalent de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ n'influence pas le spectre RMN observé précédemment. Ces comportements sont en tout point similaire à ceux observés dans le cas de la cage Pd_2L_4 . La formation d'un ensemble hôte-invité $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Pt}_2\text{L}_4](\text{OTf})_2$ thermodynamiquement stable est suggéré. Ce comportement similaire nous pousse à étudier les propriétés des cavités des cages de platine avec les autres complexes invités.

^[20] Murata, M.; Kaji, S.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (20), 3228.

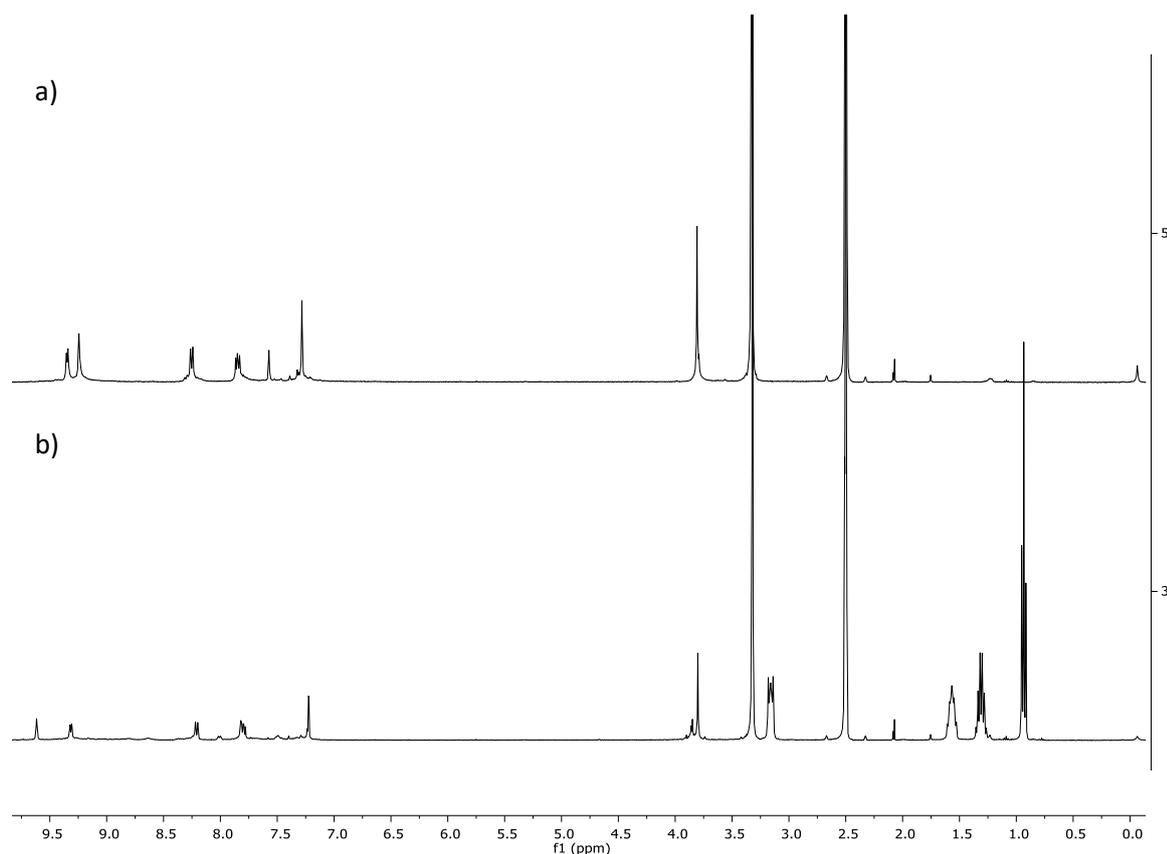


Figure III. 17 Titration de la cage **1** avec le complexe $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ par RMN ^1H (DMSO-d_6 , 400 MHz, 300K) a) cage Pt_2L_4 (**1**) b) ajout de un équivalent de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ sur la cage **1**

III 5. 2 Avec le complexe $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$

Des essais d'encapsulation du *cis*-platine dans le DMSO mais également dans la plupart des solvants organiques polaires a été tenté sur nos assemblages Pt_2L_4 . Pour tous les solvants utilisés, nos tentatives se sont avérées infructueuses. Dans l'exemple de la littérature présenté dans l'introduction de ce chapitre^[11], l'encapsulation du *cis*-platine par une cage similaire de palladium, est provoqué par les interactions hydrophobes qui incitent ce complexe neutre à s'encapsuler quand celui-ci est en présence de la cage dans un solvant polaire. De plus, ce comportement a été décrit comme possible uniquement lorsque les ligands organiques de la cage comportent la présence d'un atome donneur (l'azote de la pyridine) qui permet la reconnaissance du complexe et conduit à la solubilisation du *cis*-platine initialement insoluble. Cette pyridine joue le rôle d'accepteur et interagit par liaisons hydrogène avec les ligands amine de l'invité, tandis que les liaisons C-H de la cage interagissent avec le ligand chloro du *cis*-platine. Dans notre cas, les cages Pt_2L_4 ne possèdent pas de groupement pyridine au sein du ligand et par conséquent l'encapsulation du *cis*-platine n'a pas été observée.

III 5. 3 Avec le complexe $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ (**4**)

La titration de la cage **1** Pt_2L_4 à l'aide d'un équivalent de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ **4** dans le nitrométhane est réalisé. En RMN du proton l'ajout d'un équivalent de complexe de **4** ne modifie pas les déplacements relatifs à la cage Pt_2L_4 . Toutefois les signaux relatifs au complexe de platine cyclométallé invité ne sont pas visibles, seuls les signaux du contre cation $\text{N}(\text{Bu})_4^+$ sont observés. On

constate l'apparition des signaux à 6,7 ppm et à 6,8 ppm qui pourraient correspondre au catécholate libre.

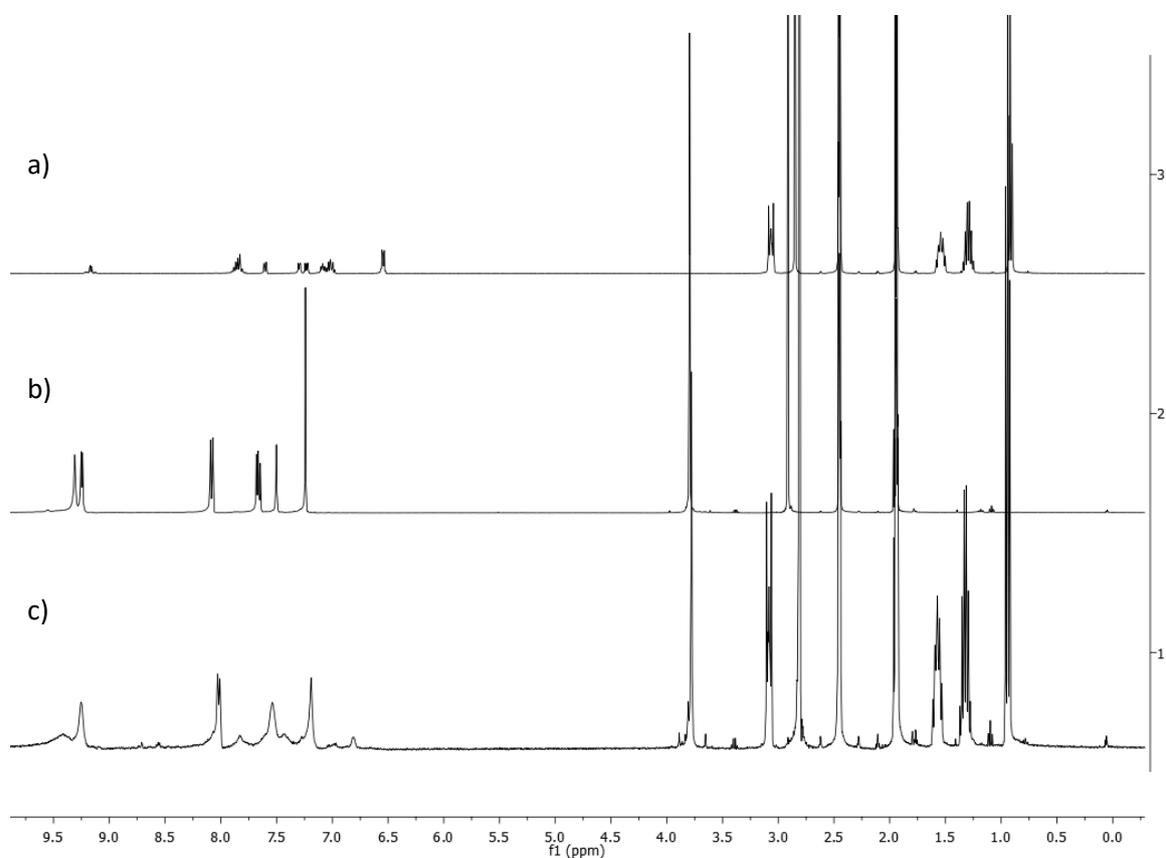


Figure III. 18 Titration de la cage **1** par le complexe $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ par RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 300K) a) complexe $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ b) cage Pt_2L_4 (**1**) c) Ajout de un équivalent de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ sur la cage Pt_2L_4 **1**

Nous avons cristallisé le milieu réactionnel, ce qui nous a permis de caractériser sans ambiguïté le produit résultant. Dans le milieu réactionnel nous avons constaté que le complexe $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{bq})(\text{cat})]$ évolue et se décompose pour donner le complexe solvaté $[\text{Pt}(\text{bq})(\text{MeCN})(\text{DMSO})](\text{OTf})$. Ce dernier a été caractérisé par diffraction des rayons X. Ceci prouve la décomposition de l'espèce invité et éventuellement de la cage d'où le CF_3SO_3 provient.

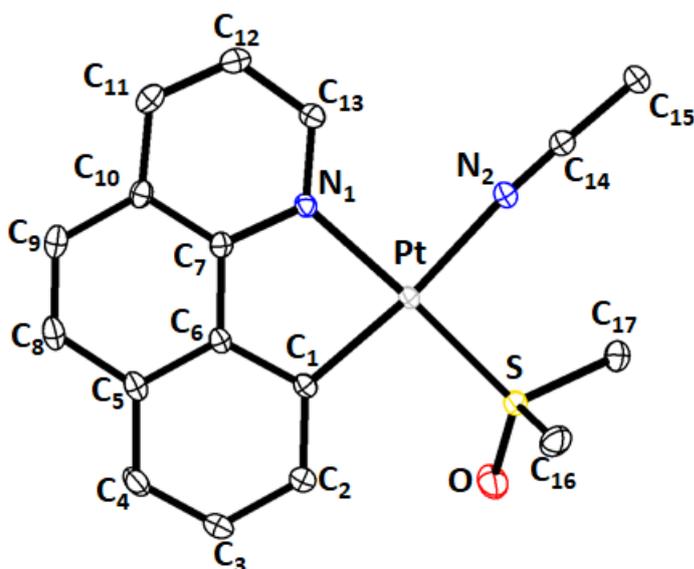


Figure III. 19 Structure DRX de l'espèce solvaté cationique

Ainsi l'étude a été orienté vers l'encapsulation d'un complexe plan carré d'Au(III) anionique par nos cages.

III 5. 4 Encapsulation de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Au}(\text{bdt})_2]$

Quand la métallogène **1** est traitée par un équivalent de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Au}(\text{bdt})_2]$ dans un mélange $\text{CD}_3\text{CN}/\text{DMSO-}d_6$ (4 :1), des modifications importantes en RMN du proton sont observés à la fois pour le complexe anionique et la cage $\text{Pt}_2\text{L}_4^{4+}$ suggérant l'encapsulation de l'invité. En effet, les signaux H_a et H_b attribués à la cage initialement à 9,34 et 9,25 ppm apparaissent à 9,96 et 9,46 ppm après ajout de l'invité. De la même manière les protons aromatiques H_c et H_d du complexe d'Au(III) anionique initialement à 7,10 et 6,8 ppm sont déplacés à 7,25 et 6,32ppm et deviennent larges. L'ajout d'un second équivalent d'invité conduit à de nouveaux signaux larges aux déplacements chimiques caractéristiques du complexe anionique libre.

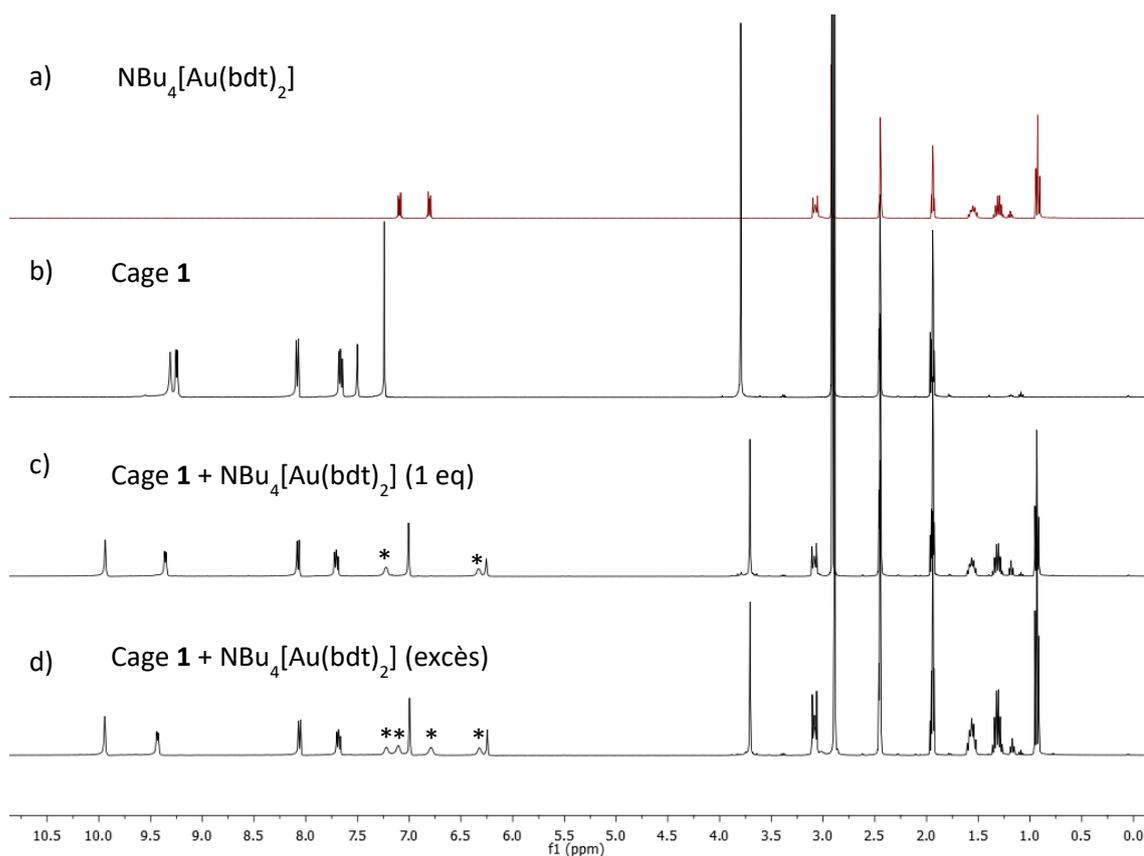


Figure III. 20 Suivi de formation de l'assemblage $\{[Au(C_6H_4S_2)_2]Pt_2L_4\}^{3+}$ par titration de la cage **1** par le complexe $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ par RMN 1H (CD_3CN , 400 MHz, 300K) a) complexe $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ b) cage Pt_2L_4 (1) c) Ajout de un équivalent de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ sur la cage Pt_2L_4 1 d) Ajout d'un excès de $(Bu_4N)[Au(bdt)_2]$ sur la cage Pt_2L_4 **1**

On peut noter que l'ajout direct d'un excès du complexe d'Au(III) anionique conduit au même spectre. Ces observations suggèrent la mono-encapsulation du complexe d'Au(III) au sein de la cavité de l'édifice Pt_2L_4 pour conduire à un adduit $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4^{3+}$. Il est à noter que le système semble stable thermodynamiquement puisque les spectres RMN du proton ne sont pas modifiés au cours du temps. Afin de montrer sans ambiguïté la formation de cet adduit, la synthèse du système $[Aubis(1,2benzenedithiolate)]Pt_2L_4^{3+}$ a été réalisée afin de pouvoir espérer une caractérisation complète notamment par DRX.

III 5. 5 Détermination structurale du système hôte-invité $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4^{3+}$

Afin de pouvoir mettre en évidence la formation de l'assemblage hôte-invité $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4^{3+}$, l'ajout du complexe d'Au(III) à la cage de Pt_2L_4 a été répétée dans l'acétonitrile. La formation d'un précipité vert est immédiate. Celui-ci a alors été isolé et caractérisé par RMN 1H comme étant l'assemblage $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4^{3+}$. En effet des cristaux de qualité suffisante ont pu être obtenus par diffusion lente de diéthylether dans une solution $CH_3CN/DMSO$ (4:1) contenant le composé. Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 et montre la formation d'une espèce supramoléculaire de stœchiométrie $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4[0,5(Au(bdt)_2).0,5(CF_3SO_3)]$, c'est-à-dire que un assemblage sur deux est de formule $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4[Au(bdt)_2]_3$ et un assemblage sur deux est de formule $[Au(bdt)_2]Pt_2L_4[Au(bdt)_2]_2(CF_3SO_3)$. La structure confirme alors que toutes les cages de type Pt_2L_4 contiennent une molécule de complexe anionique d'Au(III) au sein de leur cavité.

Les longueurs de liaison Pt-N sont comprises entre 2,010(5) et 2,029(6) Å. La distance Pt-Pt est de 11,88(1) Å et la distance entre les deux noyaux benzéniques des bras de cage est d'environ 11 Å, si bien que la taille de la cavité est comparable à celle de la cage **1**. Le complexe d'Au(III) est positionné au centre de la cavité et adopte une orientation perpendiculaire aux deux plans de coordination du platine. Les trois centres métalliques Pt-Au-Pt ne sont pas parfaitement alignés et la distance Au-Pt est comprise entre 5,962 et 5,999 Å. De ce fait une interaction directe métal-métal entre le complexe encapsulé et la cage ne peut être considérée. Cependant l'invité interagit avec les bras organiques de la cage via des liaisons hydrogène de type C-H...S^[21]. En effet celle-ci ont lieu entre chaque atome de soufre du complexe anionique et deux protons aromatiques positionnés en ortho de la pyridine des deux ligands différents. En effet, les distances C...S et H...S sont respectivement de l'ordre de 3,649-3,889 et 2,761-2,995Å, tandis que les angles C-H-S sont de l'ordre de 143,94-166,62°. Ces valeurs sont comparables à celles observés dans la littérature pour ce type d'interactions. De manière intéressante, la structure révèle la présence d'un deuxième complexe anionique d'Au(III) extérieur qui interagit avec l'assemblage (Figure III. 22). Ce dernier est empilé, l'atome d'or est parfaitement aligné avec les deux centres métalliques de platine de la cage. La distance Au-Pt est de 4,266 Å. Cette distance est plus grande que celle observées dans la littérature^[22]. Ainsi l'interaction entre les deux espèces est ici particulièrement faible. A notre connaissance il s'agit d'un exemple unique de structure supramoléculaire où l'espèce hôte interagit avec la cage selon deux environnements différents.

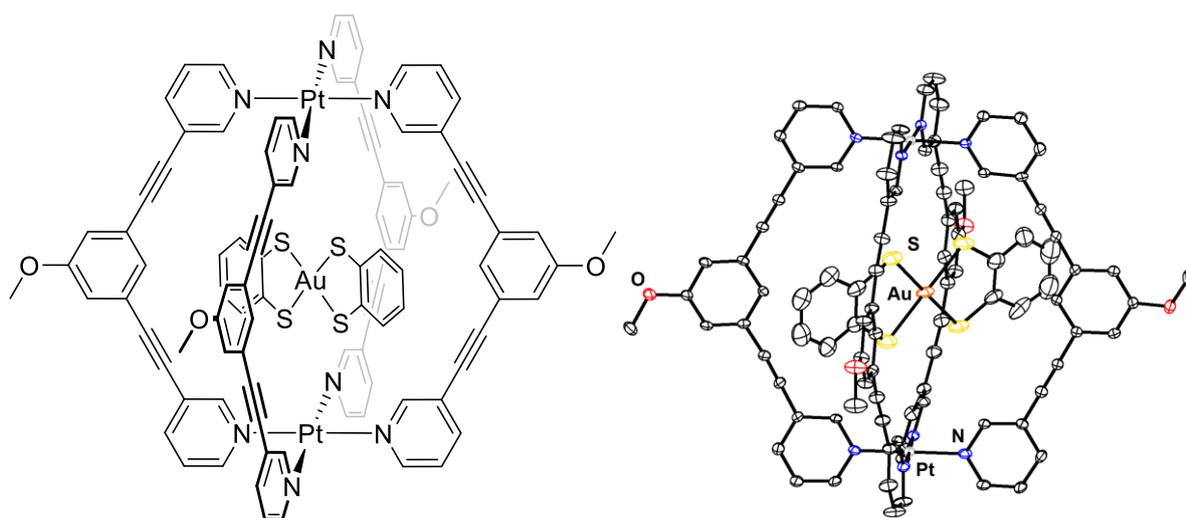


Figure III. 21 Structure DRX du système $[Aubis(1,2benzenedithiolate)]cPt_2L_4]^{3+}$ et récapitulatif des distances.

^[21] Krepps, M. K.; Parkin, S.; Atwood, D. A. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1* (4), 291.

^[22] Hayoun, R.; Zhong, D. K.; Rheingold, A. L.; Doerrer, L. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6120.

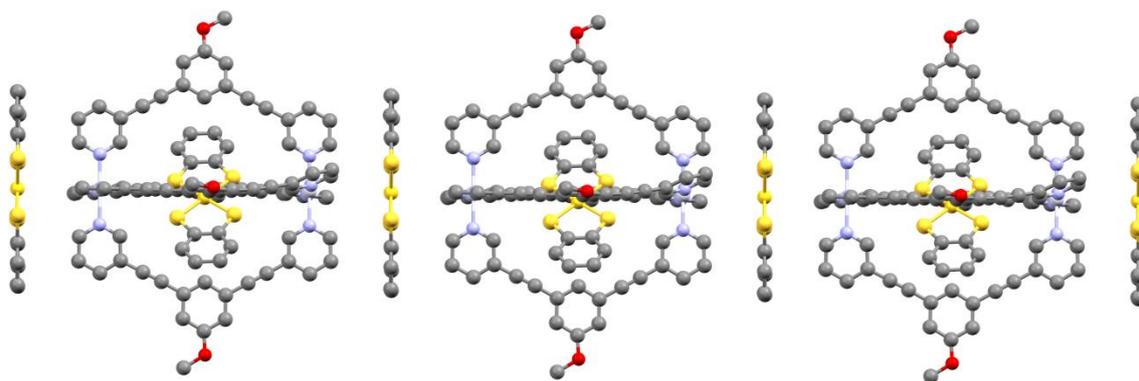


Figure III. 22 Structure de l'assemblage supramoléculaire monodimensionnel

Afin de rationaliser les interactions hôte-invité observés à l'état solide des calculs DFT ont été menés.

III 6. Etudes théoriques par DFT de l'encapsulation du complexe $[\text{Au}(\text{bdt})_2]^-$

Afin de rationaliser les observations structurales obtenues sur le système hôte-invité cage Pt_2L_2 et complexe anionique d' $\text{Au}(\text{III})$, et de mieux comprendre la nature des interactions, des calculs DFT ont été menés en collaboration avec l'équipe du Pr. A. L. Cooksy de San Diego State University. Différentes méthodes de calculs ont été utilisées.

Ainsi les propriétés du complexe hôte-invité ont été calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide des méthodes suivantes :

-B3LYP classique ^[23,24]

-M06 plus récente ^[25,26]

Ces méthodes de calculs exigent un certain nombre de fonctions de bases (basic sets). Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, dans notre cas les fonctions de base utilisées sont les suivantes :

- 1) 3-21G^[27] et cc-pVDZ^[28] pour les groupes d'atomes principaux
- 2) CEP-121G base et potentiel de cœur efficace^[29,30] pour les métaux
- 3) LANL2DZ^[31] pour tous les atomes

Le suffixe D3 couplé à une méthode (Ex : B3LYP-D3) indique la prise en compte de la correction de la dispersion via les paramètres de correction Grimmes 3^[32].

^[23] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785.

^[24] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648.

^[25] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120 (1–3), 215.

^[26] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (8), 2999.

^[27] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (3), 939.

^[28] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (2), 1007.

^[29] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, 70 (2), 612.

^[30] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (12), 6026.

^[31] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 (1), 270.

Les calculs NBO, d'orbitale de liaison naturelle^[33] sont réalisées en utilisant le package Gaussian 09 (Frisch, 2009) tandis que l'analyse par décomposition d'énergie, l'EDA^[34] est effectuée en utilisant Gamess^[35].

Dans tous les cas la géométrie fixée par DRX ou une troncature de cette géométrie est utilisée.

Les énergies d'interaction des complexes hôte-invités ont été calculées avec des corrections de contreponds^[36] pour compenser l'erreur de superposition de base établie (BSSE).

En bref, BSSE résulte de l'utilisation d'un plus grand nombre de fonctions de base pour représenter le complexe que le nombre de fonctions de base utilisées pour les monomères individuels. Cet écart provoque une diminution artificielle de l'énergie du complexe par rapport aux monomères et tend à surestimer les énergies de liaison. La correction de contreponds résout partiellement ce problème en trouvant les énergies des monomères en utilisant l'ensemble de base de l'ensemble du complexe et en utilisant ces énergies pour estimer l'ampleur de l'erreur.

Ces énergies devraient être assez similaires entre différents ensembles de base et entre les méthodes B3LYP et M06, ce qui suggère que ces ensembles de base sont adéquats pour calculer l'énergie. L'invité d'or intérieur devrait être plus fortement lié que l'invité extérieur, de 12 à 18 kcal/mole en l'absence de dispersion et de 42 à 47 kcal/mol lorsque la dispersion est incluse. Ce résultat est raisonnable au regard du fait que le complexe encapsulé peut potentiellement avoir plus d'atomes proches pour interagir et que des interactions π - π entre les espaceurs méthoxyphenyls des ligands et les noyaux aromatiques du complexe sont envisageables.

L'énergie d'interaction globale des deux invités avec l'hôte est supérieure à la somme des énergies d'interaction individuelles, ce qui suggère un effet coopératif à savoir que chaque invité encourage l'hôte à accepter un deuxième invité.

^[32] Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9 (26), 3397.

^[33] Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (24), 7211.

^[34] Edmiston, C.; Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, 35 (3), 457.

^[35] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14 (11), 1347.

^[36] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19 (4), 553.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Méthode DFT	Réglages de base	# fonctions ^a	[hôte-int] + [ext] ^b	[hôte-ext] + [int] ^b	[hôte] + [ext] + [int] ^b
B3LYP	LANL2DZ	1376	-122.4	-140.5	-299.6
B3LYP	cc-pVDZ,CEP-121G	2308	-122.4	-134.9	-294.1
B3LYP-D3	LANL2DZ	1376	-145.2	-192.7	-374.4
B3LYP-D3	3-21G,CEP-121G	1452	-146.2	-189.5	-372.3
B3LYP-D3	cc-pVDZ,CEP-121G	2308	-145.2	-187.1	-368.9
M06-D3	cc-pVDZ, CEP-121G	2308	-142.1	-191.8	-370.2

^aNombre total de fonctions de base pour l'ensemble du complexe. Un plus grand nombre de fonctions de base implique généralement un meilleur jeu de base.

^b[Host-int] + [ext] représente le changement d'énergie lors de la formation de l'ensemble de l'assemblage à partir de l'insertion d'une molécule de complexe d'or invité dans le complexe hôte métallocafé de Pt2 contenant l'invité intérieur; [Host-ext] + [int] est ΔE pour insérer l'invité intérieur pour former l'ensemble de l'assemblage; [Hôte] + [ext] + [int] est ΔE pour la formation de l'ensemble du complexe à partir de l'hôte et les deux molécules invitées initialement séparées.

Tableau III. 7 Energies d'interaction hôte-invité avec correction de contreponds (en kcal/mol).

Dans le cas présent, les énergies d'interactions rassemblées dans le tableau 7 sont des énergies de liaison théoriques en phase gazeuse. L'énergie de liaison dans des solvants polaires devrait être plus faible car les ions séparés (en particulier pour la métallocafé 4+) seront plus fortement stabilisés par les interactions solvant que l'assemblage hôte-invité +2. Cependant, l'effet des contre-ions devrait également être incorporé dans ce calcul, et c'est pourquoi des tentatives de calculs pour modéliser le système en solution n'ont pas été réalisées pour le moment.

Par ailleurs, les analyses obtenues par B3LYP/cc-pVDZ, CEP-121G NBO conduit à un ensemble d'énergies d'interactions atome par atome, nommé $E^{(2)}$ calculé par la théorie de la perturbation de second ordre. Ces valeurs représentent les énergies d'interactions individuelles donneur-accepteur, en tenant compte de la contribution relative au transfert de charge. En additionnant les valeurs $E^{(2)}$ de toutes les interactions des atomes de l'hôte et des atomes de l'invité, une estimation grossière de l'énergie d'interaction totale donneur-accepteur peut être obtenue. Les résultats de ce complexe sont résumés dans le tableau 8. Ces calculs montrent qu'à la fois pour le complexe d'Au encapsulé comme celui qui est positionné à l'extérieur de la cage, la contribution principale de ces énergies provient de l'invité qui joue le rôle de donneur vis à vis des bras organiques de la cage.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Donneur-accepteur^a	Invité extérieur	Invité intérieur
Pt _a - invité	-4.6	-0.2
Pt _b - invité	0	-0.2
Cage - invité	-11.3	-2.9
Invité - Pt _a	-9.3	-5.9
Invité - Pt _b	0	-6.1
Invité - cage	-24.6	-36.8
Total	-49.8	-52.1

^a Pt_a est l'atome de Pt adjacent à l'invité extérieur; Pt_b est à l'opposé de l'invité extérieur; La cage est constituée du composant organique restant du composé hôte.

Tableau III. 8 Energies d'interactions donneur-accepteur (en kcal/mol) trouvées à partir des analyses NBO

La possibilité d'une interaction métal-métal entre l'hôte et l'invité existe pour ce complexe, mais les atomes de Pt semblent être trop éloignés des molécules invitées pour représenter plus d'un quart de l'énergie totale d'interaction. Plus précisément dans le cas des interactions Pt...Au, et pour le complexe d'Au situé à l'extérieur de la cage, la principale contribution d'énergie impliquant l'atome de platine qui lui est voisin, est attribué à une interaction directe Pt-Au, tandis que pour le complexe encapsulé, les atomes de Pt interagissent grossièrement de la même manière avec l'atome d'Au et les atomes de soufre du complexe. En effet la stabilisation donneur-accepteur dans ce dernier cas, provient majoritairement des interactions avec ses plus proches voisins, à savoir entre les atomes d'hydrogènes électropositifs des groupements aryles de la cage et les atomes de soufre ainsi que les carbones des aryles du complexe d'Au encapsulé comme donneur.

Ceci est cohérent avec l'analyse NBO des orbitales, qui prédit que l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) sont des orbitales de type p qui sont situées sur chacun des quatre atomes de soufre du complexe d'or extérieur, conjugués dans le système π aryl (Figure III. 23a). Les orbitales occupées suivantes les plus élevées en énergie sont les orbitales liante π des deux groupements phényles des invités (Figure III. 23b), qui peuvent également agir comme orbitales donneuses. Les orbitales inoccupées les plus faibles en énergie (LUMO) sont les orbitales d du platine mais des orbitales pouvant jouer le rôle d'accepteur sur la cage apparaissent à énergie légèrement supérieure (Figure III. 23c).

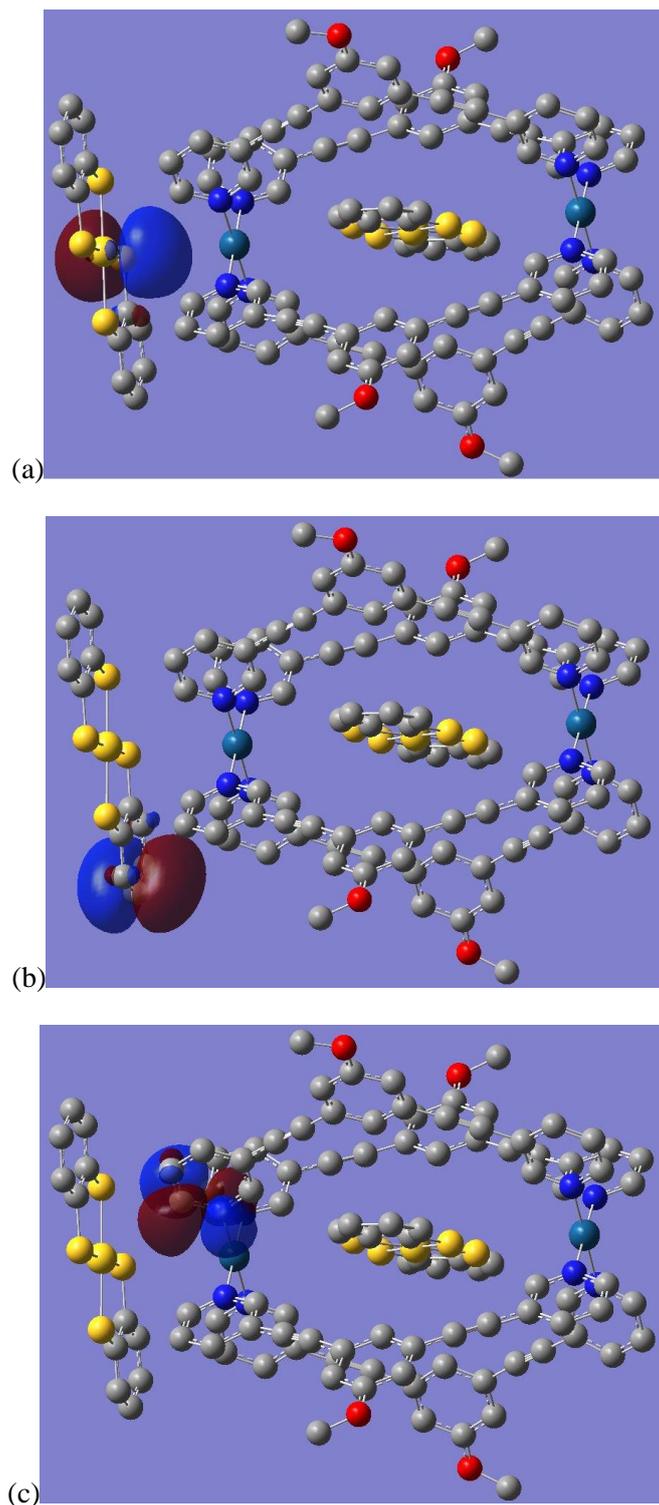


Figure III. 23 Orbitales moléculaires NBO sélectionnées, calculées au niveau B3LYP/cc-pVDZ, CEP-121G: (a) l'HOMO, une éventuelle orbitale donneuse de l'atome de soufre de l'invité; (b) HOMO-4, une éventuelle orbitale donneuse du groupe aryle de l'invité; (c) LUMO + 8, une éventuelle orbitale acceptrice.

L'importance des interactions du soufre et des aryles du complexe d'Au avec les hydrogènes des groupements phénylènes de la cage est compatible avec une analyse grossière des interactions électrostatiques entre l'hôte et l'invité basée sur les charges approximatives de chaque atome

attribué par la méthode de Mulliken^[37]. Il convient toutefois de souligner, que les charges attribuées par cette méthode, sont extrêmement sensibles aux paramètres de calculs comme les fonctions de base, et les valeurs d'énergies obtenues ainsi ne sont pas très précises. Cependant, il est raisonnable de s'attendre à ce que des conclusions qualitatives sur les forces d'interaction relatives puissent être tirées de ces valeurs. Pour le complexe d'Or extérieur, la distance moyenne des plus proches voisins pour l'invité est de 3.21 Å pour l'interaction S...H de la cage tandis celle du C-H de la cage est de 2.95 Å. Dans le cas du complexe encapsulé, la distance moyenne des plus proches voisins pour l'invité est de 2.87 Å pour l'interaction S...H de la cage. Avec une charge partielle de -0.03 à 0,20e sur l'atome électro-négatif et plus de 0.2 sur les atomes d'hydrogènes, l'énergie potentielle coulombienne entre l'hôte et l'invité peut représenter 40-50 kcal/mol de l'énergie total d'interaction pour le complexe d'Or extérieur et 20-30 kcal/mol pour celui encapsulé.

Ainsi pour attribuer plus précisément les contributions de l'interaction hôte-invité, une analyse de décomposition (EDA) est souhaitable. Toutefois, compte tenu de la taille de la cage, cette analyse n'est pas réalisable. Le développement d'un modèle approprié est souhaitable et est en cours.

En conclusion, l'ensemble de ces calculs montrent, que les deux complexes d'Or sont stabilisés par une combinaison : interaction de dispersion, interaction donneur-accepteur et des interactions électrostatiques, chaque contribution étant de l'ordre de quelques dizaines de kcal/mol.

Le complexe d'Or encapsulé semble être stabilisé davantage par une interaction de type dispersion, tandis que les interactions électrostatiques semblent jouer un plus grand rôle dans la stabilisation du complexe d'Or extérieur.

En tout état de cause, le complexe encapsulé a une interaction plus forte avec la cage de l'ordre de 40-50 kcal/mol.

Ces résultats suggèrent que l'encapsulation du complexe d'or à l'intérieur de la cavité se produit en première étape, ensuite les métathèses des anions triflate avec les complexes d'or(III) se produisent en deuxième.

[³⁷] Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (6), 2822.

III 7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les interactions hôte-invité entre des complexes métalliques et les cages de platine préalablement synthétisées. Pour cela nous avons dans un premier temps réalisé les synthèses des invités potentiels et mis au point une méthode efficace permettant la synthèse de complexes plans-carrés de platine cyclométallés catécholates qui n'avait pas été possible jusqu'alors. Les tests de reconnaissance ont été réalisés et ont montré qu'il était possible d'encapsuler un complexe anionique d'Au(III) au sein des cavités de nos nouvelles cages. Cette reconnaissance constitue un rare exemple de complexes organométalliques encapsulés dans un assemblage de type M_2L_4 , et à plus forte raison dans une cage de type Pt_2L_4 . La structure DRX a révélé par ailleurs la présence d'un second complexe extérieur à la cage qui interagit avec l'édifice. Des calculs DFT ont alors été réalisés pour rationaliser ces différentes interactions et ont mis en lumière un effet coopératif où la reconnaissance d'un complexe améliore la reconnaissance de l'autre.

Si au cours de ce chapitre il n'a pas été possible d'illustrer une reconnaissance via une interaction métal-métal, nous vous proposons dans le prochain chapitre de présenter ce type d'interactions entre espèces métalliques mononucléaires.

III 8. Bibliographie

- [1] D. M. Dalton, S. R. Ellis, E. M. Nichols, R. A. Mathies, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10128–10131.
- [2] D. Preston, K. F. White, J. E. M. Lewis, R. A. S. Vasdev, B. F. Abrahams, J. D. Crowley, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 10559–10567.
- [3] C. García-Simón, R. Gramage-Doria, S. Raoufmoghaddam, T. Parella, M. Costas, X. Ribas, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2680–2687.
- [4] W.-Y. Sun, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11570–11571.
- [5] D. Fiedler, D. Pagliero, J. L. Brumaghim, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 846–848.
- [6] D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 349–358.
- [7] B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 3773–3776.
- [8] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010–7012.
- [9] G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 2606–2609.
- [10] T. Osuga, T. Murase, K. Ono, Y. Yamauchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15553–15555.
- [11] A. Schmidt, V. Molano, M. Hollering, A. Pöthig, A. Casini, F. E. Kühn, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 2253–2256.
- [12] Y.-R. Zheng, K. Suntharalingam, T. C. Johnstone, S. J. Lippard, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1189–1193.
- [13] C. Desmarests, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4287–4294.
- [14] F. Juliá, P. G. Jones, P. González-Herrero, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5037–5049.
- [15] Y. Zhang, K. D. Ley, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7102–7110.
- [16] A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1559–1560.
- [17] W. B. Connick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11620–11627.
- [18] J. Moussa, A. Loch, L.-M. Chamoreau, A. Degli Esposti, E. Bandini, A. Barbieri, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2050–2059.
- [19] B. Hirani, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, J. Oxgaard, P. Persson, S. R. Wilson, R. Bau, W.

- A. Goddard, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3865–3875.
- [20] M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3228–3232.
- [21] M. K. Krepps, S. Parkin, D. A. Atwood, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 291–297.
- [22] R. Hayoun, D. K. Zhong, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6120–6122.
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [25] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [26] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [27] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939–947.
- [28] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [29] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612–630.
- [30] W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026–6033.
- [31] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [32] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.
- [33] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [34] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457–464.
- [35] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [36] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [37] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822–2827.

Chapitre IV : Assemblages de coordination de Pt(II) chiraux et luminescents.

IV 1. La chiralité en chimie de coordination.	101
IV 1.1 Introduction.	101
IV 1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.	103
Chiralité hélicoïdale.	104
Chiralité planaire.	108
Chiralité centrée.	110
IV 1.3 Chiralité et luminescence	111
IV 1.4 Précédents travaux de l'équipe	114
IV 1.5 Objectifs.	117
IV 2. Organométalloligands soufrés chiraux.	118
IV 2.1 Synthèse.	118
IV 2.2 Caractérisations.	121
IV 3. Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.	123
IV 3.1 Synthèse.	123
IV 3.2 Caractérisations.	124
Caractérisations spectroscopiques.	124
Structures à l'état solide.	125
Propriétés chiroptiques.	130
IV 3.3 Propriétés optiques.	131
Absorption.	131
Emission.	133
IV 4. Nouveaux Assemblage de Pt(terpy-<i>t</i>-Bu) chiraux et luminescents	135
IV 4.1 Synthèse	135
IV 4.2 Caractérisations.	137
Caractérisations spectroscopiques.	137
Propriétés chiroptiques.	138
Structure à l'état solide.	139
IV 4.3 Propriétés optiques.	144
Absorption.	144
Emission.	145

IV 5. Luminescence polarisée circulairement (CPL)	148
IV 6. Conclusion	151
IV 7. Bibliographie	152

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les assemblages de Pt(II) avec des ligands rigides comme support permettent d'obtenir des cages tridimensionnelles capable d'interagir avec des complexes organométalliques plan carré comme $[\text{Au}(\text{bdt})_2]^{-1}$. En effet un complexe est encapsulé à l'intérieur de la cage tandis que l'autre interagit avec la cage de l'extérieur. Des interactions non-covalentes de type Van der Waals et de transfert de charge permettent de stabiliser l'assemblage de Pt(II) hôte-invité $[\text{Au}(\text{bdt})_2] \subset [\text{Pt}_2\text{L}_4][\text{Au}(\text{bdt})_2]^{2+}$. De plus la structure DRX et les calculs TD-DFT ont montré l'absence des interactions métalliques Pt(II)⋯Au(III).

Dans ce chapitre nous allons construire des assemblages de Pt(II) mais sans ligand assembleur comme support. Ces assemblages chiraux sont formés grâce à l'aide de ligands organométalliques optiquement actifs et sont maintenus par des interactions métalliques Pt(II)⋯Pt(II) et π - π . Les propriétés photophysiques de ces nouveaux assemblages chiraux sous forme racémiques et optiquement actifs seront étudiées et présentées.

La chiralité en chimie de coordination fait partie des axes de recherche de notre équipe. Dans le cadre de ces travaux doctoraux, nous nous sommes naturellement intéressés à la synthèse d'organométallogands soufrés chiraux pour les coordonner à des briques de platine(II) en vue de former des assemblages chiraux et luminescents. Ce sont ces nouveaux ligands chiraux ainsi que les assemblages en résultant qui seront présentés dans ce chapitre. Nous détaillerons la synthèse, la caractérisation, et l'influence de ligands chiraux sur les interactions intermoléculaires Pt⋯Pt et π - π . Puis nous verrons si l'information chirale du ligand organométallique joue un rôle sur les propriétés optiques des assemblages. Avant de présenter ces objets, nous allons introduire quelques aspects de la chiralité dans la chimie de coordination et son influence possible sur les complexes organométalliques luminescents.

IV 1. La chiralité en chimie de coordination.

IV 1.1 Introduction.

On parle d'un objet chiral (du grec $\chi\epsilon\iota\rho$: la main) lorsque celui-ci n'est pas superposable à son image dans un miroir. De nombreux exemples d'objets chiraux nous entourent au quotidien (coquille d'escargot, tire-bouchon, chaussure, ...). Un objet chiral et son image par un miroir forment un couple d'énantiomères, on dira qu'ils sont liés par une relation d'énantiomérisation. La chiralité existe également au niveau moléculaire. C'est à Louis Pasteur qu'on doit la première mise en lumière de la chiralité d'une molécule organique : l'acide tartrique.



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

Une molécule chirale peut être caractérisée par son pouvoir rotatoire α qui correspond à l'angle de déviation d'une lumière polarisée par une solution de cette molécule. Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires de valeurs opposées et, le pouvoir rotatoire étant une valeur additive, une solution d'un mélange racémique (mélange équimolaire de deux énantiomères) ou d'une molécule achirale aura un pouvoir rotatoire nul. On parle ainsi de composés optiquement actifs (molécule chirale) ou inactifs (molécule achirale ou mélange racémique). Enfin, deux molécules présentant le même enchainement d'atomes et qui ne sont ni énantiomères, ni superposables seront qualifiées de diastéréoisomères. Contrairement à deux énantiomères, deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (solubilité, point de fusion, moment dipolaire, etc...) distinctes qui permettent de les séparer.

La chimie de coordination a été étudiée, dès ses prémices au travers du prisme de la chiralité. Ainsi, Werner fut en 1911 le premier à parvenir au dédoublement d'un mélange racémique d'un complexe de cobalt de géométrie octaédrique $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^{2+}$ (en=éthylène-1,2-diamine) (présenté figure IV.2)^[1]. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1913.

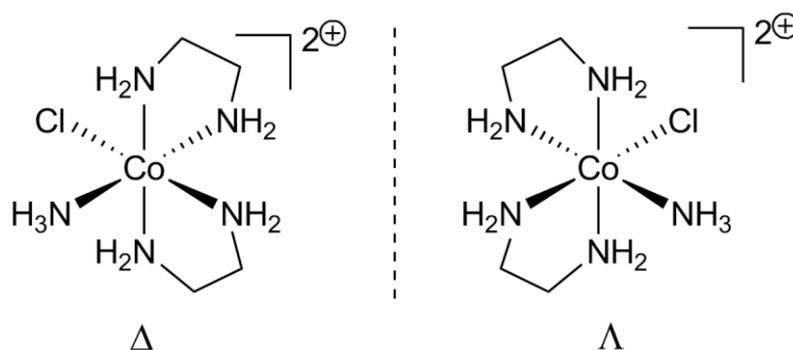


Figure IV. 2 Travaux de Werner : énantiomères Δ et Λ du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^{2+}$.

Avant ce travail, la chiralité était considérée comme une caractéristique propre à la géométrie tétraédrique de l'atome de carbone dans les molécules organiques. Avec l'étude de

^[1] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 1887-1898.

Werner, l'existence de molécules inorganiques chirales était démontrée^[2], et il a montré de plus que l'information chirale pouvait être portée par l'atome métallique lui-même. A la suite de ce travail, la chiralité en chimie de coordination est devenue un domaine de recherche très vaste qui a donné lieu à un nombre considérable de composés inorganiques ou organométalliques présentant une information chirale. Ces molécules ont trouvé des applications extrêmement variées allant de la catalyse énantiosélective à la biochimie^[3]. Nous en évoquerons quelques-unes lors de la présente introduction.

IV 1.2 Différents types de chiralité en chimie de coordination.

En chimie organique, la chiralité provient majoritairement de l'asymétrie autour d'un atome de carbone de géométrie tétraédrique (comme pour l'acide tartrique présenté Figure IV. 1). En chimie de coordination, la variété du nombre de site de coordination ainsi que les différentes géométries autour des ions métalliques engendrent des chiralités de types variés que nous présentons dans la section ci-dessous.

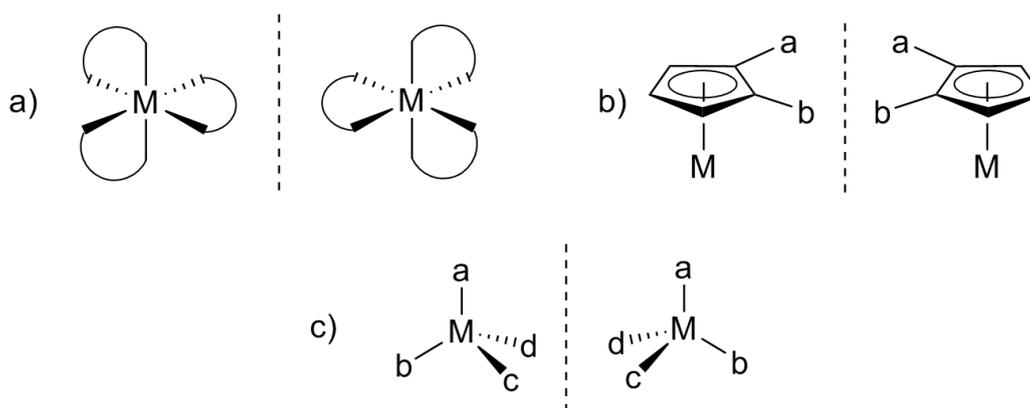


Figure IV. 3 Différents types de chiralité rencontrés en chimie de coordination, M est un métal et $a \neq b \neq c \neq d$. a) Chiralité hélicoïdale. b) Chiralité planaire. c) Chiralité centrée.

Dans la figure IV.3 ci-dessus, sont représentés les différents types de chiralité que nous aborderons plus en détail. La première est la chiralité hélicoïdale, observée entre autre pour des métaux de géométrie octaédrique. C'est ce type de chiralité qui est en jeu dans les complexes étudiés par Werner, présentés figure IV.2. Par ailleurs, lorsqu'un métal est π -coordonné à un arène comportant au moins deux substituants différents, on obtient des objets présentant une chiralité dite planaire. De part et d'autre du plan de l'arène, les deux faces sont prochirales. Enfin, la chiralité centrée est l'analogue "métallique" de la chiralité centrée sur un carbone. Elle peut être observée

^[2] Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1914**, 47, 3087-3087.

^[3] Amouri H., Gruselle M., *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley, Chichester **2008**.

lorsque le métal adopte entre autre une géométrie tétraédrique et est complexé par au moins quatre ligands différents. Dans la section suivante, nous aborderons chacun de ces types de chiralité de façon générale puis en illustrant notre propos par quelques exemples choisis.

Chiralité hélicoïdale.

Si on considère un octaèdre, il existe 144 façons de lier de 0 à 6 sommets consécutifs du solide en suivant les arêtes. Parmi ces "edge configurations", 72 d'entre elles sont chirales:^{[3],[4]}

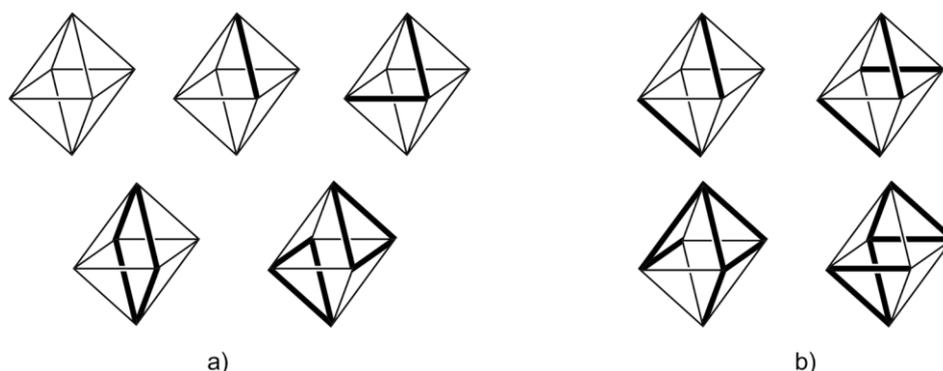


Figure IV. 4 Quelques exemples de "edge configuration" de complexité croissante. Les traits gras représentent une liaison entre deux sommets. a) configurations achirales. b) configurations chirales.

On comprend ainsi que lorsqu'un complexe est formé d'un métal dans une géométrie octaédrique (placé au centre de l'octaèdre) complexé par au moins deux ligands bidentes (fonctions chélatantes aux sommets de l'octaèdre), il peut être chiral, indépendamment même de l'identité des ligands. Dans ce type de complexe, on distinguera les énantiomères avec les termes Λ et Δ comme cela est illustré sur la figure ci-dessous :

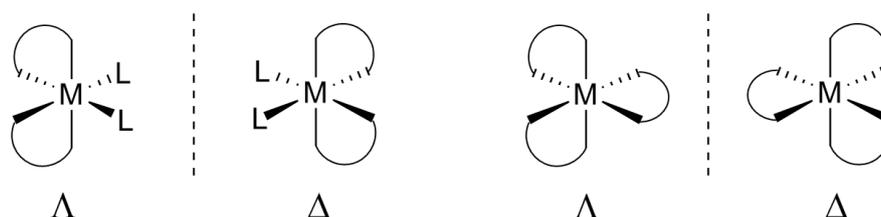


Figure IV. 5 Enantiomères Δ et Λ de complexes octaédriques comportant au moins deux ligands bidentes.

De nombreux métaux (Pt(IV), Ru(II), Ir(III), ...) peuvent adopter une géométrie octaédrique. La chiralité des composés de coordination octaédriques a pu être exploitée dans des domaines très

^[4] Brorson M., Damhus T., Schäffer C.E., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1569-1573.

variés, allant de la catalyse homogène^[5], à la synthèse d'assemblages supramoléculaires voire de matériaux moléculaires chiraux^[6]. Enfin, un domaine où la chiralité des complexes octaédriques a été particulièrement étudiée est l'interaction de ces composés avec des molécules du vivant, qui peuvent être elles-mêmes chirales. L'ADN est par exemple une macromolécule chirale : sous sa forme la plus fréquente, il s'agit d'une double hélice Δ . Barton et son équipe ont montré que des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ pouvait s'intercaler dans cette double hélice s'ils étaient eux aussi de configuration Δ ^[7]. L'énantiomère Λ donne une interaction hétérochirale $\text{Ru}_\Lambda\text{-ADN}_\Delta$ beaucoup moins efficace. Cette intercalation préférentielle a récemment trouvé sa confirmation par la publication d'une structure DRX^[8].

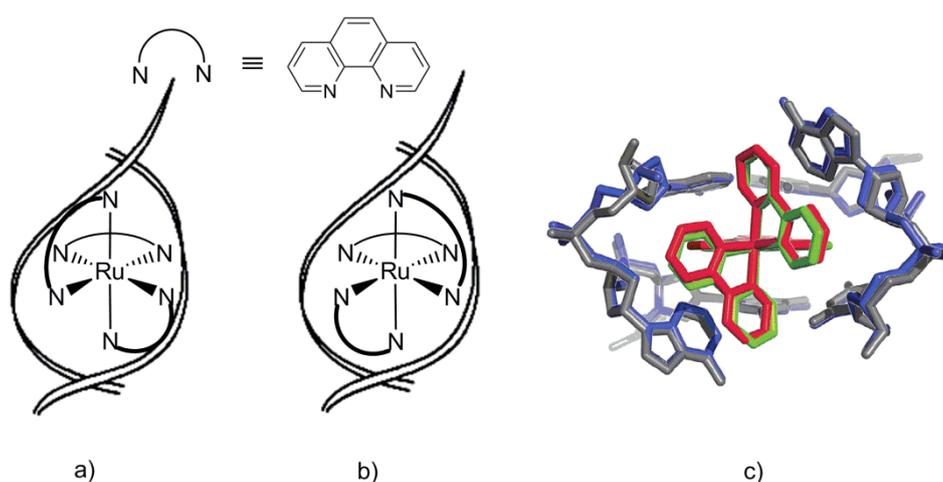


Figure IV. 6 Intercalation des complexes $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ avec la double hélice d'ADN. a) Intercalation hétérochirale défavorisée $\text{Ru}_\Lambda\text{-ADN}_\Delta$. b) Intercalation homochirale favorisée $\text{Ru}_\Delta\text{-ADN}_\Delta$. c) Structure DRX montrant l'intercalation homochirale (le complexe est en rouge/vert, l'ADN en gris/bleu).

Nous pouvons ainsi comprendre l'importance du contrôle de la stéréochimie des complexes de coordination octaédriques. Obtenir un isomère énantiopur représente un défi de taille pour le chimiste de coordination. Pour cela, deux grandes familles de méthode existent : i) le dédoublement d'un mélange racémique. ii) la synthèse asymétrique. Nous l'avons dit plus haut, deux énantiomères ont des propriétés physiques identiques contrairement à deux diastéréoisomères. Le dédoublement d'un mélange racémique repose toujours sur le même principe : pour séparer les énantiomères, on les met en interaction avec un agent chiral lui-même énantiopur. Les deux composés en interaction avec l'agent chiral présentent alors une relation de diastéréoisomérisation et ont donc des propriétés

^[5] Huo H., Fu C., Harms K., Meggers E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2990-2993.

^[6] Crassous J., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 38, 830-845.

^[7] Barton J.K., Danishefsky A.T., Goldberg J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2172-2176.

^[8] Song H., Kaiser J.T., Barton J.K., *Nature Chem.*, **2012**, 4, 615-620.

différentes qui peuvent permettre de les séparer. L'agent chiral peut être par exemple la phase stationnaire d'une colonne d'HPLC dopée avec un composé chiral énantiopur. Une autre méthode de choix pour former une paire de diastéréoisomères à partir d'un mélange racémique de composés octaédriques chiraux cationiques est d'utiliser un anion chiral énantiopur présentant lui-même une chiralité hélicoïdale. L'anion Δ -TRISPHAT (ΔT) présenté dans la figure ci-dessous, grâce à sa structure en hélice engendre une discrimination très efficace entre deux complexes octaédriques énantiomères.

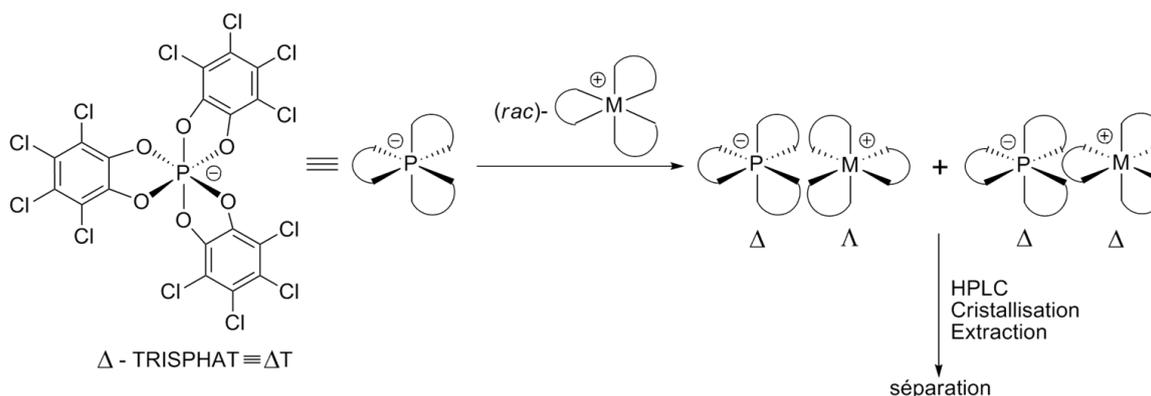


Schéma IV. 1 Structure du Δ -TRISPHAT et formation de deux paires d'ions diastéréoisomères pouvant être séparées par des méthodes physico-chimiques usuelles.

Ainsi après avoir pour la première fois publié la synthèse de cet anion énantiopur, le groupe de Lacour l'a ensuite utilisé pour séparer par chromatographie les deux paires d'ions diastéréoisomères $[(\Delta)\text{Ru}(\text{bpy})_3][\Delta T]_2$ et $[(\Lambda)\text{Ru}(\text{bpy})_3][\Delta T]_2$ ^{[9][10]}.

La synthèse asymétrique de composés de coordination octaédriques est un sujet en plein essor. Elle repose la plupart du temps sur l'emploi de ligand eux-mêmes chiraux : on parle alors de transfert de chiralité^[11]. La chiralité des ligands employés est transférée au centre métallique de façon stéréospécifique pour mener à un unique isomère. Si le premier rapport de transfert de chiralité à un Pt(IV) de géométrie octaédrique date de 1920^[12], il a fallu attendre le début des années 1990 et les travaux précurseurs de von Zelewsky sur des complexes de Ru(II) pour mesurer la puissance de cette méthode^[13] :

^[9] Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 608-610.

^[10] Lacour J., Torche-Haldimann S., Jordy J.J., Ginglinger C., Favarger F., *Chem. Comm.*, **1998**, 1733-1734.

^[11] Knof U., Von Zelewsky A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 302-322.

^[12] Smirnov A.P., *Helv. Chim. Acta*, **1920**, 3, 177-195.

^[13] Hayoz P., von Zelewsky A., Stoeckil-Evans H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5111-5114.

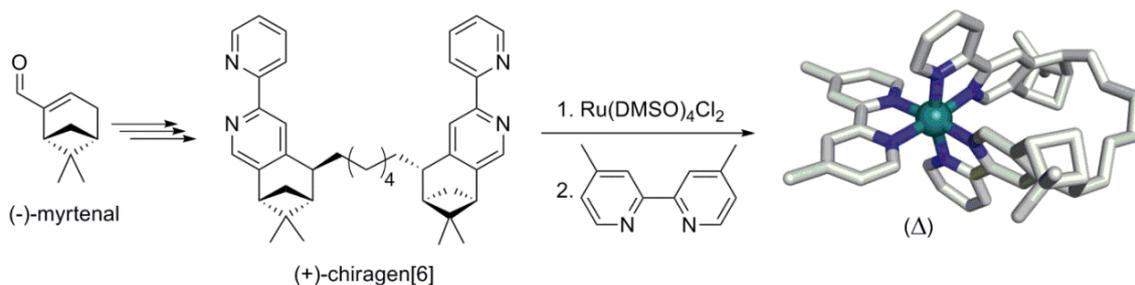


Schéma IV. 2 Transfert de chiralité par le ligand (+)-chiragen[6].

Le ligand énantio pur (+)-chiragen[6] a permis pour la première fois la synthèse d'un complexe de Ru(II) octaédrique énantio pur sans avoir besoin d'un dédoublement d'un mélange racémique. Plus récemment, le groupe de Meggers a appliqué cette stratégie de transfert avec un ligand chiral sulfoxyde comme simple auxiliaire : ^[14]

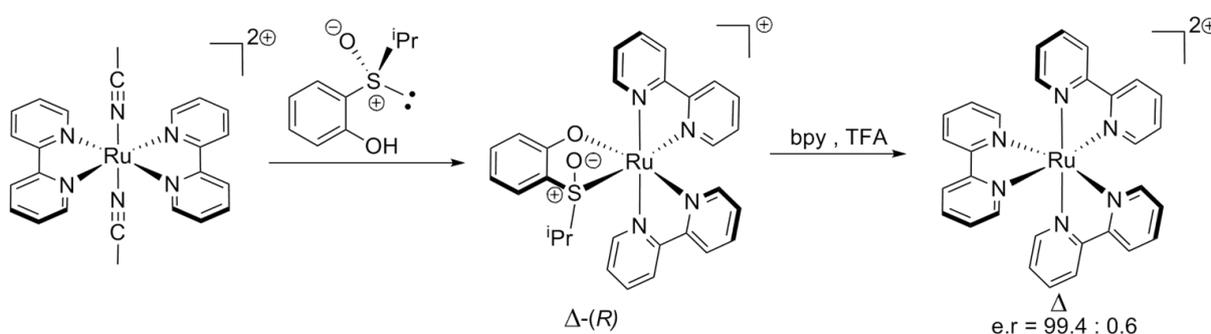


Schéma IV. 3 Transfert de chiralité par un sulfoxyde chiral auxiliaire.

Après remplacement du ligand chiral auxiliaire sulfoxyde par un ligand bpy, le complexe (Δ)-[Ru(bpy)₃]²⁺ est obtenu de façon énantio pur.

La chiralité de type hélicoïdale en chimie de coordination ne se réduit pas aux composés de géométrie octaédrique. Les hélicènes constituent une famille de composés organiques polycycliques présentant une chiralité de type hélicoïdale au pouvoir rotatoire très important. L'équipe de Crassous développe des platinahélicène, où un des cycles de l'hélicène est constitué d'un atome de Pt(II) ou Pt(III) cyclométallé : ^[15]

^[14] Gong L., Lin Z., Harms K., Meggers E., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7955-7957.

^[15] Anger E., Rudolph M., Norel L., Zrig S., Shen C., Vanthuyne N., Toupet L., Williams J.A.G., Roussel C., Autschbach J., Crassous J., Réau R., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 14178-14198.

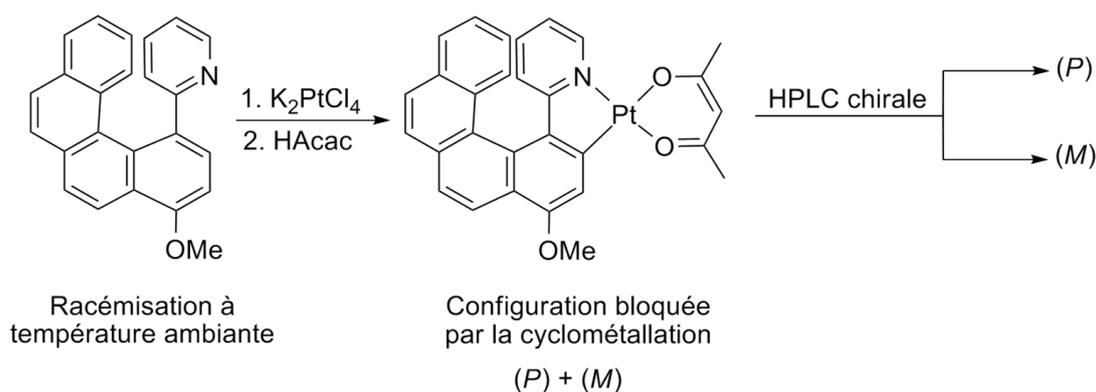


Schéma IV. 4 Synthèse des platinahélicènes.

Ces objets possèdent à la fois les propriétés d'absorption et d'émission typiques des complexes de platine(II) et les fortes caractéristiques chiroptiques des hélicènes. Ce groupe a pu ainsi récemment montrer un phénomène d'émission de phosphorescence polarisée circulairement (CPL : circularly polarized luminescence)^[16].

Chiralité planaire.

La π -coordination d'un fragment métallique ("CpM", "Cp*M", "pCyM", "(CO)₃M", ...) à un arène portant au moins deux substituants différents, engendre une chiralité dite planaire. En effet, les deux faces de l'arène sont prochirales, c'est-à-dire que même si l'arène est achirale, la coordination du métal sur une de ces deux faces donne naissance à deux composés liés par une relation d'énantiomérisie :

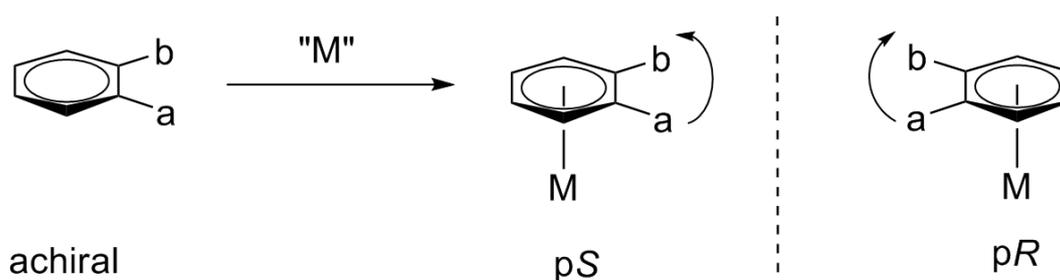


Schéma IV. 5 Chiralité planaire engendrée par π -coordination. Stéréodescripteurs pour désigner les énantiomères avec $a > b$.

Sur la figure ci-dessus, si le substituant a l'emporte sur b en suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog, le sens de rotation pour passer de a vers b en plaçant le métal sous le plan, définit les énantiomères pS et pR selon la convention de Schögl^[17].

^[16] Shen C., Anger E., Srebro M., Vanthuyne N., Deol K.K., Jefferson T.D., Muller G., Williams J.A.G., Toupet L., Roussel C., Autschbach J., Réau R., Crassous J., *Chem Sci.*, **2014**, 1915-1927.

^[17] Schögl K., *Topics in Stereochem.*, **1967**, 1, 39.

L'exemple le plus connus de complexe organométallique à chiralité planaire est la famille de ligands diphosphines de type JOSIPHOS développés par l'équipe de Togni^[18]. Ces dérivés du ferrocène possédant à la fois une chiralité centrée et planaire, se sont révélés d'une grande importance industrielle: associés à l'iridium, ils forment des catalyseurs très actifs (grands TOF) et performants (grands TON) pour la synthèse industrielle du (S)-Metolachlor, un herbicide produit à plus de 10 000 tonnes par an.

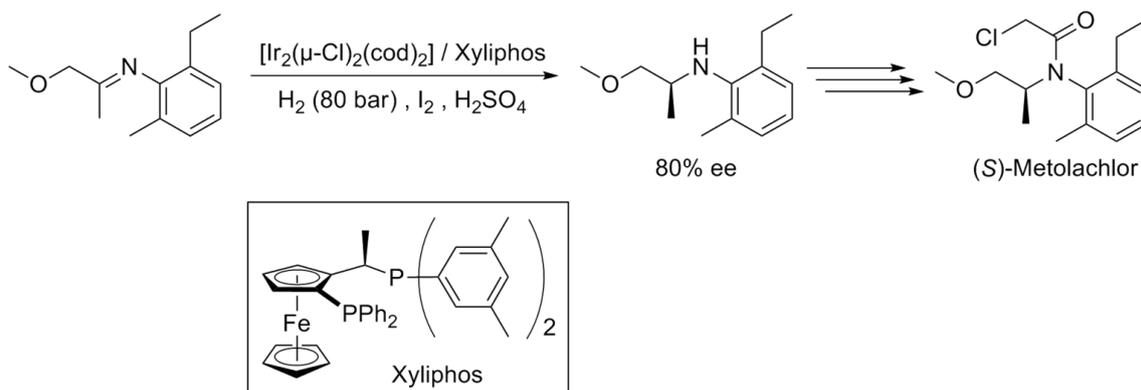


Schéma IV. 6 Synthèse industrielle du (S)-Metolachlor. Etape d'hydrogénation énantioselective de l'imine utilisant un catalyseur à ligand chiral de type JOSIPHOS.

Lorsqu'un composé à chiralité planaire est lié à un métal de géométrie plan-carré, pseudo-tétraédrique ou octaédrique, la chiralité planaire induit une différence d'environnement électronique sur les ligands entourant ce métal. Cela peut permettre ainsi un fin contrôle stéréochimique des processus ayant lieu dans la sphère de coordination du métal :

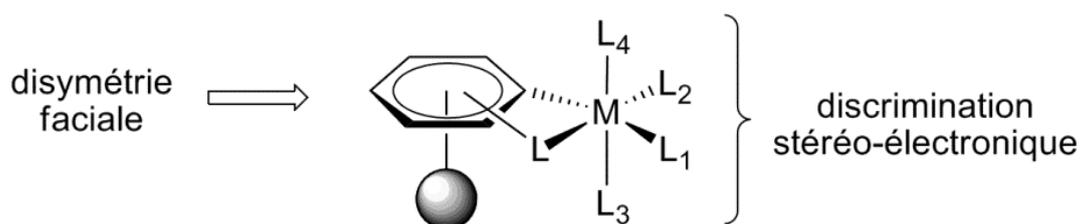


Schéma IV. 7 Exemple sur un métal en géométrie octaédrique. Les ligands L₃ et L₄ se trouvent dans des environnements électroniques différents grâce à la chiralité planaire.

^[18] Blaser H.U., Brieden W., Pugin B., Spindler F., Studer M., Togni A., *Top. Catal.*, **2002**, 19, 3-16.

Chiralité centrée.

En chimie organique, la principale source de chiralité est la présence de carbones tétraédriques portant quatre substituants différents. En chimie inorganique et organométallique, les exemples de complexes métalliques tétraédriques $Mabcd$ coordonnés par des ligands monodentes et configurationnellement stables sont beaucoup plus rares. En effet, les liaisons M-L sont généralement plus labiles que les liaisons entre un carbone et ses substituants. Cela engendre des processus de racémisation par des mécanismes de décoordination-réarrangement-recoordination présenté dans la figure ci-dessous. En fonction de cette facilité à se racémiser, une distinction peut donc être faite entre les composés de coordination configurationnellement stables et instables.

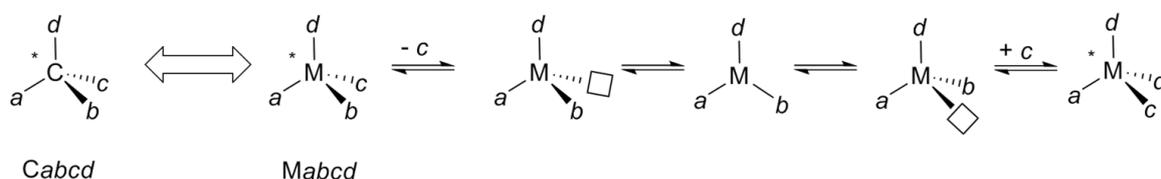


Schéma IV. 8 Analogie entre un carbone asymétrique et un métal de géométrie tétraédrique. Mécanisme possible de racémisation.

Très fréquemment dans cette chimie, un des substituants sur le métal est un arène π -coordonné via un mode η^5 (Cp, Cp*) ou η^6 (Ph, *p*-Cymène), ces composés sont alors appelés "héli-sandwich". Pour déterminer la configuration (*R*) ou (*S*) du métal dans ce type de complexe, l'arène est considéré comme un ligand monodente de masse atomique égale à la somme des masses des atomes de carbone liés au métal (60 pour Cp et Cp*, 72 pour Ph et *p*-Cy). Le premier exemple de composé de coordination tétraédrique portant quatre ligands différents à avoir été dédoublé est un complexe héli-sandwich :

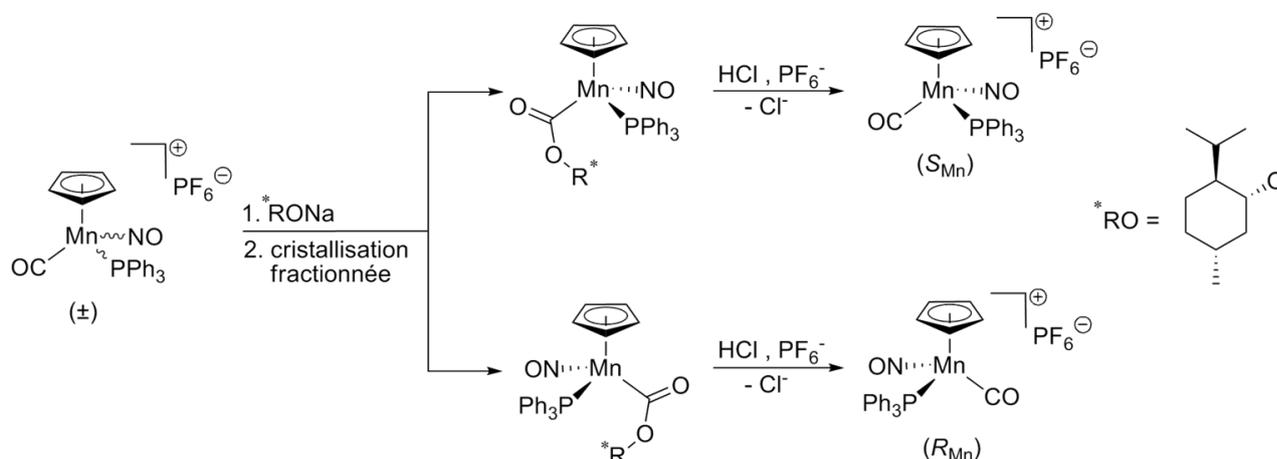


Schéma IV. 9 Premier dédoublement d'un mélange racémique d'un composé de coordination tétraédrique à chiralité centrée sur le métal.

Dans ce travail précurseur, Brunner a pu séparer les deux énantiomères d'un complexe de manganèse : l'emploi d'un alcoolate chiral énantiopur permet de former un couple de diastéréoisomères séparables par cristallisation. Un traitement acide redonne les complexes carbonyles énantiopurs^[19]. A la suite de ces travaux, de très nombreux complexes hémi-sandwichs énantiopurs ont pu être décrits^[20,21,22]. La chiralité, portée directement sur le métal les rend efficaces pour induire de la stéréosélectivité dans des réactions stœchiométriques^[23] ou catalytiques^[24].

Si la chiralité en chimie organique est une propriété qui peut maintenant être contrôlée par un large arsenal de techniques synthétiques, elle repose presque uniquement sur l'existence d'un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. La chimie de coordination, selon les métaux employés et leur géométrie, permet d'obtenir des objets présentant des types de chiralité bien plus variées. Le premier exemple de chiralité dans un complexe métallique date d'il y a plus d'un siècle, mais ce n'est que récemment que des méthodologies ont été développées pour avoir un contrôle sur cette propriété. La chiralité en chimie de coordination constitue ainsi un domaine de recherche en constant développement en raison de sa diversité et de son potentiel en termes de nombreuses applications qu'elle peut trouver, notamment si cette propriété peut être reliée à d'autres propriétés importantes de la chimie de coordination tel que la luminescence.

IV 1.3 Chiralité et luminescence

La luminescence et la chiralité d'un assemblage de coordination, représente un sujet de recherche d'actualité, mais à ce jour il n'y a encore que très peu d'exemples. Récemment Ito *et al.* ont étudiés les propriétés photophysiques de complexes d'or(I) sous forme énantiomériquement pure et racémique^[25]. La structure cristalline des complexes a été déterminée et montre une différence d'empilement et d'interactions entre les atomes d'or(I).

^[19] Brunner H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 382-383.

^[20] Ganter C., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 130-138.

^[21] Bruner H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1194-1208.

^[22] Bauer E.B., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3153-3167

^[23] Davies S.G., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 13-20.

^[24] Faller J.W., Grimmond B.J., D'Alliessi D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2525-2529.

^[25] Jin, M.; Seki, T.; Ito, H. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8083.

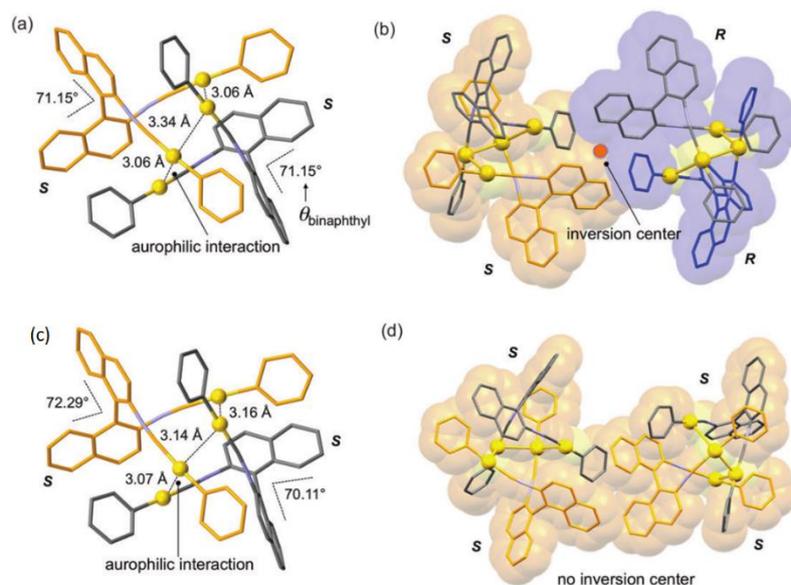


Figure IV. 7 Structure monocristalline du complexe d'or(I). a) dimère du complexe d'or(I) provenant du cristal du racémique, b) tétramère du complexe d'or(I) provenant du cristal du racémique, c) dimère du complexe d'or(I) provenant du cristal énantiopur (S), d) tétramère du complexe d'or(I) provenant du cristal énantiopur (S)

Les propriétés photophysiques de ces cristaux racémiques et énantiopurs sont différents. Ils constatent que lorsque le produit est de nouveau sous la forme d'une poudre amorphe, les cristaux énantiopurs ou racémiques présentent les mêmes propriétés photophysiques (figure IV.8).

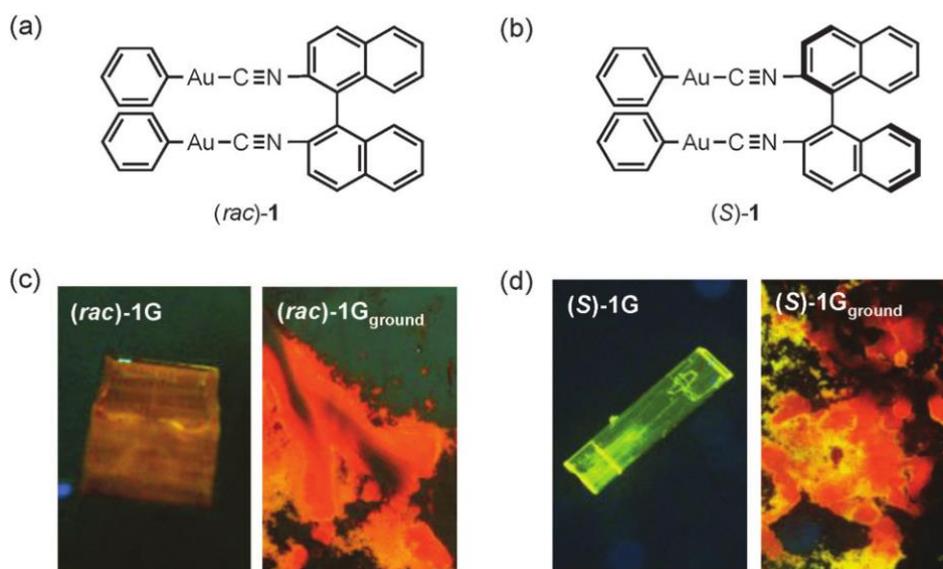


Figure IV. 8 Complexe d'or(I) luminescent a) complexe racémique, b) complexe énantiomériquement pur (S), c) forme cristalline et amorphe du complexe racémique, d) forme cristalline et amorphe du complexe énantiomériquement pur.

Autrement dit, la chiralité va contrôler l'assemblage à l'échelle supramoléculaire à l'état cristallin. Ce sont ensuite ces interactions intermoléculaires qui vont faire varier ses propriétés de

luminescence. Lorsque les cristaux sont broyés sous forme de poudre amorphe, les interactions intermoléculaires sont dissociées, les propriétés de luminescence ne s'en trouvent plus influencées (figure IV.9).

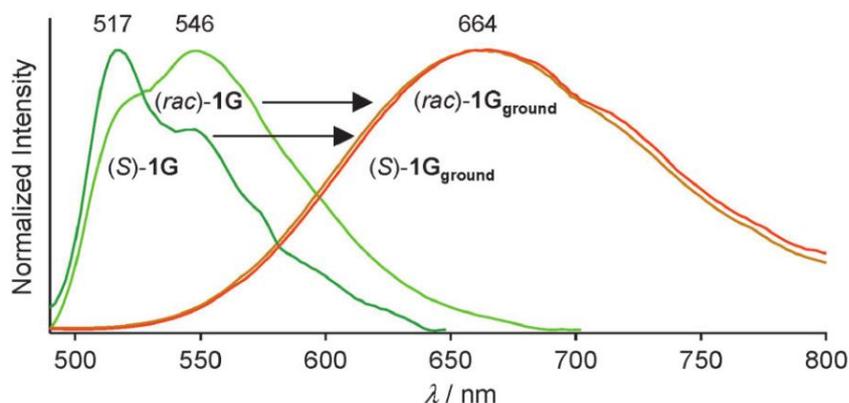


Figure IV. 9 Spectre d'émission des complexes d'or(I) racémique et énantiomériquement purs sous forme cristalline et sous forme de poudre amorphe.

Ces résultats indiquent que l'introduction de la chiralité peut être une modification structurelle prometteuse pour régler les propriétés des matériaux mécano-chromiques.

Par ailleurs, plusieurs exemples montrent que l'emploi de molécules organiques chirales dans des assemblages de coordination luminescents pouvaient influencer cette propriété. Ainsi, Bernhard et son groupe ont synthétisé un complexe octaédrique où un Zn(II) est complexé par un ligand hexadente énantiopur^[26]. La chiralité du ligand apporte une grande rigidité au complexe : celui-ci a alors un meilleur rendement quantique qu'un analogue complexé par un ligand achiral. D'autre part, l'équipe de Yam a synthétisé des métallogels et des métallohélices supramoléculaires de platine(II)^{[27][28]}. Ils ont pu montrer qu'un substituant chiral sur un des ligands entourant le platine, ou un polymère chiral induisait, grâce à cette chiralité, les structures supramoléculaires en hélice qu'ils ont observées. Ces arrangements donnent lieu à des interactions Pt...Pt qui impactent la luminescence. Ces derniers exemples nous montrent qu'en modulant par la chiralité les interactions supramoléculaires, il est possible de jouer sur les propriétés de luminescence. C'est cet aspect particulier qui sera exploité dans ce chapitre.

^[26] Oyler K.D., Coughlin F.J., Bernhard S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 210-217.

^[27] Tam A.Y.Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4775-4778

^[28] Chan K.H.Y., Lam J.W.Y., Wong K.M.C., Tang B.Z., Yam V.W.W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 2328-2334.

IV 1. 4 Précédents travaux de l'équipe

L'étude de la chiralité en chimie de coordination fait partie des axes de recherche développé depuis plusieurs années au sein de l'équipe ARC. Des composés possédant les différents types de chiralité qui ont été présentés plus haut, ont été synthétisés. Ainsi la chiralité de complexes octaédriques de Ru(II) à organométalloligand quinonoïde a pu être étudiée par l'emploi de l'anion ΔT (Δ -TRISPHAT) comme agent de différenciation en RMN^[29]. Des composés de coordination énantiopurs présentant une chiralité centrée (figure IV.10.a)^{[30][31]} ou une chiralité planaire (figure IV.10.b)^[32] ont pu être obtenus par cristallisation fractionnée en utilisant encore une fois l'anion chiral ΔT . Dans ces deux exemples la reconnaissance entre l'assemblage chiral cationique et l'anion ΔT se fait par le biais d'interactions π - π entre un tétrachlorocatécholate électro-appauvri de l'anion ΔT et un cycle Cp*. Les configurations absolues de ces composés ont pu être confirmées par des structures à l'état solide :

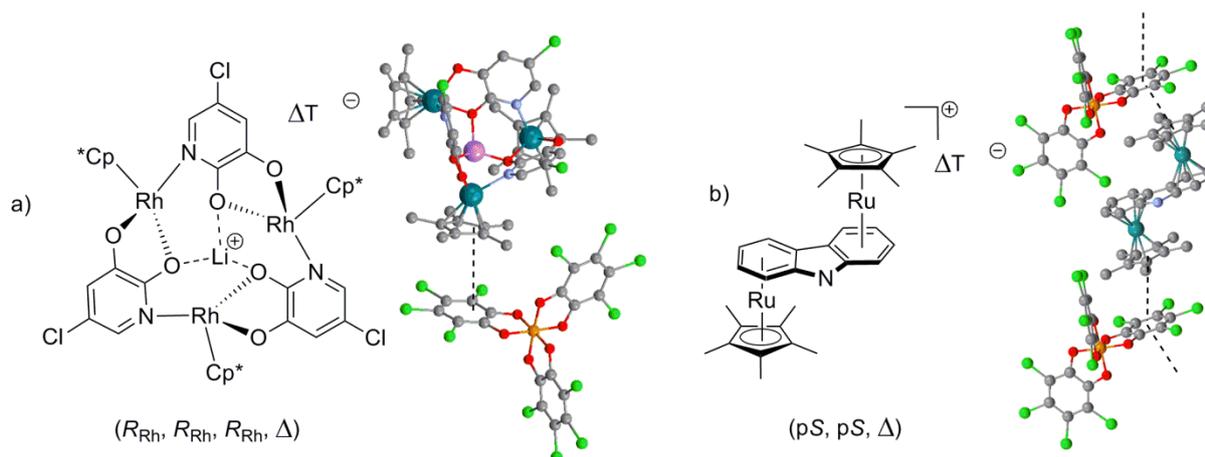


Figure IV. 10 Travaux de l'équipe. a) Métallomacrocycle énantiopur présentant une chiralité centrée sur les atomes de Rh. b) [(pS, pS)-bis(Cp*Ru)-carbazolyl][ΔT], interactions π - π assurant la reconnaissance.

Plus récemment, une méthode de synthèse stéréospécifique pour former des complexes sandwichs de Ru(II) à chiralité planaire a été développée. Pour cela, un arène chiral énantiopur est utilisé. Il y a au cours de la coordination de l'arène au fragment "Cp*Ru" un transfert de chiralité qui

^[29] Damas A., Moussa J., Rager M.N., Amouri H., *Chirality*, **2010**, 22, 889-895.

^[30] Mimassi L., Guyard-Duhayon C., Rager M.N., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6644-6649.

^[31] Mimassi L., Cordier C., Guyard-Duhayon C., Mann B.E., Amouri H., *Organometallics*, **2007**, 26, 860-864.

^[32] Amouri H., Caspar R., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Boubekeur K., Lev D.A., Collins L.S.B., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2004**, 23, 4338-4341.

permet d'obtenir un unique isomère possédant à la fois une chiralité centrée et une chiralité planaire :^[33]

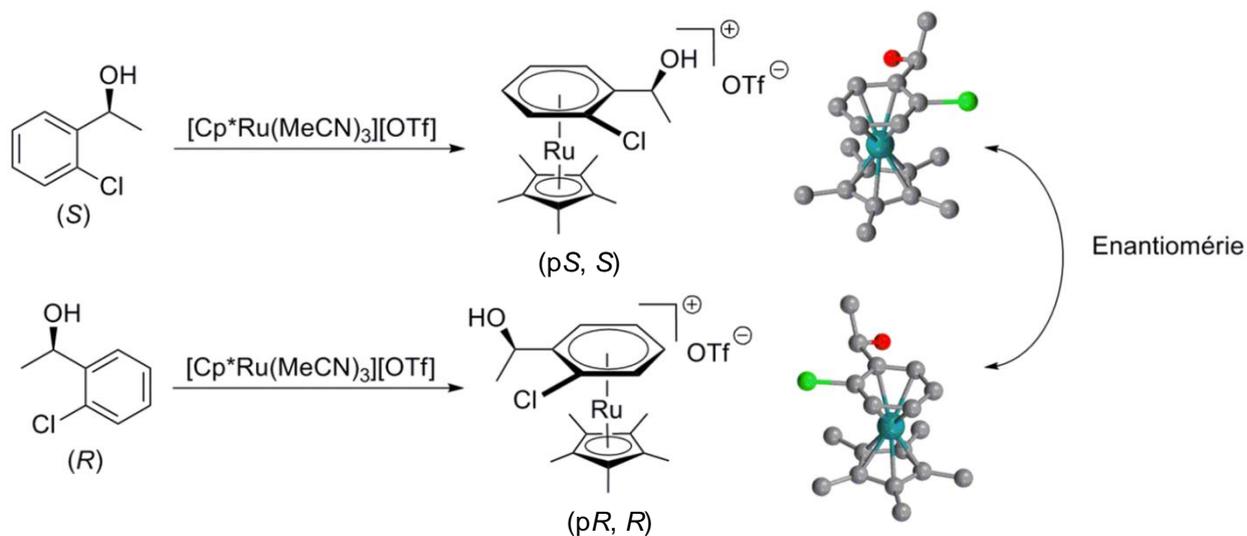


Figure IV. 11 π -coordination énantiospécifique. Confirmation de la configuration absolue par structure DRX.

Par la suite, ces composés chlorés ont permis de former des phosphines chirales qui ont pu être complexées à un Au(I). Deux complexes énantiomères ont donc été obtenus, leur configuration absolue a été confirmée par leur structure DRX et la relation d'énantiométrie a été prouvée par les courbes de Dichroïsme Circulaire (DC) montrant des effets Cotton de signes opposés :

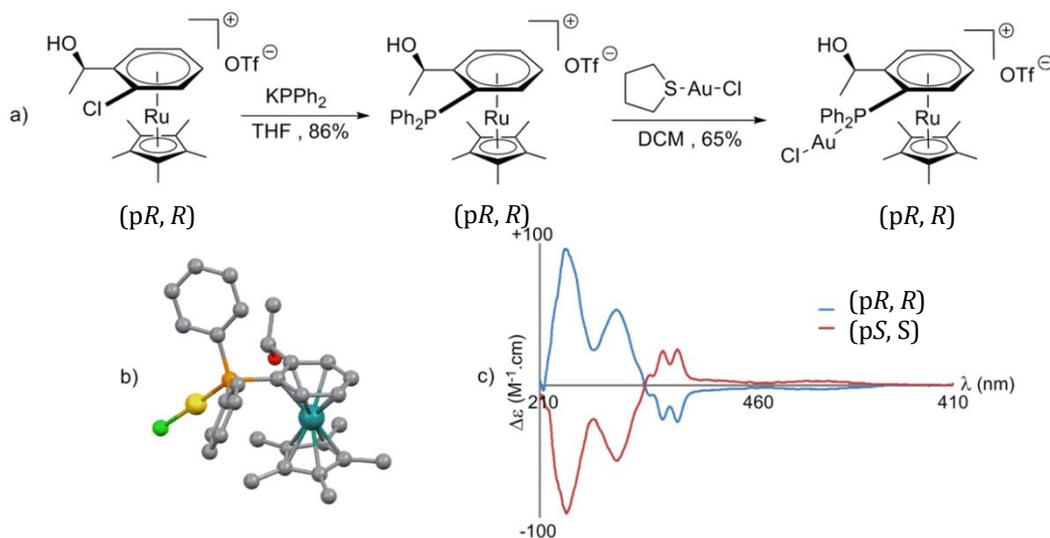


Figure IV. 12 Complexes d'Au(I) énantio purs. a) Synthèse de l'énantiomère (pR, R). b) Structure DRX de la partie cationique de l'énantiomère (pR, R). c) Courbe de DC des deux isomères, confirmant la relation d'énantiométrie.

^[33] Dubarle-Offner J., Axet M.R., Chamoreau L.M., Amouri H., Cooksy A.L., *Organometallics*, **2012**, 31, 4429-4434.

Précédemment, l'équipe a pu montrer l'efficacité de complexes d'or(I) à organométalloligands phosphines achiraux pour la catalyse de cycloisomérisation d'enyne^[34]. Jusqu'à maintenant ces réactions ont été effectuées de façon non stéréosélective. Les complexes d'or présentés ci-dessus pourraient permettre un contrôle stéréochimique sur les produits finaux.

Nous avons pu voir que la chiralité en chimie de coordination était une propriété qui représente un défi synthétique important. Elle permet l'obtention de complexes métalliques chiraux dont les applications sont en plein essor. L'équipe possède un savoir-faire dans la synthèse et la caractérisation de tels composés. C'est pourquoi, par la suite, les travaux de l'équipe sur la chiralité ont été rattachés au phénomène de luminescence en synthétisant des complexes de Pt(II) à organométalloligands chiraux. Dans un premier temps, la complexation des organométalloligands phosphines présentés figure IV.11 à des briques $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ (tpy=2,2',2''-Terpyridine) a été tentée. Malgré plusieurs tentatives, les essais se sont révélés infructueux. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'organométalloligands chiraux soufrés. Plus récemment au laboratoire nous avons rapporté la synthèse d'organométalloligands chiraux soufrés à partir des précurseurs chlorés. Ces derniers ont ensuite été coordonnés à des briques de Pt(II) :

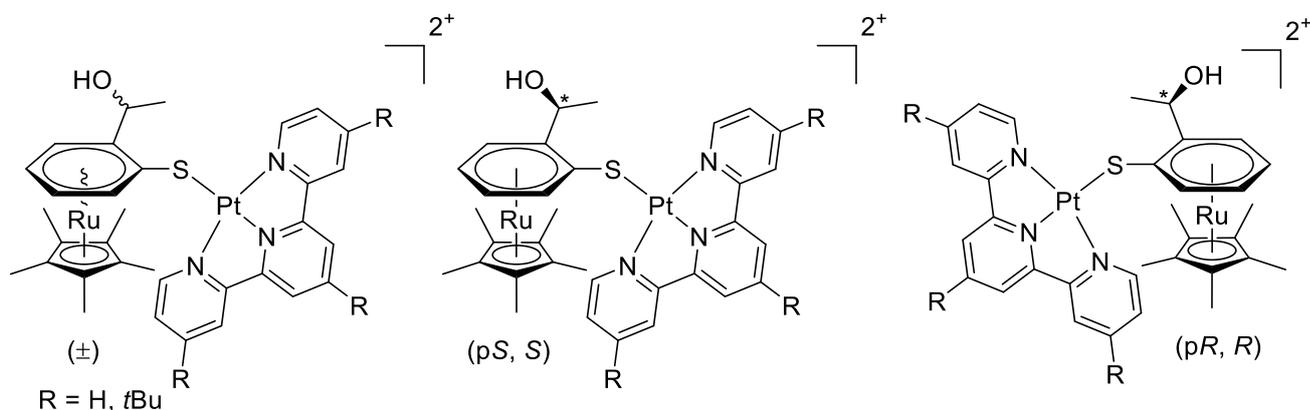


Figure IV. 13 Synthèse d'organométalloligands soufré chiraux et coordination à une brique de platine(II).

Remarquablement, la présence de ce ligand organométallique chiral contrôle l'agrégation de ce luminophore plan carré Pt(tBu₃-tpy) et impose un arrangement homo- ou hétéro-chiral au niveau supramoléculaire, en affichant des interactions Pt-Pt et π - π non covalentes. Il est intéressant de noter que ces complexes sont luminescents à l'état cristallin et leurs propriétés photophysiques peuvent être attribuées à leur agrégation à l'état solide. Ainsi l'assemblage hétérochiral présente une émission décalée vers le rouge de 16 nm par rapport à l'assemblage homochiral (voir figure 16).

^[34] Dubarle-Offner J., Barbazanges M., Augé M., Desmarets C., Moussa J., Axet M.R., Ollivier C., Aubert C., Fensterbank L., Gandon V., Malacria M., Gontard G., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 1665-1673.

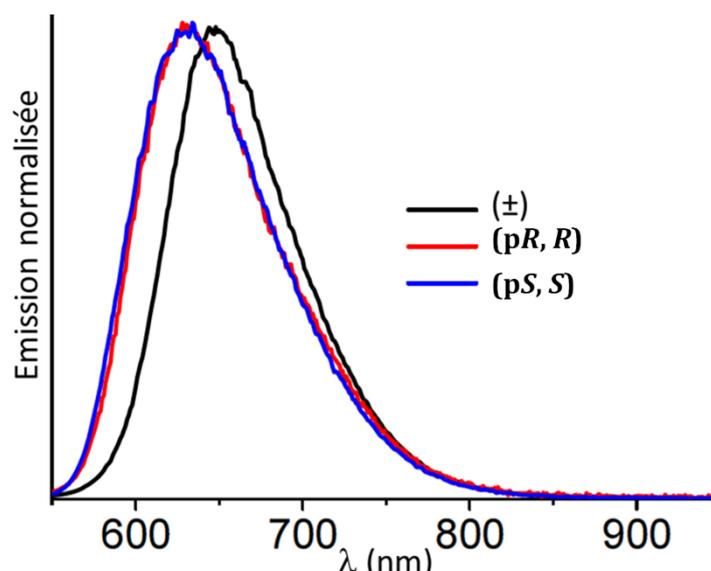
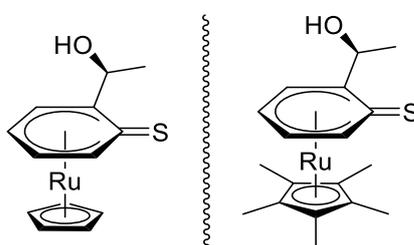


Figure IV. 14 Spectre d'émission des composés bimétalliques à l'état solide à 77 K.

En résumé, il est remarquable que la présence du ligand organométallique chiral contrôle l'agrégation des luminophores planaires carrés et impose un arrangement homo- ou hétéro-chiral au niveau supramoléculaire, et ainsi influence leurs propriétés photophysiques^[35].

I 5. Objectifs.

Afin d'aller plus loin dans ce domaine de recherche nous avons mis au point la synthèse d'un nouvel organométalloligand avec CpRu au lieu de Cp*Ru. En effet l'intérêt de cette étude est d'amplifier des interactions intermoléculaires de ces composés à l'état solide. Or la diminution de l'effet stérique du Cp* ainsi que la rigidification du système a pour conséquence d'améliorer les interactions intermoléculaire et permettre ainsi des interactions Pt...Pt et de diminuer la relaxation vibrationnelle de la molécule en rigidifiant l'ensemble.



- Minimisation de l'encombrement stérique
- Rigidification du système
- Modulation de la propriété électronique du thioligand

Figure IV. 15 Utilisation du CpRu au lieu du Cp*Ru.

^[35] Sesolis, H.; Dubarle-Offner, J.; Chan, C. K. M.; Puig, E.; Gontard, G.; Winter, P.; Cooksy, A. L.; Yam, V. W. W.; Amouri, H. Chem. - A Eur. J. 2016, 22 (24), 8032.

La formation de ces interactions Pt...Pt est particulièrement intéressante car elle va avoir pour conséquence la modification directe des propriétés émissives du composé. La synthèse sera faite en série racémique ainsi que les deux énantiomères purs pour l'organométalloligands, et ceux-ci seront ensuite complexés aux briques de platine(II) terpyridine. Une deuxième série sera faite en utilisant des briques de platine terpyridine fonctionnalisés par des groupements *t*-Bu. Cette dernière fonctionnalisation va avoir son importance car elle va jouer à la fois sur la solubilité du composé final, ainsi que sur son encombrement stérique qui va modifier les interactions intermoléculaires, et modifie la couleur d'émission puisque les groupements *t*Bu vont déstabiliser la LUMO située sur le ligand, et donc déplacer la couleur d'émission vers une plus haute énergie.

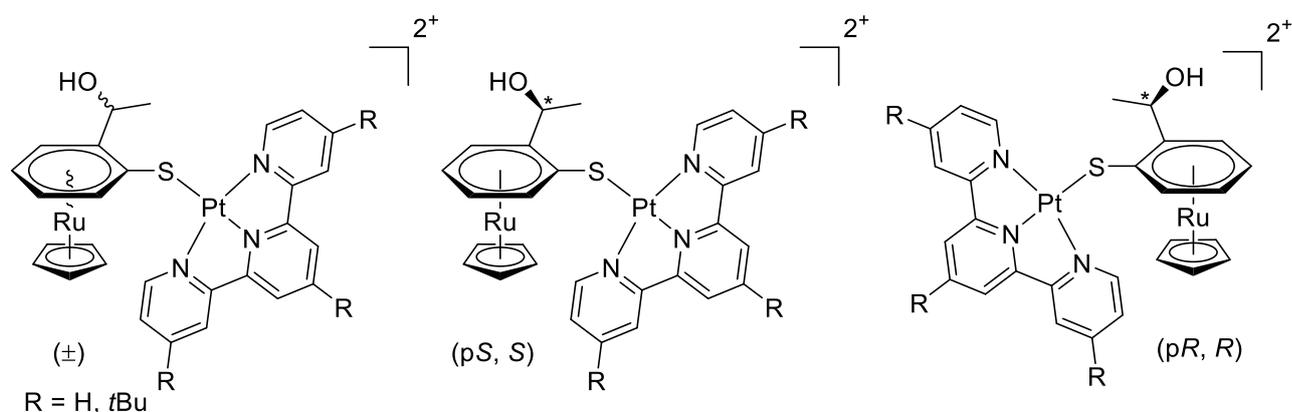


Figure IV. 16 Objectif de ce chapitre. Synthèse d'organométalloligands soufrés chiraux et coordination à des briques de platine(II).

IV 2. Organométalloligands soufrés chiraux.

IV 2. 1 Synthèse.

Nous avons mis au point une nouvelle approche pour obtenir des organométalloligands soufrés chiraux. La stratégie de synthèse adoptée est présentée dans le schéma IV.1 ci-dessous, elle consiste en la synthèse d'un chloro-arène π -coordonné qui grâce au pouvoir électroattracteur du fragment "CpRu" peut subir une substitution nucléophile aromatique du chlorure par un sulfure pour conduire au produit désiré. La synthèse du précurseur $[\text{RuCp}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ se fait par voie photochimique^[36,37].

^[36] Gutierrez, A. C.; Jamison, T. F. J. *Flow Chem.* 2012, 1 (1), 24.

^[37] Dubarle-Offner, J.; Axet, M. R.; Chamoreau, L. M.; Amouri, H.; Cooksy, A. L. *Organometallics* 2012, 31 (12), 4429.

La synthèse est énantiosélective pour aboutir au produit énantiomériquement pur voulu. A la différence de l'analogue Ru(Cp*) la complexation de l'arène sur le centre métallique ne se fait pas exclusivement sur une face due à la diminution de l'encombrement stérique. On obtient donc deux diastéréoisomères qu'il faut séparer^[38].

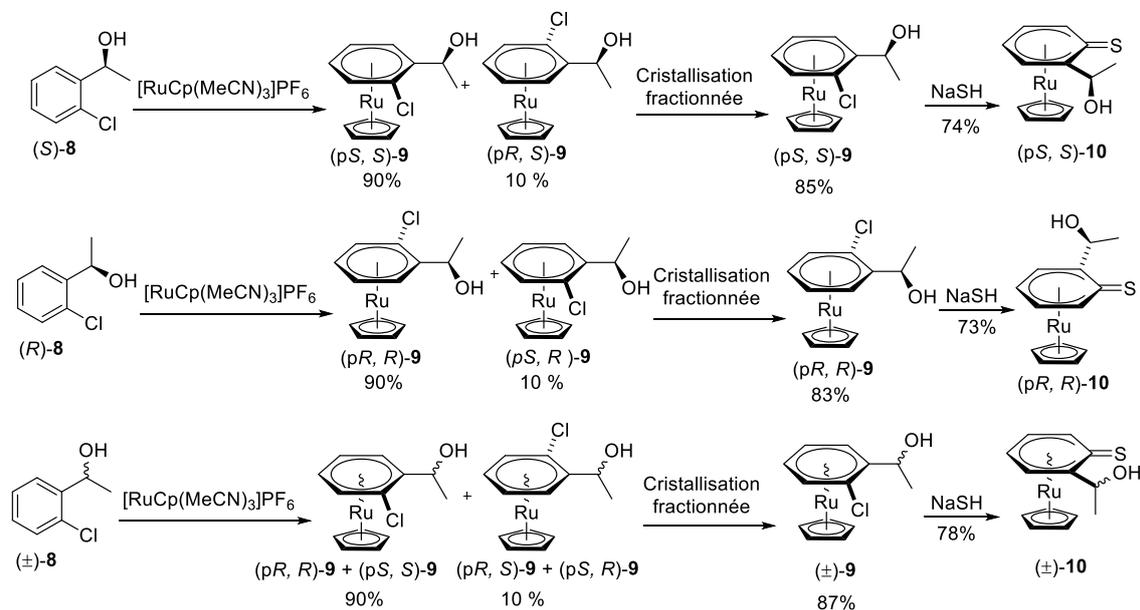


Schéma IV. 10 Synthèses des organométalloligands **10**.

La première étape consiste à faire réagir le précurseur $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3][\text{OTf}]$ dans des conditions douces avec un excès d'arène. Après traitement, les composés sandwichs sont obtenus avec de très bons rendements sous la forme de solide blanc. Les spectres RMN montrent la présence du diastéréoisomère qu'il faut ensuite séparer. Au laboratoire des calculs DFT sur l'analogue (Cp**Ru*) ont montré que partant de l'arène (*R*), l'approche du ruthénium peut se faire sur une face ou sur l'autre et mène ainsi à deux états de transition distincts. En raison de la gêne stérique, l'état de transition menant à l'isomère (*pS*, *R*) est à une énergie de $6,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ supérieure à celui menant à (*pR*, *R*). Cela correspond à une vitesse de réaction de l'ordre de 10^4 fois plus lente^[27]. Cette étape est diastéréosélective (partant d'un arène d'une chiralité donnée, on aboutit plutôt à un diastéréoisomère (*pR*, *R*) majeur et un diastéréoisomère (*pS*, *R*) mineur et énantiospécifique (les deux arènes énantiomères donnent spécifiquement les deux produits énantiomères). Par contre lorsqu'on change le Cp**Ru* par Cp*Ru* on minimise l'effet stérique, ainsi on observe la formation d'un isomère majeur et un mineur, ce qui nécessite par la suite une cristallisation fractionnée pour les séparer.

^[38] J. Dubarle-Offner, M. R. Axet, L. M. Chamoreau, H. Amouri, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2012**, *31*, 4429–4434.

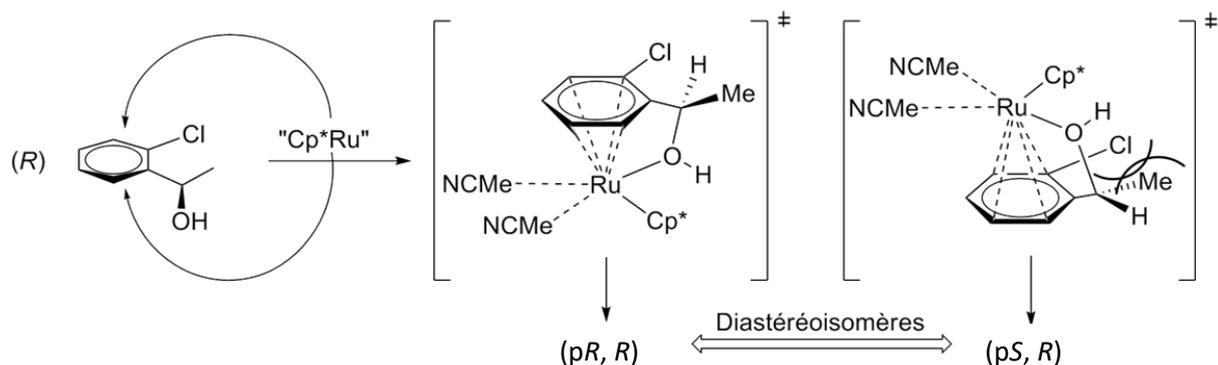
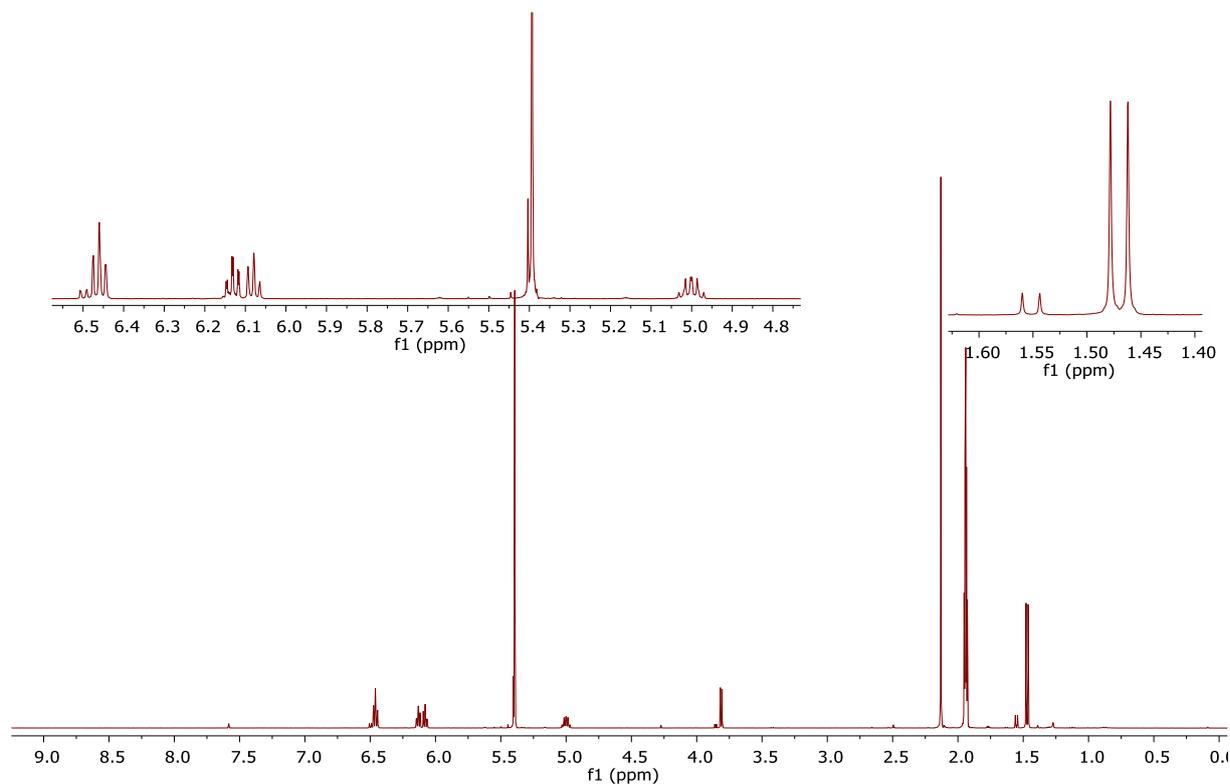


Schéma IV. 11 Explication schématique de la diastéréosélectivité et de l'énantiospécificité. Le chemin menant au diastéréoisomère (pS, R) présente un état de transition avec une forte gêne stérique.

Par la suite nous avons mis au point une méthode qui permet d'obtenir le diastéréoisomère majoritaire par cristallisation fractionnée dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Toutes les tentatives de séparation par colonne ont échoué ou conduisent à la décomposition du produit. Ainsi, on obtient la formation énantiospécifique des composés énantiomères (pS, S)-**9** et (pR, R)-**9** en partant respectivement des arènes (S)-**8** et (R)-**8**. En faisant réagir l'arène sous sa forme racémique (\pm)-**8**, on obtient le mélange racémique (\pm)-**9**.

a)



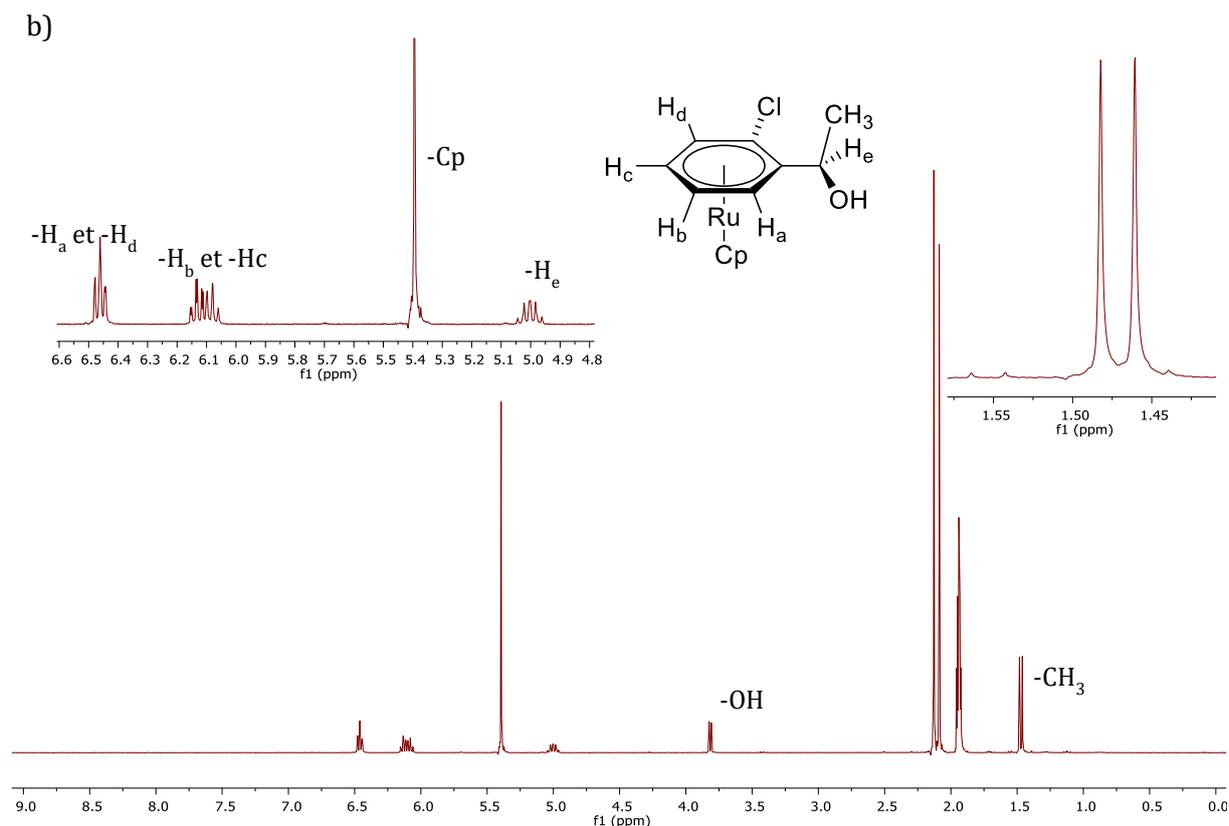


Figure IV. 17 Spectre RMN ^1H (CD_3CN , 400 MHz, 300K) du composé (*pR*, *R*)-**9**. a) Avant et b) après cristallisation fractionnée.

L'étape suivante consiste en la substitution nucléophile aromatique du chlorure par un sulfure. La réaction des chloroarènes métallés avec un excès de sulfure de sodium au reflux du THF sous atmosphère d'argon pendant une nuit, permet d'obtenir les organométallogènes soufrés neutres **10** sous forme de solide blancs avec d'excellents rendements.

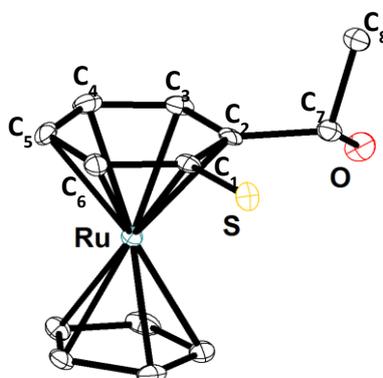
IV 2. 2 Caractérisations.

Ces composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H . Ci-dessus, nous présentons le spectre de RMN ^1H obtenu pour le composé (*pR*, *R*)-**9**.

Le spectre présenté ci-dessus est bien en accord avec la formation du produit (*pR*, *R*)-**9**. On voit bien dans le spectre figure 27 a) que les signaux du diastéréoisomère minoritaire (*pS*, *R*)-**9** apparaissent à côté du diastéréoisomère majoritaire (*pR*, *R*)-**9**, qui disparaissent après la cristallisation fractionnée. Les 5 protons du Cp apparaissent sous la forme d'un singulet à 5,4 ppm. Deux multiplets à 6,1 et à 6,45 ppm et intégrant chacun pour deux protons correspondent au cycle π -coordonné hétéro-disubstitué. Le rapport des intégrations confirme le rapport d'un cycle pour un fragment "CpRu". Trois autres signaux à 1,5, 3,8 et à 5,00 ppm correspondent au substituant éthanol.

Le proton H_e apparaît notamment sous la forme d'un quadruplet de doublet, couplant avec les trois protons du groupement -CH₃ et le proton de l'alcool.

Tous les composés **10** sont stables à l'état solide sous atmosphère inerte et solubles dans les solvants organiques usuels. Ils présentent cependant une instabilité en solution à l'air. Il faut en effet rappeler que les liaisons doubles C=S sont très fragiles ce qui explique l'instabilité de composés tels que les thioquinones à leur état libre^[39]. Il conviendra lors des étapes suivantes de faire réagir les composés **10** rapidement une fois dissous. On a cependant pu caractériser le ligand en solution. En effet, l'influence du fragment organométallique stabilise le ligand soufré **10** obtenu, ce qui a permis de les caractériser complètement par méthodes spectroscopiques et de faire cristalliser le ligand (pS, S)-**10** énantipur pour analyser sa structure à l'état solide par diffraction des rayons X.



Paramètre de Flack : -0.018(8)

Figure IV. 18 Structure DRX de l'organométalloligand soufré (pS, S)-**10**

Groupe d'espace	P2 ₁	Ru1-C1	2.307(3)	C1-C2	1.455(9)
Système	monoclinique	Ru1-C2	2.248(4)	C2-C3	1.408(10)
a	7.9240(3)	Ru1-C3	2.205(6)	C3-C4	1.384(12)
b	9.2999(4)	Ru1-C4	2.204(6)	C41-C5	1.506(11)
c	8.4978(3)	Ru1-C5	2.192(5)	C5-C6	1.412(12)
α	90	Ru1-C6	2.206(5)	C6-C1	1.415(9)
β	112.755(3)	S1-C1	1.748(4)		
γ	90	C2-C7	1.515(7)		
V	577.48(4) Å ³	C7-C8	1.517(6)		
Z	2	C7-O1	1.418(6)		

Tableau IV.1 Principales valeurs de distances (Å) et d'angles (°) de la structure à l'état solide du composé (pS, S)-**10**.

^[39] Beer L., Reed R.W., Robertson C.M., Oakley R.T., Tham F.S., Haddon R.C., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3121-3123.

IV 3. Première série d'assemblages de Pt(II) chiraux et luminescents.

IV 3.1 Synthèse.

Nous avons souhaité dans un premier temps étudier la coordination des organométalloligands **10** avec la brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$. Pour cela nous avons synthétisé la brique solvatée $[(\text{tpy})\text{Pt}(\text{MeCN})][\text{OTf}]_2$:^[40]

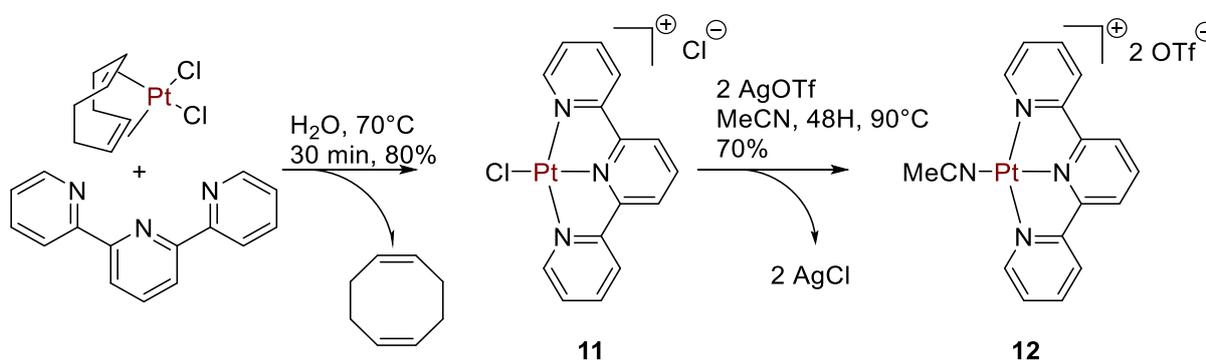


Schéma IV. 12 Synthèse de la brique de platine solvatée.

La réaction de $[(\text{tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ avec deux équivalents de triflate d'argent au reflux de l'acétonitrile permet après traitement d'obtenir la brique solvatée sous forme d'un solide jaune pâle stable à l'air et à l'humidité avec un bon rendement. L'acétonitrile coordonné au Pt(II) constitue un ligand suffisamment labile pour être remplacé par un ligand plus nucléophile comme nos organométalloligands **10**. Ainsi, cette brique solvatée est alors mise à réagir dans le nitrométhane avec un léger excès des organométalloligands **10**. Une coloration rouge-vif apparaît instantanément. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes pour finalement donner les assemblages **15** :

^[40] Büchner R., Field J.S., Haines R.J., Cunningham C.T., McMillin D.R., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3952-3956.

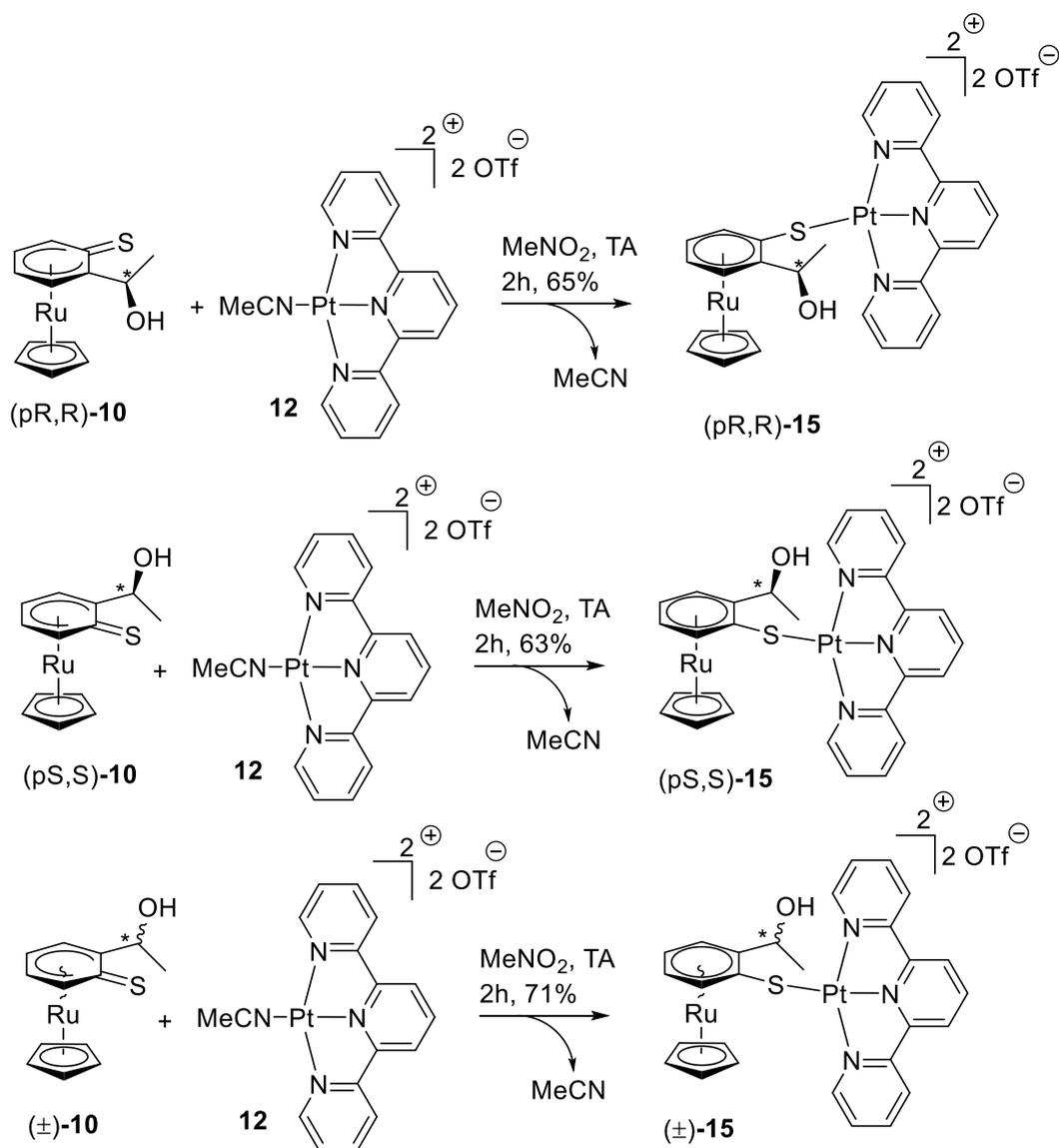


Schéma IV. 13 Synthèse des assemblages hétéro-bimétalliques **15**

Les assemblages **15** racémiques et énantio purs sont insolubles dans le dichlorométhane, l'excès d'organométallole **10** peut donc être éliminé par lavage à ce solvant. Les produits **15** sont obtenus avec de bons rendements sous la forme de solides vermillons stables à l'air et à l'humidité tant en solution qu'à l'état solide.

IV 3. 2 Caractérisations.

Caractérisations spectroscopiques.

Les produits **15** ont été caractérisés par les méthodes usuelles, et de la même façon que pour les organométalloles **10**, les caractérisations sont identiques entre les produits (pS, S)-**15**, (pR, R)-**15** et (±)-**15**. Nous donnons ci-dessous quelques éléments de caractérisation pour le produit (pR, R)-**15**. Le spectre RMN ^1H est présenté dans la figure ci-dessous :

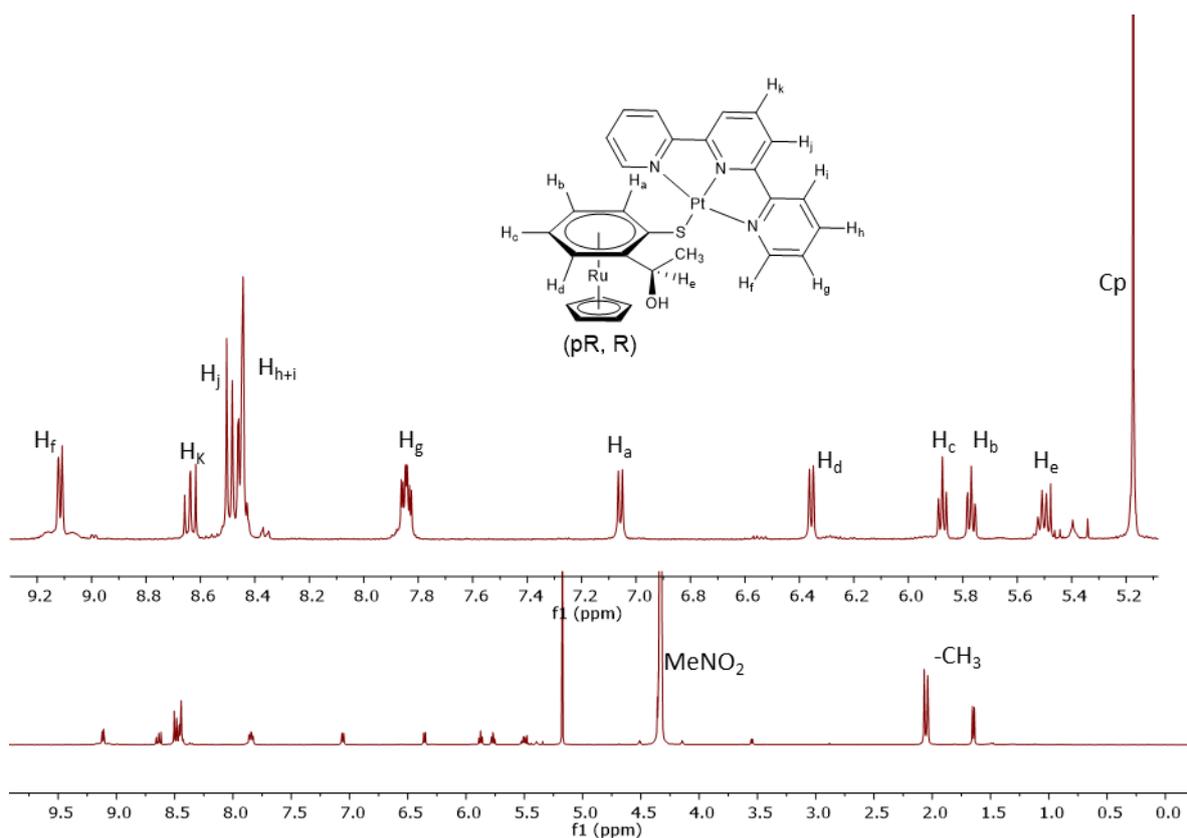


Figure IV. 19 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 300 K) du composé (pR, R)-**15**.

Ce spectre confirme la formation du produit (pR, R)-**15**. La brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ apparaît sous la forme de signaux aromatiques entre 8,4 et 9,2 ppm. L'équivalence des protons de la terpyridine deux à deux indique que la rotation autour de l'axe Pt-S est rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Remarquons comme précédemment, sur le signal des protons H_f la présence de satellites dus au couplage $^3J_{\text{Pt-H}}$ qui confirme l'intégrité de l'assemblage en solution. Quatre signaux entre 5,36 et 6,52 ppm sont attribués aux protons du cycle π -coordonné de l'organométalloligand tandis que le proton H_e apparaît à 5,29 ppm sous la forme d'un quadruplet caractéristique. Le Cp est associé au singulet à 5,2 ppm intégrant pour 5 protons. Le rapport des intégrations montre qu'il y a bien une brique de platine(II) $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$ pour un organométalloligand. Enfin, remarquons que dans le nitrométhane deutéré, nous n'observons pas de signal pour l'alcool benzylique. Cependant, le spectre IR nous confirme sa présence. Tous ces complexes ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques habituelles.

Structures à l'état solide.

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de (pR, R)-**15**, et de (\pm)-**15** dans le nitrométhane a permis d'obtenir des monocristaux de ces composés de façon quantitative. L'étude des cristaux de (pR, R)-**15** et (\pm)-**15** en DRX a donné les structures à l'état solide de ces complexes. Nous commencerons par détailler les points communs entre ces deux structures. Ainsi, les valeurs

des distances interatomiques et des angles sont très proches dans les deux structures. Les principales valeurs pour (\pm)-**15** sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Groupe d'espace	<i>P</i> -1	Pt1-S1	2.3106(15)	C16-C17	1.455(9)
Système	triclinique	Pt1-N1	2.023(6)	C17-C18	1.408(10)
a	10.4755(3)	Pt1-N2	1.969(5)	C18-C19	1.384(12)
b	12.3022(4)	Pt1-N3	2.030(5)	C19-C20	1.506(11)
c	16.6583(5)	Ru1-C16	2.285(6)	C20-C21	1.412(12)
α	93.376(2)	Ru1-C17	2.234(7)	C21-C16	1.415(9)
β	93.871(2)	Ru1-C18	2.199(7)	S1-Pt1-N1	100.03(17)
γ	98.203(2)	Ru1-C19	2.200(8)	S1-Pt1-N3	98.23(17)
V	2114.86(11) Å ³	Ru1-C20	2.198(9)	N1-Pt1-N2	80.9(2)
Z	2	Ru1-C21	2.204(7)	N1-Pt1-N3	161.7(2)
		S1-C16	1.756(6)	N2-Pt1-N3	80.9(2)

Tableau IV.1 Principales valeurs de distances (Å) et d'angles (°) de la structure à l'état solide du composé (\pm)-**15**.

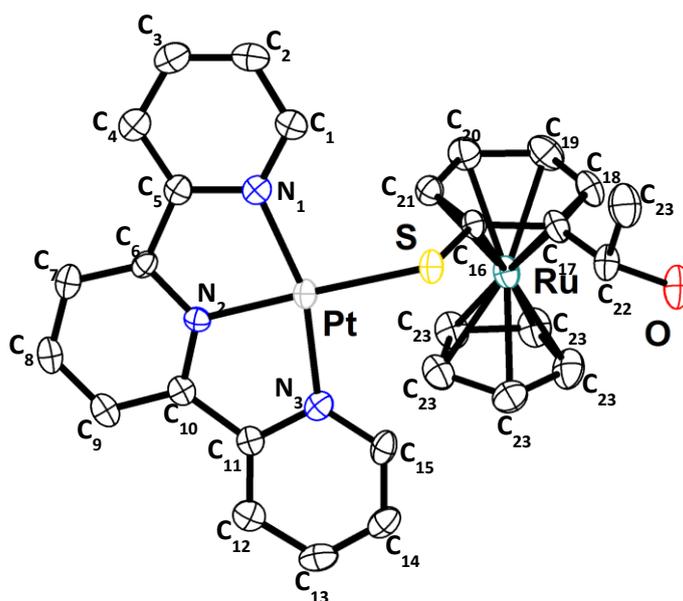


Figure IV. 20 Partie cationique de (\pm)-**15**.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces données. Tout d'abord, comme attendu, le Pt(II) est dans une géométrie plan-carré distordue. Le cycle π -coordonné au fragment « CpRu » l'est via un mode η^6 . En effet, nous pouvons remarquer que les distances entre le Ru1 et les six carbones C16-C21 sont très proches et montrent l'existence d'une interaction entre le métal et ces six carbones cycliques. De plus, ces six atomes sont parfaitement coplanaires. Cela est incompatible avec des modes de coordination η^4 ou η^5 qui entraîneraient des déviations par rapport à la coplanarité. De même, les distances C-C au sein de ce cycle sont toutes proches des valeurs

observées dans des cycles aromatiques (environ 1,40 Å). Enfin, la distance C16-S1 est dans la fourchette des liaisons simples.

Cependant, des informations importantes des deux structures résident dans leurs différences. La chiralité de (p*R*, *R*)-**15** et le caractère racémique de (±)-**15** induisent des différences structurales à l'état solide. Ce dernier composé racémique (±)-**15** cristallise dans un groupe d'espace triclinique *P*-1 ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma \neq \beta$) qui possède un centre de symétrie : ce groupe d'espace est intrinsèquement achiral. Les deux énantiomères se situent de part et d'autre du centre d'inversion. Le composé énantiopur (p*R*, *R*)-**15** cristallise lui dans le groupe d'espace orthorhombique *P*2₁2₁2₁ ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pt1-S1	2,298(3)	C16-C17	1,429(19)
Système	orthorhombique	Pt1-N1	2,011(12)	C17-C18	1,363(19)
a	11,4155(3)	Pt1-N2	1,948(11)	C18-C19	1,40(2)
b	22,9965(6)	Pt1-N3	2,023(11)	C19-C20	1,43(2)
c	27,3165(9)	Ru1-C16	2,269(14)	C20-C21	1,39(2)
α	90	Ru1-C17	2,205(13)	C21-C16	1,434(19)
β	90	Ru1-C18	2,195(14)	S1-Pt1-N1	97,6(3)
γ	90	Ru1-C19	2,210(15)	S1-Pt1-N3	99,7(4)
V	7171,0 Å ³	Ru1-C20	2,220(14)	N1-Pt1-N2	81,8(5)
Z	8	Ru1-C21	2,242(13)	N1-Pt1-N3	162,7(5)
		S1-C16	1,756(15)	N2-Pt1-N3	80,9(5)

Tableau IV.2 Principales valeurs de distances (Å) et d'angles (°) de la structure à l'état solide du composé (p*R*, *R*)-**15**.

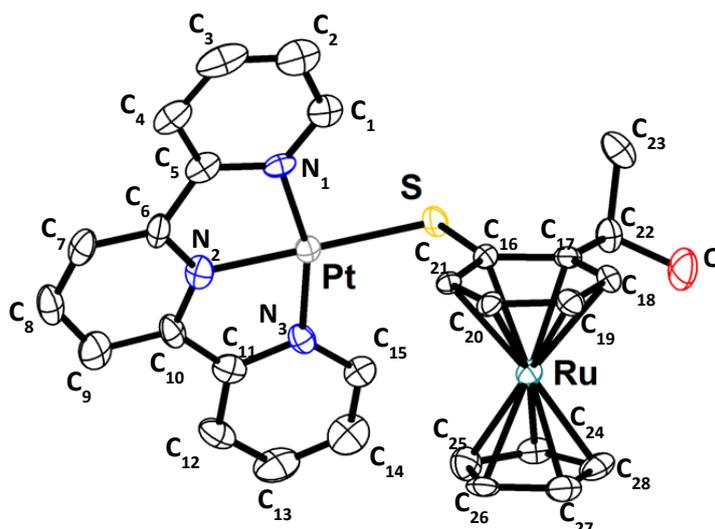


Figure IV. 21 Partie cationique des structures de (p*R*, *R*)-**15**

Ce groupe d'espace ne comporte que des axes translatoires d'ordre deux comme éléments de symétrie. N'ayant pas d'opération d'inversion, il s'agit d'un groupe d'espace chiral. Notons que la structure à l'état solide ne présente en effet qu'un unique énantiomère de configuration (*pR, R*) dans la maille. Pour l'étude cristallographique d'une structure chirale, il est également important de prendre en compte le paramètre de Flack *x* variant entre 0 et 1^[41]. Cette valeur, déduite des informations de la structure doit être le plus proche possible de 0 pour pouvoir déduire une quelconque information sur la chiralité de cette structure. Elle mesure la structure absolue d'un cristal non centro-symétrique et permet ainsi de confirmer la configuration absolue des molécules chirales de ce cristal. Dans le cas de (*pR, R*)-**15**, ce paramètre vaut *x*=-0.030(7). Cette valeur est suffisamment proche de zéro pour tirer de la structure les informations sur la configuration absolue des molécules. Ainsi, ce faible paramètre de Flack permet d'affirmer que la configuration (*pR, R*) observée cristallographiquement correspond bien à la réalité chimique des molécules du cristal. L'énantiopureté de ce complexe sera également confirmée par sa caractérisation chiroptique comme nous le verrons par la suite.

Lorsque l'on prête attention aux interactions intermoléculaires, il existe une différence notable entre les cristaux des composés racémique et énantiopur. Dans les deux structures, deux molécules distinctes interagissent à l'état solide pour former des dimères. Ces associations se font entre les deux unités [(*tpy*)Pt-S] via des interactions S- π , π - π et Pt...Pt. Ces dimères sont représentés sur la figure ci-dessous :

Dans le cristal du composé racémique (\pm)-**15**, les deux briques [(*tpy*)Pt] en interaction sont parfaitement parallèles entre elles. La distance entre les deux atomes de Pt(II) est de 3,434 Å. Les atomes de soufre sont distants de 3,293 Å du centre géométrique d'une des pyridines de la molécule adjacente. Les agrégations se font entre deux molécules de configurations opposées, il s'agit de dimère hétérochiraux. Dans le cristal énantiopur (*pR, R*)-**15**, les interactions sont plus faibles. Comme dans le cas du racémique, les deux briques [(*tpy*)Pt] en interaction forment deux plans parfaitement parallèles. La distance Pt...Pt est cette fois de 3,567 Å, soit près de 0,133 Å plus longue que dans le cristal racémique (\pm)-**15**. De même, les distances correspondant aux interactions S- π sont ici de 3,453 Å et 3,467 Å. Enfin, comme montré sur la figure suivante, les angles de torsion intermoléculaires [S-Pt-Pt'-S'] diffèrent d'une structure à l'autre.

[⁴¹] Djukic J.P., Hijazi A., Flack H.D., Bernadinelli G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 406-425.

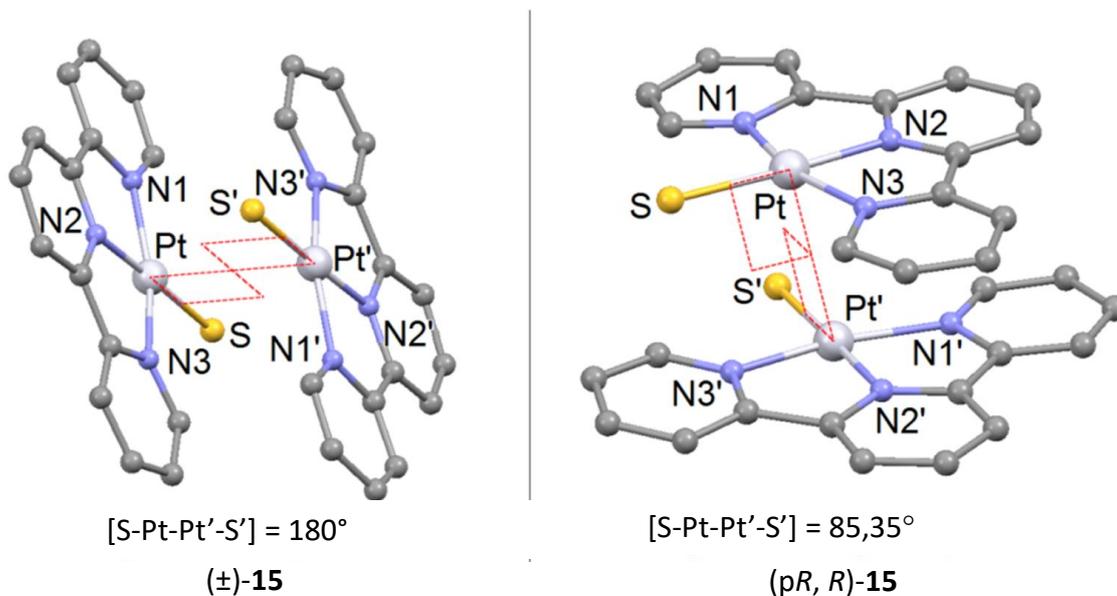


Figure IV. 22 Angles de torsion [S-Pt-Pt'-S']. Seules les unités [(tpy)Pt-S] sont exposées pour des raisons de clarté.

Alors que dans le cristal racémique (±)-**15**, les deux molécules, énantiomères l'une de l'autre, sont face-à-face en se positionnant tête-bêche (l'angle de torsion vaut 180°), le dimère homochiral présent dans la structure de (pR, R)-**15** montre un angle de torsion de $85,35^\circ$ proche de l'angle droit. D'autre part, notons que des résultats similaires ont été obtenus pour les assemblages racémiques de Pt(II) avec le ligand organométallique comportant Cp*Ru et aussi pour l'analogue énantiopur.

Nous avons pu constater ici que ces interactions diffèrent à l'état solide pour le composé **15** selon qu'il est racémique ou énantiopur. Cela montre que la chiralité du ligand organométallique va moduler l'arrangement à l'échelle supramoléculaire. Les variations observées au niveau des interactions intermoléculaires pourraient ainsi avoir des conséquences sur le comportement optique de ces composés.

D'autre part l'empilement montre la formation d'une chaîne supramoléculaire monodimensionnelle provoquée par les anions triflate qui relient les unités dimères entre elles.

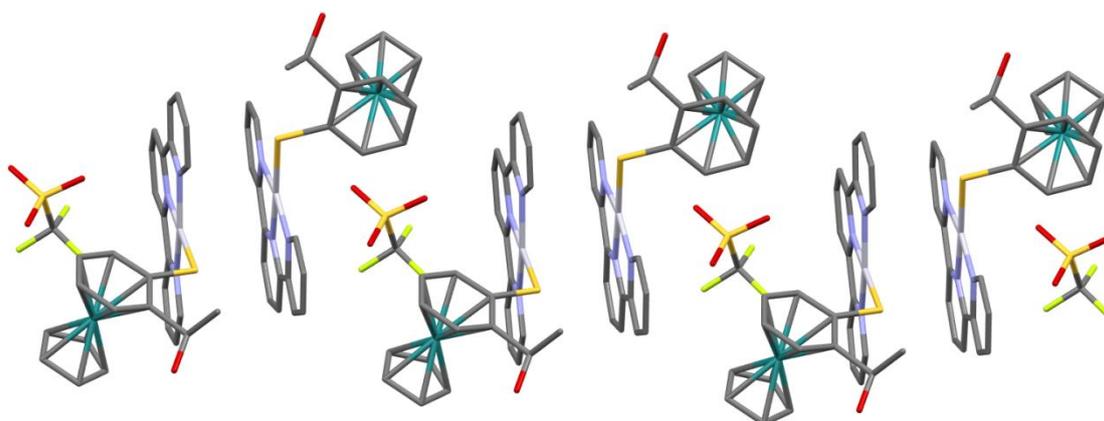


Figure IV. 23 Chaîne supramoléculaire monodimensionnelle observé pour (p*R*, *R*)-**15**.

Propriétés chiroptiques.

Afin de confirmer la relation d'énantiométrie entre les composés (p*R*, *R*)-**15** et (p*S*, *S*)-**15**, nous avons procédé à une étude de dichroïsme circulaire (DC) sur les monocristaux préalablement obtenus. Le DC s'appuie sur la capacité des molécules chirales à absorber différemment une lumière polarisée circulairement gauche ou droite, il constitue en cela une propriété chiroptique. Ces absorptions seront caractérisées par deux coefficients d'extinction molaires ε_G (pour la lumière polarisée gauche) et ε_D (pour la lumière polarisée droite). Le dichroïsme circulaire $\Delta\varepsilon$ est alors défini par la relation $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$ (exprimé en $M^{-1}.cm^{-1}$). Deux énantiomères doivent posséder des courbes de DC $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$ de signes opposés. A partir des cristaux préalablement obtenus, nous avons préparé des solutions à 5.10^{-4} M des complexes (p*R*, *R*)-**15** et (p*S*, *S*)-**15** dans le méthanol et procédé aux mesures de $\Delta\varepsilon$. Les courbes $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$ sont présentées dans la figure ci-dessous. Les courbes obtenues sont parfaitement symétriques par rapport à la ligne de base, ce qui confirme donc bien la relation d'énantiométrie entre les deux composés. L'effet dichroïque est d'une intensité moyenne pour nos produits: les valeurs maximales de $|\Delta\varepsilon|$ se situent autour de $50 M^{-1}.cm^{-1}$ (en guise de comparaison celle du $[(bpy)_3Ru]^{2+}$ se situent vers $170 M^{-1}.cm^{-1}$ et celles des platinahélicènes peuvent atteindre $300 M^{-1}.cm^{-1}$).

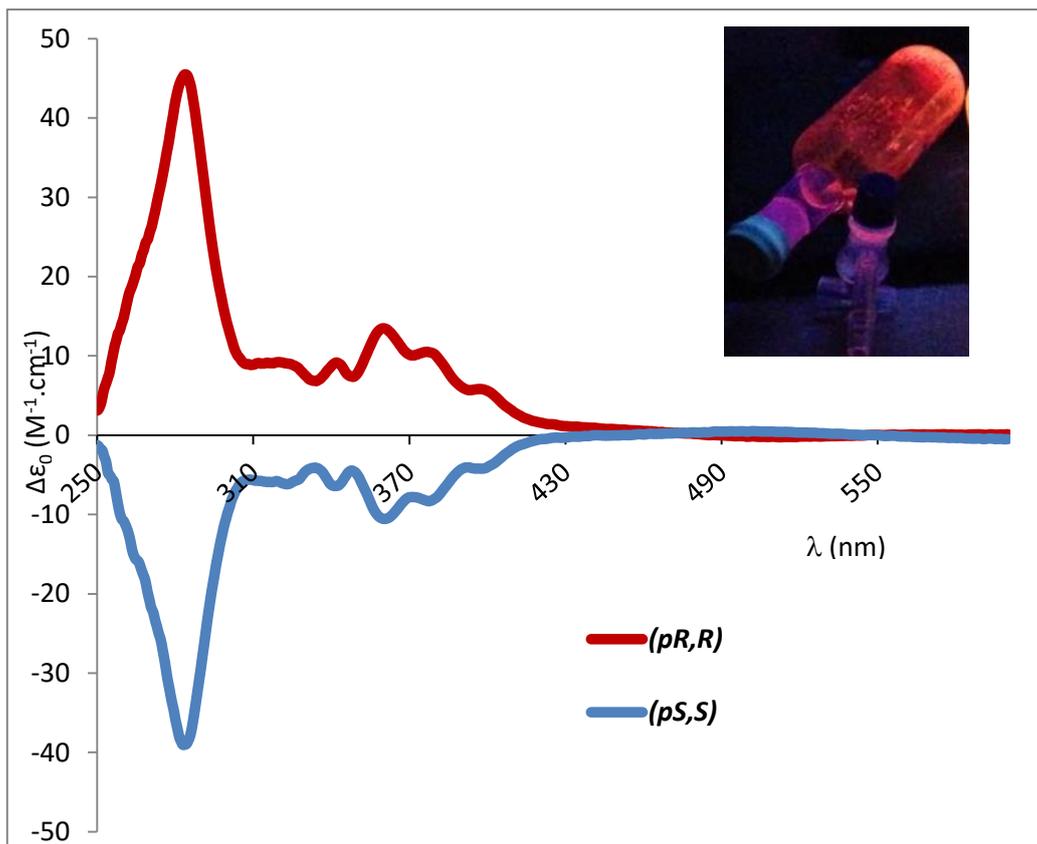


Figure IV. 24 Spectre de DC des composés (pR, R)-**15** et (pS, S)-**15**. Mesure à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans le méthanol à température ambiante dans une cuve de 1 mm.

IV 3. 3 Propriétés optiques.

Tous les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en collaboration avec l'équipe du Prof. Vivian Yam à l'université de Hong-Kong.

Absorption.

Les spectres d'absorption UV-Vis pour les trois produits **15** ont été enregistrés en solution dans l'acétone à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M. Les principales valeurs obtenues en absorption ainsi que les spectres d'absorption sont présentés ci-dessous.

Composé	λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
(±)- 15	344 (13460), 374 <i>ep.</i> (2310), 484 (570).
(<i>pR, R</i>)- 15	344 (14460), 374 <i>ep.</i> (2400), 484 (580).
(<i>pS, S</i>)- 15	344 (13000), 374 <i>ep.</i> (2260), 484 (590).

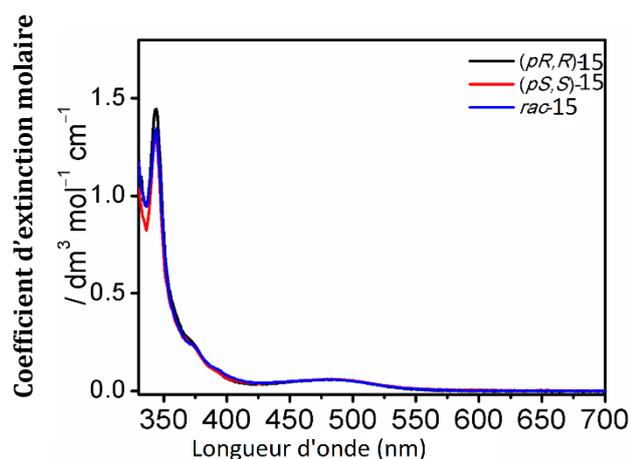


Tableau IV. 1 Valeurs obtenues en absorption (10^{-5} M dans l'acétone, 298 K). *ep.*= épaulement. Spectres UV-Vis des composés **15**.

Les nombreux travaux de l'équipe de Yam sur la brique $[(\text{tpy})\text{Pt}]^{2+}$,^{[42][43]} ainsi que de récents travaux sur la coordination de cette brique à des thiolates aromatiques,^[44] permettent l'analyse des données que nous avons obtenues. Remarquons tout d'abord qu'il n'existe pas de différences significatives entre les trois composés en ce qui concerne l'absorption dans les conditions expérimentales adoptées. Les trois spectres adoptent un comportement très classique pour ce type de composés. Dans la région de l'UV ($\lambda < 400$ nm) les bandes observées possédant des coefficients d'extinction ϵ assez élevés (de l'ordre de 10^4 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sont attribuées à des transitions intraligands ^1IL au sein de la terpyridine et de l'organométalloligand. Dans le domaine du visible, nous observons très clairement une bande à 484 nm responsable de la couleur rouge-vif des composés **15**. Cette bande possède un ϵ plus faible (de l'ordre de 10^3 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) typique de transitions de type transfert de charge au sein des complexes de platine(II). Elle est attribuée à un mélange des transitions $^1\text{MLCT}$ [$d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$] et $^1\text{L}^1\text{CT}$ [$\pi(\text{S}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$]. Rappelons que le précurseur solvaté $[(\text{tpy})\text{Pt}(\text{MeCN})][\text{OTf}]_2$ de même que le dérivé chloré $[(\text{tpy})\text{PtCl}][\text{Cl}]$ avaient des couleurs jaunes pâles. Comme l'a montré le groupe d'Omary, la coordination d'un soufre anionique bien plus σ -donneur que l'acétonitrile ou le chlore conduit à un complexe où les plus hautes orbitales occupées sont déstabilisées par rapport au précurseur chloré ou solvaté^[33]. La LUMO, reposant principalement sur le ligand tpy reste elle inchangée. Ainsi, le gap énergétique entre orbitales occupées et vacantes diminue, ce qui décale fortement vers le rouge la transition de transfert de charge :

^[42] Yam V.W.W., Tang R.P.L., Wong K.M.C., Cheung K.K., *Organometallics*, **2001**, 20, 4476-4482.

^[43] Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.

^[44] Chen W.H., Reinheimer E.W., Dunbar K.R., Omary M.A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2770-2772.

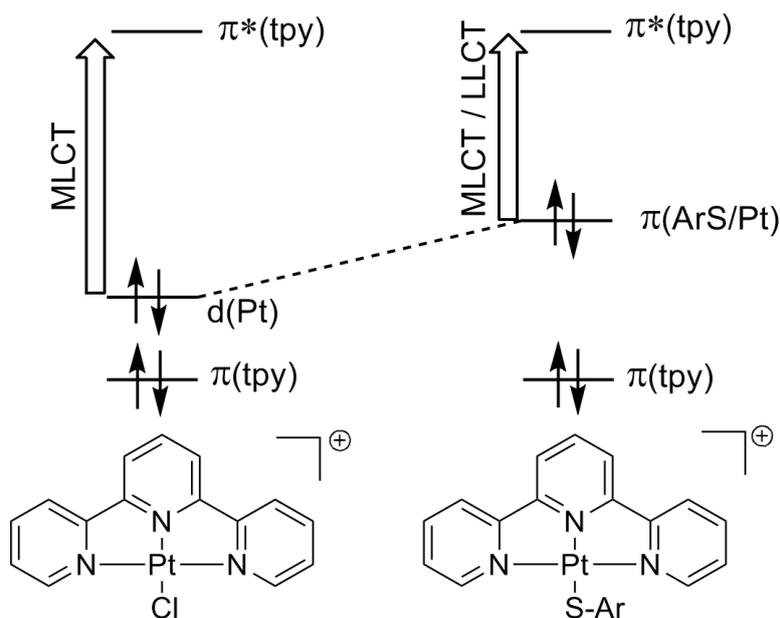


Schéma IV. 14 Explication schématique du décalage vers le rouge de la bande de transfert de charge^[38].

Emission.

Les propriétés d'émission des trois composés **15** ont été étudiées dans différentes conditions expérimentales. L'émission a été mesurée à température ambiante en solution dans l'acétone, à l'état solide et sous forme de films minces de 1,3-bis(carbazole-9-yl)benzene (MCP) dopés en complexes. Une mesure à l'état solide à 77 K a également été effectuée. Ces résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant. Tous les assemblages **15** se révèlent luminescents en solution, à l'état solide et en films minces. Rappelons que la brique de départ [(tpy)PtCl][Cl] n'est pas luminescente à température ambiante. Un ligand ancillaire soufré ne suffit pas non plus à ramener le phénomène de luminescence à température ambiante. L'équipe a précédemment montré que lorsque la brique [(tpy)Pt]²⁺ était coordonnée à un organométalloïd irido *p*-dithiobenzoquinone la luminescence n'apparaissait que vers 100 K.^[45]

^[45] Moussa J., Wong K.M.C., Chamoreau L.M., Amouri H., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 3526-3530.

Composé	Milieu (T /K)	λ_{em}/nm ($\tau_0/\mu s$)	Φ^b
(±)- 15	Acétone (298)	695 (0,1)	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	662 (0,6)	0,11
	Solide (77)	663 (4,0)	- ^c
	Film mince (294) ^a	570	0,11
(pR, R)- 15	Acétone (298)	695 (0,1)	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	665 (0,5)	0,10
	Solide (77)	660 (4,0)	- ^c
	Film mince (298) ^a	570	0,10
(pS, S)- 15	Acétone (298)	695 (0,1)	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	664 (0,6)	0,08
	Solide (77)	663 (4,0)	- ^c
	Film mince (298) ^a	570	0,12

Tableau IV. 2 Valeurs des longueurs d'onde d'émission, des temps de demi-vie radiatif à dilution infinie et des rendements quantiques des complexes **15**. ^a Film de MCP dopés à 5 %, excitation à 355 nm. ^b Mesuré à 294 K en prenant $[(bpy)_3Ru]^{2+}$ comme référence (solution dans MeCN, excitation à 436 nm, $\Phi=0,062$). ^c Non mesuré.

L'emploi de l'organométalloligand **10** comme ligand ancillaire prouve son efficacité : la luminescence des composés **15** en solution à température ambiante constitue un résultat très encourageant. La forte σ -donation du ligand ancillaire permet en effet de repousser à des énergies élevées, difficilement accessibles thermiquement, les états excités non-émissifs ^3d-d .^[46] Les émissions observées pour les composés **15** sont attribuées à des états excités $^3MLCT/LL'CT$. Ces émissions se font à basse énergie, dans la zone des rouges. De façon analogue à d'autres assemblages de $[(tpy)Pt]$ synthétisés par l'équipe, une participation d'états excités excimériques 3MMLCT à la luminescence est également possible même si le caractère principal de l'émission est attribué à un état 3MLCT .^[47] De façon très classique, la rigidification du milieu en passant à l'état solide ou en film mince décale vers le bleu les émissions observées. Enfin, la rigidification permet également d'atteindre de plus hautes valeurs de rendement quantique qu'en solution. En milieu rigidifié, les voies de désactivations non radiatives, comme par exemple par collision avec les molécules de solvants sont évitées ce qui favorise la désexcitation luminescente. Ces rendements quantiques, sont relativement élevés pour des complexes de Pt(II) à ligands tpy qui sont souvent non luminescents à température ambiante.^[48] De la même façon qu'en absorption, les trois composés **15** présentent en émission des comportements très similaires. Les modulations observées dans les structures à l'état solide pour les interactions intermoléculaires ne semblent ici pas jouer de rôle sur les propriétés optiques que nous

^[46] Yam V.W.W., Wong K.M.C., *Chem Comm.*, **2011**, 47, 11579-11592.

^[47] Moussa J., Wong K.M.C., Le Goff X.F., Rager M.N., Chan C.K.M., Yam V.W.W., Amouri H., *Organometallics*, **2013**, 32, 4985-4992.

^[48] McMillin D.R., Moore J.J., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 229, 113-121.

avons mesurées. Nous donnons dans la figure ci-dessous les spectres d'émission qui ont été enregistrés :

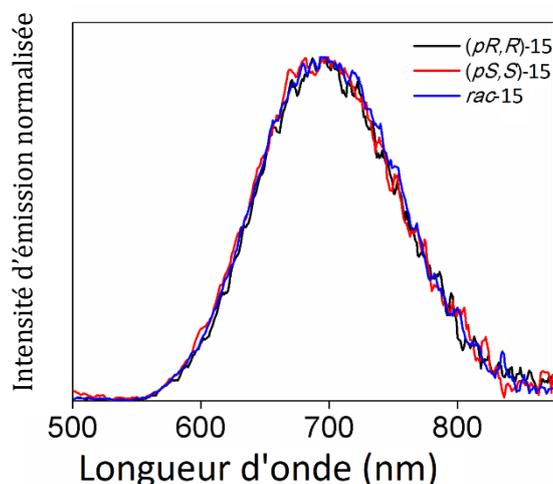


Figure IV. 25 Spectres d'émissions des composés (pR, R)-**15** (pS, S)-**15** et (±)-**15** dans l'acétone à 298 K.

Il n'y a que très peu de différence d'émission en fonction de la stéréochimie des composés. Quelle que soit la condition de mesure, les courbes des deux énantiomères et du composé racémique sont pratiquement superposables. Il semble donc que pour les composés **15**, les différences dans les agrégations intermoléculaires sont trop faibles pour observer des variations dans les phénomènes optiques.

IV 4. Nouveaux Assemblage de Pt(terpy-*t*-Bu) chiraux et luminescents

IV 4. 1 Synthèse

Nous avons voulu changer le Pt(terpy) par une brique de Pt(terpy(*t*Bu)₃) afin de moduler les effets stériques des assemblages et aussi leur influence sur les interactions Pt...Pt et π - π supramoléculaires, ainsi que la solubilité des complexes^[49].

Le groupe de Yam *et al.* a pu montrer quelques rares exemples où cette brique encombrée [(*t*-Bu₃-tpy)Pt]²⁺ pouvait donner lieu à des interactions Pt...Pt et π - π ,^{[50][51]} mais ces cas restent des exceptions.

^[49] Baddour, F. G.; Kahn, M. I.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Doerrer, L. H. *Chem. Commun.* 2010, 46 (27), 4968.

^[50] Lo H.S., Yip S.K., Zhu N., Yam V.W.W., *Dalton Trans.*, **2007**, 4386-4389.

^[51] Tanaka Y., Wong K.M.C., Yam V.W.W., *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1185-1191.

Nous avons donc procédé à la synthèse de trois nouveaux assemblages (\pm)-**16**, (*pR*, *R*)-**16** et (*pS*, *S*)-**16** en suivant la voie de synthèse présentée dans le schéma ci-dessous :

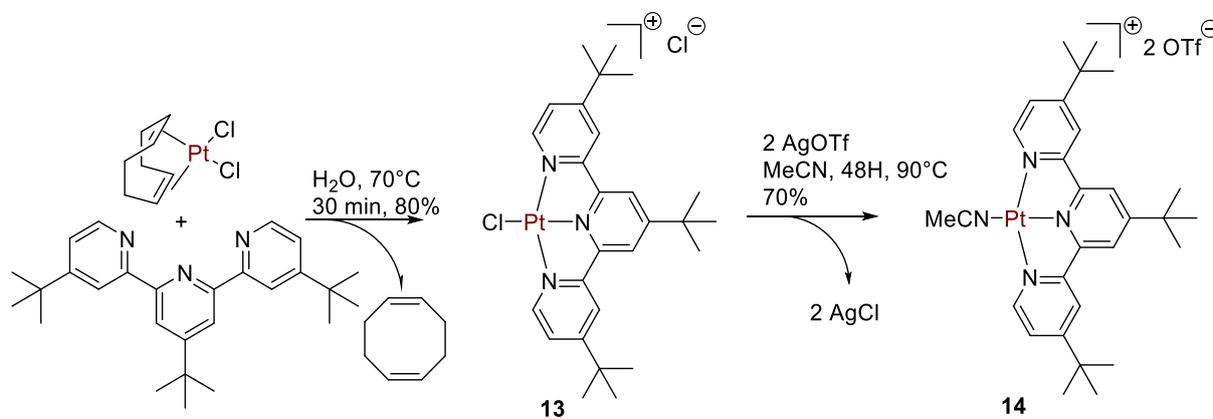


Schéma IV. 15 Synthèse des de la brique de platine $[\text{PtMeCN}(\text{terpy-}t\text{Bu}_3)]\text{OTf}$ **14**

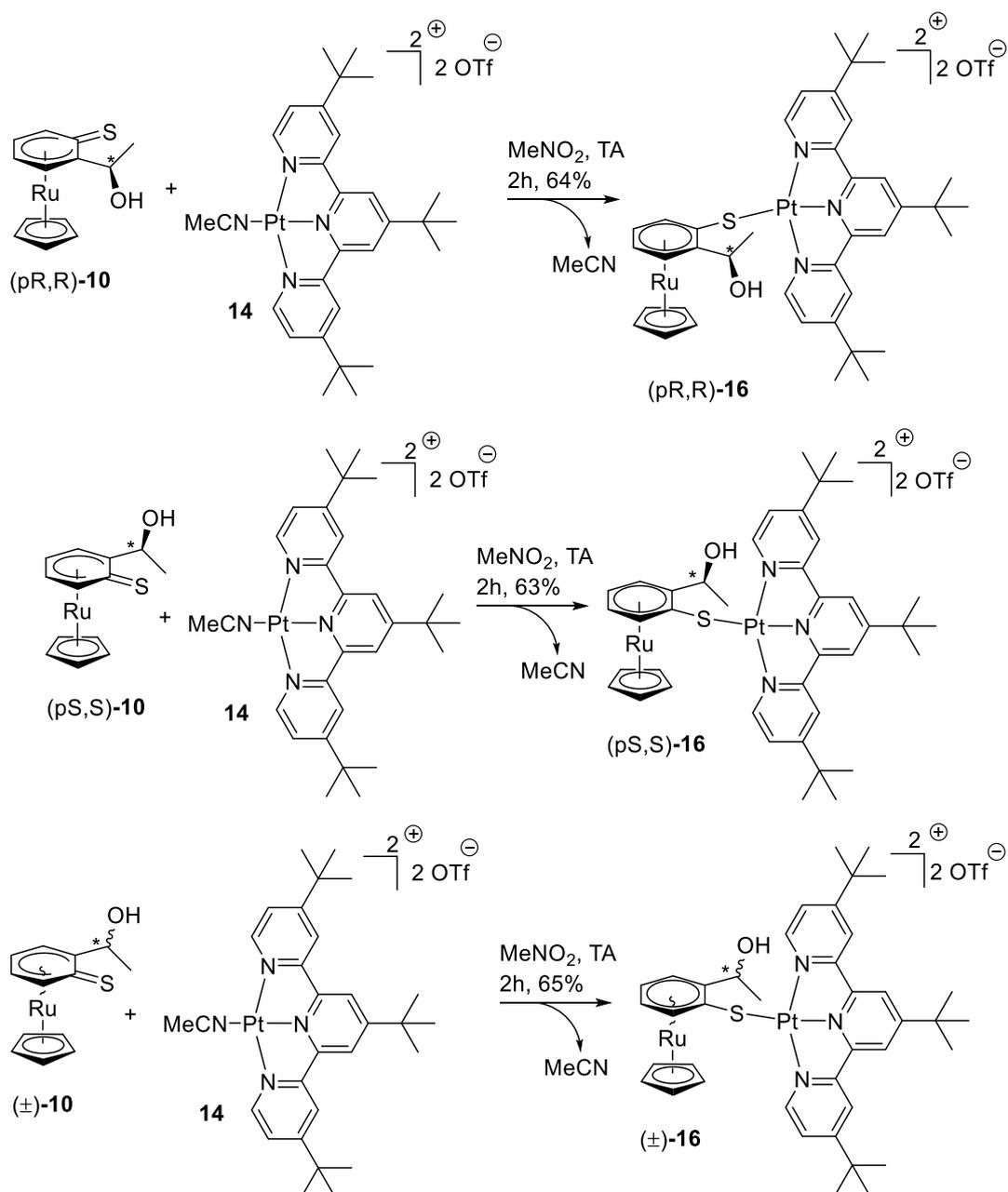


Schéma IV. 16 Synthèse des assemblages hétéro-bimétalliques **16**

IV 4. 2 Caractérisations.

Caractérisations spectroscopiques.

La caractérisation de ces produits a été faite en utilisant les méthodes usuelles. Il n'existe pas de différence entre les spectres de RMN et d'infra-rouge des complexes (±)-**16**, (pR, R)-**16** et (pS, S)-**16**, aussi nous ne présentons que les caractérisations pour un seul produit, le (±)-**16**, les composés énantiopurs présentant des caractéristiques analogues. Ainsi, le spectre IR montre la présence des anions triflate par les deux bandes caractéristiques à 1252 et 1027 cm⁻¹. De plus, une bande large à 3430 cm⁻¹ confirme la présence de la fonction alcool. Les spectres de RMN ¹H et ¹³C ont été

enregistrés dans le nitrométhane deutéré. Nous présentons ci-dessous le spectre de RMN ^1H du composé (\pm)-**16**.

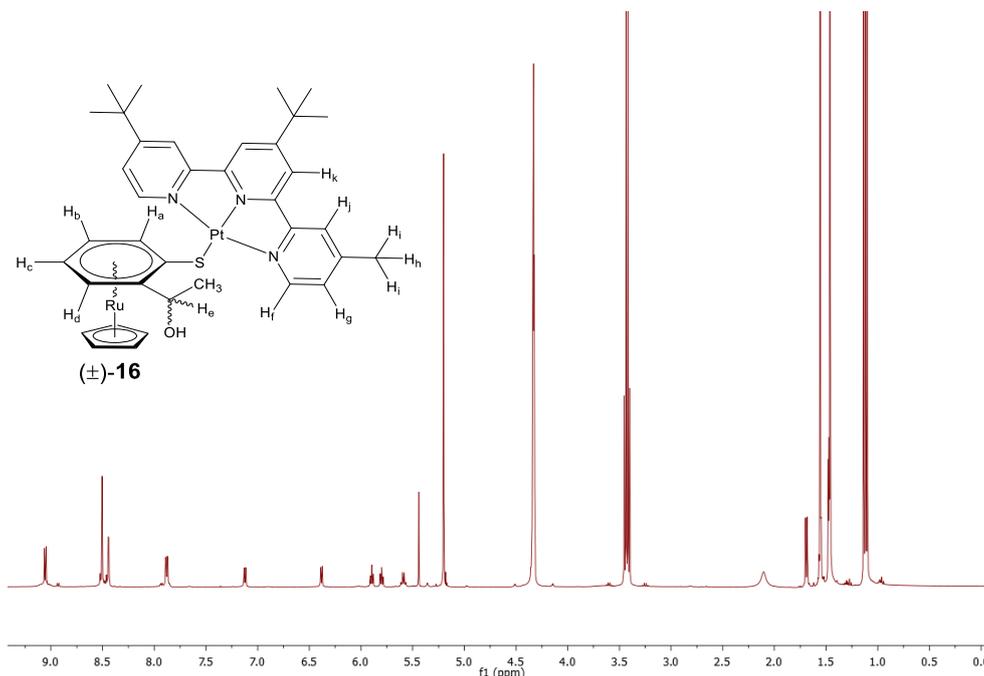


Figure IV. 26 Spectre RMN ^1H (CD_3NO_2 , 400 MHz, 298 K) du composé (\pm)-**16**.

Ce spectre confirme la formation du produit (\pm)-**16**. Ainsi, les cinq protons du Cp sont présents sous la forme d'un singulet à 5,2 ppm. Le ligand terpyridine fonctionnalisé est caractérisé dans la zone des protons aromatiques par quatre signaux distincts entre 6,4 et 9,1 ppm, intégrant chacun pour deux protons. La fonctionnalisation de ce ligand rend son spectre RMN beaucoup plus simple, ainsi la pyridine centrale est caractérisée par un unique singulet à 8,5 ppm. Deux singulets à 1,56 et 1,44 ppm intégrant respectivement pour 9 et 18 protons sont attribués aux trois groupements *t*-Bu du ligand. L'équivalence des protons de ce ligand *t*-Bu₃-tpy deux à deux indique la rotation rapide autour de l'axe S-Pt. Le cycle π -coordonné apparaît sous la forme de quatre signaux entre 7.8 et 9.1 ppm. Enfin, le groupement éthanol est caractérisé par la présence du doublet, intégrant pour les trois protons du méthyl à 1,69 ppm, du quadruplet à 5,59 ppm correspondant à H_e. Remarquons pour finir, que le proton de l'alcool qui n'était pas observable dans CD_3NO_2 pour le composé (*pR*, *R*)-**15** apparaît ici sous la forme d'un doublet à 2,10 ppm.

Propriétés chiroptiques.

Nous avons voulu confirmer la relation d'énantiométrie entre les composés (*pR*, *R*)-**16** et (*pS*, *S*)-**16**. Pour cela, les courbes de dichroïsme circulaire de ces composés ont été enregistrées. Des solutions de ces composés à 5.10^{-4} M dans le méthanol ont été préparées. Les spectres de dichroïsme circulaire obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous.

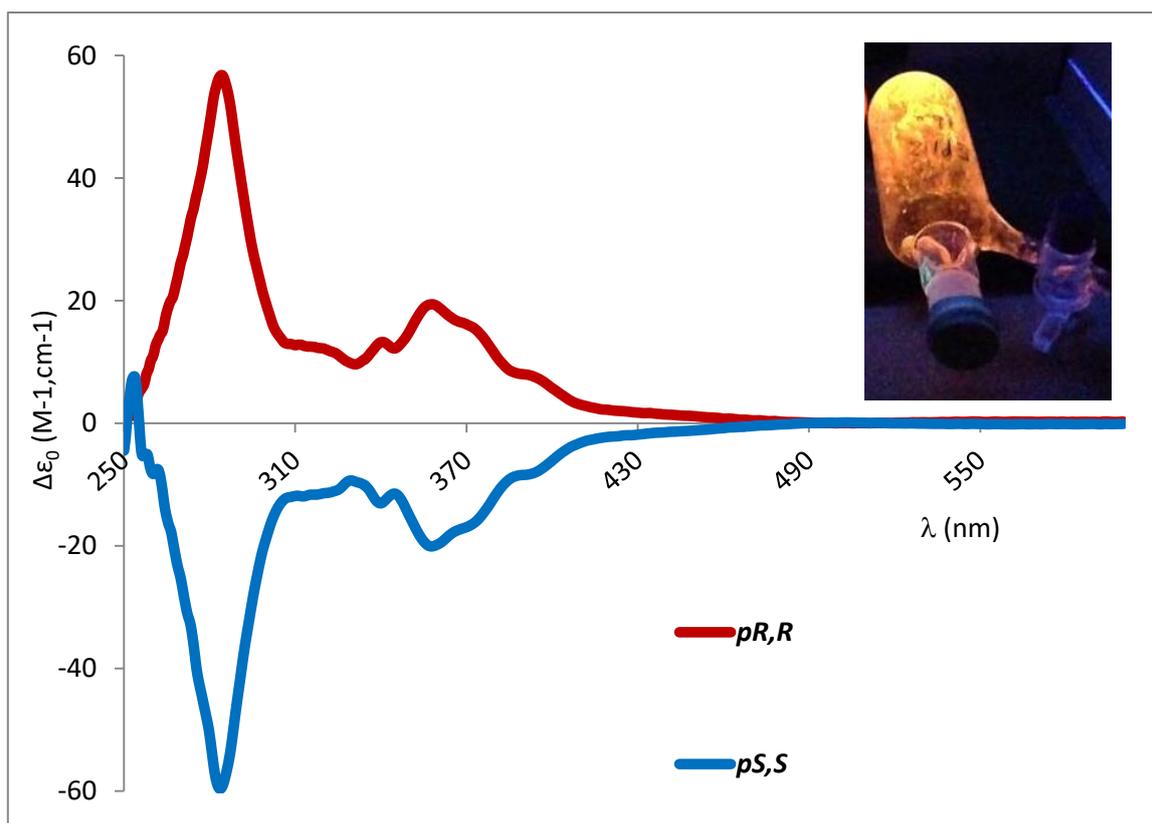


Figure IV. 27 Spectre de dichroïsme circulaire des composés (*pR, R*)-**16** et (*pS, S*)-**16**. Mesure à 5.10^{-4} M dans le méthanol à température ambiante dans une cuve de 1 mm.

Les courbes de dichroïsme circulaire obtenues sont symétriques par rapport à la ligne de base, ce qui confirme la relation d'énantiométrie entre les composés (*pR, R*)-**16** et (*pS, S*)-**16**. Notons de plus que le profil de ces courbes est proche de celui obtenu pour les composés **15** et présenté figure IV.27. Ainsi, les courbes se croisent à 490 nm. Cela semble indiquer que la fonctionnalisation du ligand terpyridine par des groupements *t*-Bu n'a que peu d'impact sur l'origine des effets Cotton. Remarquons encore que les composés (*pR, R*)-**15** et (*pR, R*)-**16** d'une part, (*pS, S*)-**15** et (*pS, S*)-**16** d'autre part ont des effets Cotton de même signe en dichroïsme circulaire. Enfin, les intensités dichroïques observées restent du même ordre que pour les composés **15**, nous avons en effet au maximum $|\Delta\epsilon| \approx 60 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Structure à l'état solide.

La diffusion d'éther diéthylique dans des solutions de (\pm)-**16** et de (*pR, R*)-**16**, dans le nitrométhane a permis d'obtenir des monocristaux rouge-orangés de ces composés. L'étude des cristaux de (*pR, R*)-**16** et (\pm)-**16** en DRX a donné les structures à l'état solide de ces complexes. Nous commencerons par détailler les points communs entre ces deux structures. Ainsi, les valeurs des distances interatomiques et des angles sont très proches dans les deux structures. Les principales

valeurs pour (\pm)-16 sont présentées dans le tableau ci-dessous. La partie cationique de l'unité asymétrique est présentée dans la figure ci-dessous :

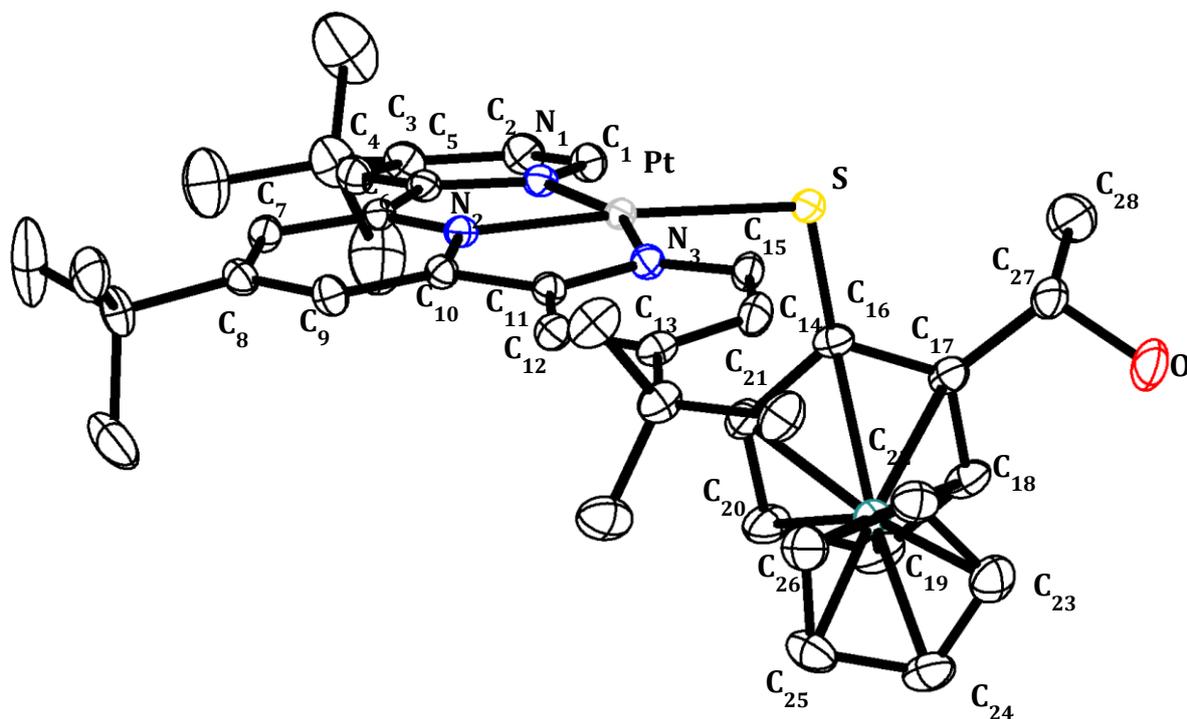


Figure IV. 28 Partie cationique de la structure à l'état solide du composé (\pm)-16.

Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace P-1 dans le système triclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$). Ce groupe d'espace hautement symétrique contient un miroir translatore et un axe de roto-inversion, il est donc intrinsèquement achiral. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les principales valeurs correspondant à cette structure.

Groupe d'espace système	P-1 Triclinique	Pt1-S1 2.3127(11) Pt1-N1 2.028(4) Pt1-N2 1.960(4) Pt1-N3 2.018(4)	C16-C17 1.432(7) C17-C18 1.403(7) C18-C19 1.389(9) C19-C20 1.396(9)	Pt1-S1 2.3127(11) Pt1-N1 2.028(4) Pt1-N2 1.960(4) Pt1-N3 2.018(4)
a	12.0395(7)	Ru1-C16 2.286(5)	C20-C21 1.418(7)	Ru1-C16 2.286(5)
b	13.3748(8)	Ru1-C17 2.214(5)	C21-C16 1.419(7)	Ru1-C17 2.214(5)
c	15.7069(10)	Ru1-C18 2.181(5)	S1-Pt1-N1 97,6(3)	Ru1-C18 2.181(5)
α	101,603(4)	Ru1-C19 2.198(6)	S1-Pt1-N3 99,7(4)	Ru1-C19 2,210(15)
β	104.339(3)	Ru1-C20 2.193(6)	N1-Pt1-N2 80.63(15)	Ru1-C20 2.198(6)
γ	101.503(4)	Ru1-C21 2.213(5)	N1-Pt1-N3 161.14(15)	Ru1-C21 2.193(6)
V	2316.1(2) \AA^3	S1-C16 1.763(5)	N2-Pt1-N3 80.75(15)	S1-C16 1.763(5)
Z	2			

Tableau IV. 3 Principales valeurs de distances (\AA) et en degré ($^\circ$) de la structure à l'état solide de (\pm)-**16**.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus présentent des ressemblances avec celles de la structure de (\pm)-**15** présenté plus haut. Les conclusions tirées de l'étude de la structure de (\pm)-**15** restent vraies ici. Ainsi, l'atome de Pt(II) est bien dans un environnement plan-carré distordu, les atomes N1, N2, N3, S1 et Pt1 étant parfaitement coplanaires. La longueur de la liaison C1-S1 indique son caractère simple. Le cycle π -coordonné par le fragment "CpRu" l'est via un mode η^6 comme le montrent la coplanarité des six carbones de ce cycle. Notons cependant que les distances Ru1-C de ce cycle présentent des écarts légèrement plus grands entre elles que dans la structure de (\pm)-**15**. Cela pourrait marquer un caractère aromatique moins affirmé dans le cas de (\pm)-**16**. Ces différences restent faibles et ces distances Ru1-C indiquent bien une interaction entre le métal et ces six atomes. Intéressons-nous maintenant aux interactions intermoléculaires ayant lieu au sein de cette structure. L'utilisation de cette brique de Pt(II) encombrée empêche généralement de telles interactions de se produire à l'état solide. Comme dans le cas des analogues Pt(II) mais avec le ligand organométallique soufré contenant Cp*Ru, nous pouvons observer la formation de dimères au sein de la structure de (\pm)-**16**, exposés dans la figure ci-dessous. La formation de ces dimères doit sans doute être facilitée par la rotation autour de l'axe de coordination S-Pt qui permet aux deux unités de s'orienter de façon à minimiser les interactions stériques.

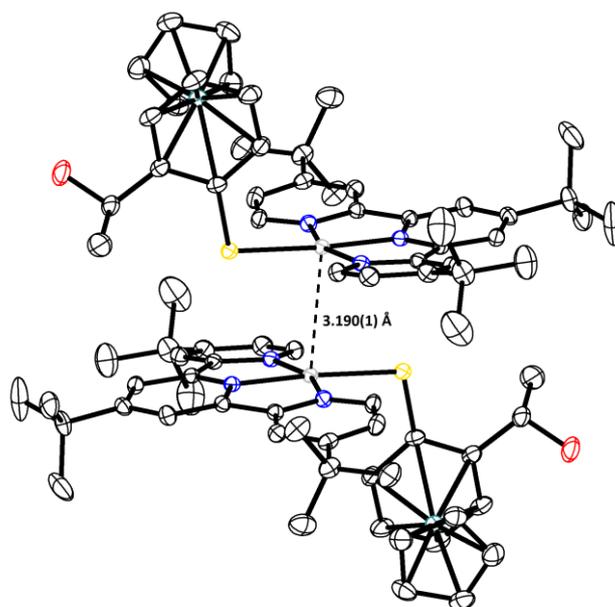


Figure IV. 29 Partie cationique de la structure de (±)-**16** montrant l'agrégation intermoléculaire sous forme de dimères.

Les deux unités monomères interagissent entre elles via des interactions Pt...Pt, S- π et π - π ayant lieu au sein des parties [(*t*-Bu₃-tpy)Pt-S]. Les deux ligands terpyridines forment des plans pratiquement parallèles et ils se disposent en tête-bêche comme dans le cas de (±)-**15** avec un angle $\theta = 180^\circ$. De plus, non seulement ces interactions intermoléculaires existent mais elles sont plus fortes que toutes celles observées dans les structures des assemblages non fonctionnalisés (±)-**15** et (*pR*, *R*)-**15**. L'interaction S- π est caractérisée par la distance entre un atome de soufre et le centre géométrique du cycle aromatique en interaction avec lui. Cette distance est ici de 3,439 Å, elle valait pour rappel 3,801 Å pour (±)-**15** et 3,45 Å pour (*pR*, *R*)-**15**. De même, la distance Pt-Pt vaut ici 3,190 Å alors qu'elle était de 3,434 Å pour (±)-**15** et de 3,567 Å pour (*pR*, *R*)-**15**. Cette distance Pt-Pt est considérée comme une interaction forte.

D'autre part, en ce qui concerne l'espèce énantiopure (*pR*, *R*)-**16** après plusieurs tentatives il a été possible de faire cristalliser le composé pour une étude cristallographique. Ce dernier cristallise dans la maille chirale $P2_1$. Les principales distances et angles sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Groupe d'espace	$P2_1$	Pt1-S1	2.310(5)	C16-C17	1.41(3)
Système	monoclinique	Pt1-N1	1.970(15)	C17-C18	1.35(3)
a	15.2313(6)	Pt1-N2	1.966(15)	C18-C19	1.39(4)
b	22.6698(8)	Pt1-N3	1.994(17)	C19-C20	1.45(3)
c	16.7933(7)	Ru1-C16	2.26(2)	C20-C21	1.45(3)
α	90	Ru1-C17	2.22(2)	C21-C16	1.42(3)
β	114.500(3)	Ru1-C18	2.12(4)	S1-Pt1-N1	99.4(5)
γ	90	Ru1-C19	2.19(3)	S1-Pt1-N3	99.7(4)
V	5276.5(4)	Ru1-C20	2.20(3)	N1-Pt1-N2	80.6(7)
Z	2	Ru1-C21	2.20(2)	N1-Pt1-N3	160.9(6)
		S1-C16	1.751(19)	N2-Pt1-N3	80.3(7)

Tableau IV. 4 Principales valeurs de distances (Å) et d'angles (°) de la structure à l'état solide du composé (pR, R)-16.

D'une manière générale le ligand organométallique chiral est lié à la brique Pt(terpy) par l'atome de soufre. Le cycle est π -coordonné au CpRu. Lorsqu'on examine l'empilement dans la maille on constate que le dimère homochirale est disposé d'une façon tête bêche de manière similaire au dimère hétérochirale mais avec un angle de torsion $\theta = 164,65^\circ$. Par contre à cause de la gêne stérique on observe une distance Pt-Pt= 3.604 Å la plus faible. Dans le cas présent du cristal de (pR, R)-16, ces agrégations se font entre deux molécules homochirales (pR, R) : (voir Figure IV. 31)

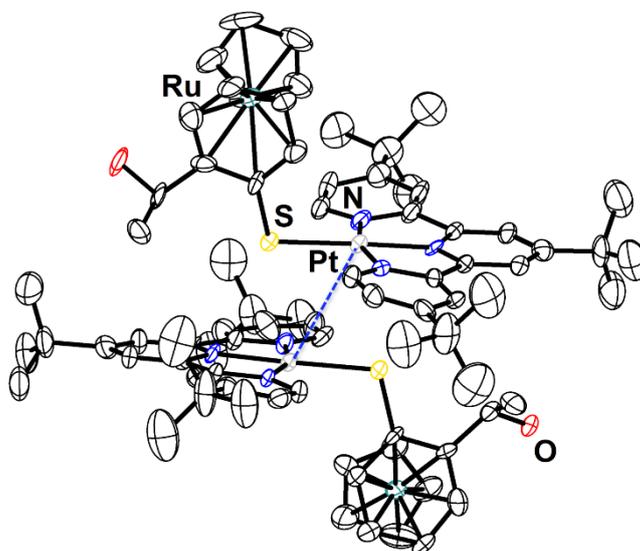


Figure IV. 30 Dimère du complexe (pR, R)-16

En résumé le ligand organométallique contrôle l'arrangement des monomères à l'échelle supramoléculaire, soit homochirale ou hétérochirale et ainsi les distances Pt-Pt et π - π dans les assemblages (\pm)-16 et (pR, R)-16.

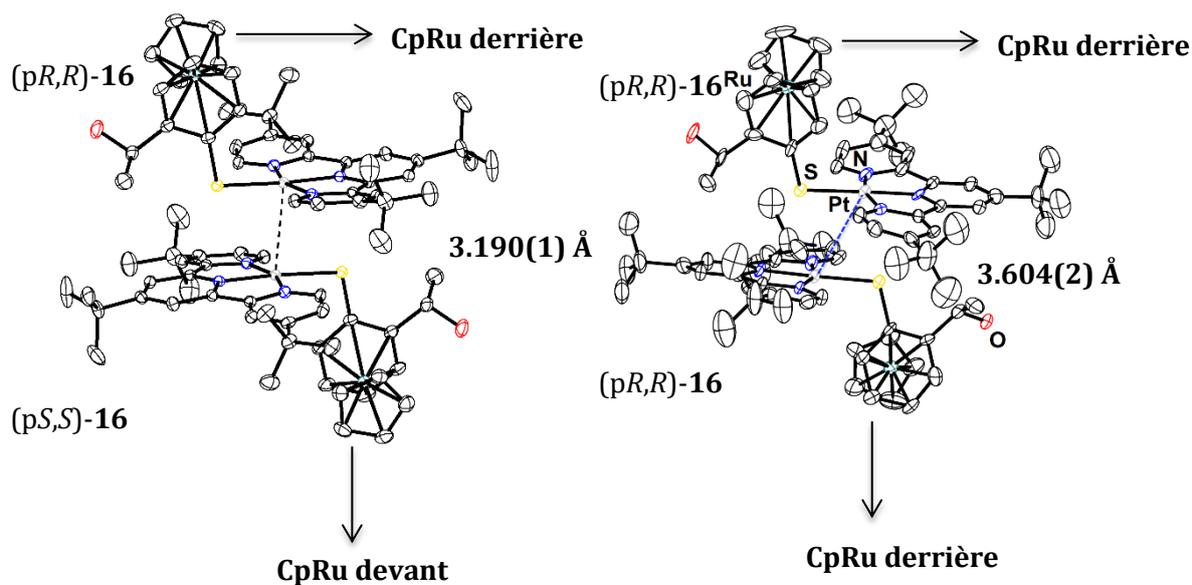


Figure IV. 31 Comparaison entre l'assemblage homochirale (pS, S)-16 et hétérochirale (±)-16. La stéréochimie de la chiralité planaire suit la convention de Shlogl^[52].

IV 4. 3 Propriétés optiques.

Les propriétés optiques des trois composés (±)-16, (pR, R)-16 et (pS, S)-16 ont également été étudiées en collaboration avec le groupe du Prof. Vivian Yam à l'université de Hong-Kong.

Absorption.

L'étude en absorption des composés en solution a été faite comme précédemment à des concentrations de $1 \cdot 10^{-5}$ M dans l'acétone à température ambiante. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

[⁵²] Schlöggl, K. J. Organomet. Chem. 1986, 300 (1–2), 219.

Composé	λ /nm) (ϵ /M ⁻¹ .cm ⁻¹)
(±)- 16	341 (18080), 372 <i>ep.</i> (2880), 470 (650).
(<i>pR</i> , <i>pR</i>)- 16	341 (16850), 371 <i>ep.</i> (2260), 470 (670).
(<i>pS</i> , <i>S</i>)- 16	340 (19420), 372 <i>ep.</i> (2590), 470 (650).

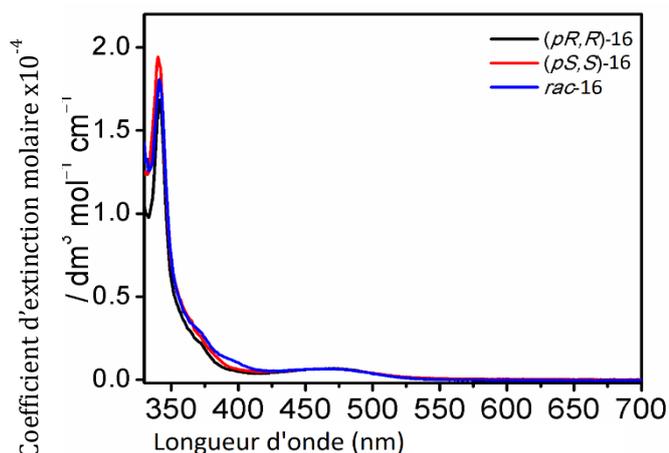


Tableau IV. 5 Valeurs obtenues en absorption (10^{-5} M dans l'acétone, 298 K). *ep.*= épaulement. Spectres UV-Vis des composés **16**.

Ces spectres d'absorption ont un profil proche de ceux présentés au tableau IV.2 pour les composés non fonctionnalisés **15**. Ainsi, les absorptions à hautes énergies ($\lambda < 400$ nm) avec d'importants coefficients d'extinction (ϵ de l'ordre de 10^4 M⁻¹.cm⁻¹) correspondent à des transitions intraligands ¹IL au sein du ligand *t*-Bu₃-tpy et de l'organométalloligand. Dans le visible, une bande large plus faible ($\epsilon \approx 1900$ M⁻¹.cm⁻¹) donne leur couleur rouge-orangée aux complexes **16** et correspond à un mélange des transitions ¹MLCT [$d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})$] et ¹L'LCT [$\pi(\text{S}) \rightarrow \pi^*(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})$]. Rappelons que pour les composés **15**, cette bande était légèrement plus décalée vers le rouge (à 484 nm), ce qui donnait aux produits **15** une couleur rouge vif. Cet écart de 14 nm entre les bandes de transfert de charge des composés **15** et **16** s'explique par la présence des trois groupements *t*-Bu du ligand terpyridine. Ces derniers, par leur effet inductif donneur, déstabilisent l'orbitale π^* du ligand *t*-Bu₃-tpy. Ainsi le gap énergétique entre orbitales occupées et vacantes augmente ce qui décale la transition de transfert de charge vers les longueurs d'onde plus courtes. Enfin, encore une fois, nous n'observons pas de différences en solution entre le composé racémique (±)-**16** et les produits énantiopurs (*pR*, *R*)-**16** et (*pS*, *S*)-**16** qui présentent des spectres d'absorption superposables.

Emission.

L'étude des propriétés d'émission a été effectuée à température ambiante en solution dans l'acétone, à l'état solide et en film mince de MCP dopé. Les spectres à l'état solide à 77K ont également été enregistrés. Les résultats de ces études en émission sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composé	Milieu (T (K))	λ_{em} (nm) ($\tau_0(\mu s)$)	Φ^b
(±)-16	Acétone (298)	670 (<0,1)	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	628 (0,5)	0,05
	Solide (77)	616 (7,0)	- ^c
	Film mince (298) ^a	550	0,15
(pR, R)-16	Acétone (298)	670 (<0,1)	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	629(0,4)	0,06
	Solide (77)	612 (6,0)	- ^c
	Film mince (298) ^a	550	0,11
(pS, S)-16	Acétone (298)	670 (<0,1)	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	Solide (298)	627 (0,4)	0,06
	Solide (77)	610 (6,0)	- ^c
	Film mince (298) ^a	550	0,12

Tableau IV. 6 Valeurs des longueurs d'onde d'émission, des temps de demi-vie radiatifs à dilution infinie et des rendements quantiques des complexes **16**. ^a Film de MCP dopés à 5 %, excitation à 340 nm. ^b Mesuré à 298 K en prenant $[(bpy)_3Ru]^{2+}$ comme référence (solution dans MeCN, excitation à 436 nm, $\Phi=0,062$). ^c Non mesuré.

Les trois produits **(±)-16**, **(pR, R)-16** et **(pS, S)-16** se révèlent tous luminescents en solution, à l'état solide et en film mince dopé et cela, à température ambiante. Les bandes observées en émission ont été attribuées à un état triplet ³MLCT/LLCT. En solution, les composés fonctionnalisés **16** émettent à une longueur d'onde plus courte (670 nm) que leurs analogues non fonctionnalisés **15** (795 nm). Ce décalage vers le bleu s'explique encore par la présence des groupements *t*-Bu. Ces derniers, déstabilisent l'orbitale $\pi^*(t\text{-Bu}_3\text{-tpy})$ ce qui donne une énergie d'émission plus élevée pour l'état excité ³MLCT/LLCT. Remarquons également qu'une fois encore, la rigidification du milieu par le passage à l'état solide ou l'abaissement de la température, décale la longueur d'onde d'émission vers le bleu et permet l'augmentation du rendement quantique Φ .

Considérons maintenant les spectres d'émission obtenus à l'état solide à basse température présentés dans la figure suivante :

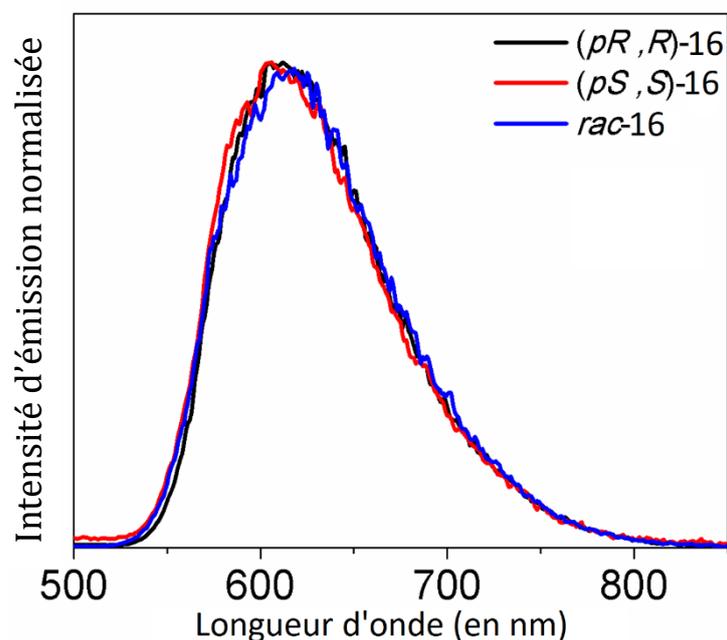


Figure IV. 32 Spectres d'émission des composés **16** à l'état solide à 77K.

Nous pouvons remarquer dans la figure IV.43 ci-dessus, que le spectre du composé racémique (\pm)-**16** présente un décalage léger vers le rouge par rapport aux composés énantiopurs (pR, R)-**16** et (pS, S)-**16** qui sont eux, parfaitement superposables. Le maximum d'émission passe ainsi de 610 nm ($t=6\mu s$) (composés énantiopurs) à 616 nm (composé racémique) et avec une durée de vie plus longue ($t=7\mu s$). Cette variation de la longueur d'onde d'émission doit découler de différences dans la façon dont les molécules s'agencent à l'état solide. Cette différence est relativement faible et inférieure à ce que l'on s'attendait. Cela peut s'expliquer par la perte de la cristallinité des assemblages lors de la mesure. D'ailleurs ce phénomène a été observé par Ito *et al* avec les assemblages homo- et hétérochiraux d'or dont nous avons présenté l'exemple dans l'introduction de ce chapitre. Nous sommes donc parvenus, en passant d'un solide énantiopur à un solide racémique à moduler les agrégations intermoléculaires. Ces dernières semblent être responsables de modifications dans la longueur d'onde d'émission des composés **16** à l'état solide à basse température. L'effet que nous avons exposé ici, constitue un rapport de modulation d'une longueur d'onde d'émission directement imputable à l'environnement chiral d'un luminophore qui affecte les interactions Pt...Pt et π - π à l'état cristallin. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé avec les complexes chiraux de platine contenant le ligand organométallique Cp***Ru**. Pour amplifier ces

interactions il est nécessaire de former des assemblages de platine capable de maintenir la forme cristalline à l'état solide.

IV 5. Luminescence polarisée circulairement (CPL)

Une autre propriété chiroptique qu'il est possible d'étudier est la luminescence polarisée circulairement (CPL). Il s'agit de l'équivalent du dichroïsme circulaire en émission. On étudie alors cette fois la capacité d'une molécule chirale à émettre préférentiellement de la lumière polarisée circulairement droite ou gauche. Certains hélicènes peuvent combiner une importante activité optique avec d'autres propriétés telles que la luminescence, conduisant ainsi à l'émission de lumière circulairement polarisée. Afin de quantifier la CPL, on définit la différence de luminescence $\Delta I = I_G - I_D$, et le facteur de dissymétrie g_{lum} comme étant égale à deux fois le quotient de ΔI sur $I_G + I_D$ (équation (1)). En effet, la valeur absolue maximale que peut atteindre g_{lum} ($|g_{lum}| = 0$) correspond à l'émission d'une lumière non polarisée.

$$g_{lum} = 2 \frac{I_G - I_D}{I_G + I_D} \quad -2 \leq g_{lum} \leq 2 \quad (1)$$

Récemment, des complexes métalliques d'hélicènes possédant des propriétés de CPL ont été développés dans le groupe du Dr. Crassous^[53]. Ce groupe a décrit un accès direct au platinahélicènes. Ces nouveaux complexes ont été obtenus sous des formes énantiopures par cristallisation simple de complexes diastéréomères $\{(M^*, RS)$ et $(M^*, RS, RS)\}$ ^[54,55,56].

Ils ont montré que, bien que le centre de platine ne soit pas un élément stéréogène, ces hélicènes cycloplatinés ont montré une phosphorescence polarisée circulairement, avec le plus haut facteur de dissymétrie $|g_{lum}|$ ayant une valeur de l'ordre de 10^{-2} ^[57].

[⁵³] Saleh, N.; Moore, B.; Srebro, M.; Vanthuyne, N.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Roussel, C.; Deol, K. K.; Muller, G.; Autschbach, J.; Crassous, *J. Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1673.

[⁵⁴] Isla, H.; Crassous, J. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19* (1–2), 39.

[⁵⁵] Biet, T.; Cauchy, T.; Sun, Q.; Ding, J.; Hauser, A.; Oulevey, P.; Bürgi, T.; Jacquemin, D.; Vanthuyne, N.; Crassous, J.; Avarvari, N. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (66), 9210.

[⁵⁶] Saleh, N.; Srebro, M.; Reynaldo, T.; Vanthuyne, N.; Toupet, L.; Chang, V. Y.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Roussel, C.; Autschbach, J.; Crassous, *J. Chem. Commun.* **2015**, *51* (18), 3754.

[⁵⁷] Shen, C.; Anger, E.; Srebro, M.; Vanthuyne, N.; Deol, K. K.; Jefferson, T. D.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Toupet, L.; Roussel, C.; Autschbach, J.; Réau, R.; Crassous, *J. Chem. Sci.* **2014**, *5* (5), 1915.

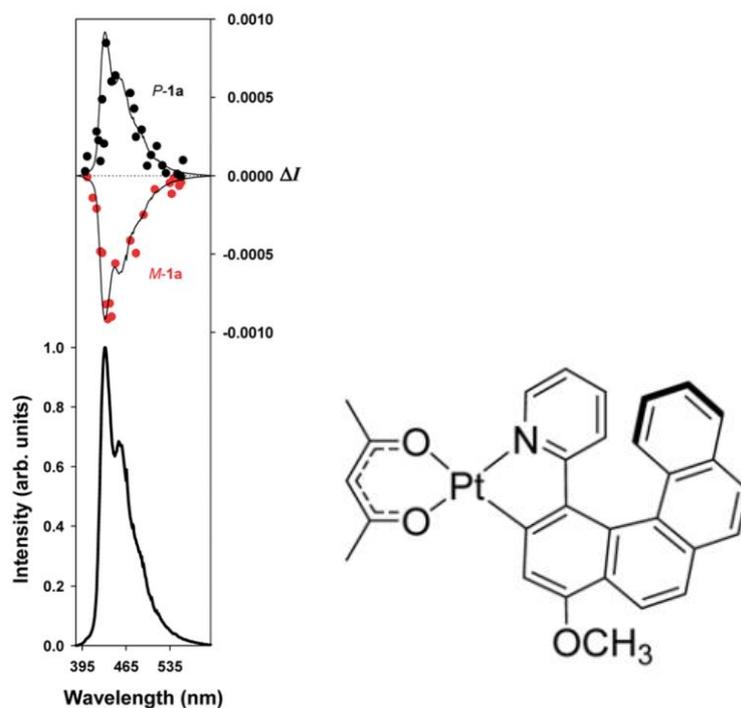


Figure IV. 33 Spectre d'émission (en bas) et CPL (en haut) d'un complexe platinahélicène.

Clever et al ont décrit la synthèse et la caractérisation d'un nouveau type de complexes *cis*-et *trans*-cyclométallés de platine(II) chiraux (figure IV 34). Des signaux CPL positifs et négatifs ont été observés pour les deux énantiomères. Ces signaux apparaissent dans la même zone d'émission que lorsqu'on utilise une source de lumière non polarisée (Figure IV. 34)^[58]. Le facteur de dissymétrie a été calculé et a un ordre de grandeur de $|g_{lum}|=10^{-3}$.

^[58] Schulte, T. R.; Holstein, J. J.; Krause, L.; Michel, R.; Stalke, D.; Sakuda, E.; Umakoshi, K.; Longhi, G.; Abbate, S.; Clever, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (20), 6863.

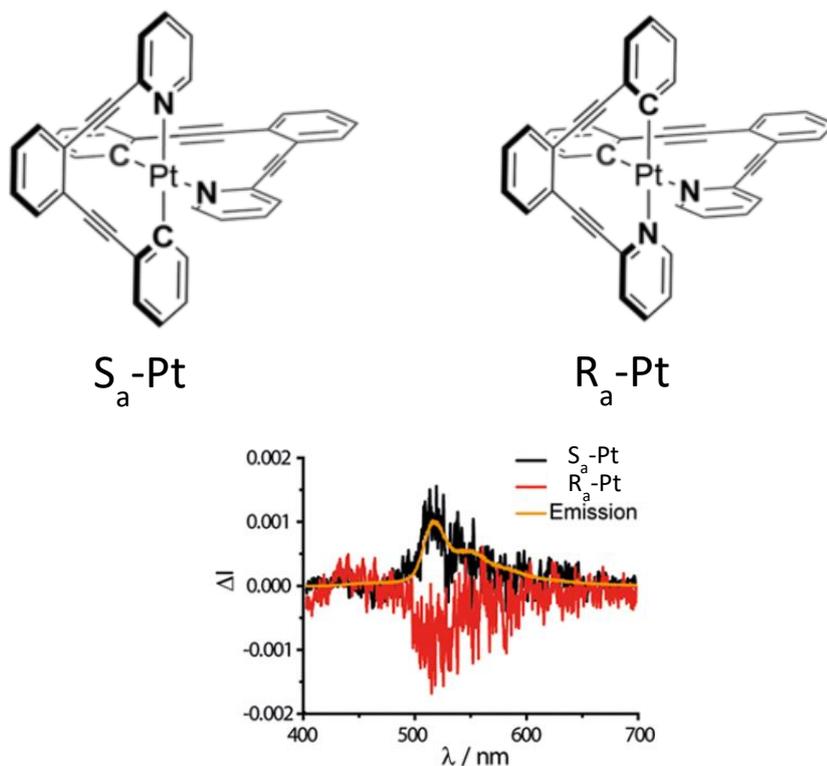


Figure IV. 34 Superposition de l'émission et les signaux CPL des complexes de platine chiraux.

Afin d'étudier l'influence du ligand organométallique chiral sur les complexes (p*R*, *R*)-**16** nous avons effectué les mesure de luminescence avec de la lumière polarisé (CPL) de l'assemblage (p*R*, *R*)-**16** en collaboration avec l'équipe du professeur Yam à l'université de Hong-Kong et le professeur Kam Sing Wong et Dr Hexiang He du département de physique de l'université de Hong Kong. Ce complexe présente des propriétés CPL positives dans la même région d'émission de platine (voir figure 35). Le facteur de dissymétrie $|g_{lum}|$ a été calculé et est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$. Ce résultat est tout à fait analogue à celui décrit pour les complexes de coordination énantiopurs.

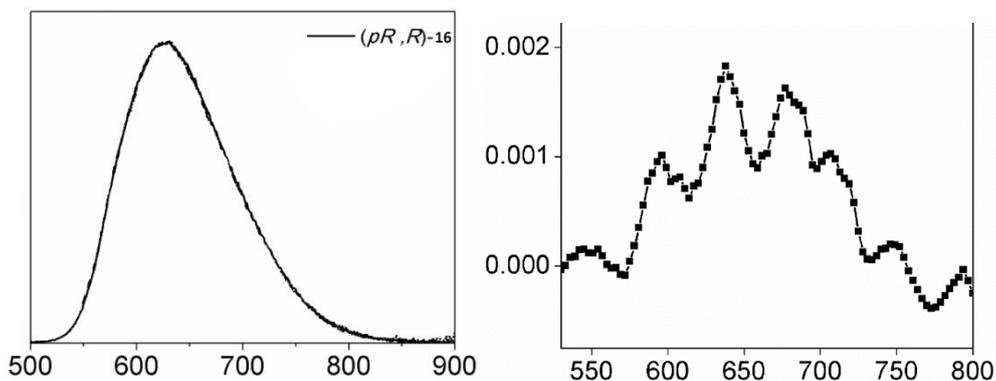


Figure IV. 35 Spectre d'émission de (p*R*, *R*)-**16** à gauche et spectre CPL de (p*R*, *R*)-**16** à droite.

Actuellement l'étude de l'émission de l'énantiomère (p*S*, *S*)-**16** avec de la lumière polarisée est en cours à l'université de Hong Kong.

IV 6. Conclusion

En conclusion, nous avons réalisés de nouveaux complexes Pt(terpy) et Pt(*t*Bu₃-terpy) avec un nouvel organométalloligand soufré CpRu chiral. Nous avons ici exploité la synthèse énantiospécifique d'un chloro-arène chiral π -coordonné mise au point au laboratoire. Celui-ci a servi de précurseur pour obtenir les organométalloligands soufrés **10** optiquement actifs et racémique. Complexés aux briques de platine [(R₃-tpy)Pt]²⁺ (R= H, *t*-Bu), ces derniers ont permis la synthèse des assemblages **15** et **16** en forme racémique et énantiopur. Le caractère optiquement actif a été confirmé par étude en dichroïsme circulaire et DRX. L'information chirale apportée par ces organométalloligands a un impact sur l'agrégation des composés à l'état solide. Ceux-ci forment des dimères présentant des interactions intermoléculaires différentes selon qu'ils sont énantiopurs ou racémiques. Remarquablement, dans le cas où nous avons un ligand *t*-Bu₃-tpy il a été observé une forte différence d'interaction selon que nous avons la forme homo- ou hétérochirale. Ainsi une interaction forte Pt...Pt de l'ordre de 3.19 Å est observée pour le *rac*-**16** et par contre une interaction faible de 3.60 Å pour le (p*R*, *R*)-**16**.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés de luminescence de cette nouvelle série. Ces assemblages sont luminescents en solution à température ambiante, ce qui fait de nos organométalloligands soufrés de bons ligands ancillaires pour l'étude de ces propriétés. Les études photophysiques montrent aussi que ces complexes sont luminescents à l'état solide. Remarquablement, lorsque ces complexes sont déposés sur un film mince on obtient un rendement quantique jusqu'à 15%.

D'autre part, à l'état solide à T=77 K, on observe un décalage vers le rouge de seulement 6 nm entre l'émission du cristal racémique et celui de l'énantiopur. Ceci peut être expliqué par la perte de cristallinité de l'assemblage lors de la mesure de l'échantillon, comme cela est observé aussi par Ito *et al* dont nous avons décrit le travail dans l'introduction. Pour exalter cette différence on pourrait essayer d'obtenir des hélices de platine en forme racémique et énantiopur afin d'amplifier ces interactions Pt...Pt et π - π .

Nous avons par la suite aussi étudié les propriétés photophysiques avec de la lumière polarisée « CPL » (Circularly Polarised Luminescence). On observe des signaux CPL positifs pour l'énantiomère (p*R*, *R*)-**16**. Le facteur de dissymétrie $|g_{lum}|$ a été calculé et est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$.

IV 7. Bibliographie

- [1] A. Werner, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1911**, *44*, 1887–1898.
- [2] A. Werner, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1914**, *47*, 3087–3094.
- [3] H. Amouri, M. Gruselle, *Chirality in Transition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2008**.
- [4] M. Brorson, T. Damhus, C. E. Schaffer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1569–1573.
- [5] H. Huo, C. Fu, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2990–2993.
- [6] J. Crassous, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 830.
- [7] J. K. Barton, A. Danishefsky, J. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2172–2176.
- [8] H. Song, J. T. Kaiser, J. K. Barton, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 615–620.
- [9] J. Lacour, C. Ginglinger, C. Grivet, G. Bernardinelli, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 608–610.
- [10] J. Lacour, S. Torche-Haldimann, J. J. Jodry, *Chem. Commun.* **1998**, *110*, 1733–1734.
- [11] U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322.
- [12] A. P. Smirnoff, *Helv. Chim. Acta* **1920**, *3*, 177–195.
- [13] P. Hayoz, A. Von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111–5114.
- [14] L. Gong, Z. Lin, K. Harms, E. Meggers, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 7955–7957.
- [15] E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 14178–14198.
- [16] C. Shen, E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, K. K. Deol, T. D. Jefferson, G. Muller, J. A. G. Williams, L. Toupet, C. Roussel, et al., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1915.
- [17] K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 39.
- [18] H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16.
- [19] H. Brunner, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1969**, *8*, 382–383.
- [20] C. Ganter, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130–138.
- [21] H. Brunner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194–1208.
- [22] E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153.
- [23] S. G. Davies, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 13–20.
- [24] J. W. Faller, B. J. Grimmond, D. G. D'Alliessi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2525–2529.
- [25] M. Jin, T. Seki, H. Ito, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8083–8086.
- [26] K. D. Oyler, F. J. Coughlin, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 210–217.
- [27] A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4775–4778.
- [28] K. H.-Y. Chan, J. W.-Y. Lam, K. M.-C. Wong, B.-Z. Tang, V. W.-W. Yam, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 2328–2334.
- [29] A. Damas, J. Moussa, M. N. Rager, H. Amouri, *Chirality* **2010**, *22*, 889–895.
- [30] L. Mimassi, C. Guyard-Duhayon, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6644–6649.
- [31] L. Mimassi, C. Cordier, C. Guyard-Duhayon, B. E. Mann, H. Amouri, *Organometallics* **2007**, *26*, 860–864.
- [32] H. Amouri, R. Caspar, M. Gruselle, C. Guyard-Duhayon, K. Boubekeur, D. A. Lev, L. S. B. Collins, D. B. Grotjahn, *Organometallics* **2004**, *23*, 4338–4341.
- [33] J. Dubarle-Offner, M. R. Axet, L. M. Chamoreau, H. Amouri, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2012**, *31*, 4429–4434.
- [34] J. Dubarle-Offner, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarets, J. Moussa, M. R. Axet, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, et al., *Organometallics* **2013**, *32*, 1665–1673.
- [35] H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. L. Cooksy, V. W. Yam, H. Amouri, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 8032–8037.
- [36] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485–488.
- [37] A. C. Gutierrez, T. F. Jamison, *J. Flow Chem.* **2012**, *1*, 24–27.
- [38] J. Dubarle-Offner, M. R. Axet, L. M. Chamoreau, H. Amouri, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2012**, *31*, 4429–4434.

- [39] L. Beer, R. W. Reed, C. M. Robertson, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3121–3123.
- [40] R. Büchner, J. S. Field, R. J. Haines, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3952–3956.
- [41] J.-P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 406–425.
- [42] V. W.-W. Yam, R. P.-L. Tang, K. M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 4476–4482.
- [43] K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 424–434.
- [44] W.-H. Chen, E. W. Reinheimer, K. R. Dunbar, M. A. Omary, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2770–2772.
- [45] J. Moussa, K. Man-Chung Wong, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, V. Wing-Wah Yam, *Dalt. Trans.* **2007**, 3526.
- [46] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579.
- [47] J. Moussa, K. M.-C. Wong, X. F. Le Goff, M. N. Rager, C. K.-M. Chan, V. W.-W. Yam, H. Amouri, *Organometallics* **2013**, *32*, 4985–4992.
- [48] D. R. McMillin, J. J. Moore, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 113–121.
- [49] F. G. Baddour, M. I. Kahn, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4968.
- [50] H.-S. Lo, S.-K. Yip, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Dalt. Trans.* **2007**, *34*, 4386.
- [51] Y. Tanaka, K. Man-Chung Wong, V. Wing-Wah Yam, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1185.
- [52] K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219–248.
- [53] N. Saleh, B. Moore, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, K. K. Deol, G. Muller, J. Autschbach, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 1673–1681.
- [54] H. Isla, J. Crassous, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 39–49.
- [55] T. Biet, T. Cauchy, Q. Sun, J. Ding, A. Hauser, P. Oulevey, T. Bürgi, D. Jacquemin, N. Vanthuyne, J. Crassous, et al., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9210–9213.
- [56] N. Saleh, M. Srebro, T. Reynaldo, N. Vanthuyne, L. Toupet, V. Y. Chang, G. Muller, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, et al., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3754–3757.
- [57] C. Shen, E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, K. K. Deol, T. D. Jefferson, G. Muller, J. A. G. Williams, L. Toupet, C. Roussel, et al., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1915.
- [58] T. R. Schulte, J. J. Holstein, L. Krause, R. Michel, D. Stalke, E. Sakuda, K. Umakoshi, G. Longhi, S. Abbate, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6863–6866.

Chapitre V : Conclusion et Perspectives

Conclusion..... 157
Perspectives 159
Bibliographie : 164

Conclusion

Les travaux de recherche en chimie de coordination que j'ai effectués dans le cadre du doctorat et qui ont conduit à la rédaction de cette thèse ont traité des assemblages de coordination de platine luminescents, de la reconnaissance, des interactions métal-métal et de la chiralité. La synthèse de ces assemblages a été réalisée et les résultats ont été présentés dans ce manuscrit.

Au cours de ce travail nous avons présenté la synthèse de nouvelles cages supramoléculaires auto-assemblés rigides bidentates (chapitre II). Ces métallo-cages de type Pt_2L_4 comportent une cavité intérieure présentant des propriétés potentielles d'encapsulation. Autant il existe beaucoup d'exemples de ce type d'assemblage en utilisant le palladium comme métal plan-carré, autant très peu de constructions ont été réalisées avec du platine. Il a fallu mettre au point les conditions de synthèse car la nature du métal ne permet pas d'utiliser le même protocole pour réaliser l'analogue.

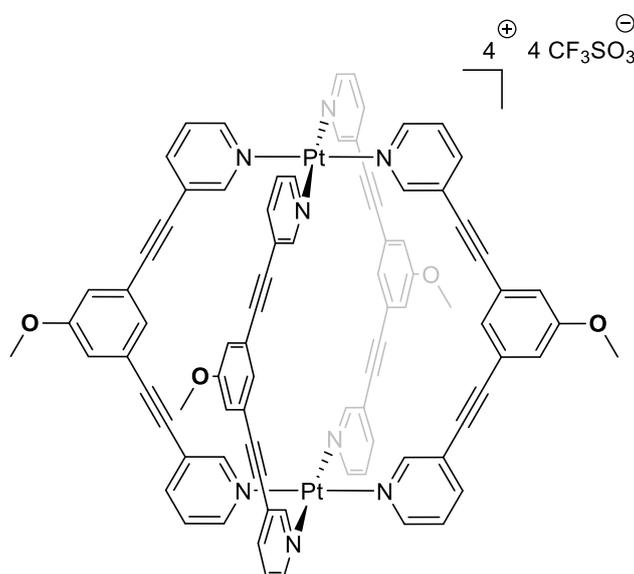


Figure V. 1 Chapitre II Cage Pt_2L_4 de platine auto-assemblée.

Au chapitre III nous avons exploité les capacités de ces assemblages pour développer leurs propriétés en chimie hôte invité. Pour cela nous avons synthétisé de nouveaux complexes de platine cyclométallés anionique et nous avons tenté de les encapsuler (Figure V. 2).

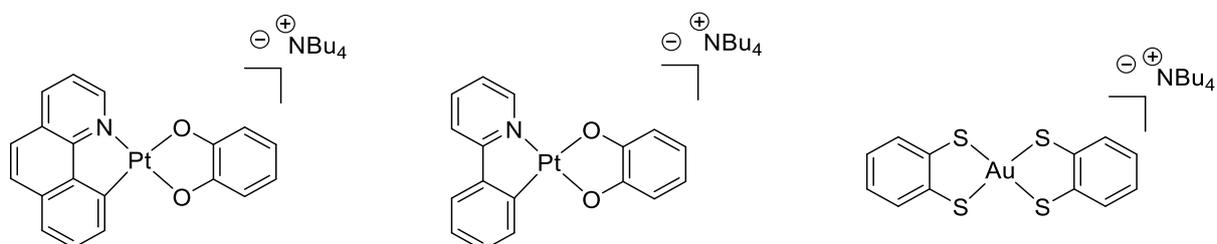


Figure V. 2 Chapitre III nouveaux complexes de platine(II) cyclométallés anioniques et $[Au(bdt)_2](NBu_4)$

Puis comme nous avons vu que ces complexes se décomposaient au cours de l'étude hôte-invités nous avons tenté l'expérience avec un complexe d'or(III) anionique (Figure V. 2). Nous sommes parvenus à réaliser un assemblage hôte invité que nous avons présenté, qui consiste en un complexe d'or anionique comportant deux ligands benzène dithiolate encapsulé à l'intérieur d'une cage de platine auto assemblée. Il a été remarquable de constater que ce complexe d'or interagit avec la cage de platine selon deux environnements différents selon qu'il est encapsulé ou qu'il se situe à l'extérieur de la cage pour former une chaîne monodimensionnelle.

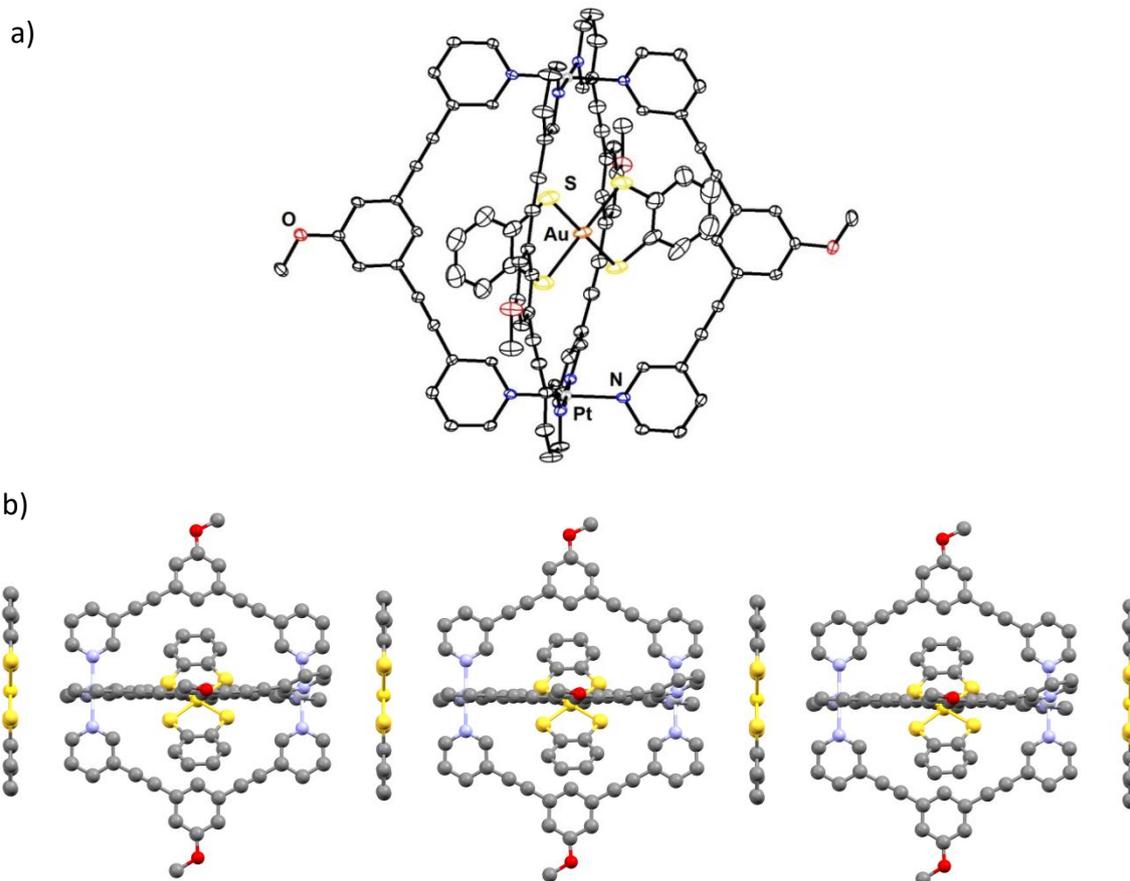


Figure V. 3 Chapitre III a) Structure DRX du système $[Au(bdt)_2] \cdot [Pt_2L_4]^{3+}$ et b) Chaîne supramoléculaire de $[Au(bdt)_2] \cdot [Pt_2L_4][Au(bdt)_2]^{2+}$

Dans le chapitre IV nous avons décrit la synthèse de complexes de $[Pt(R_3-tpy)]$ (avec R= H, tBu) luminescents avec un organométallogène possédant une chiralité planaire et centrée et comportant un groupement « CpRu ». Ces assemblages ont servis à étudier l'influence de la chiralité sur les interactions intermoléculaires à l'échelle supramoléculaire selon que nous avons la forme homo- ou hétérochirale et éventuellement moduler leurs propriétés de luminescence. En effet nous avons montré avec la brique $[(tBu_3-tpy)Pt]^{2+}$ que la forme hétérochirale (\pm)-**16** présente une interaction forte avec une distance Pt...Pt \approx 3.19 Å tandis que la forme homochirale possède une liaison Pt...Pt faible de 3.60 Å. Ces résultats confirment que l'information chirale du ligand induit ainsi les différences dans les agrégats intermoléculaires des assemblages. Des mesures photophysiques et notamment de CPL ont été effectués à l'université de Hong Kong en collaboration avec l'équipe du professeur Yam.

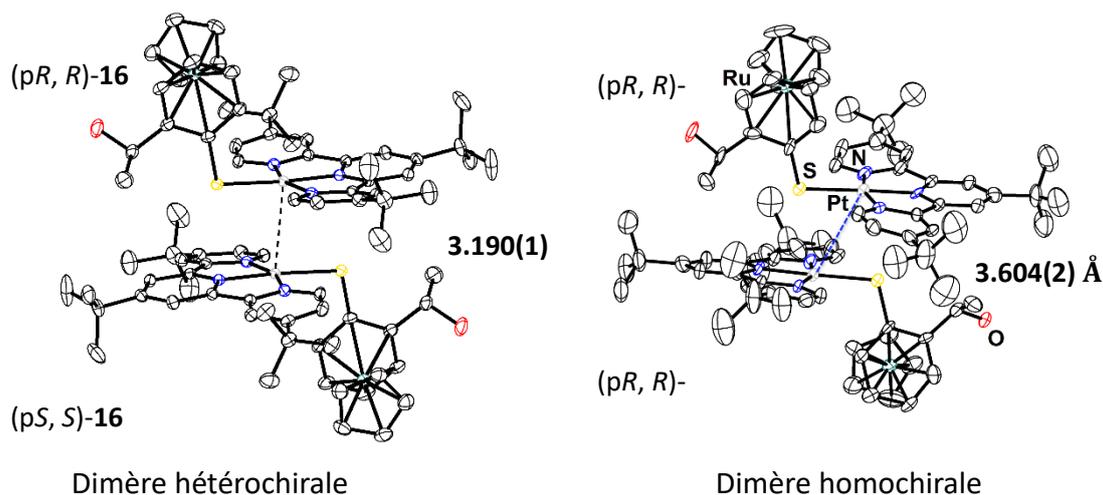


Figure V. 4 Chapitre IV Comparaison des assemblages dimériques hétérochiraux et homochiraux

Perspectives

Les résultats de ces travaux obtenus au cours de ce projet doctoral, décrits dans ce manuscrit ouvrent une voie vers différentes possibilités d'idées de recherche.

Tout d'abord en ce qui concerne les nanocages de platine, il serait intéressant d'entreprendre la conception de celle-ci en exploitant une famille de ligands assembleurs plus grands. Ceci permettrait d'élargir la cavité de ces cages afin de laisser une plus grande liberté de propriétés en tant qu'hôte, à ces nanocapsules. Par exemple cela pourrait permettre de faire rentrer plus d'un complexe d'or anionique au sein de la cavité mais surtout de diminuer la gêne stérique à l'intérieur afin que celui-ci puisse se placer parallèlement aux centres de platine et former des interactions métal-métal entre l'hôte et l'invité ou entre l'invité et l'invité. Pour cela on pourrait refaire nos cages de platine en utilisant par exemple un ligand de type 1,3-Bis((4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)ethynyl)benzène que Hooley *et al* ont utilisé pour agrandir eux même leurs cages de palladium^[1].

^[1] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9430–9442.

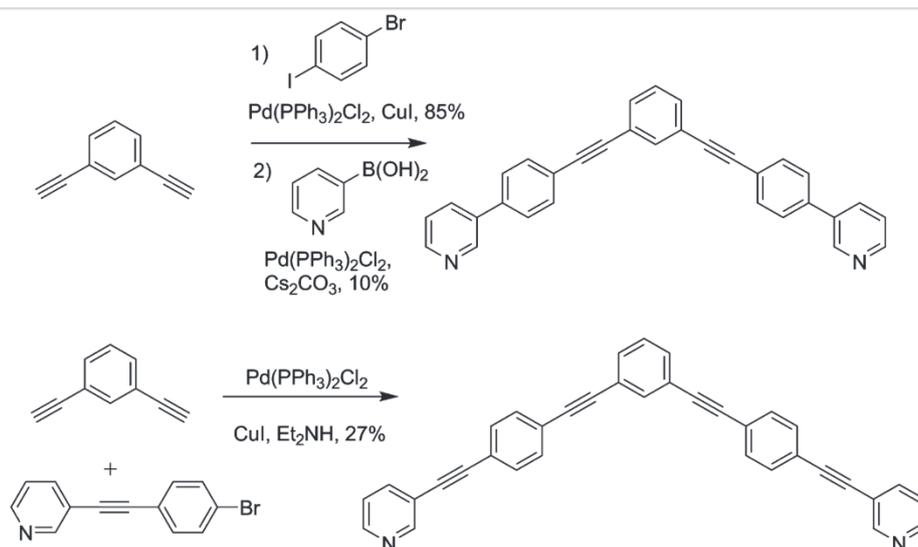


Schéma V. 1 Synthèse de ligands assembleur plus grand

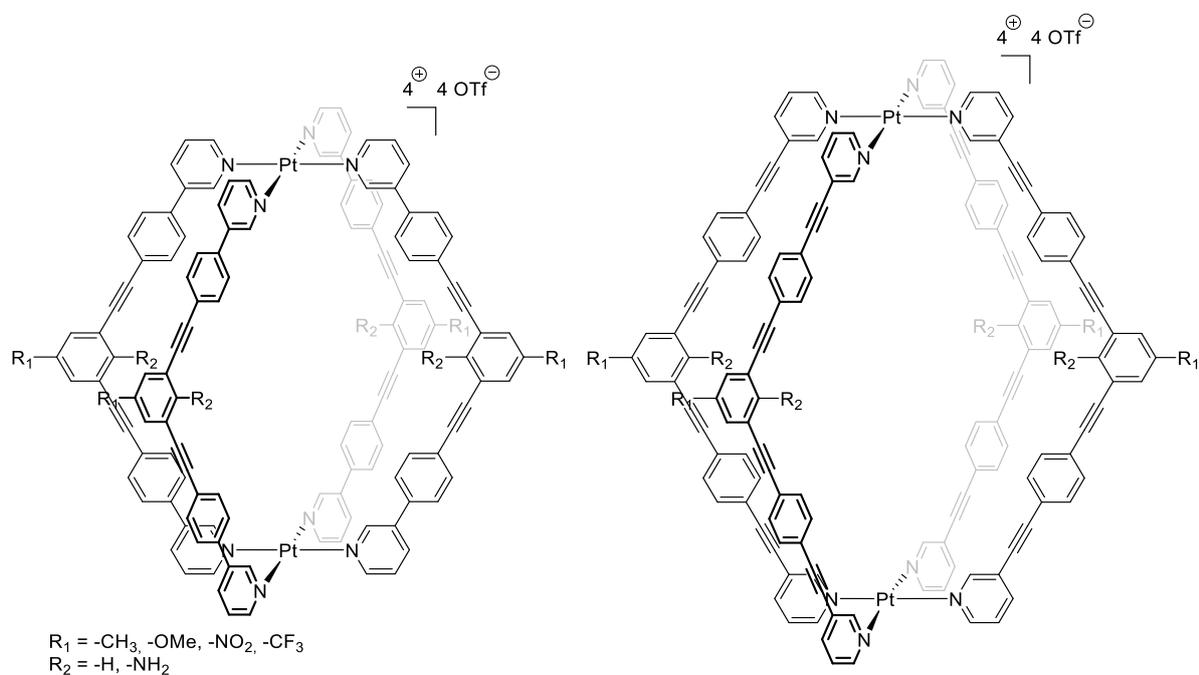


Figure V. 5 Utilisation d'un ligand assembleur plus grand pour élargir l'espace de la cavité des nanocapsules de platine.

D'autre part, toujours dans le but de laisser un plus grand degré de liberté à ce type de complexe d'or(III) invité pour lui permettre de former des interactions métal-métal, on peut essayer de diminuer la gêne stérique en diminuant encore la taille de ses ligands. C'est-à-dire que l'on pourrait remplacer ces ligands benzène dithiolate par des ligands éthylène dithiolate^[2].

^[2] G. C. Papavassiliou; G. C. Anyfantis, *A J. Chem. Sci.* **2005**, *60*, 811–813.

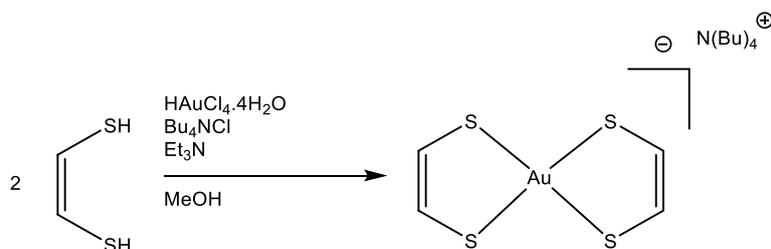


Schéma V. 2 Synthèse de complexe d'or anionique moins encombré pour l'encapsulation dans les nanocages.

Toujours dans cette lancée, on peut envisager d'extrapoler cette stratégie aux complexes de platine en essayant de former un complexe où on remplacerait la phénylpyridine par un phénylmethanamine d'un côté et un éthylène dithiolate de l'autre. Pour peu que ce complexe présente de bonnes propriétés d'émission et que celui-ci présente des interactions Pt-Pt, celles-ci seraient alors modulées lors de son encapsulation dans la cage.

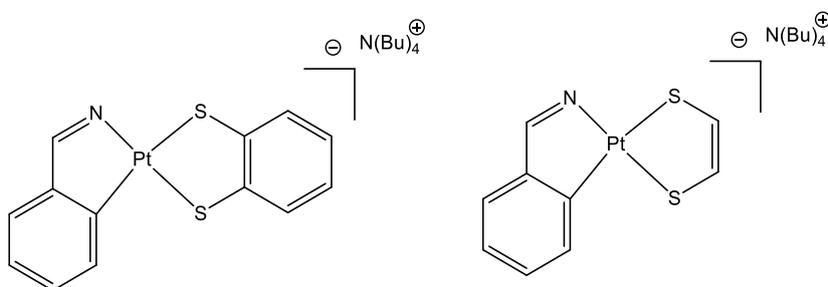


Figure V. 6 Complexes de Pt(II) proposés pour l'étude d'encapsulation

Par la suite, ayant encapsulé ce type de complexe, il serait intéressant de faire des tentatives d'oxydation de l'espèce invitée de manière à obtenir l'espèce radicalaire neutre. Il est bien connu que cette espèce radicalaire libre, est trop réactive pour être observée. Weighart *et al* ont pu étudier ce type d'espèce radicalaire en fonctionnalisant les ligands benzenedithiolate avec des groupements tBu afin de stabiliser la forme radicalaire semiquinoate après oxydation^[3]. Plutôt que de fonctionnaliser les ligands du complexe on va le stabiliser en le confinant dans la cavité de notre nanocapsule comme nous l'avons fait au chapitre III. On peut stabiliser cette espèce par des interactions non covalentes (métal-métal, hydrogène) au sein de la cavité. Donc il serait intéressant de stabiliser la forme semiquinoate du complexe d'or(III) par oxydation de l'assemblage hôte-invité que nous avons obtenue.

^[3] K. Ray, T. Weyhermüller, A. Goossens, M. W. J. Crajé, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4082–4087.

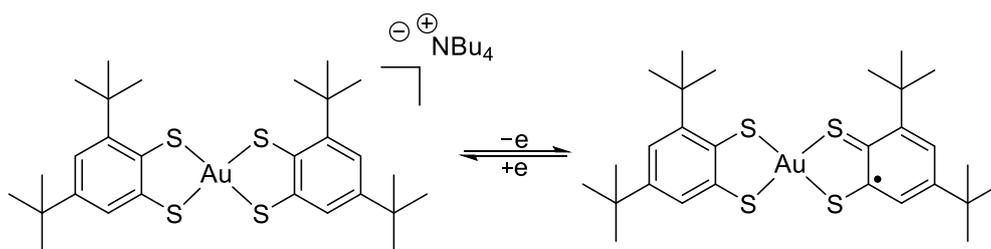


Schéma V. 3 Complexe bisdithiolate d'or(III) sous forme catécholate et semiquinoate

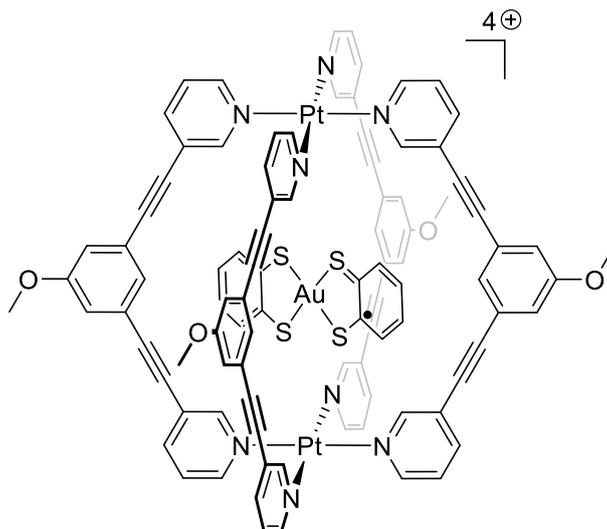


Figure V. 7 Stabilisation de l'espèce semiquinoate de l'or(III) par oxydation de l'espèce anionique encapsulée

Concernant les assemblages luminescents bimétalliques possédant un organométalloligand à chiralité centrée et planaire présenté au chapitre IV, la suite de ce travail peut nous guider vers la synthèse d'édifices analogues en remplaçant le platine par de l'or afin d'en explorer tout son potentiel émissif luminescent. Son degré d'oxydation étant différent de celui du platine il faut donc utiliser un ligand bis(benzène)pyridine différent de la terpyridine qui est utilisé pour le platine. Après avoir fait la synthèse du ligand, la complexation de l'or se fait en passant par le complexe de mercure correspondant^[4,5,6]. Puis une fois la brique d'or formé on peut envisager la complexation de l'organométalloligand chiral dessus. On espère que ces édifices auront de bonnes propriétés de luminescence et qu'ils formeront des interactions suffisamment stables à l'état solide pour en étudier les propriétés induites à l'état solide sans que ceux-ci se retrouve dans un état amorphe comme nous l'avons observé avec nos assemblages de platine.

^[4] Y. Zeng, C. Zhang, C. Yin, M. Sun, H. Fu, X. Zheng, M. Yuan, R. Li, H. Chen, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1970–1973.

^[5] A. Pintus, L. Rocchigiani, J. Fernandez-Cestau, P. H. M. Budzelaar, M. Bochmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 12321–12324.

^[6] Z.-T. Yu, X.-L. Liu, Y.-J. Yuan, Y.-H. Li, G.-H. Chen, Z.-G. Zou, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17223–17232.

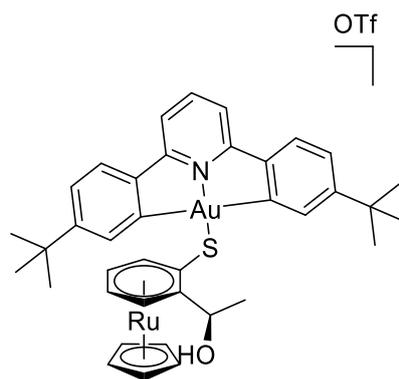


Figure V. 8 Synthèse de complexe d'or(III) avec un organométalloïd à chiralité centrée et planaire

Enfin, dans le but d'exploiter toujours les propriétés chirales des complexes luminescents et pour optimiser l'influence de celles-ci sur les interactions intermoléculaires à l'état solide, à l'échelle supramoléculaire on pourrait envisager d'exploiter des ligands présentant une chiralité axiale. L'utilisation de ligand tel que le binaphtalène fonctionnalisé avec des groupements thiolates, complexés à des briques de platine terpyridine luminescentes, permettrait de réaliser des assemblages bimétalliques chiraux. A l'état solide la forme homochirale s'agrègerait pour former un assemblage supramoléculaire hélicoïdal, tandis que la forme racémique hétérochirale s'agrègerait sous une forme supramoléculaire symétrique.

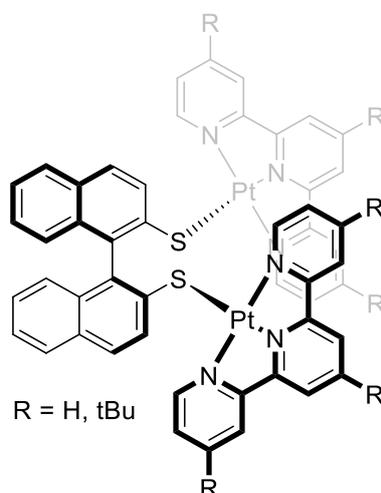


Figure V. 9 Complexe bimétallique de platine possédant un ligand à chiralité axiale

Bibliographie :

- [1] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9430–9442.
- [2] G. C. Papavassiliou; G. C. Anyfantis, *A J. Chem. Sci.* **2005**, *60*, 811–813.
- [3] K. Ray, T. Weyhermüller, A. Goossens, M. W. J. Crajé, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4082–4087.
- [4] Y. Zeng, C. Zhang, C. Yin, M. Sun, H. Fu, X. Zheng, M. Yuan, R. Li, H. Chen, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1970–1973.
- sChemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 12321–12324.
- [6] Z.-T. Yu, X.-L. Liu, Y.-J. Yuan, Y.-H. Li, G.-H. Chen, Z.-G. Zou, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17223–17232.

ANNEXES

Annexe A. Partie expérimentale.

Procédures générales

Sauf précision contraire, toutes les synthèses ont été effectuées à température ambiante, sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques usuelles en tube de schlenk. Les solvants suivants ont été distillés sous atmosphère d'azote en présence d'un agent desséchant en utilisant les procédures standards : K_2CO_3 pour l'acétone, CaH_2 pour l'acétonitrile et le dichlorométhane, sodium/benzophénone pour le diéthyl éther et le tétrahydrofurane. Tous les solvants sont utilisés après dégazage à l'argon. Les métaux précieux ont été achetés auprès de precious metal online. Sauf mention contraire, tous les réactifs sont des produits commerciaux (sigma Aldrich, accros, strem) utilisés directement sans purification préalable. Les diethynylaniline ont été préparés selon les procédures améliorées par rapport à la littérature^[1-3].

Les mesures d'analyse élémentaire ont été effectuées par le service de micro-analyse de l'ICSN à Gif sur Yvette sur un appareillage de série Perkin-Elmer 2400.

Les spectres RMN ont été enregistrés à température ambiante sur des spectromètres Bruker Avance 300 (300MHz) et avance 400 (400MHz). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en référence au signal du tétraméthylsilane à 0,0 ppm par définition. Chaque spectre est calibré sur le signal résiduel du solvant deutéré utilisé. La multiplicité des signaux observés est exprimée de la façon suivante : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, dt = doublet de triplet, td = triplet de doublets etc.

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistré soit entre 200 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Bruker tensor 27 équipé d'un dispositif ATR Harrick, soit entre 250 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre FT-IR Bio-Rad en pastille de KBr.

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été enregistrées sur un appareil Jasco J-815 CD Spectrometer équipé d'un module Pelletier en utilisant une cuve de quartz de 1 mm d'épaisseur.

[1-3]C. Desmarests, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4558–4563.

R. N. Nair, P. J. Lee, A. L. Rheingold, D. B. Grotjahn, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16, 7992–7995.

C. Desmarests, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4287–4294.

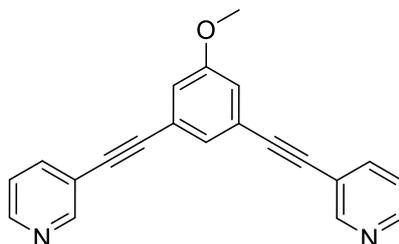
A. 1 Chapitre II.

5-methoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzène (L¹)^[1] :

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, du [Pd(PPh₃)₄] (112 mg, 0.097 mmol, 0.1 equiv.) est dissous dans 45 mL de Et₃N fraîchement distillé sur du CaH₂ et dégazé sous Ar. La solution est chauffée à 80°C puis du 3,5-Dibromoanisole (516.1 mg, 1.94 mmol, 1 equiv.), du 3-éthynylpyridine (600 mg, 5.83 mmol, 3 equiv.) et du CuI (36.9 mg, 0.194 mmol, 0.2 equiv.) sont ajoutés successivement dans le schlenk. Le mélange réactionnel est maintenu sous argon et chauffé sous agitation pendant 20 heures à 80°C. Après refroidissement le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par colonne chromatographique (phase mobile, EtOAc/hexane 50/50). On aboutit au ligand L¹ sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79 %.

Point de fusion 104 °C.

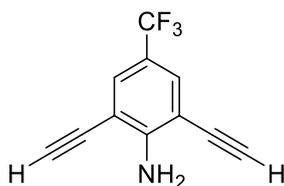
RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 8.75 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, py-H), 8.56 (dd, J = 4.8, 1.5 Hz, 2 H, py-H), 7.89 (dt, J = 8.1, 2.1 Hz, 2 H, py-H), 7.38 (ddd, J = 8.1, 5.0, 0.9 Hz, 2 H, py-H), 7.34 (t, J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.17 (d, J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-H), 3.85 (s, 3 H, OMe) ppm.



2,6-diéthynyl-4-trifluorométhylaniline :

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, 1g (3,13 mmol) de 2,6-Dibromo-4-trifluorométhylaniline, 10 mol % de CuI (60mg, 0,31 mmol), et 10 mol % de Pd(PPh₃)₄ (361mg) sont dissous dans 20 mL de THF et 20 mL d'Et₃N via une seringue. Puis 10 équivalents d'acétylène-TMS (4,33 mL) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 48 heures. Après refroidissement le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par colonne chromatographique (phase mobile, 10 % EtOAc/hexane). Il en résulte une huile jaune qui est ensuite placée dans un ballon. Une solution est préparée en dissolvant 1g de KOH dans 25mL de MeOH. Cette solution est placée dans le ballon contenant le produit précédant, et le mélange est laissé sous agitation toute la nuit. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite et le produit résultant est purifié par colonne chromatographique (phase mobile, 30 % EtOAc/hexane). 0,602 g (rendement : 92% 2,88 mmol) d'un solide jaune sont obtenus.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7,55(s, 2 H, Ar-H), 5,16 (s large, 2 H, -NH₂), 3,45 (s, 2 H, -C≡C-H) ppm.

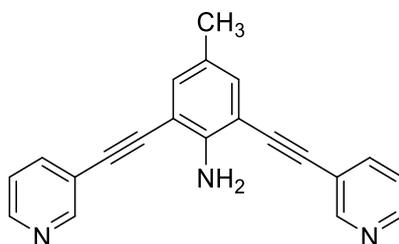


2,6-Bis(4-pyridyléthynyl)-4-méthylaniline^[5] (*L_a²*)

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, 136,5 mg (0,88 mmol) de 2,6-diéthynyl-4-méthylaniline^[2], 103 mg (10 mol%) de Pd(PPh₃)₄, 17 mg (10mol%) de CuI, et 278 mg (1,76 mmol) de 3-bromopyridine, sont dissous dans 20ml de THF et 20 mL de Et₃N fraîchement distillés et dégazés. Le mélange est agité à 60°C pendant 48h. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite, et le produit est purifié par colonne chromatographique (phase mobile : 10:1 EtOAc/hexane) : rendement 75 % (204 mg, 0,66 mmol).

RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, 298 K) δ: 8.82 (s, 2H), 8.56 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.22 (s), 5.68 (s, 2H), 2.17 (s, 3H) ppm.

A.E calculé pour C₂₁H₁₅N₃: C 81.53, H 4.89, N 13.58; mesuré C 81.63, H 4.91, N 13.41.

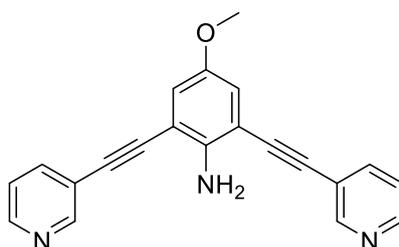


2,6-bis(4-pyridyléthynyl)-4-méthoxyaniline^[3] (*L_b²*)

La même procédure que pour (*L_a²*) a été suivie en partant du 2,6-diéthynyl-4-méthoxyaniline^[3] 150 mg (0,88 mmol).

Rendement 65 % (186 mg, 0,57 mmol).

RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 8.78 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, py-H), 8.56 (dd, J = 3, 1.5 Hz, 2 H, py-H), 7.93 (dt, J = 6, 3 Hz, 2 H, py-H), 7.38 (ddd, J = 6, 3, 0.7 Hz, 2 H, py-H), 7.04 (s, 2 H, Ar-H), 4.97 (s large, 2 H, NH₂), 3.75 (s, 3 H, OMe) ppm.



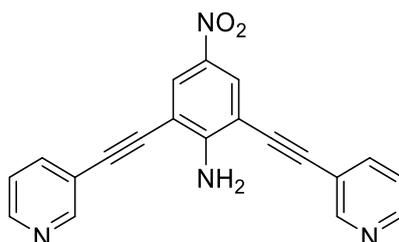
2,6-bis(4-pyridyléthynyl)-4-nitroaniline^[6] (L_c^2)

La même procédure que pour (L_a^2) a été suivie en partant du 2,6-diéthynyl-4-nitroaniline^[4] 164 mg (0,88 mmol).

Rendement 80 % (239 mg, 0,70 mmol).g

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ = 8.92 (s, 2 H, py-H), 8.61 (s, 2 H, py-H), 8.23 (s, 2 H, py-H), 8.13 (d, J = 9 Hz, 2 H, py-H), 7.49 (dd, J = 12, 6 Hz 2 H, Ar-H), 7.25 (s large, 2 H, NH₂) ppm.

A.E. calculée pour $L_a^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 67.03; H, 3.94; N, 15.63 ; mesuré : 67.47 ; 3.84 ; 15.15.



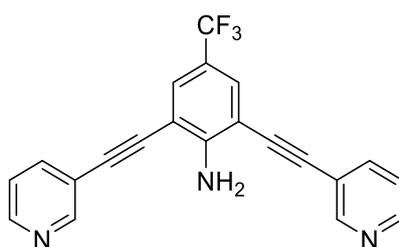
2,6-bis(4-pyridyléthynyl)-4-trifluorométhylaniline (L_d^2)

La même procédure que pour (L_a^2) a été suivie en partant du 2,6-diéthynyl-4-trifluorométhylaniline 184 mg (0,88 mmol)

Rendement 72% (230 mg, 0,63 mmol).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ = 8.88 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, py-H), 8.59 (dd, J = 3, 1.5 Hz, 2 H, py-H), 8.1 (dt, J = 6, 3 Hz, 2 H, py-H), 7.69 (ddd, J = 6, 3, 0.7 Hz, 2 H, py-H), 7.48 (s, 2 H, Ar-H), 6.59 (s large, 2 H, NH₂) ppm.

RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ = -61.11 ppm



Dichlorobis(propanenitrile)platine(II)^[7] [PtCl₂(EtCN)₂]

Du propanenitrile (1 mL, 14 mmol) est ajouté à une solution de K₂[PtCl₄] (1g, 2,4 mmol) dans 8 mL d'eau dans un bécher 25 mL. Le bécher est recouvert de parafilm et laissé à température ambiante pendant 3 jours. On obtient le produit sous forme de cristaux jaunes, qui sont filtrés et séchés à l'air. Rendement, 736 mg 81 %.

tétrakis-propionitrile de platine(II) trifluorométhanesulfonate^[7] [Pt(EtCN)₄](OTf)₂

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, du triflate d'argent (277 mg, 1.08 mmol) est ajouté à une solution de [PtCl₂(C₂H₅CN)₂] 193mg (0,182mmol) dans 3,5 mL de dichlorométhane et 90 µL (1,28 mmol) de propanenitrile. La suspension est agitée vigoureusement à température ambiante pendant 5 heures. Le précipité d'AgCl est filtré de la solution jaune pâle. Le filtrat est concentré sous vide et de l'Et₂O est ajouté progressivement ce qui conduit à la formation d'un précipité blanc. Celui-ci est filtré et lavé avec de petites portions d'éther et séché sous vide. Rendement 220 mg (60%).

Métalloctave [Pt₂(L)₄](OTf)₄ tétratrifluorométhanesulfonato tétrakis-µ-(5-méthoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene)-bis-platinum(II) (1)

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, 126 mg (0.176 mmol, 1 equiv.) de tétrakis-propionitrile de platine trifluorométhanesulfonate et 140 mg (0,451 mmol, 2,5 equiv.) de 5-Methoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzène (**L**¹) sont dissous dans 30 mL de MeCN fraîchement distillé et dégazé. La solution est chauffée Le mélange est porté à reflux à 80°C et laissé sous agitation pendant 4 jours. La solution est refroidie et concentrée par évaporation sous pression réduite à 4 mL. Le mélange est précipité par ajout d'éther diéthylique. Après décantation le solide est filtré avec une canule filtrante et lavée avec trois fois 10 mL d'Et₂O et séché sous vide pour aboutir à 187 mg (0,083 mmol, 96%) de produit blanc stable à l'air.

RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN, 298K): δ 9.39(s, 8H, py-H); 9.06(dd, 8H, J=0.9, 6Hz, py-H); 8.05(td, 8H, J=1.6, 9Hz, py-H); 7.61(ddd, 8H, J=0.5, 5.8, 8Hz, py-H); 7.56(t, 4H, J=1.3Hz, Ar-H); 7.24(d, 8H, J=1.3Hz, Ar-H), 3.82(s, 12H, OMe) ppm.

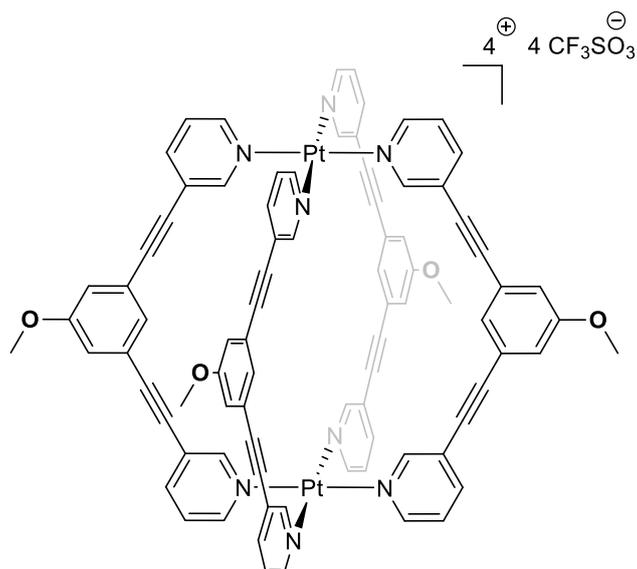
RMN ¹³C (100 MHz, CD₃CN, 298K) δ: 159,59 ; 153,77 ; 150,44 ; 142,73 ; 127,43 ; 127,55 ; 123,69 ; 122,87 ; 118,59 ; 93,69 ; 83,52 ; 56,24 ppm.

IR (KBr): (ν, cm⁻¹) ν(C≡C) = 2219, ν(C-F) =1256, ν(S=O) =1231, ν(S-O) =1029.

ES-MS (m/z): [Pt₂L₄]⁴⁺: 407.59; mesuré: 407.84, [Pt₂L₄(CF₃SO₃)]³⁺: 593.10; mesuré: 593.84, [Pt₂L₄(CF₃SO₃)]²⁺: 964.13; mesuré: 964.63;

A.E. calculé pour [Pt₂L₄](OTf)₄.DMSO.CH₂Cl₂: C 45.72, H 2.70, N 4.69; mesuré: C 45.90, H 1.93, N 4.71.

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



Métallo-cage $[\text{Pt}_2(\text{L}_4)_4][\text{OTf}]_4$ tétratrifluorométhanesulfonato tétrakis- μ -(5-méthyl-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)aniline)-bis-platinum(II) (2a**)**

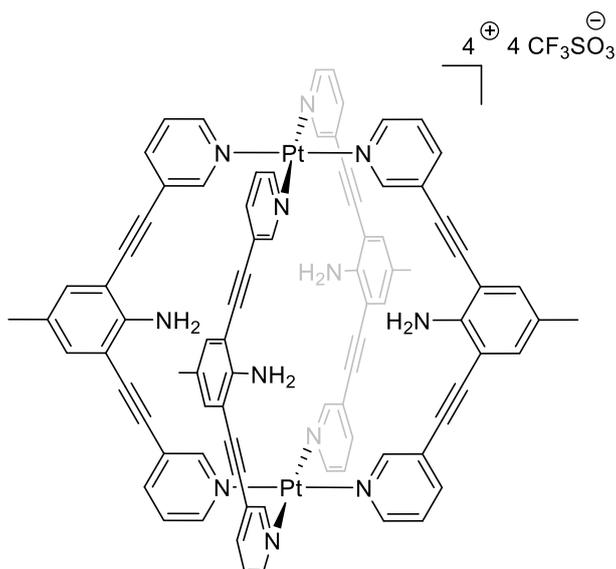
La même procédure que pour la cage **1** en utilisant le ligand L_a^2 139 mg (0,451 mmol, 2,5 equiv.) à la place du ligand L^1 . On aboutit à 137 mg (0,061mmol, 70%) de produit jaune stable à l'air.

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , 298K): δ 9.31(s, 8H, py-H); 9.03(d, 8H, $J=4\text{Hz}$, py-H); 8.03(td, 8H, $J=1.6, 8\text{Hz}$, py-H); 7.60(dd, 8H, $J=4, 8\text{Hz}$, py-H); 7.28(s, 4H, Ar-H); 5.57(s large, 8H, NH_2), 2.18(s, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm.

IR (KBr): (ν, cm^{-1}) $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2219$, $\nu(\text{C-F}) = 1256$, $\nu(\text{S=O}) = 1231$, $\nu(\text{S-O}) = 1029$.

ES-MS (m/z): $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{4+}$: 406,60; mesurée: 434,86 $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{3+}$: 591,79; mesurée: 626,43 $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$: 962,17; mesurée: 962,67

A.E. calculé pour $[\text{Pt}_2\text{L}_4][\text{OTf}]_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$: C, 44.10; H, 2.68; N, 6.78; S, 5.17; mesuré: C 44.00, H 2.94, N 7.51; 5.49



Métallocage $[\text{Pt}_2(\text{L})_4][\text{OTf}]_4$ tetratrifluorométhanesulfonato tétrakis- μ -(5-méthoxy-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)aniline)-bis-platinum(II) (2b)

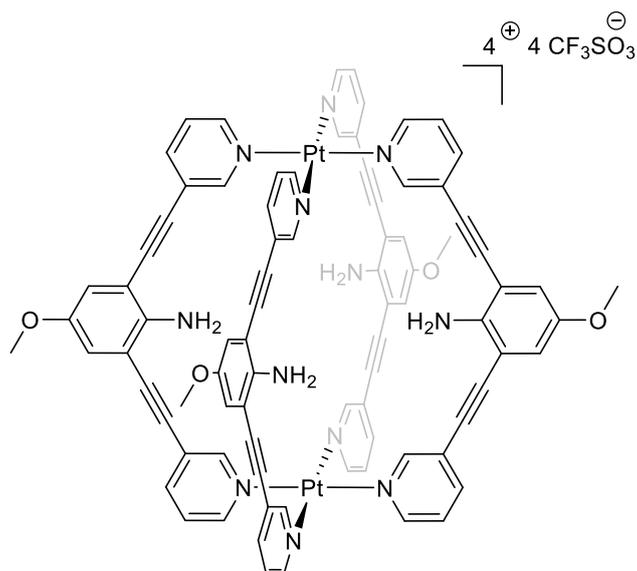
La même procédure que pour la cage **1** en utilisant le ligand L_b^2 147 mg (0,451 mmol, 2,5 équiv.) à la place du ligand L^1 . On aboutit à 121 mg (0,052 mmol, 60%) de produit jaune stable à l'air.

RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN , 298K): δ 9,31(d, $J = 4$ Hz, 8H, py-H); 9,05(dd, 8H, $J=0.7, 4$ Hz, py-H); 8,03(td, 8H, $J=1.7, 8$ Hz, py-H); 7,61(dd, 8H, $J=6, 8$ Hz, py-H); 7,08(s, 4H, Ar-H); 5,40(s large, 8H, , NH_2), 3.71(s, 12H, OMe) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3CN , 298K) δ : 153,64 ; 150,30 ; 149,82 ; 142,21 ; 127,41 ; 123,94 ; 122,44 ; 119,84 ; 119,26 ; 105,73 ; 91,66 ; 88,75 ; 64,95 ; 55,30 ; 20,38 ; 14,31 ppm.

IR (KBr): (ν, cm^{-1}) $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2219$, $\nu(\text{C-F}) = 1256$, $\nu(\text{S=O}) = 1231$, $\nu(\text{S-O}) = 1029$.

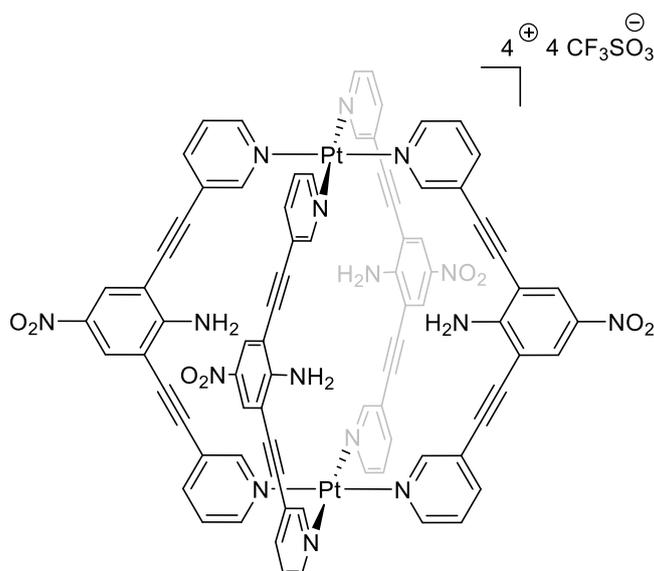
ES-MS (m/z): $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{4+}$: 422,60; mesuré: 422.85, $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{3+}$: 613.12; mesuré: 613.12
 $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^{2+}$: 994.16; mesuré: 994.15;



Métallo cage $[\text{Pt}_2(\text{L})_4][\text{OTf}]_4$ tétratrifluoromethanesulfonato tétrakis- μ -(5-nitro-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)aniline)-bis-platinum(II) (2c)

La même procédure que pour la cage **1** en utilisant le ligand L_d^2 153 mg (0,451 mmol, 2 equiv.) à la place du ligand L^1 . On aboutit à 134 mg (0,057 mmol, 65%) de produit jaune stable à l'air.

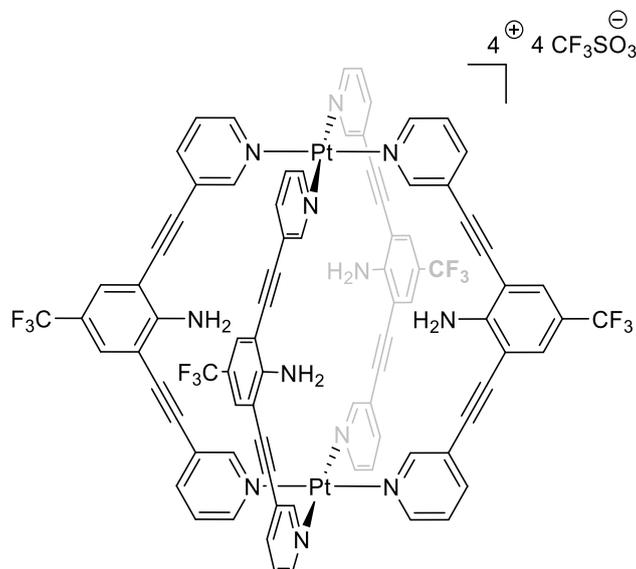
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN , 298K): δ 9,39(d, $J=8\text{Hz}$, 8H, py-H); 9,20(s, 8H, py-H); 8,32 (m, 8H, py-H); 7,89(m, 8H, py-H); 7,52 (m, 8H, Ar-H); 7.17(s large, 8H, NH_2) ppm.



Métallo cage $[\text{Pt}_2(\text{L})_4][\text{OTf}]_4$ tétratrifluorométhanesulfonato tétrakis- μ -(5-trifluorométhane-1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)aniline)-bis-platinum(II) (2d)

La même procédure que pour la cage **1** en utilisant le ligand L_c^2 164 mg (0,451 mmol, 2,5 équiv.) à la place du ligand L^1 . On aboutit à 122 mg (0.050 mmol, 57%) de produit jaune stable à l'air.

RMN 1H (300 MHz, CD_3CN , 298K): δ 9.35(s, 8H, py-H); 9.09(d, 8H, J=6Hz, py-H); 8.07(d, 8H, J=9Hz, py-H); 7.74(s, 8H, py-H); 7.64(dd, 8H, J= 6, 9 Hz, Ar-H); 6,09 (s large, 8H, NH_2)ppm.

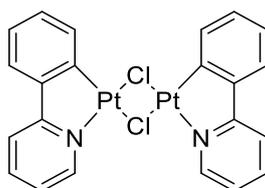


A. 2 Chapitre III.

$[Pt_2(ppy)_2Cl_2]^{[8,9]}$

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, de la phénylpyridine (2,41 mmol, 0,432 g) dans du 2-éthoxyethanol (9 mL) est ajouté à une solution de K_2PtCl_4 (1g, 2,41 mmol) dans l'eau (3mL). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 48h sous atmosphère inerte. Le solide vert obtenue est filtré et lavé avec de l'eau (5 ml) et du méthanol (15mL) et séché à l'air. Rendement 695 mg (75%, 0,90 mmol). Point de fusion 280 °C.

RMN 1H (300 MHz, $DMSO-d_6$, 298 K) : 9.49 (d, J = 5.7Hz, J(195 Pt-H) = 29 Hz, 2H), 8.30–8.07 (m, 4H), 7.77 (d, J = 7.59 Hz, 2H,), 7.53–7.49 (m, 4H), 7.20–7.11 (m, 4H) ppm.



[Pt₂(bq)₂Cl₂]^[8,9]

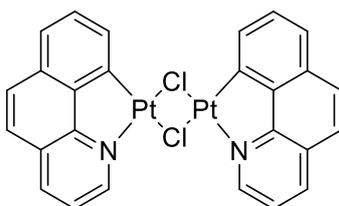
Ce complexe a été préparé en suivant la même procédure que pour la préparation du dimère de Pt chloro-pontant phénylpyridine. On obtient un solide vert avec un rendement de 64% (630 mg, 0,77 mmol).

Point de fusion. 280 °C.

A.E calculé pour C₂₆H₁₆N₂Cl₂Pt₂ (%) : C, 38.16; N, 3.42; H, 1.97. mesuré (%): C, 37.99; N, 3.31; H, 1.91.

IR (KBr, cm⁻¹) : 3048, 1623, 1453, 741, 706.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K): 9.69 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 8.74 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 7.55 Hz, 2H), 7.97–7.86 (m, 6H), 7.81 (d, J = 8.78 Hz, 2H), 7.76–7.52 (m, 2H) ppm.

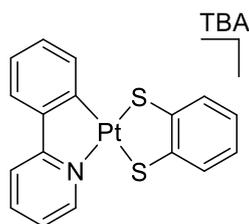


Benzenedithiolatophénylpyridineplatinate(II) de tétrabutylamonium Bu₄N[Pt(ppy)(bdt)]^[10] (3)

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, du 1,2-benzenedithiol (55 µL, 0.48 mmol), du *t*-BuOK (105 mg, 0.93 mmol), et du Bu₄NCl (117 mg, 0.42 mmol) sont dissous dans du méthanol (12 mL). Le mélange est ajouté sur une solution de [Pt(ppy)(Hppy)Cl] (216 mg, 0.40 mmol) dans du CH₂Cl₂ (40 mL). Après agitation à température ambiante pendant 90 min, une solution trouble rouge-orangée est obtenue. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est extrait avec du CH₂Cl₂ (30ml) et séché avec du MgSO₄ et filtré. La solution est concentrée sous vide (4ml) et un ajout progressif d'Et₂O (20 mL) conduit à la précipitation d'un solide rouge. Celui-ci est filtré, lavé à l'Et₂O ((2 x 3 ml) et séché sous vide pour aboutir à **3**. Rendement 235 mg, 80 %.

RMN ¹H (300.1 MHz, CDCl₃): δ 9.22 (dd, ₃J_{HH} = 5.4 Hz, ₃J_{HPT} = 24 Hz, 1 H, py6), 7.93 (dd, ₃J_{HH} = 6.6 Hz, ₃J_{HPT} = 29.4 Hz, 1 H, Ph3), 7.69 (t, ₃J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, py4), 7.61 (d, ₃J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, py3), 7.46 (d, ₃J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, Ph6), 7.40 (m, 1 H, bdt), 7.30 (m, 1 H, bdt), 6.99 (m, 2 H, Ph4, Ph5), 6.88 (m, 1 H, py5), 6.55 (m, 2 H, bdt), 2.77 (m, 8 H, NCH₂), 1.10 (m, 8 H, CH₂), 0.91 (m, 8 H, CH₂), 0.62 (m, 12 H, Me, Bu₄N).

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.

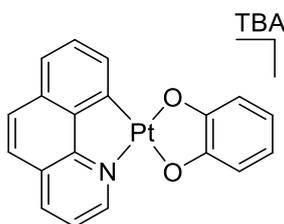


Catécholatebenzoquinolineplatinate(II) de tétrabutylamonium $\text{Bu}_4\text{N}[(\text{bq})(\text{Cat})\text{Pt}]$ (4)

Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, du $[\text{Pt}_2(\text{bq})_2\text{Cl}_2]$ (106 mg, 0,13 mmol) et du AgCF_3SO_3 (150 mg, 0,6 mmol) sont dissous dans du THF (10 mL). La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 2h. Pendant ce temps dans un autre schlenk sous atmosphère d'argon de l'hydrure de sodium en suspension à 60% dans de l'huile est lavé avec du THF (3 fois 5 mL), puis du catéchol (21 mg, 0,19 mmol) y est ajouté et est dissous avec du THF (10 mL). Cette seconde solution est aussi laissée sous agitation à température ambiante pendant 2h. La première solution est ensuite filtrée pour retirer le précipité d'AgCl et le filtrat est canulé sur la seconde solution. Le mélange devient rouge foncé. Celui-ci est chauffé à reflux pendant 2h. Après refroidissement la solution est concentrée à 2 mL et 20 mL d' Et_2O sont lentement ajouté, conduisant à la précipitation d'un solide rouge avec un rendement de 80 % (150 mg, 0,21 mmol).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO-d_6): δ 9.36 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HPt}} = 24$ Hz, 1 H, py6), 8.47 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 7.75$ Hz, $^3J_{\text{HPt}} = 29.4$ Hz, 1 H, Ph3), 7.79 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5, 0.7$ Hz, 1 H, py4), 7.71 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.1, 0.75$ Hz, 2 H, py3), 7.46 (m, 1 H, Ph6), 6.4 (m, 2 H, bdt, py5), 6.08 (ddd, 2 H, bdt), 3.16 (m, 8 H, NCH_2), 1.57 (m, 8 H, CH_2), 1.31 (m, 8 H, CH_2), 0.93 (m, 12 H, Me, Bu_4N) ppm.

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



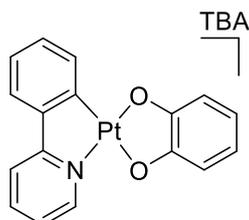
Catécholatephénylpyridineplatinate(II) de tétrabutylamonium $\text{Bu}_4\text{N}[(\text{ppy})(\text{Cat})\text{Pt}]$ (5)

Ce complexe a été préparé en suivant la même procédure que pour la préparation du complexe 4 en utilisant $[\text{Pt}_2(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$ (100 mg, 0,13 mmol) à la place $[\text{Pt}_2(\text{bq})_2\text{Cl}_2]$. On obtient le produit sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 70% (127 mg, 0,18 mmol).

RMN ^1H (400 MHz, CD_3NO_2): δ 9.23 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HPt}} = 24$ Hz, 1 H, py6), 7.89 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 7.75$

Hz, $^3J_{\text{HPt}} = 29.4$ Hz, 1 H, Ph3), 7.73 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5, 0.7$ Hz, 1 H, py4), 7.66 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.1, 0.75$ Hz, 1 H, py3), 7.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2, 0.75$ Hz, 1 H, Ph6), 7.05 (m, 3 H, bdt, py5), 6.43 (ddd, 2 H, bdt), 6.15 (td, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 2H, Ph4, Ph5), 3.24 (m, 8 H, NCH₂), 1.71 (m, 8 H, CH₂), 1.4 (m, 8 H, CH₂), 0.97 (m, 12 H, Me, Bu₄N) ppm.

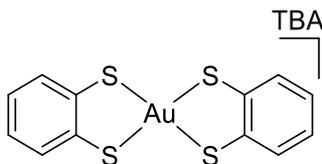
La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



dibenzenedithiolatoaurate(III) de tétrabutylammonium Bu₄N[Au(bdt)₂]^[11] (**7**)

Sous Ar, une solution de tétrachloroaurate tétrahydrate (435 mg, 1,06 mmol) dans du méthanol (5 mL) est ajouté sur une solution de chlorure de tétrabutylammonium (295 mg, 1,06 mmol), 1,2-benzènedithiol (0,24 mL, 2,10 mmol) et triéthylamine (1,17 mL, 8,39 mmol) dans du méthanol (6 ml). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6h. La suspension obtenue est laissée décanter puis le surnageant est retiré à l'aide d'une canule. Le solide résultant est lavé avec trois fois 5 ml d'Et₂O puis séché sous pression réduite. On obtient ainsi un solide vert (637 mg, 0,885 mmol) avec un rendement de 84 %.

RMN ¹H (500 MHz [D₆] acétone): δ 7.08 (dd, $J = 6.0, 3.5$ Hz, 4H), 6.75 (dd, $J = 5.5, 3.5$ Hz, 4H), 3.49 (m, 8H), 1.82 (m, 8H), 1.43 (m, 8H), 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H) ppm



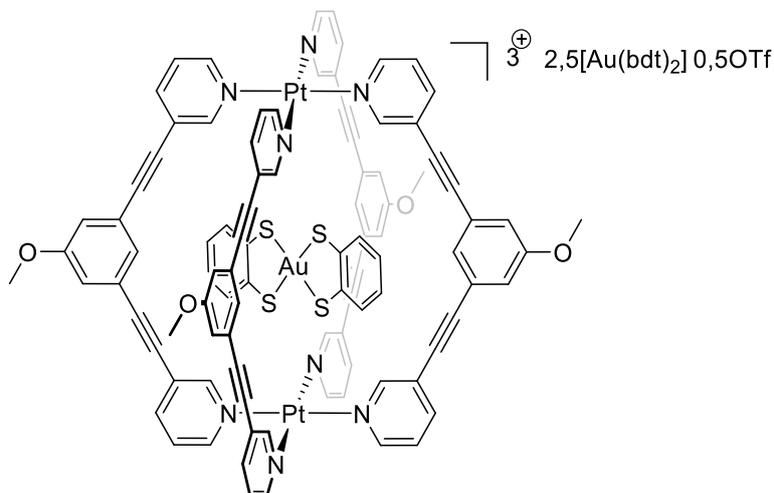
Bu₄N[Au(bdt)₂]⁻ [Pt₂(L¹)₄]⁺

De manière générale, 0,5 mL d'une solution incolore de la cage **1** à 9 mmol.L⁻¹ dans du CD₃CN est traité avec 0,5 ml d'une solution verte de **7** à 18 mmol.L⁻¹ dans du CD₃CN. On observe un précipité vert qui est redilué par ajout de 0,1 mL de DMSO-d₆. Le suivi RMN est effectué immédiatement après. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'Et₂O dans cette solution.

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN, 298 K) : δ 9.94 (s, 8H, H_{pyr}), 9.36 (d, 8H, H_{pyr}), 8.06 (dt, 8H, H_{pyr}), 7.69 (t, 8H, H_{pyr}), 7.22 (s large, 4H, Au_{ext}), 7.11 (s large, 4H, Au_{int}), 7.02 (d, 8H, H_{Ar}), 6.79 (s large, 4H, Au_{int}), 6.32 (s large, 4H, Au_{ext}), 6.25 (t, 4H, H_{Ar}), 3.71 (s, 12H, -OMe), 3.08 (m, 16H, TBA), 1.56 (m, 16H, TBA), 1.31 (m, 16H, TBA), 0.93 (m, 24H, TBA) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃CN, 298K) δ : 159,14 ; 154,69 ; 150,98 ; 143,06 ; 127,91 ; 126,86 ; 124,08 ; 123,77 ; 122,69 ; 118,44 ; 94,44 ; 83,65 ; 58,21 ; 55,54 ; 23,35 ; 19,42 ; 13,10 ppm.

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



A. 3 Chapitre IV.

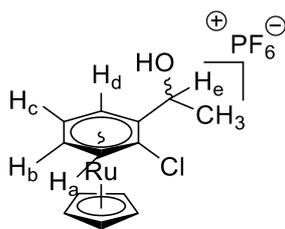
L'arène **8** est un produit commercial et est acheté tel quel chez Acros. Les arènes énantiopures (*R*)-**8** et (*S*)-**8** ont un excès énantiomérique supérieur à 99%.

Le complexe [CpRu(MeCN)₃]PF₆ est acheté chez sigma Aldrich.

(±)-[CpRu(η⁶-C₆H₄ClCH(OH))][PF₆] (±)-**9**

A une solution jaune orangé de [Cp(Ru(MeCN)₃][PF₆] (100mg ; 0,23 mmol) dans le dichlorométhane (20 mL), est ajouté le 1-(2-chlorophényl)éthanol (0,153 mL ; 1,15 mmol). Ce mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 18 heures. Le solvant est alors concentré sous vide jusqu'à 4 ml puis de l'Et₂O (20mL) est ajouté pour faire précipiter un solide brun. Celui-ci est filtré avec une canule filtrante. Le produit est repris dans 5 mL de dichlorométhane et mis à cristalliser par diffusion d'Et₂O. Après 24h on sépare des aiguilles incolores d'un filtrat brun. (93,6 mg, 0,20 mmol, 87%)

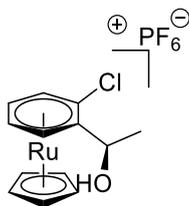
RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ: 6,56 (dd ; J= 5,8 ; 1,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 6,44 (dd ; J=5,6 ; 1,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 6,15 (td ; 2H ; Hc+b) ; 5,44(s ; 5H ; Cp) ; 5,11 (m ; 1H ; He) ; 2,79 (d ; 1H ; -OH) ; 1,58 (d ; J=6,3 Hz ; 1H ; -CH₃) (ppm).



(pR, R)-[CpRu(η⁶-C₆H₄ClCH(OH)CH₃)]⁺[PF₆]⁻ (pR, R)-9

La même procédure que pour (±)-9 a été suivie en partant du (R)-8. (pR, R)-9 est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air (89 mg, 0,191 mmol, 83%).

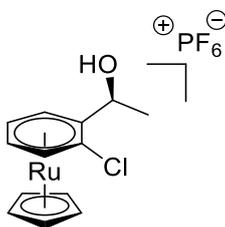
RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ: 6,56 (dd ; J= 5,8 ; 1,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 6,44 (dd ; J=5,6 ; 1,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 6,15 (td ; 2H ; Hc+b) ; 5,44(s ; 5H ; Cp) ; 5,11 (m ; 1H ;He) ; 2,79 (d ; 1H ; -OH) ; 1,58 (d ; J=6,3 Hz ; 1H ; -CH₃) (ppm).



(pS, S)-[CpRu(η⁶-C₆H₄ClCH(OH)CH₃)]⁺[PF₆]⁻ (pS, S)-9

La même procédure que pour (±)-9 a été suivie en partant du (S)-8. (pS, S)-9 est obtenu sous la forme d'un solide blanc stable à l'air (91 mg, 0,195mmol, 85%).

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂), δ: 6,56 (dd ; J= 5,8 ; 1,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 6,44 (dd ; J=5,6 ; 1,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 6,15 (td ; 2H ; Hc+b) ; 5,44(s ; 5H ; Cp) ; 5,11 (m ; 1H ;He) ; 2,79 (d ; 1H ; -OH) ; 1,58 (d ; J=6,3 Hz ; 1H ; -CH₃) (ppm).

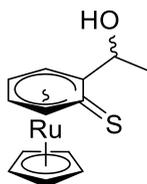


(±)-[CpRu(η⁵-C₆H₄SCH(OH)CH₃)]⁺, (±)-10

Le composé (±)-9 (70 mg ; 0,15 mmol) et NaSH (450 mg ; 4,81 mmol) préalablement séché sous vide pendant 18h à 110°C sont mis en suspension dans le THF (10ml). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux à 70°C pendant 18 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est alors extrait au dichlorométhane (trois fois 10ml) et filtré sur célite. Les filtrats sont

rassemblés et concentrés sous vide à 2mL. L'addition de n-hexane (25 mL) provoque la précipitation d'un solide blanc. Après filtration, le solide est lavé à l'hexane et séché sous vide donnant le produit sous la forme d'un solide blanc (37mg ; 0,12mmol ; 78%)

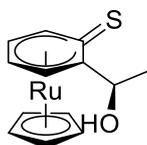
RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 6,49 (d ; $J=1,8$ Hz ; 1H ; -OH) ; 6,32 (d ; $J=5,9$; 1H ; Ha) ; 5,79 (d; $J=5,1$ Hz ; 1H ; Hd) ; 5,56 (t; $J=5,6$ Hz ; 1H ; Hc) ; 5,41 (td; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; Hb) ; 5,04 (s; 5H ; Cp) ; 4,89 (q; 1H ; He) ; 1,45 (d; $J=6,6$ Hz ; 3H ; $-\text{CH}_3$).



(pR, R)-[CpRu(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)], (pR, R)-10

La même procédure que pour (\pm)-10 a été suivie en partant du (pR, R)-9. (pR, R)-10 est obtenu sous la forme d'un solide blanc (34mg, 0,109mmol, 73%)

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 6,49 (d ; $J=1,8$ Hz ; 1H ; -OH) ; 6,32 (d ; $J=5,9$; 1H ; Ha) ; 5,79 (d; $J=5,1$ Hz ; 1H ; Hd) ; 5,56 (t; $J=5,6$ Hz ; 1H ; Hc) ; 5,41 (td; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; Hb) ; 5,04 (s; 5H ; Cp) ; 4,89 (q; 1H ; He) ; 1,45 (d; $J=6,6$ Hz ; 3H ; $-\text{CH}_3$).

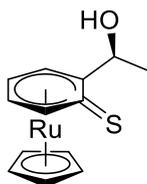


(pS, S)-[CpRu(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)], (pS, S)-10

La même procédure que pour (\pm)-10 a été suivie en partant du (pS, S)-9. (pS, S)-10 est obtenu sous la forme d'un solide blanc (35mg, 0,111mmol, 74%)

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 6,49 (d ; $J=1,8$ Hz ; 1H ; -OH) ; 6,32 (d ; $J=5,9$; 1H ; Ha) ; 5,79 (d; $J=5,1$ Hz ; 1H ; Hd) ; 5,56 (t; $J=5,6$ Hz ; 1H ; Hc) ; 5,41 (td; $J=5,6$; 1,0 Hz ; 1H ; Hb) ; 5,04 (s; 5H ; Cp) ; 4,89 (q; 1H ; He) ; 1,45 (d; $J=6,6$ Hz ; 3H ; $-\text{CH}_3$).

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.

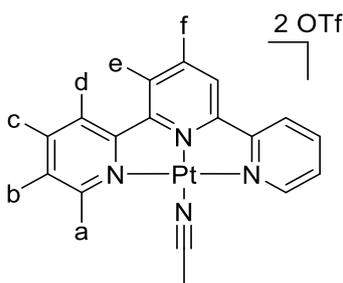


[(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂^[13] (12)

Dans un tube de schlenk sous atmosphère d'argon, sont introduits [(tpy)PtCl][Cl]^[12] (210 mg ;

0,39mmol), le triflate d'argent (205 mg ; 0,80 mmol) et l'acétonitrile (15 mL). Cette suspension est portée à reflux (85°C) pendant un jour. Après retour à température ambiante, le chlorure d'argent formé est filtré sur célite et le filtrat est concentré sous vide à 2mL. L'ajout d'Et₂O (40ml) fait apparaître un précipité jaune pâle qui est filtré, lavé à l'Et₂O (trois fois 10mL) et séché sous vide pour aboutir à un solide jaune pâle (242 mg ; 0,32 mmol ; 81%)

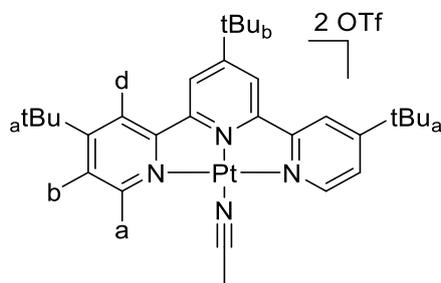
RMN ¹H (300 MHz, CD₃NO₂) δ (ppm): 8,86 (dd ; J=5,6 ; 0,6 Hz ; ³J_{Pt-H}=34 Hz ; 2H ; H_a) ; 7,61 (t ; J=6,0 Hz ; 1H ; H_i) ; 7,54 (td ; J=6,0 ; 1,2 Hz ; 2H ; H_c) ; 7,45 (dd ; J=6,0 ; 0,6 Hz ; 2H ; H_d) ; 7,41 (d ; J=6,0 Hz ; 2H ; H_e) ; 6,97 (td ; J=5,0 ; 1,1 Hz ; 2H ; H_b) ; 2,98 (s ; 3H ; CH₃CN).



[tBu₃-(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂^[13] (14)

Dans un tube de schlenk sous atmosphère d'argon, sont introduits [tBu₃-(tpy)PtCl][Cl]^[12] (200 mg ; 0,3mmol), le triflate d'argent (400 mg ; 1,55 mmol) et l'acétonitrile (20 mL). Cette suspension est portée à reflux (85°C) pendant deux jours. Après retour à température ambiante, le chlorure d'argent formé est filtré sur célite et le filtrat est concentré sous vide à 2 mL. L'ajout d'Et₂O (40mL) fait apparaître un précipité jaune pâle qui est filtré, lavé à l'Et₂O (trois fois 10mL) et séché sous vide pour aboutir à un solide jaune pâle (280 mg ; 0,28 mmol, 93%)

RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 8,62 (d ; J=6,0 Hz ; ³J_{Pt-H}=34,5 Hz ; 2H ; H_a) ; 8,37 (d ; J=1,8 Hz ; 2H ; H_d) ; 8,34 (s ; 2H ; H_e) ; 7,83 (dd ; J=6,0 ; 2,1 Hz ; 2H ; H_b) ; 1,96 (s ; 3H ; CH₃CN) ; 1,55 (s ; 9H ; tBu_b) ; 1,48 (s ; 18H ; tBu_a).



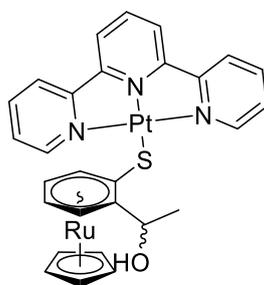
(±)-[(tpy)Pt-(CpRu(η⁵-C₆H₄SCH(OH)CH₃))][OTf]₂ (±)-15

L'organométalloligand (±) (20 mg ; 0,626mmol) est dissout dans le dichlorométhane 10mL. Cette solution est canulée sur une suspension de [(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ (45 mg ; 0,586 mmol) dans le

dichlorométhane. La suspension devient immédiatement rouge. Ajout de 2mL de nitrométhane pour solubiliser le tout et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 min. Après concentration sous vide du solvant à 2 mL, de l'Et₂O est ajouté (20mL) entraînant la précipitation d'un solide rouge. Après décantation, le surnageant est filtré à l'aide d'une canule filtrante et le solide restant est lavé avec trois fois 1 mL de dichlorométhane pour laver l'excès l'organométalloligand, et avec trois fois 5 mL d'Et₂O, puis séché sous vide. On aboutit ainsi à un solide rouge vif stable à l'air (39 mg, 0,037 mmol, 71%)

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ : 9,11 (d ; J=5,6 Hz ; ³J_{Pt-H} = 32,0 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,64 (t ; J=8,0 Hz ; 1H ; Hf') ; 8,45 (d ; J=8,0 Hz ; 2H ; He') ; 7,84 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,06 (m ; 1H ; Hb') ; 6,35 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,85 (d ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,77 (t ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,5 (t ; J=5,8 ; 1H ; Hb) ; 5,17 (q ; J=5,6 Hz ; 5H ; Cp He) ; 3,54 (bs ; 1H ; -OH) ; 2,05 (s ; 15H ; He) ; 1,65 (d ; J=6,0 Hz ; 3H ; -CH₃) ppm.

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.

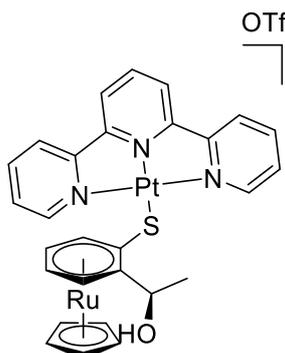


(pR, R)-[(tpy)Pt-[CpRu(η⁵-C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂ (pR, R)-15

La même procédure que pour (±)-15 a été suivie en partant de l'organométalloligand (pR, R)-10. (pR, R)-15 est obtenu sous la forme d'un solide rouge stable a l'air (34 mg, 0,033 mmol, 63%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ : 9,11 (d ; J=5,6 Hz ; ³J_{Pt-H} = 32,0 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,64 (t ; J=8,0 Hz ; 1H ; Hf') ; 8,45 (d ; J=8,0 Hz ; 2H ; He') ; 7,84 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,06 (m ; 1H ; Hb') ; 6,35 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,85 (d ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,77 (t ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,5 (t ; J=5,8 ; 1H ; Hb) ; 5,17 (q ; J=5,6 Hz ; 5H ; Cp He) ; 3,54 (bs ; 1H ; -OH) ; 2,05 (s ; 15H ; He) ; 1,65 (d ; J=6,0 Hz ; 3H ; -CH₃) ppm.

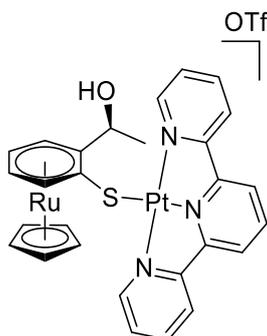
La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



(pS, S)-[(tpy)Pt-[CpRu(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂ (pS, S)-15

La même procédure que pour (\pm)-15 a été suivie en partant de l'organométalloligand (pS, S)-10. (pS, S)-15 est obtenu sous la forme d'un solide rouge stable à l'air (43 mg, 0.042 mmol, 80%)

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ : 9,11 (d ; J=5,6 Hz ; ³J_{Pt-H} = 32,0 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,64 (t ; J=8,0 Hz ; 1H ; Hf') ; 8,45 (d ; J=8,0 Hz ; 2H ; He') ; 7,84 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,06 (m ; 1H ; Hb') ; 6,35 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,85 (d ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,77 (t ; J=5,6 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,5 (t ; J=5,8 ; 1H ; Hb) ; 5,17 (q ; J=5,6 Hz ; 5H ; Cp He) ; 3,54 (bs ; 1H ; -OH) ; 2,05 (s ; 15H ; He) ; 1,65 (d ; J=6,0 Hz ; 3H ; -CH₃) ppm.



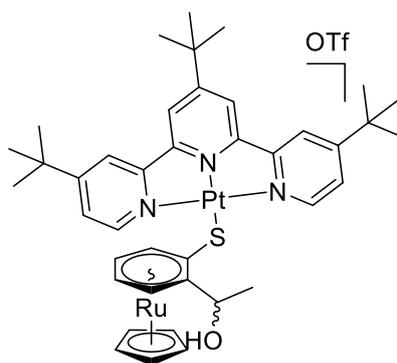
(\pm) [tBu₃-(tpy)Pt-[CpRu(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂ (\pm)-16

L'organométalloligand (\pm)-10 (39 mg ; 0,122mmol) est dissout dans le dichlorométhane 5ml. Cette solution est canulée sur une suspension de [tBu₃-(tpy)Pt(MeCN)][OTf]₂ (95 mg ; 0,101 mmol) dans le dichlorométhane. La suspension devient immédiatement rouge-orangée. Ajout de 2mL de nitrométhane pour solubiliser le tout et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 min. Après concentration sous vide du solvant à 2 mL, de l'Et₂O est ajouté (20mL) entraînant la précipitation d'un solide orange. Après décantation, le surnageant est filtré à l'aide d'une canule filtrante et le solide restant est lavé avec trois fois 1 mL de dichlorométhane pour laver l'excès l'organométalloligand, et avec trois fois ml d'Et₂O, puis séché sous vide. On aboutit ainsi à un solide orange stable à l'air, (79 mg, 0,065 mmol, 65 %).

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ : 9,06 (d ; J=5,6 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,50 (s ; 2H ; Hf') ; 8,44 (d ; J=8,3 Hz ; 2H ; He') ; 7,87 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,16 (m ; 1H ; Hb') ; 6,39 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,90 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,80 (t ; J=5,8 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,21 (s ; 5H ; Cp) ; 3,63 (m ; 1H ; He) ; 2,06 (s ; 12H) ; 1,71 (d ; J=6,4 Hz ; 3H ; -CH₃) ; 1,55 (s ; 6H) ; 1,46 (s ; 12H) ppm.

A.E. calculé pour [t-Bu₃-(tpy)Pt(\pm)-[CpRu(η^5 -C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂.(CH₂Cl₂)₂ C, 39.11; H, 4.01; N, 3.04; S, 6.96 mesuré C, 40.31; H, 4.04; N, 3.27; S, 7.59

La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.

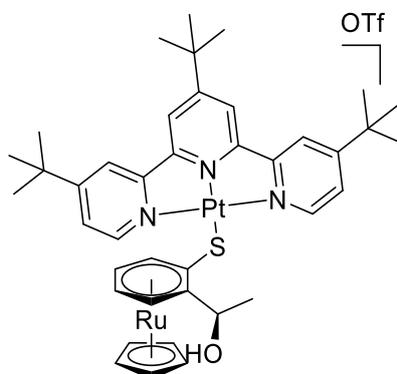


(pR, R)-[tBu₃-(tpy)Pt-[CpRu(η⁵-C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂ (pR, R)-16

La même procédure que pour (\pm)-**16** a été suivie en partant de l'organométalloligand (pR, R)-**10**. (pR, R)-**16** est obtenu sous la forme d'un solide orange stable à l'air (78 mg, 0,064 mmol, 64%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ () : 9,06 (d ; J=5,6 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,50 (s; 2H ; Hf') ; 8,44 (d ; J=8,3 Hz ; 2H ; He') ; 7,87 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,16 (m ; 1H ; Hb') ; 6,39 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,90 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,80 (t ; J=5,8 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,21 (s ; 5H ; Cp) ; 3,63 (m; 1H ; He) ; 2,06 (s ; 12H) ; 1,71 (d ; J=6,4 Hz ; 3H ; -CH₃) ; 1,55 (s ; 6H) ; 1,46 (s ; 12H) ppm.

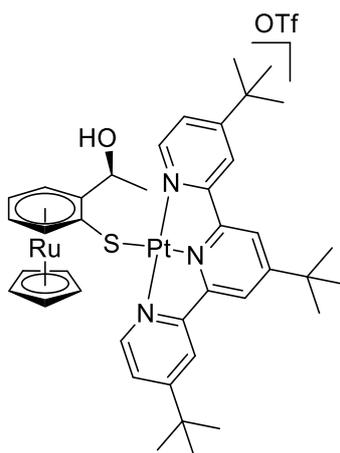
La structure moléculaire par DRX confirme l'obtention du produit.



(pS, S)-[t-Bu₃-(tpy)Pt-[CpRu(η⁵-C₆H₄SCH(OH)CH₃)]][OTf]₂ (pS, S)-16

La même procédure que pour (\pm)-**16** a été suivie en partant de l'organométalloligand (pS, S)-**10**. (pS, S)-**16** est obtenu sous la forme d'un solide orange stable à l'air (77 mg, 0.063 mmol, 63%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₃NO₂) δ : 9,06 (d ; J=5,6 Hz ; 2H ; Ha') ; 8,50 (s; 2H ; Hf') ; 8,44 (d ; J=8,3 Hz ; 2H ; He') ; 7,87 (m ; 4H ; Hc'+Hd') ; 7,16 (m ; 1H ; Hb') ; 6,39 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Ha) ; 5,90 (d ; J=6,0 Hz ; 1H ; Hd) ; 5,80 (t ; J=5,8 Hz ; 1H ; Hc) ; 5,21 (s ; 5H ; Cp) ; 3,63 (m; 1H ; He) ; 2,06 (s ; 12H) ; 1,71 (d ; J=6,4 Hz ; 3H ; -CH₃) ; 1,55 (s ; 6H) ; 1,46 (s ; 12H) ppm.



A. 4 Bibliographie

- [1] C. Desmarets, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4558–4563.
- [2] R. N. Nair, P. J. Lee, A. L. Rheingold, D. B. Grotjahn, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16, 7992–7995.
- [3] C. Desmarets, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager, H. Amouri, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4287–4294.
- [4] R. D'Amato, I. Fratoddi, A. Cappotto, P. Altamura, M. Delfini, C. Bianchetti, A. Bolasco, G. Polzonetti, M. V. Russo, *Organometallics* **2004**, 23, 2860–2869.
- [5] J. Wang, Peng; Zhao, Jingjing; Wang, Zhongwei; Cao, Delong; Xu, *Chinese J. Org. Chem.* **2011**, 31, 757–761.
- [6] A. M. Johnson, O. Moshe, A. S. Gamboa, B. W. Langloss, J. F. K. Limtiaco, C. K. Larive, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9430–9442.
- [7] V. Y. U. Kukushkin, A. Oskarsson, L. I. Elding, S. Jonasdottir, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1991**, pp. 279–284.
- [8] M. Ghedini, T. Pugliese, M. La Deda, N. Godbert, I. Aiello, M. Amati, S. Belviso, F. Lelj, G. Accorsi, F. Barigelletti, *Dalt. Trans.* **2008**, 54, 4303.
- [9] N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5105–5111.
- [10] F. Juliá, P. G. Jones, P. González-Herrero, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5037–5049.
- [11] M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 3228–3232.
- [12] D. Reddy, D. Jaganyi, *Dalt. Trans.* **2008**, 318, 6724.
- [13] R. Büchner, J. S. Field, R. J. Haines, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3952–3956.

Annexe B. Données cristallographiques.

General procedures for XRD crystal structure determination.

A single crystal of compound **1**, **7c1**, **3**, **4**, solvated **4**, **5**, (*pR*, *R*)-**10**, (\pm)-**15**, (*pR*, *R*)-**15** (\pm)-**16**, and (*pR*, *R*)-**16** was selected, mounted onto a glass fibre in a cryoloop, and transferred in a cold-nitrogen gas stream. Intensity data were collected with a Bruker Kappa-CCD or Kappa-APEX2 with graphite-monochromated Mo K α radiation. Unit-cell parameter determination, data collection strategy and integration were carried out with the EVAL-14 or APEX2 suite of programs. Multiscan absorption correction was applied⁷. The structures were solved by direct methods using the Sir92 or SUPERFLIP programs and refined with full-matrix least-squares with SHELXL software⁸. Almost all non-H atoms were refined anisotropically. Most H atoms were placed at calculated position.

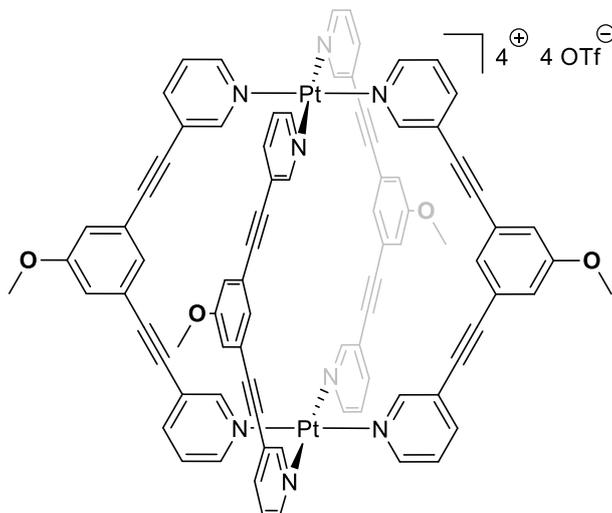
Almost all of these data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

⁷ a) Duisenberg A.J.M., Kroon-Batenburg L.M.J., Schreurs A.M.M., *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 220-229. b) Blessing R.H., *Acta. Cryst. A*, **1995**, 51, 33-38.

⁸ a) Altomare A., Gasparano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli M., *J. Appl. Cryst.*, **1994**, 27, 435-436. b) Palatinus L., Chapuis G., *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 786-790. c) Sheldrick G.M., *Acta. Cryst. A*, **2008**, 64, 112-122.

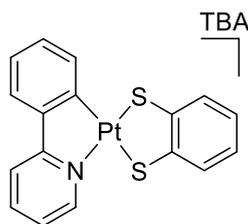
Data collection and refinement parameters for XRD structures.

B. 1 DXR structure of 1



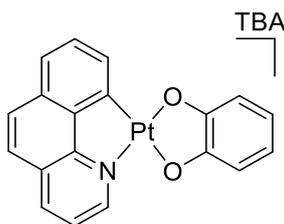
Empirical formula	C ₈₈ H ₅₆ F ₁₂ N ₈ O ₁₆ Pt ₂ S ₂	
Formula weight	2163.70	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 23.8142(10) Å	α = 90°.
	b = 26.7211(13) Å	β = 109.480(2)°.
	c = 34.7706(17) Å	γ = 90°.
Volume	20859.4(17) Å ³	
Z	8	
Crystal description	colorless needle	
Crystal size	0.17 x 0.08 x 0.07 mm ³	
Density (calculated)	1.378 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.800 mm ⁻¹	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
θ range for data collection	0.912 to 25.000°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 28, -28 ≤ k ≤ 31, -32 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected	175509	
Independent reflections	36718 [R(int) = 0.0920]	
Completeness to theta = 25.000°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.745 and 0.603	
Data / restraints / parameters	36718 / 0 / 2261	
F(000)	8512	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0786, wR2 = 0.2057	
R indices (all data)	R1 = 0.1411, wR2 = 0.2531	
Largest diff. peak and hole	9.125 and -3.229 e.Å ⁻³	

B. 2 DXR structure of 3



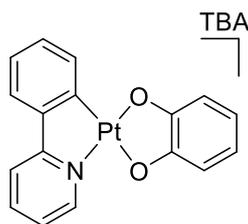
Empirical formula	$C_{33} H_{48} N_2 Pt S_2$	
Formula weight	731.94	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.2230(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.6875(6) \text{ \AA}$	$\beta = 93.034(2)^\circ$
	$c = 15.4465(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3227.60(14) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Crystal description	red fragment	
Crystal size	$0.25 \times 0.1 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	1.506 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	9.504 mm^{-1}	
Temperature	$200(1) \text{ K}$	
Wavelength	1.54178 \AA	
θ range for data collection	3.465° to 66.695°	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 10, -26 \leq k \leq 26, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	36578	
Independent reflections	5661 [R(int) = 0.0398]	
Completeness to $\theta = 66.500^\circ$	99.5 %	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.305	
Data / restraints / parameters	5661 / 35 / 361	
F(000)	1480	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1079	
R indices (all data)	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1162	
Largest difference peak and hole	1.880 and $-1.171 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 3 DXR structure of 4



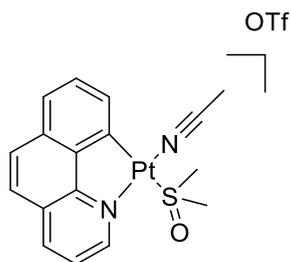
Empirical formula	$C_{35} H_{48} N_2 O_2 Pt$	
Formula weight	723.84	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 12.2724(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.4984(6) \text{ \AA}$	$\beta = 96.539(2)^\circ$
	$c = 32.3992(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$6517.3(4) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Crystal description	red plate	
Crystal size	$0.2 \times 0.1 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	1.475 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	4.338 mm^{-1}	
Temperature	$200(1) \text{ K}$	
Wavelength	0.71073 \AA	
θ range for data collection	1.265° to 23.279°	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 18, -35 \leq l \leq 35$	
Reflections collected	68521	
Independent reflections	9357 [R(int) = 0.0786]	
Completeness to $\theta = 23.279^\circ$	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.944 and 0.750	
Data / restraints / parameters	9357 / 91 / 721	
F(000)	2928	
Goodness-of-fit on F^2	1.265	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1396	
R indices (all data)	R1 = 0.1184, wR2 = 0.1500	
Largest difference peak and hole	1.131 and $-1.973 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 4 DXR structure of 5



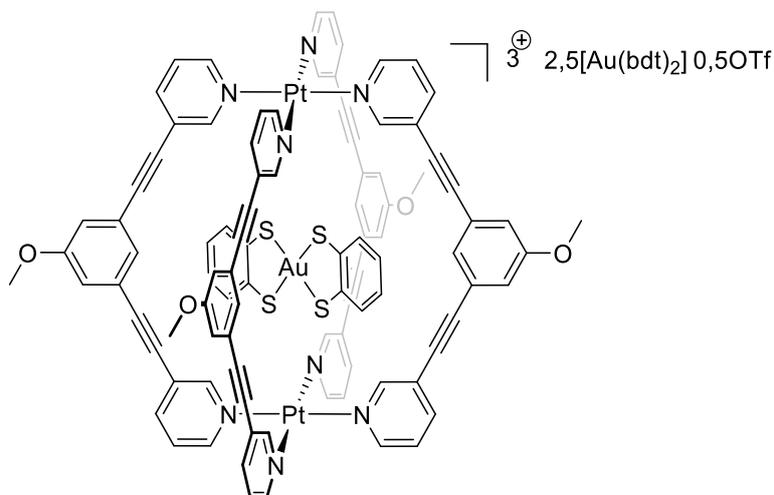
Empirical formula	$C_{33} H_{48} N_2 O_2 Pt$	
Formula weight	699.82	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 13.2675(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.4063(3) \text{ \AA}$	$\beta = 104.5930(10)^\circ$
	$c = 13.7343(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3069.45(11) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Crystal description	red prism	
Crystal size	$0.3 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	1.514 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	8.777 mm^{-1}	
Temperature	$120(1) \text{ K}$	
Wavelength	1.54178 \AA	
θ range for data collection	4.859° to 66.643°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -12 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	20601	
Independent reflections	5428 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to $\theta = 66.500^\circ$	99.9 %	
Max. and min. transmission	0.819 and 0.296	
Data / restraints / parameters	5428 / 0 / 343	
F(000)	1416	
Goodness-of-fit on F^2	1.112	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0526	
R indices (all data)	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0530	
Largest difference peak and hole	0.832 and $-0.598 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 5 DXR structure of Solvated 4



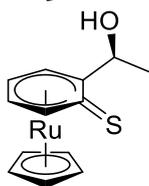
Empirical formula	$C_{18} H_{17} F_3 N_2 O_4 Pt S_2$	
Formula weight	641.54	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 15.7399(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.8615(2) \text{ \AA}$	$\beta = 96.934(2)^\circ$
	$c = 18.4174(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1974.52(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Crystal description	pale yellow prism	
Crystal size	$0.2 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	2.158 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	7.375 mm^{-1}	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
θ range for data collection	2.607° to 30.510°	
Index ranges	$-21 \leq h \leq 22, -8 \leq k \leq 9, -25 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	18470	
Independent reflections	6016 [R(int) = 0.0161]	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.581	
Data / restraints / parameters	6016 / 0 / 272	
F(000)	1232	
Goodness-of-fit on F^2	1.042	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0186, wR2 = 0.0424$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0241, wR2 = 0.0445$	
Largest difference peak and hole	2.909 and $-0.609 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 6 DXR structure of 7c1



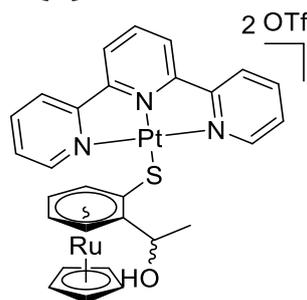
Empirical formula	C _{134.5} H ₁₀₄ Au _{3.5} F _{1.5} N ₈ O _{7.5} Pt ₂ S _{14.5}	
Formula weight	3525.18	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.8265(9) Å	α = 107.374(3)°
	b = 21.1589(15) Å	β = 94.244(3)°
	c = 27.977(2) Å	γ = 98.877(2)°
Volume	7101.2(9) Å ³	
Z	2	
Crystal description	yellow plate	
Crystal size	0.5 x 0.2 x 0.02 mm ³	
Density (calculated)	1.649 g.cm ⁻³	
Absorption coefficient	5.834 mm ⁻¹	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
θ range for data collection	0.769° to 30.557°	
Index ranges	-18<=h<=17, -30<=k<=30, -39<=l<=39	
Reflections collected	209447	
Independent reflections	43422 [R(int) = 0.0384]	
Completeness to θ = 25.242°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.901 and 0.240	
Data / restraints / parameters	43422 / 334 / 1661	
F(000)	3410	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1536	
R indices (all data)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1750	
Largest difference peak and hole	7.819 and -6.154 e.Å ⁻³	

B. 7 DXR structure of (p*S*, *S*)-10



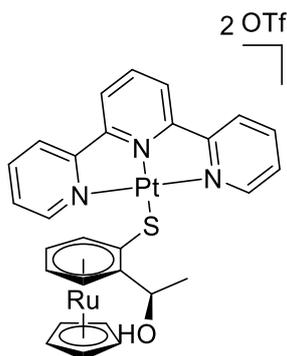
Empirical formula	$C_{13}H_{14}O Ru S$	
Formula weight	319.37	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 7.9240(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.2999(4) \text{ \AA}$	$\beta = 112.755(3)^\circ$
	$c = 8.4978(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$577.48(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Crystal description	pale yellow prism	
Crystal size	$0.08 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	1.837 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	12.451 mm^{-1}	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	1.54178 \AA	
θ range for data collection	5.645° to 66.574°	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -10 \leq l \leq 9$	
Reflections collected	10505	
Independent reflections	2000 [R(int) = 0.0324]	
Completeness to $\theta = 66.500^\circ$	99.9 %	
Max. and min. transmission	0.880 and 0.518	
Data / restraints / parameters	2000 / 1 / 147	
F(000)	320	
Goodness-of-fit on F^2	1.094	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0180, wR2 = 0.0434$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0191, wR2 = 0.0437$	
Absolute structure parameter	-0.018(8)	
Largest difference peak and hole	0.257 and $-0.245 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 8 DXR structure of (\pm)-15



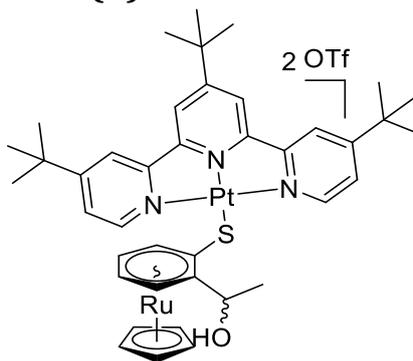
Empirical formula	$C_{32}H_{31.50}F_6N_5O_{11.25}PtRuS_3$	
Formula weight	1172.46	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.4755(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.376(2)^\circ$
	$b = 12.3022(4) \text{ \AA}$	$\beta = 93.871(2)^\circ$
	$c = 16.6583(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 98.203(2)^\circ$
Volume	$2114.86(11) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Crystal description	yellow prism	
Crystal size	$0.34 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	1.841 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	3.896 mm^{-1}	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
θ range for data collection	1.228° to 30.654°	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	65249	
Independent reflections	12867 [R(int) = 0.0368]	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.4 %	
Max. and min. transmission	0.941 and 0.693	
Data / restraints / parameters	12867 / 42 / 541	
F(000)	1145	
Goodness-of-fit on F^2	1.129	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1467	
R indices (all data)	R1 = 0.0758, wR2 = 0.1705	
Largest difference peak and hole	3.201 and $-1.221 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 9 DXR structure of (pR, R)-15



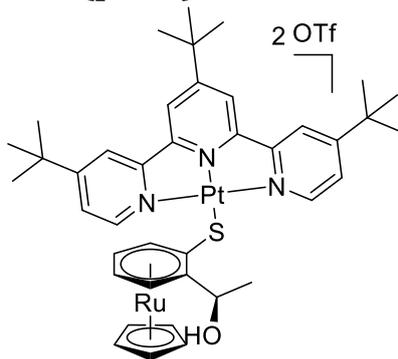
Empirical formula	$C_{63} H_{60} F_{12} N_6 O_{17} Pt_2 Ru_2 S_6$	
Formula weight	2185.85	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 11.4155(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.9965(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 27.3165(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$7171.0(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Crystal description	orange prism	
Crystal size	$0.13 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Density (calculated)	2.025 g.cm^{-3}	
Absorption coefficient	13.025 mm^{-1}	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	1.54178 \AA	
θ range for data collection	2.511° to 66.799°	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 10, -26 \leq k \leq 27, -32 \leq l \leq 30$	
Reflections collected	32286	
Independent reflections	11885 [R(int) = 0.0534]	
Completeness to $\theta = 66.500^\circ$	99.6 %	
Max. and min. transmission	0.823 and 0.398	
Data / restraints / parameters	11885 / 205 / 985	
F(000)	4256	
Goodness-of-fit on F^2	1.023	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0503, wR2 = 0.1153$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0694, wR2 = 0.1245$	
Absolute structure parameter	-0.027(7)	
Largest difference peak and hole	1.849 and $-0.763 \text{ e.\AA}^{-3}$	

B. 10 DXR structure of (\pm)-16



Empirical formula	C ₄₂ H ₄₉ F ₆ N ₃ O ₇ Pt Ru S ₃	
Formula weight	1214.18	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.0395(7) Å	$\alpha = 101.603(4)^\circ$
	b = 13.3748(8) Å	$\beta = 104.339(3)^\circ$
	c = 15.7069(10) Å	$\gamma = 101.503(4)^\circ$
Volume	2316.1(2) Å ³	
Z	2	
Crystal description	yellow prism	
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.1 mm ³	
Density (calculated)	1.741 g.cm ⁻³	
Absorption coefficient	3.553 mm ⁻¹	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
θ range for data collection	1.387° to 29.688°	
Index ranges	-16<=h<=16, -18<=k<=18, -21<=l<=21	
Reflections collected	64603	
Independent reflections	13122 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.862 and 0.804	
Data / restraints / parameters	13122 / 265 / 649	
F(000)	1204	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0984	
R indices (all data)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1089	
Largest difference peak and hole	1.791 and -2.020 e.Å ⁻³	

B. 11 DXR structure of (pR, R)-16



Empirical formula	$C_{88} H_{110} F_{12} N_6 O_{16} Pt_2 Ru_2 S_6$
Formula weight	2520.49
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1$
Unit cell dimensions	$a = 15.2313(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.6698(8) \text{ \AA}$ $\beta = 114.500(3)^\circ$ $c = 16.7933(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$5276.5(4) \text{ \AA}^3$
Z	2
Crystal description	orange thin plate
Crystal size	$0.3 \times 0.3 \times 0.01 \text{ mm}^3$
Density (calculated)	1.586 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	8.926 mm^{-1}
Temperature	200(1) K
Wavelength	1.54178 \AA
θ range for data collection	3.299° to 66.807°
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 26, -19 \leq l \leq 20$
Reflections collected	27444
Independent reflections	13864 [R(int) = 0.0648]
Completeness to $\theta = 66.500^\circ$	99.4 %
Max. and min. transmission	0.923 and 0.347
Data / restraints / parameters	13864 / 372 / 1234
F(000)	2512
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1640
R indices (all data)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1780
Absolute structure parameter	-0.006(11)
Largest difference peak and hole	2.943 and $-1.660 \text{ e.\AA}^{-3}$

Annexe C. Données spectroscopiques.

Chapitres II et IV.

Les composés présentés dans les chapitres II et IV ont été étudiés en collaboration avec le groupe du Prof. V. Yam de l'université de Hong-Kong.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus avec un spectrophotomètre Varian Cary 50 UV-Vis. Les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide (298 K et 77K) ainsi qu'en solution à température ambiante ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Spex Fluorolog-3 Model FL3-211 équipé d'un détecteur R2658P PMT. Les études photophysiques à l'état solide ont été effectuées en plaçant l'échantillon solide dans un tube de quartz lui-même inséré dans un vase Dewar en quartz. Les mesures à l'état solide à 77K ont été menées en remplissant ce vase Dewar d'azote liquide. Toutes les solutions utilisées pour les mesures photophysiques ont été cryodégazées en utilisant une cellule à double compartiment composée d'une ampoule de Pyrex de 10 mL et d'une cuve de 1 cm en quartz, le tout isolé de l'atmosphère ambiante par un robinet en Teflon Bibby Rotaflo HP6. Les solutions ont toutes subi au minimum quatre cycles de cryodégazage. Les mesures de temps de vie d'émission ont été menées en utilisant un système conventionnel de laser. La source d'excitation a été la sortie à 355 nm (troisième harmonique, 8 ns) d'un laser pulsé Spectra-Physics Quanta-Ray Q-switched GCR-150 Nd:YAG (10 Hz). Les signaux de décroissance de luminescence ont été détectés par un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928, enregistrés sur un oscilloscope digital Tektronix Model TDS-620A (500 MHz, 2 GS s⁻¹), et analysés par un programme d'analyse de fit d'exponentielles. Les rendements quantiques de luminescence ont été mesurés par la méthode décrite par Demas et Crosby⁹. Une solution dégazée de [Ru(bpy)₃]Cl₂ dans l'acétonitrile ($\Phi_{lum}=0.062$, excitation à 436 nm) a été utilisée comme référence¹⁰, alors que ceux des films minces ont été mesurés sur un système Hamamatsu C9920-03 Absolute Photoluminescence Yield Measurement.

⁹ Demas J.N., Crosby G. A., *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.

¹⁰ Nakamaru K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 1639.

Annexe D. Publications, congrès et récompenses.

H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. L. Cooksy, V. W. W. Yam, H. Amouri, « **Highly Phosphorescent Crystals of Square-Planar Platinum Complexes with Chiral Organometallic Linkers: Homochiral versus Heterochiral Arrangements, Induced Circular Dichroism, and TD-DFT Calculations** » *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8032.

H. Sesolis, J. Dubarle-Offner, C. K. M. Chan, E. Puig, G. Gontard, P. Winter, A. L. Cooksy, V. W. W. Yam, H. Amouri, “**Inside Cover**” *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7990.

JACC 2015 (Lyon) : communication par affiche. « **Synthesis of organometallic ligands optically actifs and their coordination properties** »

GECOM-CONCOORD 2016 (Obernai) : communication par affiche. « **Functional Pt₂L₄ Metallocages: Design, Self-Assembly and Host-Guest Chemistry** »

ISMEC 2017 (Dijon): communication orale. « **Functional Pt₂L₄ Metallocages: Design, Self-Assembly and Host-Guest Chemistry** ». Prix de la meilleure présentation oral.

Best Oral Presentation Award

Awarded to:

Emmanuel Puig

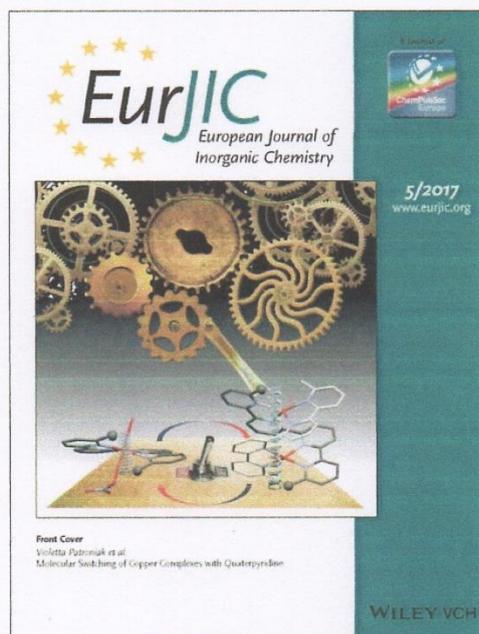
at the

International Symposium on Metal Complexes
11–15 June, 2017, Dijon, France



The book prize is sponsored by

EURJIC



A Journal of ChemPubSoc Europe



WILEY-VCH