

THESE

Présentée par

Omar MOUDAM

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

Domaine : **Chimie de Coordination et Organométallique**



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

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

Dr. J-F. Nierengarten, LCC-CNRS, Toulouse
Dr. J.-P. Collin, Université Louis Pasteur, Strasbourg
Prof. F. Fages, Université de Marseille, Marseille
Prof. J.-P. Launay, Université Paul Sabatier, Toulouse
Dr. M. Holler, Université Louis Pasteur, Strasbourg
Dr. B. Delavaux-Nicot, LCC-CNRS, Toulouse

Directeur de thèse
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examinateur
Membre invité
Membre invité

A mes parents
A ma femme
A mes frères et sœurs

REMERCIEMENTS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Table des Matières

Chapitre 1 : Introduction Générale	1
1.1 Le cuivre	2
1.1.1 Géométrie de coordination	4
1.1.2 Propriétés de luminescence des complexes de cuivre(I)	4
1.1.3 Complexes du type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$	5
1.1.4 Complexes du type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$	7
1.2 Les dispositifs OLED et LEC	10
1.3 Objectifs de la thèse	11
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de cuivre (I) basé sur des ligands bisphosphines et des dérivés de la 1,10-phénanthroline	14
2.1 Objectifs	15
2.2 Synthèse des complexes	15
2.2.1 Synthèses des ligands	16
a) Ligand 2	16
b) Ligand 4	17
2.2.2 Préparation des complexes hétéroleptiques du POP, BINAP et DPPF	19
a) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	20
b) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	23
c) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{DPPF})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	27
2.3 Etudes des propriétés électrochimiques	30
2.3.1 Complexes de type $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	30
2.3.2 Complexes de type $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	33
2.4 Composés DPPF	35
2.5 Propriétés photophysiques et dispositifs électroluminescents des composés $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$	37
2.6 Préparations des complexes du DPPE, DPPP et PHANEPHOS	39
2.6.1 Complexes avec le DPPE	39
2.6.2 Complexes avec le DPPP	43
2.6.3 Complexes avec le PHANEPHOS	44
2.7 Etudes thermodynamiques	46

2.8	Conclusion	51
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des nouveaux complexes du cuivre(I) contenant uniquement des ligands bisphosphines		53
3.1	Introduction	54
3.2	Complexes homoleptiques	56
3.3	Complexes hétéroleptiques	58
3.4	Complexe contenant trois liaisons cuivre-phosphore	61
3.5	Propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$	63
3.6	Propriétés de photoluminescence (PL) des complexes $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$	65
3.7	Propriétés d'électroluminescence (EL) des complexes $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$	68
3.8	Conclusion	70
Chapitre 4 : Dyades associant le C₆₀ à des complexes de cuivre(I) de la 1,10-phénanthroline avec des ligands phosphorés		72
4.1	Introduction	73
4.2	Dyades C ₆₀ -porphyrines	73
4.3	Dyades C ₆₀ -complexes de métaux de transition	75
4.4	Objectifs	80
4.5	Synthèse et étude d'une nouvelle dyade C ₆₀ /cuivre	80
4.5.1	Schéma de retrosynthèse	80
4.6	Caractérisation	85
4.7	Propriétés électrochimiques	89
4.8	Propriétés photophysiques	91
4.8.1	Dyade $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{POP})]\text{C}_{60}$ (41)	91
4.8.2	Dyade $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{DPPF})]\text{C}_{60}$ (40)	93
Conclusion générale		96
Partie expérimentale		96

LISTE DES ABBREVIATIONS

UV	Ultraviolet
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ_{\max}	Longueur d'onde d'absorption maximale
CCM	Chromatographie sur couche mince
Φ	Rendement quantique d'émission
τ	Temps de vie de l'état excité
MLCT	<i>Metal to ligand charge transfer</i>
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ppm	Parties par million
s, d, dd, t, q, m	singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, multiplet
u. a.	Unités arbitraires
Calc.	Calculée
D.O	Densité optique
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>
SM	Spectrométrie de masse
ECS	Electrode au calomel saturé
<i>n</i> -Bu ₄ NBF ₄	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -butyllithium
DCC	<i>N, N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	<i>N, N</i> -diméthylformamide
DCM	Dichlorométhane
HOBt	1-Hydroxybenzotriazole hydraté
ITO	Oxyde mixte d'indium et d'étain
PVK	Poly(vinyl carbazole)
LDA	Lithium diisobutylamidure
KDA	Potassium diisobutylamidure
THF	Tétrahydrofurane
TIPSCl	Chlorure de <i>tri</i> isopropylsilane
<i>p</i> -TsOH	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diéthyléther
MeOH	Méthanol
dmp	2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline
PPh ₃	Triphénylphosphine
POP	Bis(2-diphénylphosphinophényl)éther
BINAP	(S)/(R)-(-)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl
DPPM	1,2-bis(diphénylphosphino)méthane
DPPE	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DPPP	1,2-bis(diphénylphosphino)propane
DPPB	1,2-bis(diphénylphosphino)benzène
PHANEPHOS	(R)-(-)-4,12-Bis(diphénylphosphino)-[2,2]-paracyclophane
DPPF	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
MgSO ₄	Sulfate de magnésium

Chapitre 1 :

Introduction Générale

Ce travail de thèse concerne l'élaboration de complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales. En particulier, nous avons cherché à produire de nouveaux matériaux luminescents pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents. Cette partie du travail a été réalisée dans le cadre d'un projet intégré Européen (FP6-2003-IST-2, coordinateur: Philips Research Aachen (Allemagne), *Organic LED's for lighting and ICT applications (OLLA)*, 2004-2007). Nous avons également associé nos complexes de cuivre(I) à des groupements électro- et/ou photo-actifs comme le ferrocène et le C₆₀ pour obtenir des édifices moléculaires pouvant donner lieu à des phénomènes de transferts d'électron et/ou d'énergie photoinduits. Dans cette introduction, nous commenceront par quelques rappels sur le cuivre puis nous focaliserons la discussion sur les composés de coordination du cuivre(I). Ces derniers sont de fait beaucoup plus intéressants que les complexes de cuivre(II) d'un point de vue de leurs propriétés photophysiques.

1.1 Le cuivre

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



Figure 1. Cuivre natif

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

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, la limule, dont le sang est bleu.¹ Chez l'homme et les mammifères, régulé par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire (démonstré chez le rat) et contre le stress oxydatif. Il est stocké, excrété via la bile ou distribué vers les organes. Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'Homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et antifongique. La bouillie bordelaise² est certainement l'exemple le plus connu. Ce fongicide est fabriqué par neutralisation d'une solution de sulfate de cuivre par de la chaux éteinte. Elle a été découverte par le chimiste bordelais Ulysse Gayon et le botaniste Millardet au début des années 1880. Elle a été utilisée à l'origine, pour protéger les vignes du mildiou. Elle est aussi efficace contre certaines maladies cryptogamiques (cloque du pêcher, tavelure, chancre ...) et quelques maladies bactériennes (bactériose...).

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

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

1.1.1 Géométrie de coordination

Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2.⁴ La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di- et tri-valents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

1.1.2 Propriétés de luminescence de complexes de cuivre(I)

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

1.1.3 Complexes du type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$

L'étude de la luminescence de complexes métalliques constitue un large domaine d'investigation depuis le début des années 60. Nombre des travaux menés visent à obtenir des composés absorbant dans le visible, ayant des états électroniques excités de longue durée de vie et présentant une forte luminescence. Dans ce contexte, ce n'est curieusement qu'à la fin des années 70 que furent publiées, par McMillin⁹, les premières études sur les complexes de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline. Sans doute les difficultés de la chimie de la 1,10-phénanthroline y ont une part de responsabilité étant donné que le complexe de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline non substituée n'est pas stable. Les réactions de substitution de la 1,10-phénanthroline se sont alors développées¹⁰ et ont participé à la compréhension des facteurs gouvernant les propriétés luminescentes de ces composés.

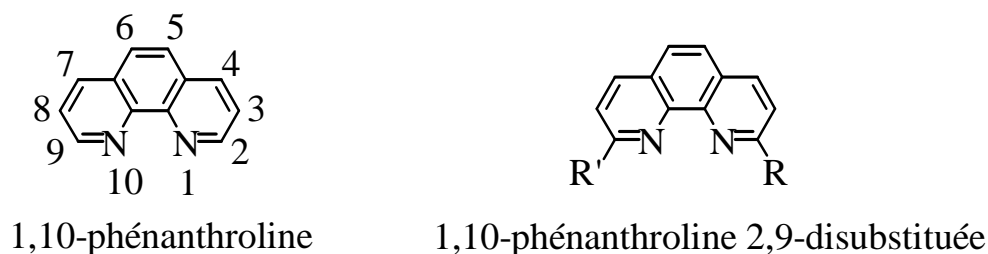


Figure 2 : La 1,10-phénanthroline et l'un de ses dérivés

Les dérivés de la 1,10-phénanthroline forment avec le cuivre (I) un complexe d'une géométrie proche d'un tétraèdre : selon la nature et la taille des substituants, la géométrie de ces complexes varie d'une symétrie D_{2d} (tétraèdre) à D_2 (tétraèdre aplati). Les spectres d'absorption UV-Vis de ces composés sont marqués par la présence d'une bande de transfert de charge métal-ligand¹¹ (MLCT) centrée dans le visible et mise en évidence par Gordon et Mc Garvey.¹² Ce transfert est rendu possible par la facilité d'oxydation du cuivre (I) (faible énergie mise en jeu) d'une part et par la présence d'orbitales π^* antiliantes basses en énergie centrées sur le ligand d'autre part. Deux états électroniques excités de la bande MLCT sont à l'origine de la luminescence des complexes de cuivre de la phénanthroline,¹³ un état excité singulet ($^1\text{MLCT}$) et un état excité triplet ($^3\text{MLCT}$). A température ambiante, la population de l'état $^3\text{MLCT}$ est beaucoup plus importante que celle de l'état $^1\text{MLCT}$ mais la luminescence généralement observée provient de l'état $^3\text{MLCT}$.

Les études des propriétés luminescentes des complexes de cuivre (I) des dérivés de la 1,10-phénanthroline soulignent leur sensibilité à des facteurs tels que la nature des substituants ou leur position sur la phénanthroline. Toutes observent un changement de géométrie du complexe consécutivement à une photoexcitation. Suite à une excitation lumineuse, l'état électronique excité $^3\text{MLCT}$ est peuplé, ce qui provoque l'oxydation du cuivre (I) en cuivre (II). Cette oxydation tend à distordre la géométrie : d'une géométrie tétraédrique à l'état fondamental, le complexe excité tend vers une géométrie carré plan¹⁴ (Figure 3). Ce changement rend la structure plus ouverte et crée un cinquième site de coordination. Ainsi devient possible l'attaque de nucléophiles dont une conséquence est la désexcitation non radiative (donc non luminescente) du complexe. Ces nucléophiles peuvent être de différentes natures : le contre ion ou le solvant (l'acétone par exemple).

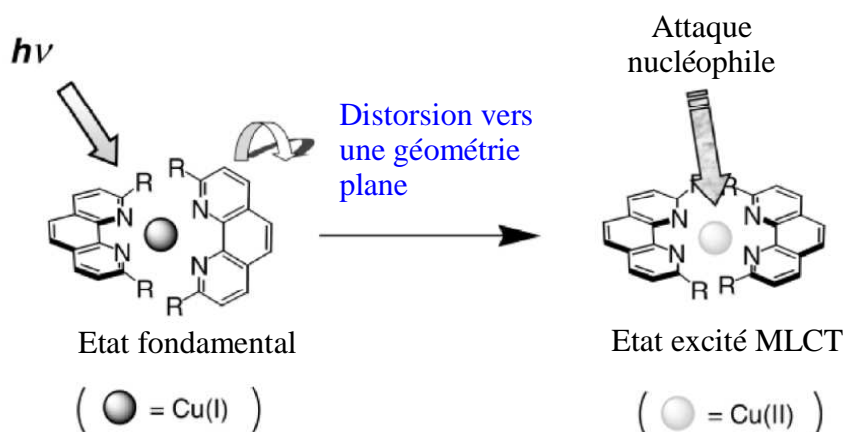
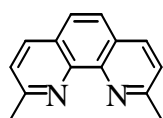
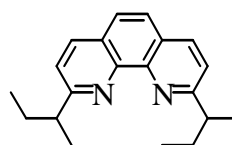


Figure 3 : Changement de géométrie induit par l'oxydation du cuivre d'un complexe de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline

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



$\tau = 90 \text{ ns}$



$\tau = 400 \text{ ns}$

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

1.1.4 Complexes du type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$

Des complexes hétéroleptiques de cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ contenant à la fois des ligands azotés et phosphorés ont été étudiés depuis la fin des années 1970.¹⁷ Le remplacement d'un ligand NN par une unité PP permet de considérablement améliorer les propriétés d'émission. Les demandes récentes en nouveaux matériaux luminescents ont très fortement relancé les travaux de recherche sur ce type de complexes ces dernières années.¹⁸ Par rapport aux complexes de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, on observe un décalage important des bandes d'absorption et d'émission vers le bleu. Dans le spectre UV/vis, les bandes d'absorption observées vers 350 nm sont attribuées aux transitions centrées sur le ligand alors que celles se situant entre 350-450 nm sont dues aux transitions MLCT. Le potentiel d'oxydation du centre cuivreux des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ est plus élevé par rapport à ceux des complexes homoléptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$.¹⁹ Ceci explique le décalage des transitions MLCT vers le bleu. Si les complexes $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ ont des rendements quantiques d'émission très faibles, ceux des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ peuvent atteindre 20 %. Ceci est cohérent avec la loi d'énergie de Gap,²⁰ en effet l'émission des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ se situe dans le vert tandis que les complexes de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ émettent dans le rouge. Comme dans le cas des complexes de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, l'efficacité de la luminescence des états excités MLCT des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ dépend fortement du solvant et de la présence d'oxygène.²¹

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

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

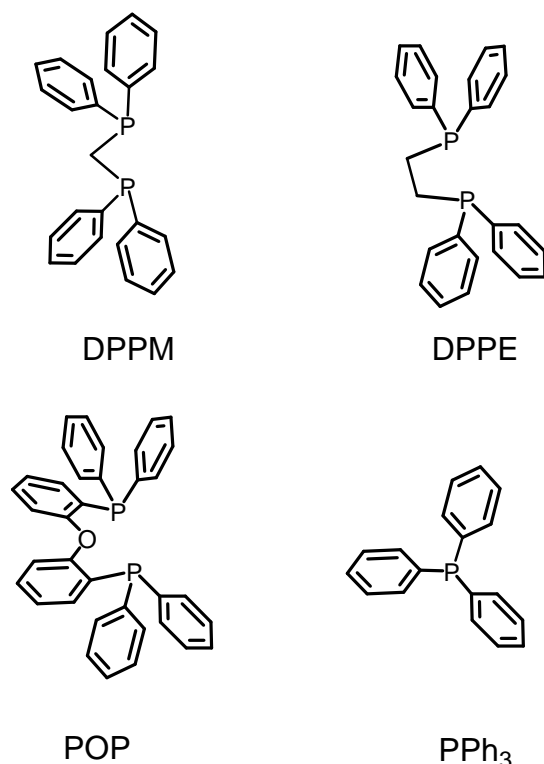
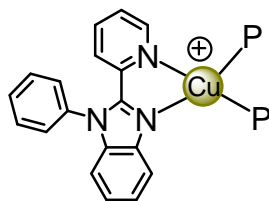


Figure 5 : Quelques ligands utilisés comme des unités P-P dans les complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$

La diminution de l'angle P-Cu-P de $122,7^\circ$ à $116,4^\circ$ pour les complexes $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ et $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{POP})]^+$ respectivement, permet un accès plus facile au piégeage de l'exciplexe par un cinquième site de coordination. Cet exemple met l'accent sur l'importance d'avoir une bonne protection stérique pour l'optimisation de la performance des propriétés de photoluminescences des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$.

L'importance du choix du ligand NN pour la coordination de l'ion métallique a également été démontré avec les systèmes récemment décrits par Wang et al¹⁸ dans lesquels des ligands NN différents de la phénanthroline ont été employés (Figure 6). Dans ce cas, les rendements quantiques d'émission (à l'état solide et à température ambiante) augmentent quand on passe du dppe au POP puis au PPh_3 . Bien que le POP donne les meilleurs résultats lorsqu'il est associé avec des ligands phénanthroline, dans ce cas, c'est avec le PPh_3 que l'émission est la plus forte. Ceci indique que les effets stériques et électroniques des ligands P-P et N-N sont à prendre en compte afin d'optimiser l'émission, cependant il est difficile d'établir des règles générales prédisant les propriétés photophysiques des complexes cuivreux.



P = PPh₃, DPPE, POP

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

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

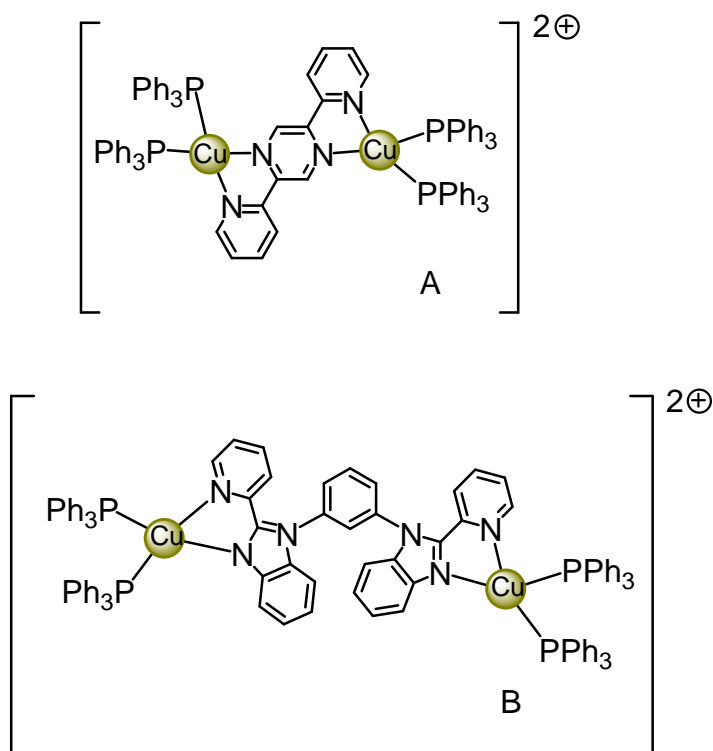


Figure 7 : Structures des complexes dinucléaires de Cu(I) **A** et **B**

Malgré la présence du ligand de type P-P, le complexe **A** montre une bande de luminescence à 700 nm avec un temps de vie de 320 ns à l'état solide.²⁴ En changeant le ligand N-N (voir Figure 7, **B**), on détecte une émission plus forte dans le vert ($\lambda_{\text{max}} = 550$ nm) avec un rendement quantique de 0,17 dans une matrice gelée rigide (à 77 K dans CH₂Cl₂). Bien que la structure des complexes **A** et **B** soit similaire, leurs niveaux MLCT sont à des énergies différentes du fait de la différence de propriétés rédox des ligands.

1.2 Les dispositifs OLED et LEC

Du fait de leurs performances photophysiques remarquables, certains complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ sont potentiellement attractifs pour des applications dans le domaine des dispositifs optoélectroniques nécessitant des matériaux extrêmement luminescents.^{25,26,27} Dans un contexte plus général, le cuivre est un candidat intéressant en raison de son faible coût et de son abondance relative par rapport aux métaux classiquement utilisés tels que le ruthénium ou l'iridium. Quelques groupes de recherches ont dernièrement fabriqué des dispositifs OLED avec des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$.²⁸ Ces travaux ont montré que ce sont des matériaux électrophosphorescents fournissant une efficacité comparable à celle des complexes d'Ir(III) dans des dispositifs similaires. Li et collaborateurs ont également préparé des dispositifs électrophosphorescents extrêmement efficace avec le complexe illustré Figure 8.²⁹

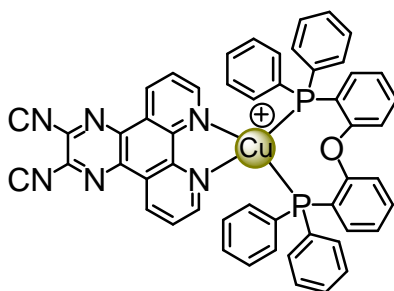


Figure 8 : Complexe $[\text{Cu}(\text{Dicnq})(\text{POP})][\text{BF}_4]$ étudié par Li et al. (Dicnq : 6,7-Dicyanodipyrido[2,2-d :2',3'-f] quinoxaline)

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

1.3 Objectifs de la thèse

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

¹ Encyclopédie Universalis.

² <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

-
- ¹⁸ D. G. Cuttall, S. M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6; T. McCormick, W. L. Jia, S. N. Wang, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 147.
- ¹⁹ S. M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 3313.
- ²⁰ R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.*, 1970, 18, 145.
- ²¹ C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, D. Holten, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3167.
- ²² T. Tsubomura, N. Takahashi, K. Saito, T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, 2004, 33, 678.
- ²³ K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda, T. Tsubomura, *Dalton. Trans.*, 2006, 4444.
- ²⁴ T. Tsubomura, S. Enoto, S. Endo, T. Tamane, K. Matsumoto, T. Tsukuda, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 6373.
- ²⁵ J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruna, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.*, 2003, 2392.
- ²⁶ H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gavina, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5966.
- ²⁷ E. Holder, B. M. W. Langeveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1109.
- ²⁸ Q. S. Zhang, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, F. S. Wang, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 432.
- ²⁹ G. B. Che, Z.S. Su, W. L. Li, B. Chu, M. T. Li, Z. Z. Hu, Z. Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 103511.

Chapitre 2 :

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

2.1 Objectifs

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

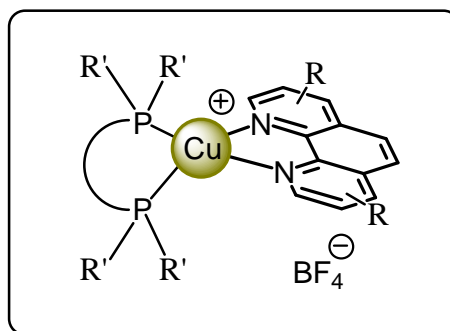


Figure 1 : Complexes de cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$ avec des dérivés de bisphosphines et de la 1,10-phénanthroline

2.2 Synthèses des complexes

La synthèse des complexes est effectuée en deux étapes : la première consiste à préparer un intermédiaire entre les ligands bisphosphines et le sel cuivreux $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (Figure 2).

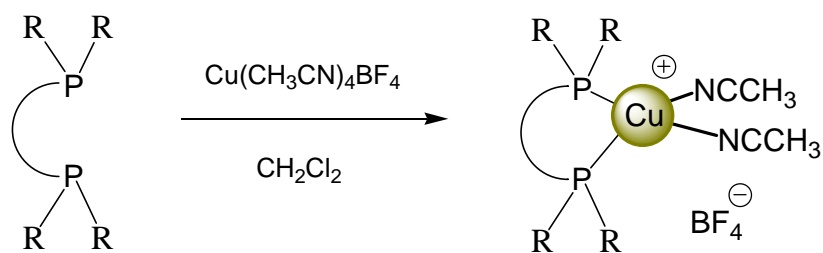


Figure 2: Formation de complexe intermédiaire du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]$

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

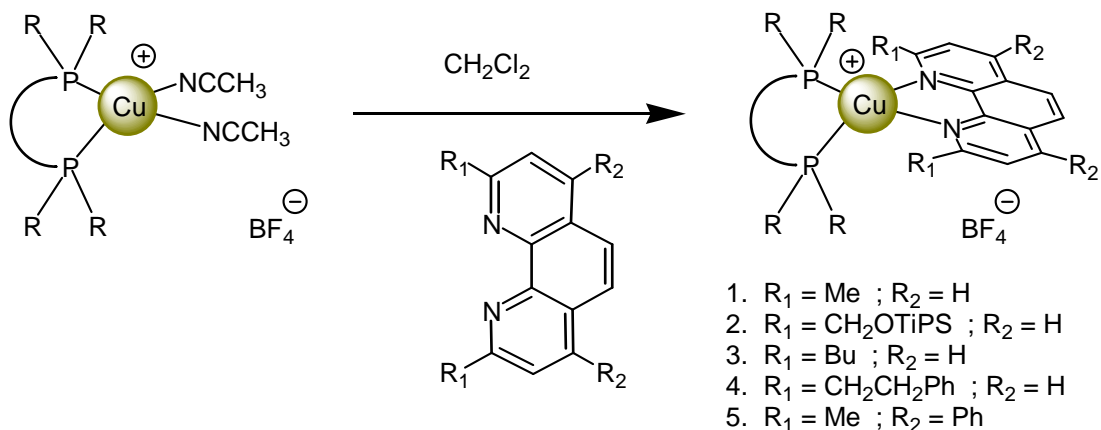


Figure 3 : Formation des complexes hétéroleptiques du cuivre (I) de type $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

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

2.2.1 Synthèse des ligands

a) Ligand **2**.

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

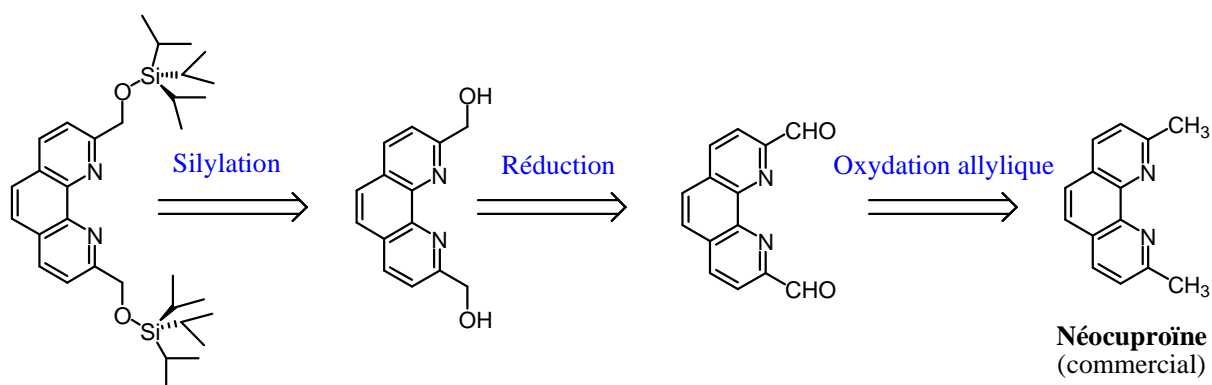


Figure 4 : Schéma rétro-synthétique du ligand **2**

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

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

Le dialdéhyde **6** est alors réduit par NaBH₄ en solution dans l'éthanol à reflux pour obtenir le produit **7** avec un rendement de 46 % (Figure 5).

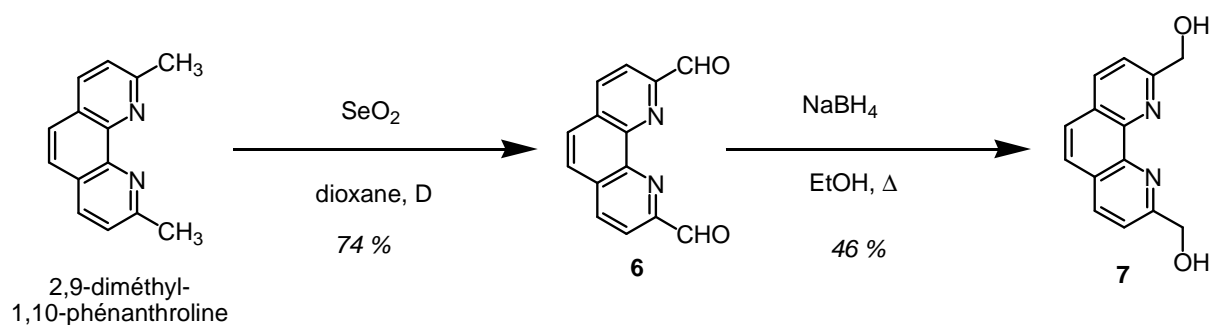


Figure 5 : Synthèse de 2,9-bis(hydroxyméthyl)-1,10-phénanthroline **7**

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

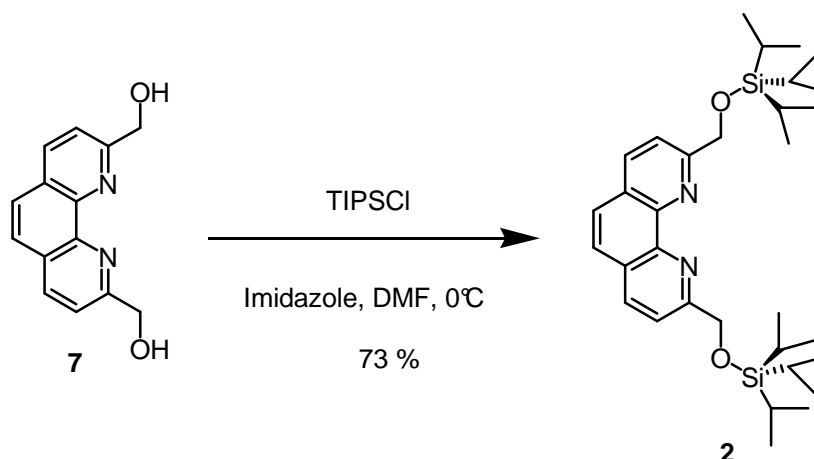


Figure 6 : Préparation du ligand disilylé **2**

b) Ligand **4**

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

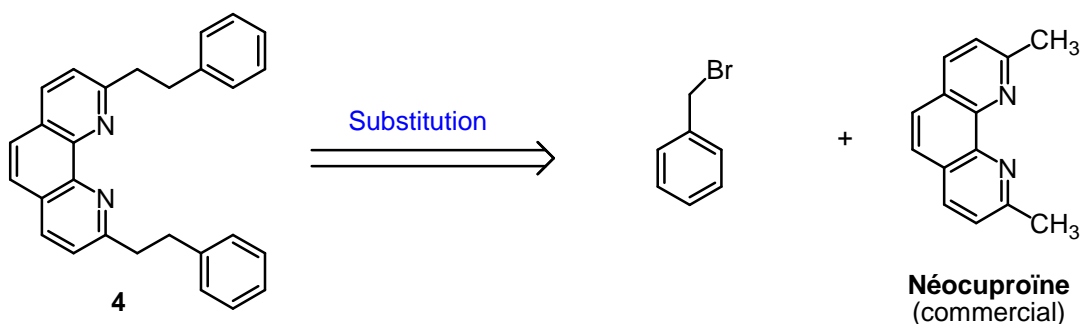


Figure 7 : Schéma rétro-synthétique du ligand **4**

Cette synthèse a déjà été réalisée au laboratoire en générant le dianion avec de la LDA puis en le traitant avec 2 équivalents de bromure de benzyle.⁶ Le ligand **4** a ainsi été obtenu avec un rendement de 55 %. En effet, le dicarbanion généré par la LDA seule réagit très mal avec les bromures d'alkyles et conduit à des rendements très faibles. Or il a été montré par Gorman⁷ que les dianions dipotassiques de la 4,4'-diméthyl bipyridine générés par le KDA donnent des rendements bien meilleurs lorsqu'ils sont mis à réagir avec des bromures d'alkyles.

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

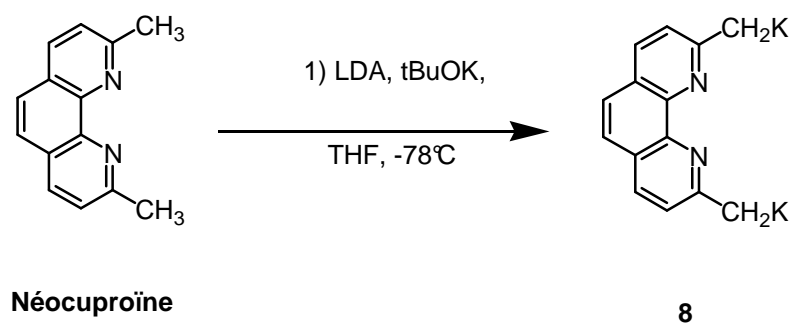


Figure 8 : Préparation de l'intermédiaire réactionnel **8**

Pour préparer le ligand **4** le dicarbanion méthylénique **8** est traité avec quatre équivalents du bromure de benzyle dans le THF à -78°C pendant deux heures. Cette réaction conduit à un mélange de deux produits **4** et **9** dans un ratio 3/7: la phénanthroline **4** est substituée comme souhaité en position 2 et 9 par un groupe phénéthyle⁸ et la phénanthroline **9** qui est substituée par un phénéthyle en position 2 et un groupe $(\text{PhCH}_2)_2\text{CH}-$ en position 9. La séparation sur colonne de silice s'est avérée être difficile puisque la polarité des 2 produits est similaire. Après purification

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

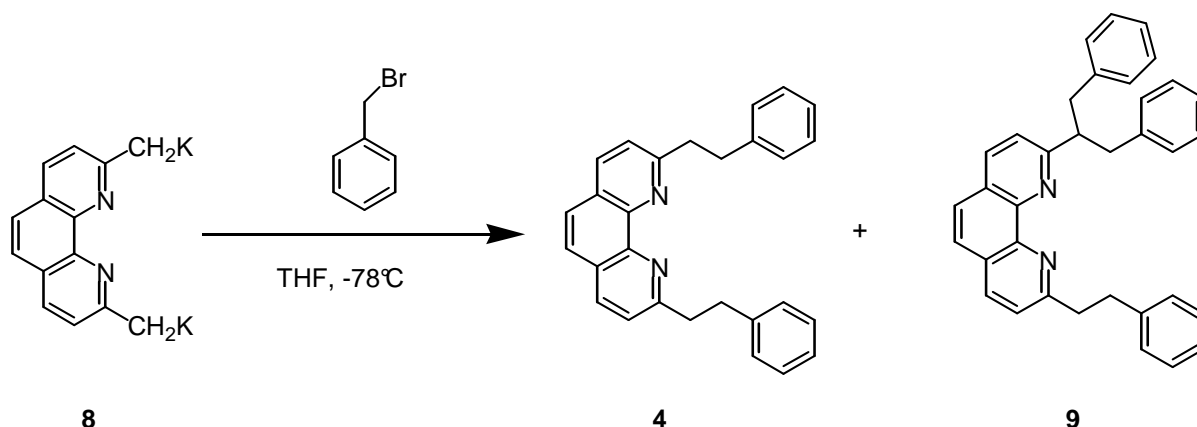


Figure 9 : Préparation du ligand **4**

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

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

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

2.2.2 Préparation des complexes hétéroleptiques du POP, BINAP et DPPF

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

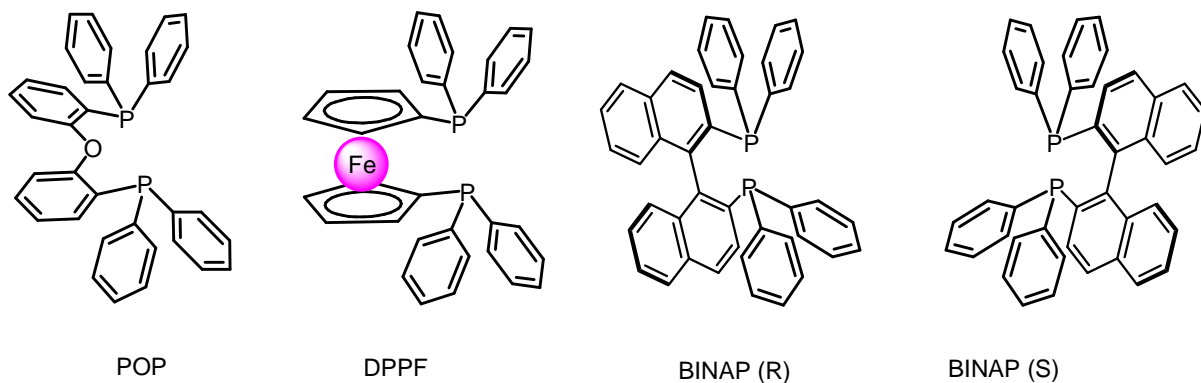


Figure 10 : Bis-phosphines utilisées pour la préparation des complexes $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$.

a) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

Le complexe dérivé du POP et du $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ est traité dans le dichlorométhane avec les dérivés de la 1,10-phénanthroline. Les complexes ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation (Figure 11).

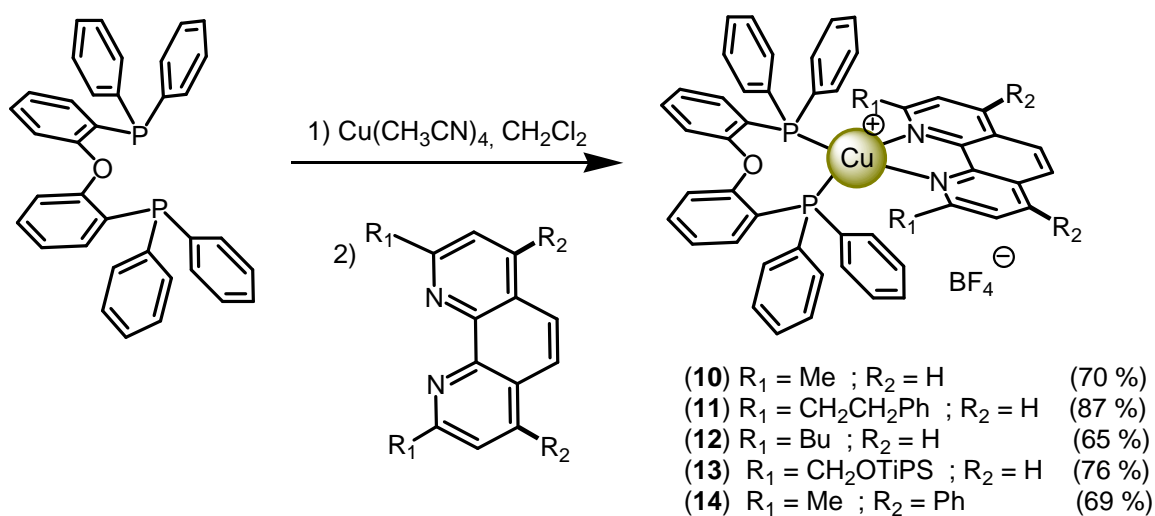


Figure 11 : Synthèse des complexes du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

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

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

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

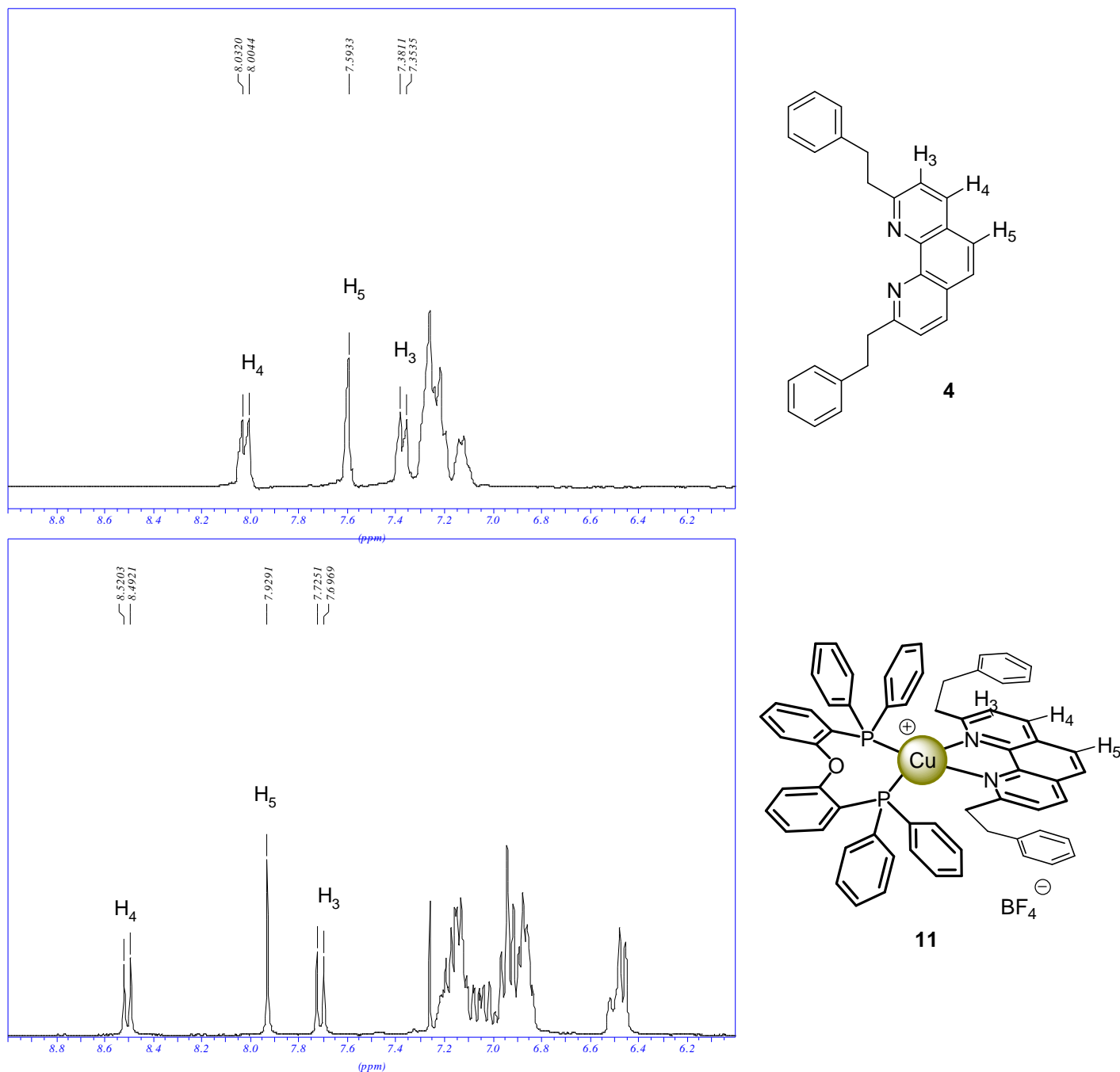


Figure 12 : Spectre RMN ^1H des composés **4** et **11** (CDCl_3 , 300 MHz)

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

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

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

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

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **11** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et $a = 13,204(2)$ Å, $b = 24,218(4)$ Å, $c = 18,962(3)$ Å, $V = 5985,55(16)$ Å³ et $Z = 4$.

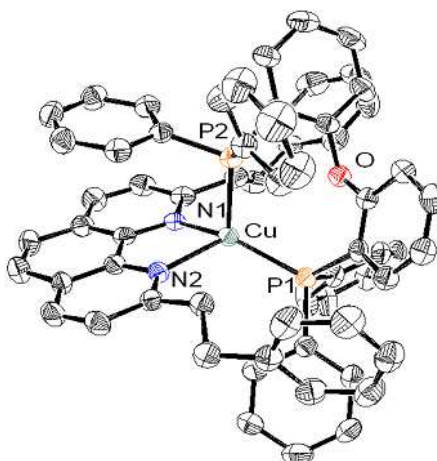


Figure 13 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **11**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50% de densité électronique

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

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

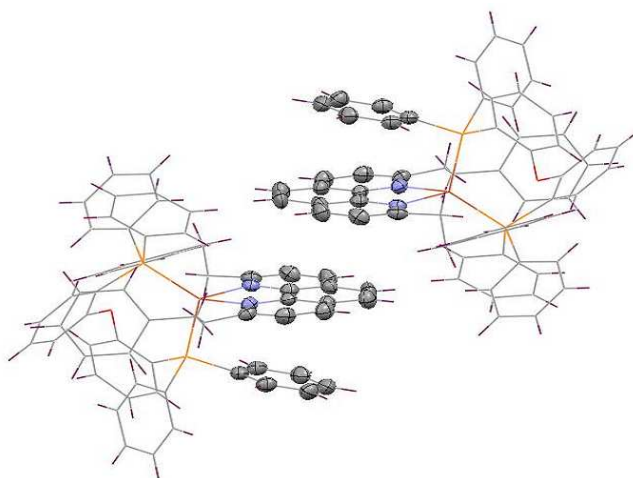


Figure 14 : Représentation montrant les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin

b) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

Une deuxième série de complexes de Cu(I) hétéroleptiques a été préparée avec des ligands BINAP chiraux (S et R) en utilisant différents ligands NN dérivés de la phénanthroline (avec NN pour : 1,10-phénanthroline, 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline et 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline). Notre choix d'utiliser des dérivés de la 1,10-phénanthroline qui ne sont pas substitués sur les positions 2 et 9 est basé sur le fait que la réaction par exemple de la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline avec le complexe intermédiaire $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]$ ne donne pas le complexe hétéroleptique attendu. En effet, ceci peut provenir de l'encombrement stérique généré entre les phényles des ligands BINAP et les deux méthyles sur les positions 2 et 9 de la phénanthroline.

Comme précédemment un intermédiaire avec les ligand BINAP et le sel de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ est préparé, ensuite ce mélange est traité directement par les dérivés de la 1,10-phénanthroline (Figure 15). Il en résulte des complexes jaunes qui cristallisent dans un mélange de DCM et d'éther.

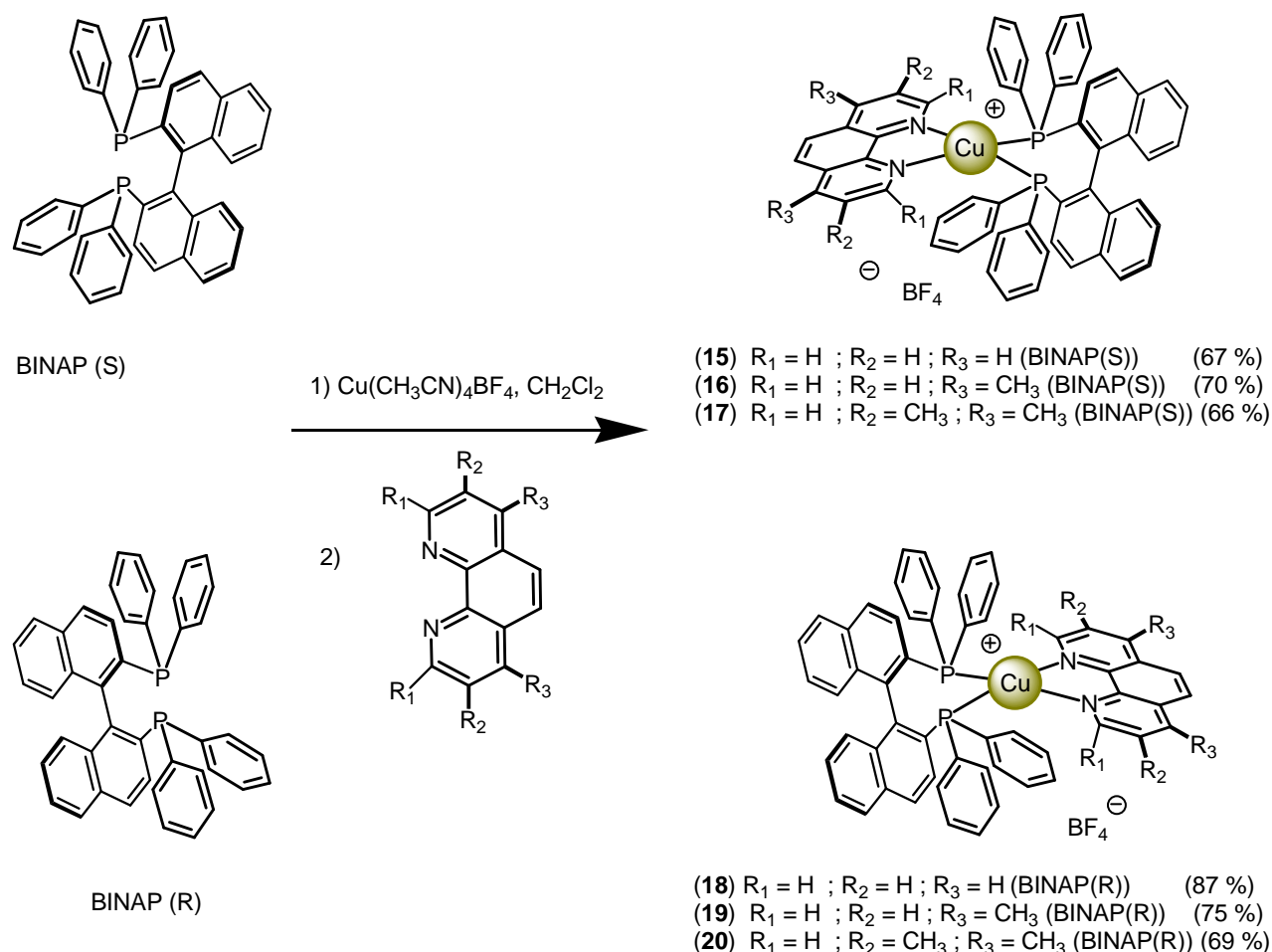


Figure 15 : Formation des complexes du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

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

La Figure 16 représente les spectres RMN ^1H de la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline, du S-BINAP, du complexe intermédiaire $[\text{Cu}(\text{S-BINAP})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]$ et celui du complexe hétéroleptique **17**. On peut constater que tous les signaux correspondant aux ligands libres se retrouvent dans le spectre de **17** dans des proportions 1/1. Les déplacements chimiques sont plus ou moins similaires. Les différences les plus importantes sont observées au niveau des protons H_1 et H_2 de la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline. En effet, le spectre du ligand libre révèle des signaux à 8,08 et 8,90 ppm tandis que celui du complexe révèle des signaux à 8,32 et 8,39 ppm. Les différences de déplacement chimique sont beaucoup moins importantes au niveau des groupes méthyle ou du S-BINAP.

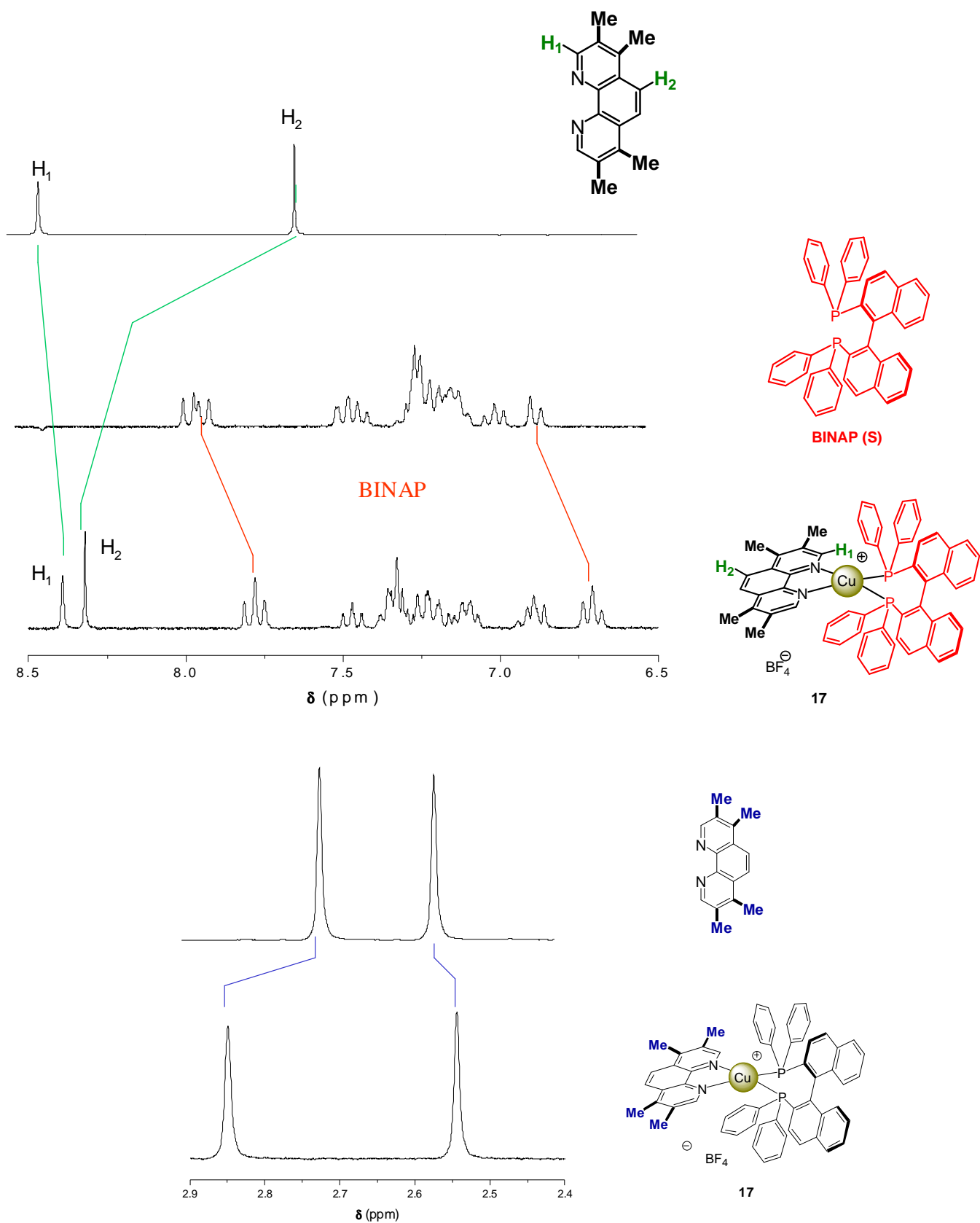


Figure 16 : Spectres RMN ^1H d'un dérivé de la phénanthroline, du BINAP (S), du complexe intermédiaire du BINAP (S) et du complexe 17

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

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

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

Les analyses cristallographiques par diffraction aux Rayon-X montrent que le cristal **16** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $P 1 2_1 1$ et $a = 11,4850(13)$ Å, $b = 20,356(2)$ Å, $c = 12,8743(17)$ Å, $V = 2873,9(16)$ Å³ et $Z = 2$.

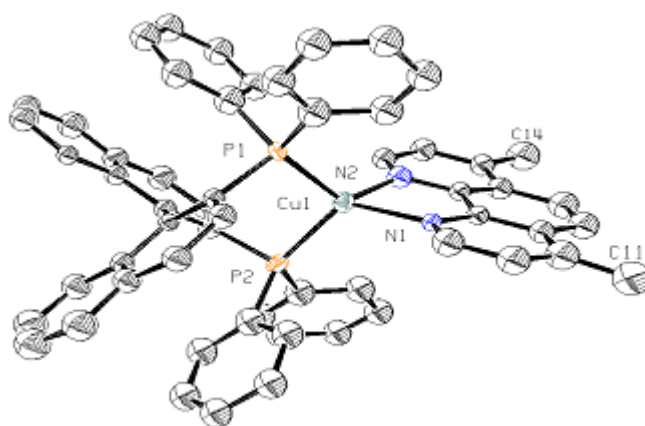


Figure 17 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **16**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique

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

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

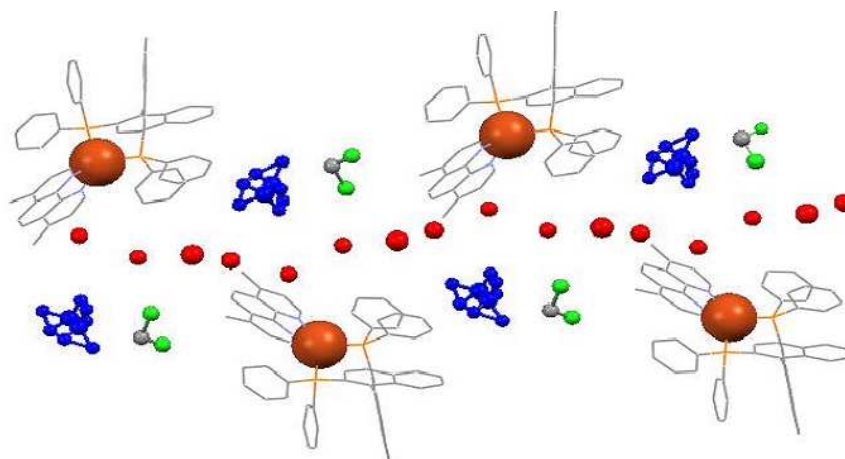


Figure 18 : Maille cristalline de la structure du complexe **16**

c) Préparation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{DPPF})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

Le complexe dérivé du DPPF et du $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ est traité dans le dichlorométhane en utilisant différents ligands NN dérivés de la phénanthroline (avec NN pour : 1,10-phénanthroline, 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline et 2,9-phénythyl-1,10-phénanthroline). Les complexes ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation (Figure 19).

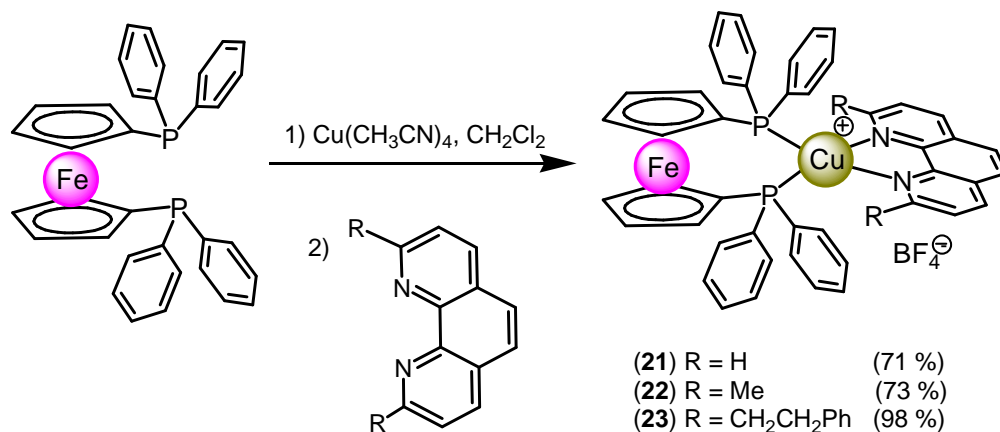


Figure 19 : Préparation de complexes de type $[\text{Cu}(\text{DPPF})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

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

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

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

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

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) du complexe **21**

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

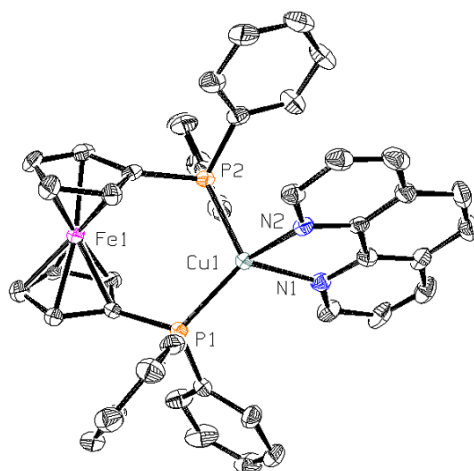


Figure 20 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **21**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

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

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

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

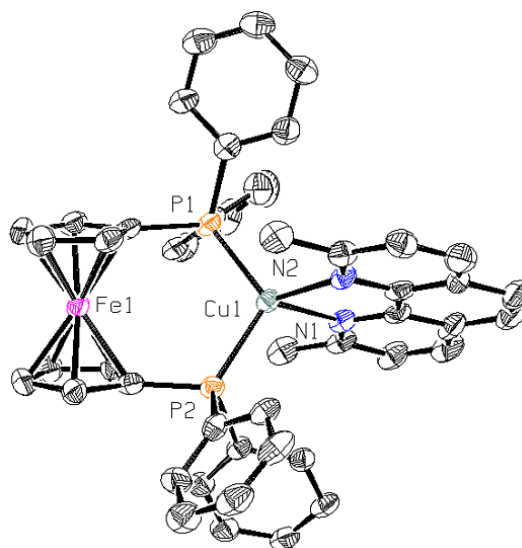


Figure 21 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **22**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

2.3 Etudes des propriétés électrochimiques

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

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

2.3.1 Complexes de type $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

Contrairement aux complexes $[\text{Cu}(\text{NN})_2][\text{BF}_4]$, la voltampérométrie cyclique montre que les processus d'oxydation des complexes $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$ sont peu réversibles (Figure 22). Nous avons choisi d'utiliser la vague carrée pour déterminer le potentiel rédox du couple $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ (Figure 23).

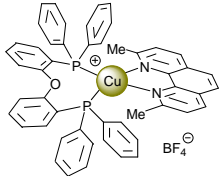
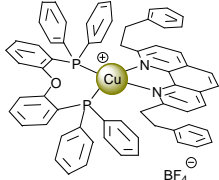
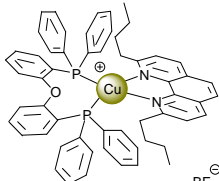
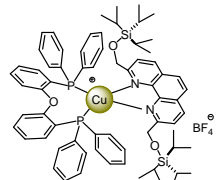
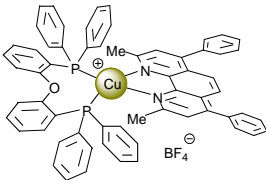
	Complexe	Potentiel rédox Cu(I)/Cu(II) $E_{1/2}$ (V vs ECS)
		10 1,31
		11 1,45
		12 1,46
		13 1,59
		14 1,45

Tableau 6 : Vague carrée, électrode de Pt, 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans CH_2Cl_2 , avec une fréquence de 10 Hz.

Pour tous les composés $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{NN})]^+$, on observe une réduction quasi-réversible à environ entre -1,7 et -1,8 V vs ECS¹⁰ correspondant à la réduction du ligand phénanthroline. En oxydation, on observe deux processus successifs. Le premier étant centré sur le métal et le second correspondant à l'oxydation du ligand POP.

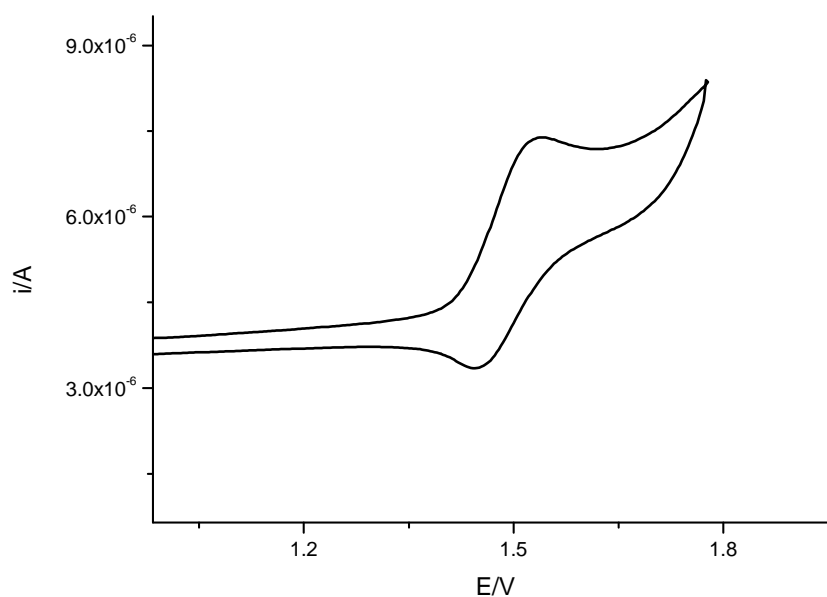


Figure 22 : Voltampérogramme du complexe **12** dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 100 mV/s

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

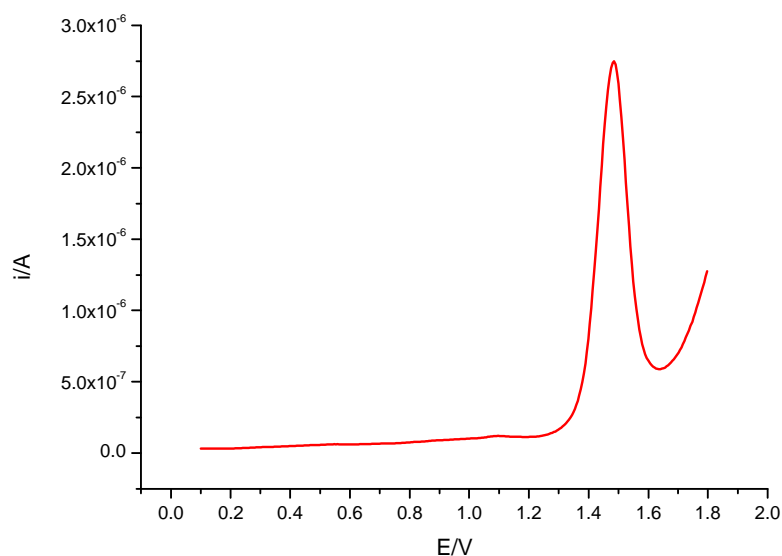


Figure 23 : Vague carrée du complexe **12** dans une solution de CH₂Cl₂ à 0,1 M de n Bu₄NBF₄, $\nu = 10$ Hz

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

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

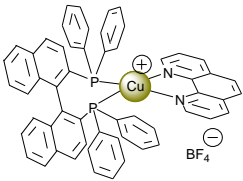
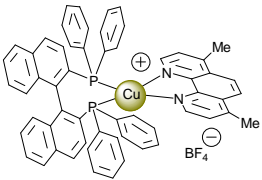
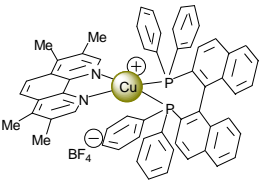
Complexe	Potentiel rédox Cu(I)/Cu(II) $E_{1/2}$ (V vs ECS)
	1,09
	1,06
	1,08

Tableau 7 : Voltampérométrie cyclique, électrode de Pt, 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans CH_2Cl_2 , $v = 100 \text{ mV/s}$

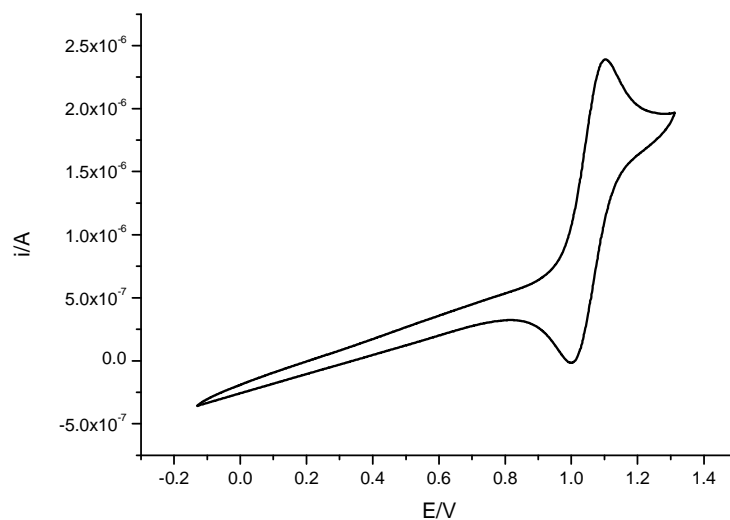


Figure 24 : Voltampérogramme du complexe **17** dans du CH_2Cl_2 à 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ à une vitesse de balayage de 100 mV/s

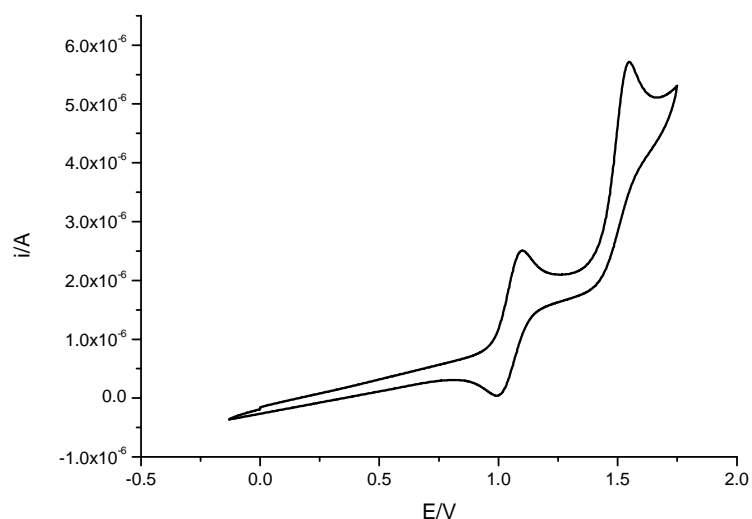


Figure 25 : Voltampérogramme du complexe **17** dans du CH_2Cl_2 à 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ à une vitesse de balayage de 100 mV/s

2.4 Composés DPPF

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

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

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

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

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TG5-4KKWTHK-8-Y&_cdi=5245&_user=1697457&_orig=browse&_coverDate=02%2F15%2F2007&_sk=996399996&_view=c&_wchp=dGLbVtz-zSkWz&_md5=66cfd666b02c25607c5d03df8267135a&_ie=/sdarticle.pdf

Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 1032-1042

2.5 Propriétés photophysiques et dispositifs électroluminescents des composés [Cu(POP)(NN)][BF₄]

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

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

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

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

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

Adv Mater. 2006, 18, 1313-1316.

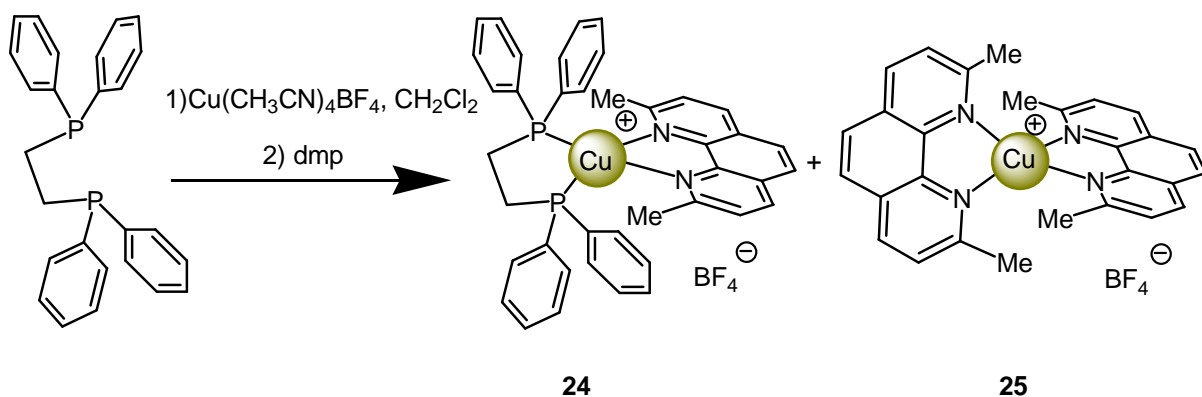


Figure 27 : Formation du complexe du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{DPPE})(\text{dmp})][\text{BF}_4]$

L'étude du brut réactionnel par spectroscopie RMN du proton nous permet d'identifier facilement deux composés : les complexes hétéroleptique $[\text{Cu}(\text{DPPE})(\text{dmp})]\text{BF}_4$ (**24**) et homoleptique $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]\text{BF}_4$ (**25**) dans des proportions 4/1 (Figure 28).

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

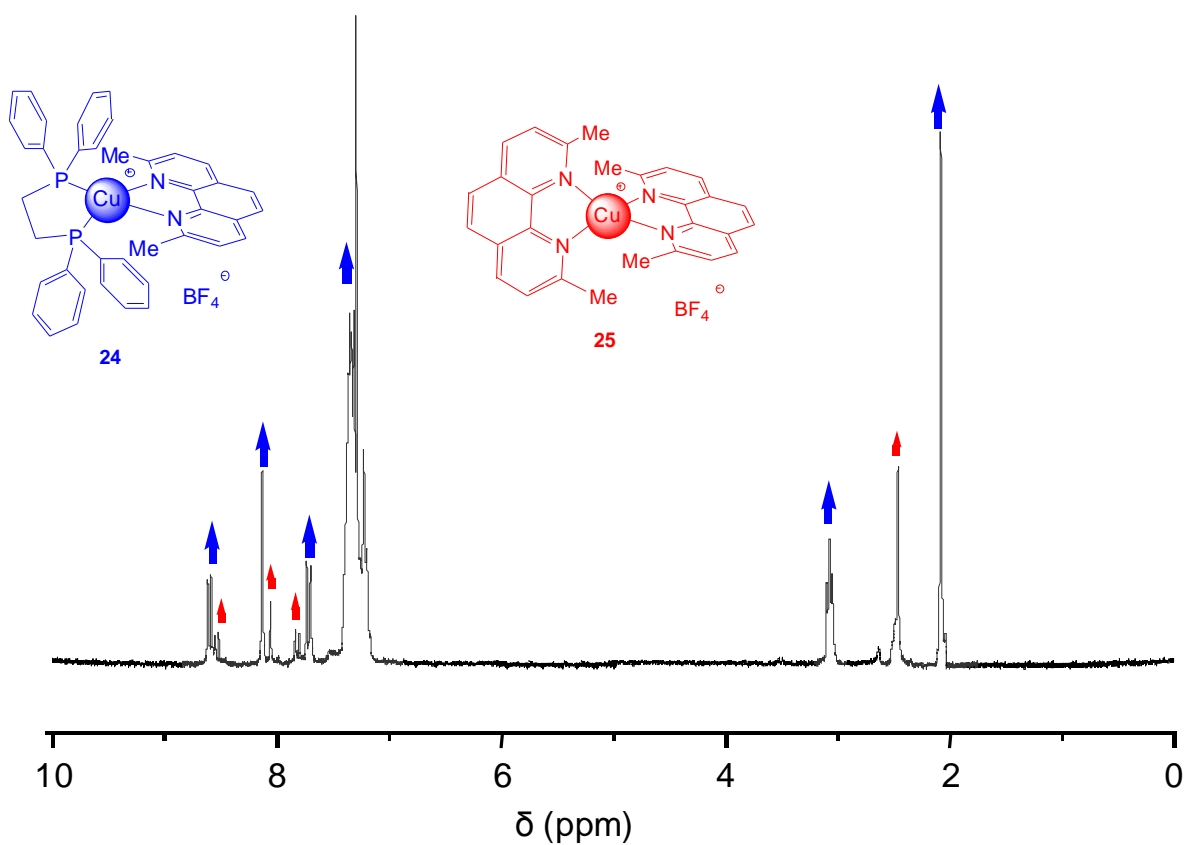


Figure 28 : RMN ¹H révèle la présence d'un mélange des complexes **24** et **25**

Les cristaux du complexe **24** ont pu être recueillis et analysés par diffraction des RX. Cette analyse confirme la structure du [Cu(DPPE)(dmp)][BF₄].

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

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

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

Les analyses cristallographiques par diffraction des Rayon-X montrent que le cristal **24** présente une géométrie tétragonale, avec un groupe d'espace $I 4_1/a$ et $a = 21,129(3)$ Å, $b = 21,129(3)$ Å, $c = 36,050(7)$ Å, $V = 16093(4)$ Å³ et $Z = 16$.

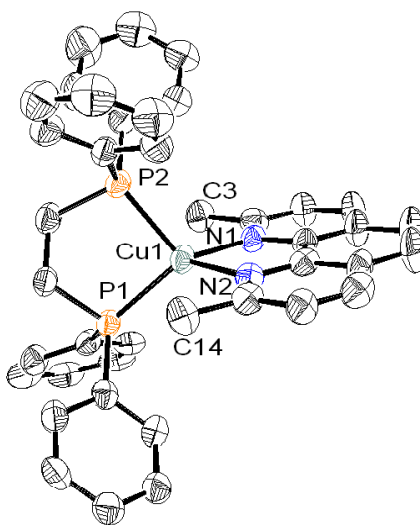


Figure 29 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **24**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

2.6.2 Complexes avec le DPPP

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

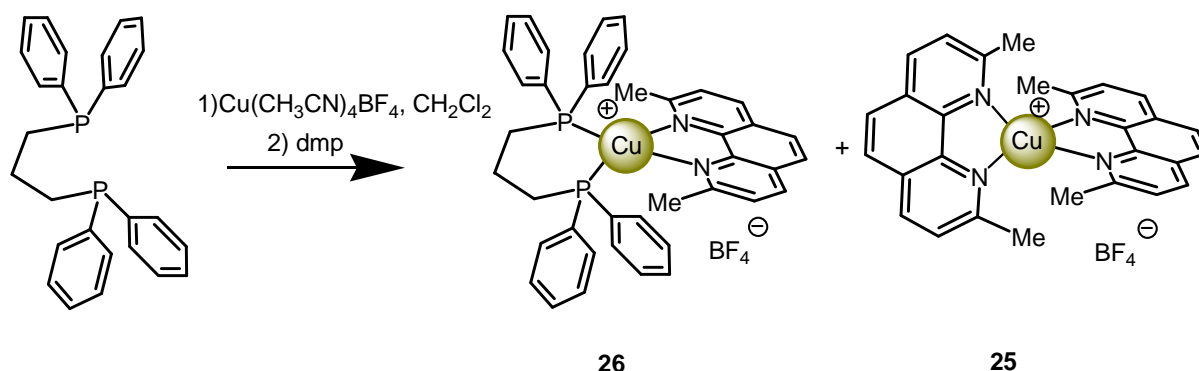


Figure 30 : Formation du complexe du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{DPPP})(\text{dmp})][\text{BF}_4]$

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

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

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

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

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

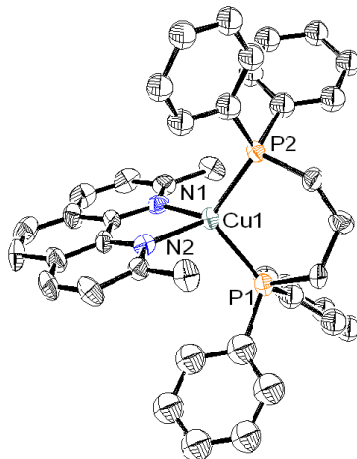


Figure 31 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **26**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

2.6.3 Complexes avec le PHANEPHOS

Le ligand PHANEPHOS réagit avec le sel de Cu(I) puis avec le dmp pour donner un mélange du complexe jaune $[\text{Cu}(\text{PHANEPHOS})(\text{dmp})][\text{BF}_4]$ (**27**) et du complexe orange du $[\text{Cu}(\text{dmp})_2][\text{BF}_4]$ (**25**) dans un ratio 1/1 (Figure 32).

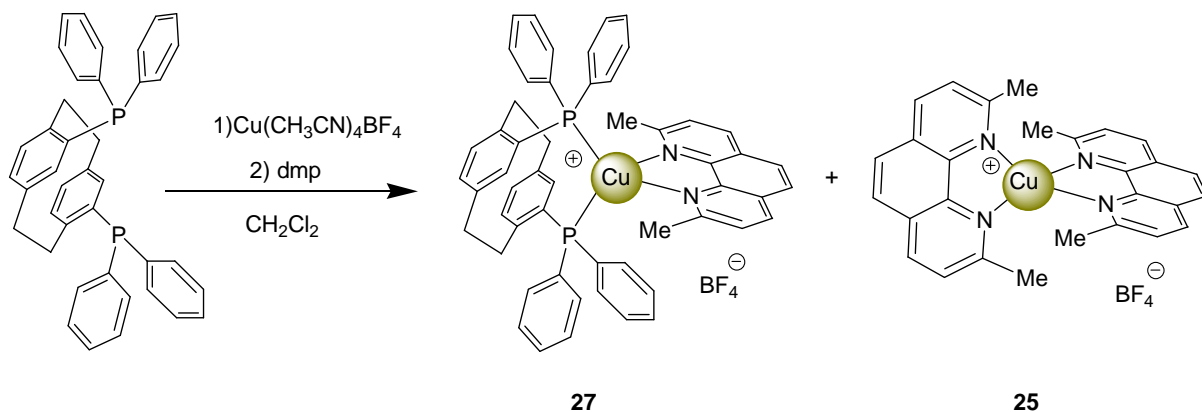


Figure 31 : Formation du complexe du cuivre(I) de type $[\text{Cu}(\text{PHANEPHOS})(\text{dmp})][\text{BF}_4]$

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

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

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

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

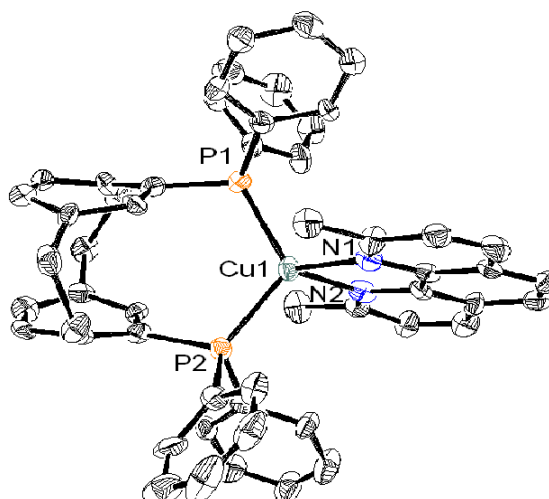


Figure 33 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **27**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

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

2.7 Etudes thermodynamiques

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

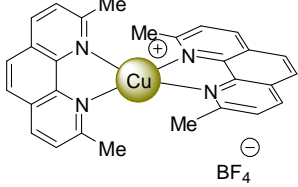
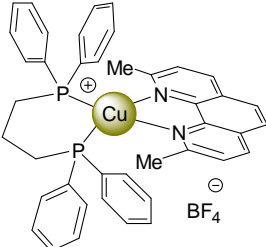
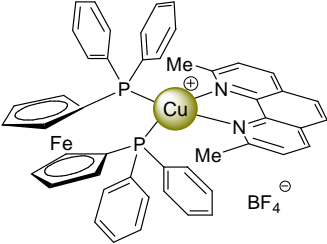
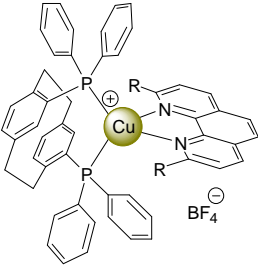
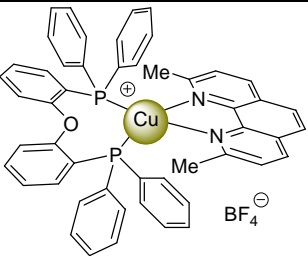
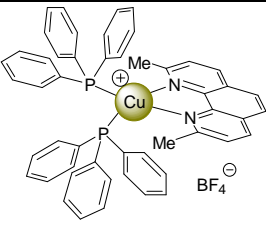
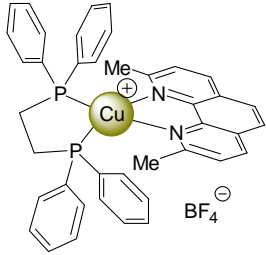
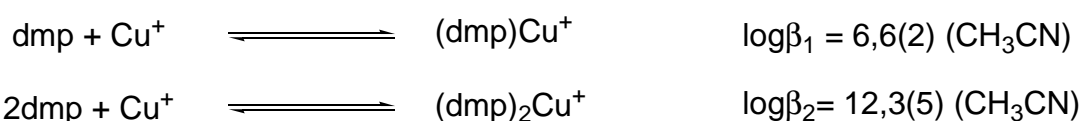
Complexes		λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Complexes		λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
		457	7300		26	395	3300
	22	377	3500		27	377	3500
	10	380	2700	 préparation selon référence ¹¹		358	2200
	24	404	3200				

Tableau 11 : Absorption des différents complexes dans le DCM

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

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

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



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

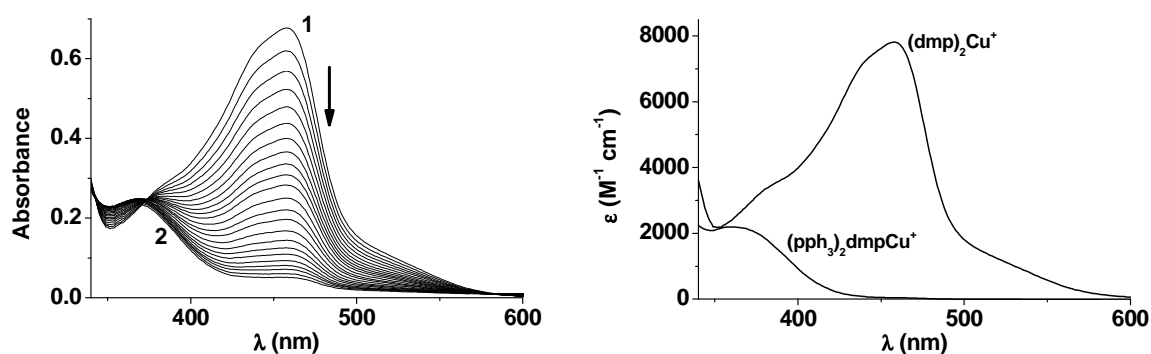
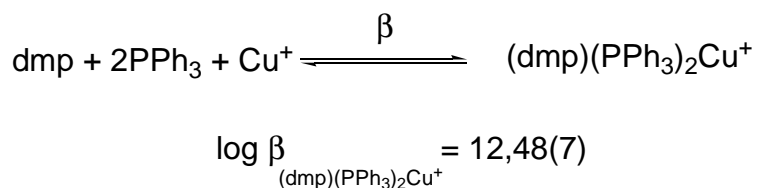


Figure 34 : Spectres d'absorption présentant le titrage compétitif du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ par PPh_3

A partir de la constante de stabilité du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ celle du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ a pu ainsi être déterminée.



La titration des différents complexes hétéroleptiques $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PP})]^+$ par des quantités croissantes de PPh_3 conduit à un échange de phosphine pour donner le complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Ces échanges produisent des modifications significatives au niveau du spectre d'absorption qui ont permis de déterminer les constantes de stabilité de ces différents complexes. La titration de $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{DPPF})]^+$ par le PPh_3 est décrite ci-dessous pour exemple (Figure 35).

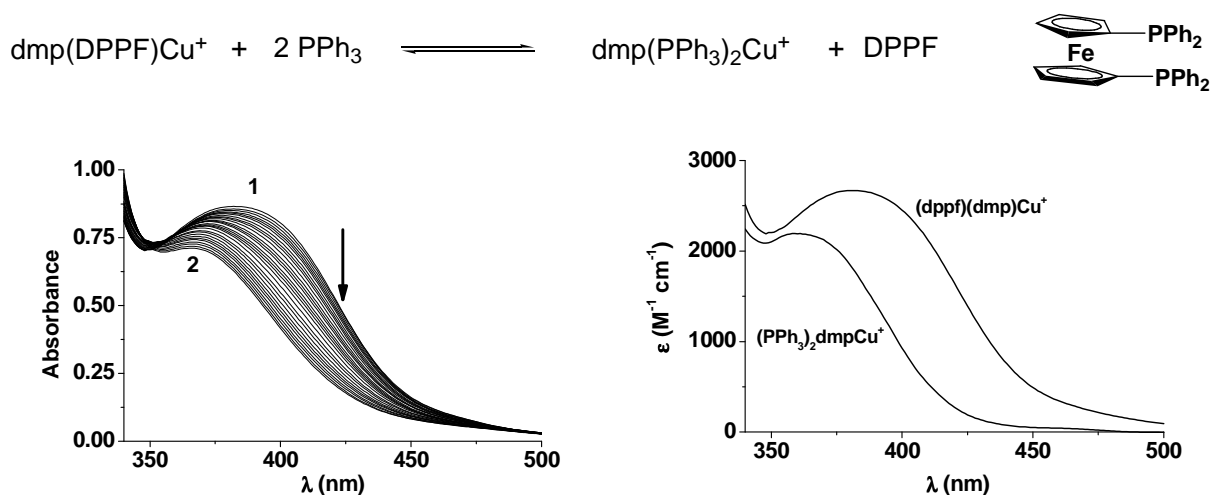
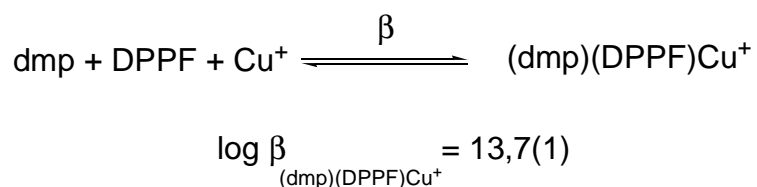


Figure 35 : Spectres d'absorption présentant le titrage de $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{DPPF})]^+$ par PPh_3



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

Complexes	$\log(\beta)$ (CH ₂ Cl ₂)	Complexes	$\log(\beta)$ (CH ₂ Cl ₂)
	12,3 ¹²		26 12,60(7)
	22 13,7(1)		27 11,2(6)
	10 14,05(9)		12,48(7)
	24 12,83(6)		

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

Cette étude montre qu'il existe des variations significatives entre les différentes constantes de stabilité. On peut observer 3 groupes distincts. Tout d'abord un premier qui regroupe le [Cu(dmp)(POP)]⁺ et le [Cu(dmp)(DPPF)]⁺ dont les constantes sont supérieures de 1 à 2 ordres par rapport aux autres complexes. Un second groupe peut réunir le [Cu(dmp)(DPPE)]⁺ et le [Cu(dmp)(DPPP)]⁺ qui présentent des valeurs de 12,83 et 12,60. Et pour finir le [Cu(dmp)(PHANEPHOS)][BF₄]⁻ qui présente la stabilité la plus faible. Ces deux dernier groupes

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

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

2.8 Conclusion

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

-
- ¹ C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic. Chem.*, 1981, 18, 599.
- ² M. A. Masoud, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4839.
- ³ A. Moghimi, R. Alizadeh, A. Shokrollahi, H. Aghabozorg, M. Shamsipur, A. Shockerarvi, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 1616.
- ⁴ J. R. Nitschke, D. Schultz, G. Bernardinelli, D. Gérard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 16538.
- ⁵ A. Angeloff, J-C. Daran, J. Bernadou, B. Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1985.
- ⁶ E. G-Kontacka, Y. Rio, C. Bourgogne, M. Elhabiri, R. Louis, A-M. A-Gary, J-F. Nierengarten, *Inorg Chem.*, 2004, 43, 3200.
- ⁷ Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 9019.
- ⁸ E. Gumienna-Kontacka, Y. Rio, C. Bourgogne, M. Elhabiri, R. Louis, A-M. Albrecht-Gay, J-F. Nierengarten, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 3200.
- ⁹ M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 3414.
- ¹⁰ D.G. Cuttall, S.-M. Kuang, P.E. Fanwick, D.R. McMillin, R. A. Walton., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6.
- ¹¹ C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3837.
- ¹² R. M. Beger, D. R. McMillin, R. F. Dallinger, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3802.

Chapitre 3 :

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

3.1 Introduction

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

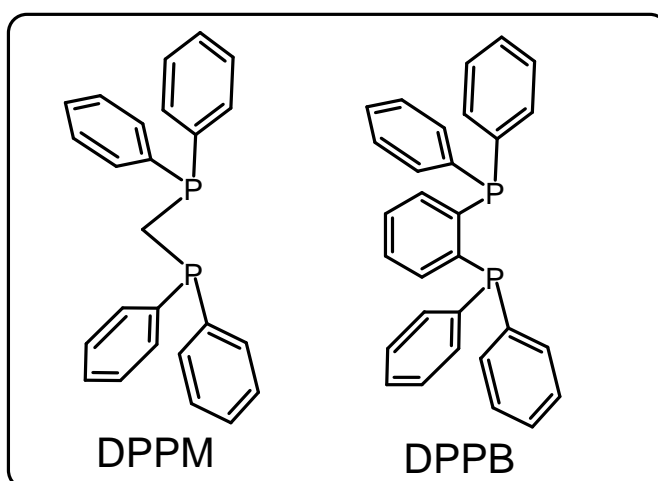


Figure 1 : Deux ligands bisphosphines

Dans les deux cas, la réaction du ligand PP avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ suivie du traitement avec un ligand phénanthroline n'a jamais conduit à la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$ attendu (Figure 2). De fait, l'addition du sel cuivreux à une solution de DPPM ou DPPB dans DCM donne directement un complexe homoléptique $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$ stable et aucun échange de ligand n'est observé après addition de phénanthroline (Figure 3).

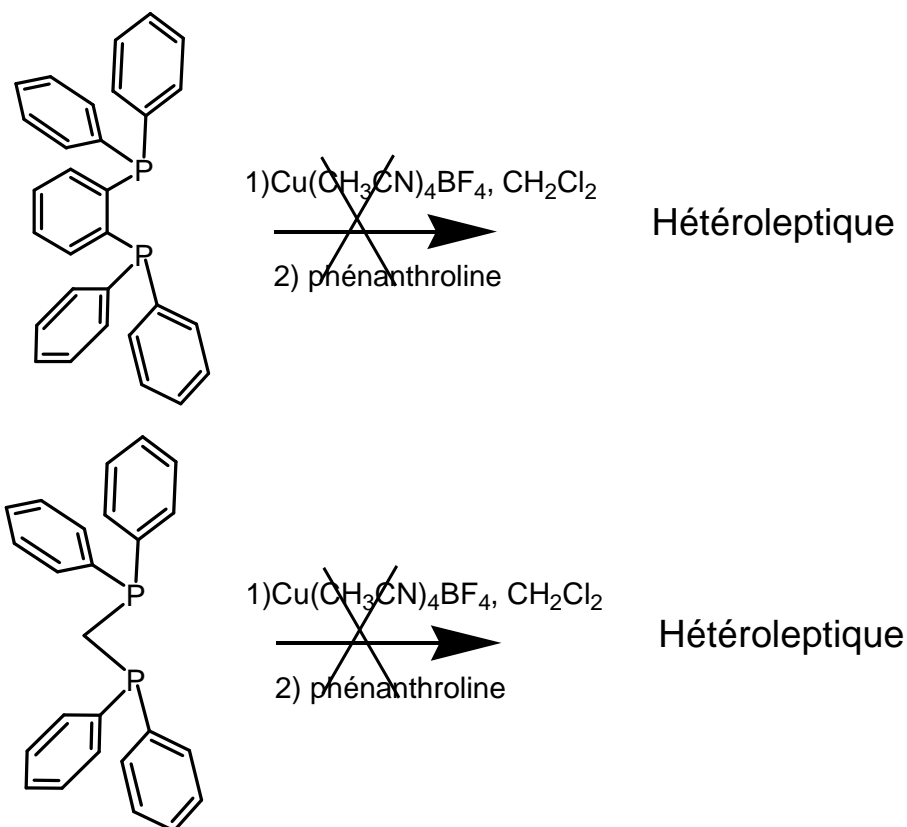


Figure 2 : Absence de la formation de complexes hétéroleptiques $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})][\text{BF}_4]$

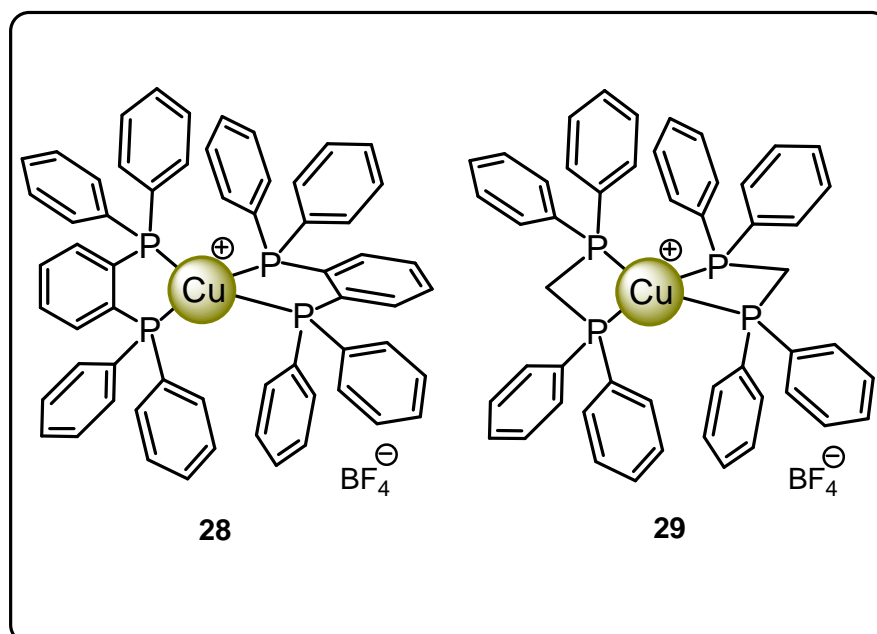


Figure 3 : Complexes homoléptiques $[\text{Cu}(\text{PP})_2][\text{BF}_4]$

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

Ces observations nous ont conduits à nous intéresser à la préparation de complexes de $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$ (PP = DPPE,¹ DPPP² ou DPPB³) qui ont déjà été décrits dans la littérature mais dont les propriétés photophysiques n'ont pas été étudiées. Par ailleurs, des complexes hétéroleptiques associant deux types de ligand PP différents n'ont pas été décrits à notre connaissance.

3.2 Complexes homoleptiques

Les complexes homoleptiques $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$ sont préparés en une seule étape. Deux équivalents du ligand PP (DPPB ou DPPM) sont traités avec un équivalent de $\text{Cu}(\text{CNCH}_3)_4\text{BF}_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le milieu est concentré et le produit est purifié par cristallisation dans un mélange DCM/éther (Figure 4).

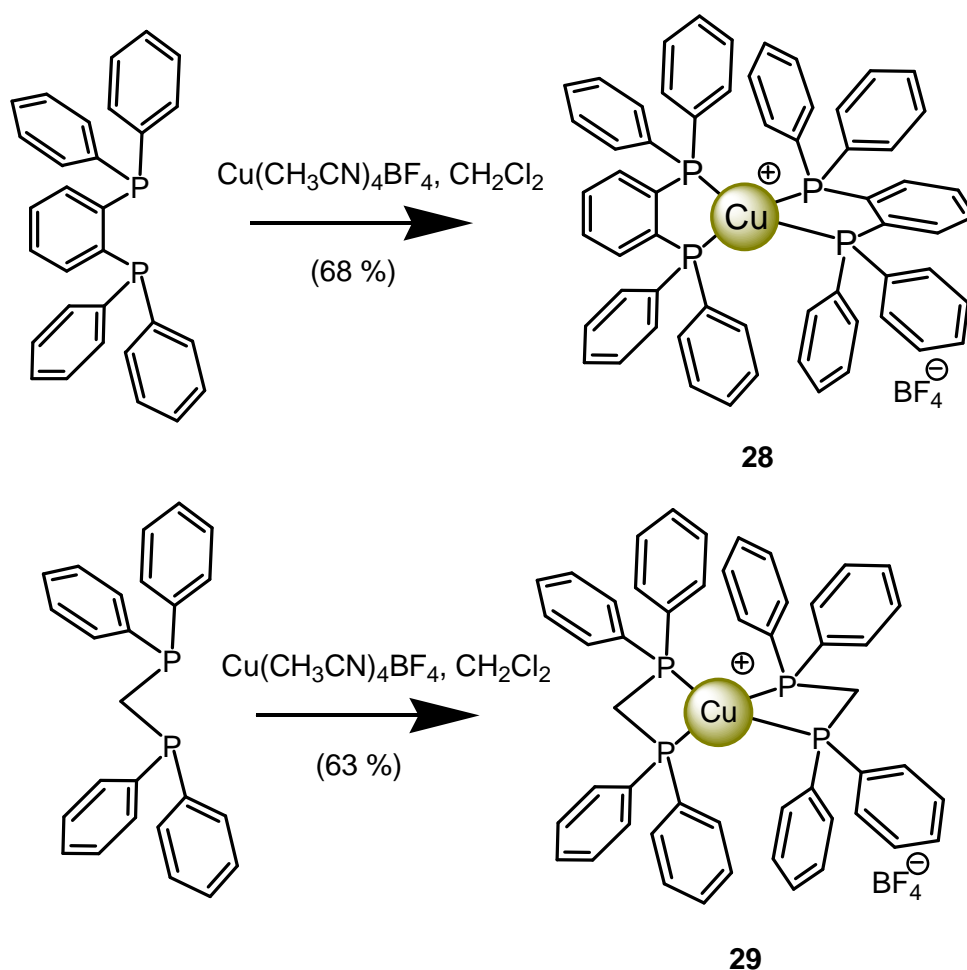


Figure 4 : Préparation des complexes **28** et **29**

Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN du proton, du carbone et du phosphore. Les spectres RMN ^{31}P {H} révèlent un pic net à 8,1 et -7,3 ppm respectivement pour les complexes **28** et **29**. Leur composition a par ailleurs, été confirmée par spectrométrie de masse. Les pics des ions moléculaires ont été observés à m/z 955,7 pour **28** ($[\text{M-BF}_4]^{+}$, calculé pour $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Cu}$: 955,20) et 831,2 pour **29** ($[\text{M-BF}_4]^{+}$, calculé pour $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Cu}$: 831,17). La pureté des complexes a été vérifiée par microanalyse.

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

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

Tableau 1 : Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^{\circ}$) du complexe **28**

L'analyse cristallographique montre que le cristal **28** dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $P 1 2/n 1$ et $a = 13.5721(9)$ Å, $b = 12.5841(8)$ Å, $c = 14.9692(12)$ Å, $V = 2513.7(3)$ Å³ et $Z = 2$.

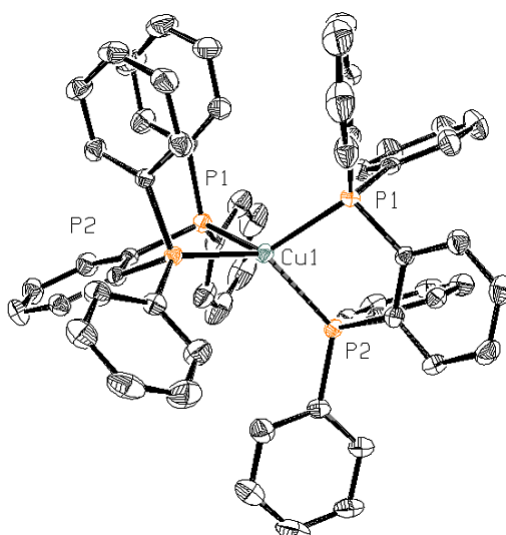


Figure 5 : Présentation ORTEP de la partie cationique du complexe **28**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté, les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

3.3 Complexes hétéroleptiques

Afin de préparer des complexes hétéroleptiques de type $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{PP}')][\text{BF}_4]$ un équivalent de ligand P-P (P-P = POP, DPPE, DPPP) est mélangé avec un équivalent de $\text{Cu}(\text{CNCH}_3)_4\text{BF}_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le contenu est traité par le ligand (P-P)' ((P-P)' = DPPM, DPPB), le milieu est concentré puis une cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir les complexes purs (figure 6).

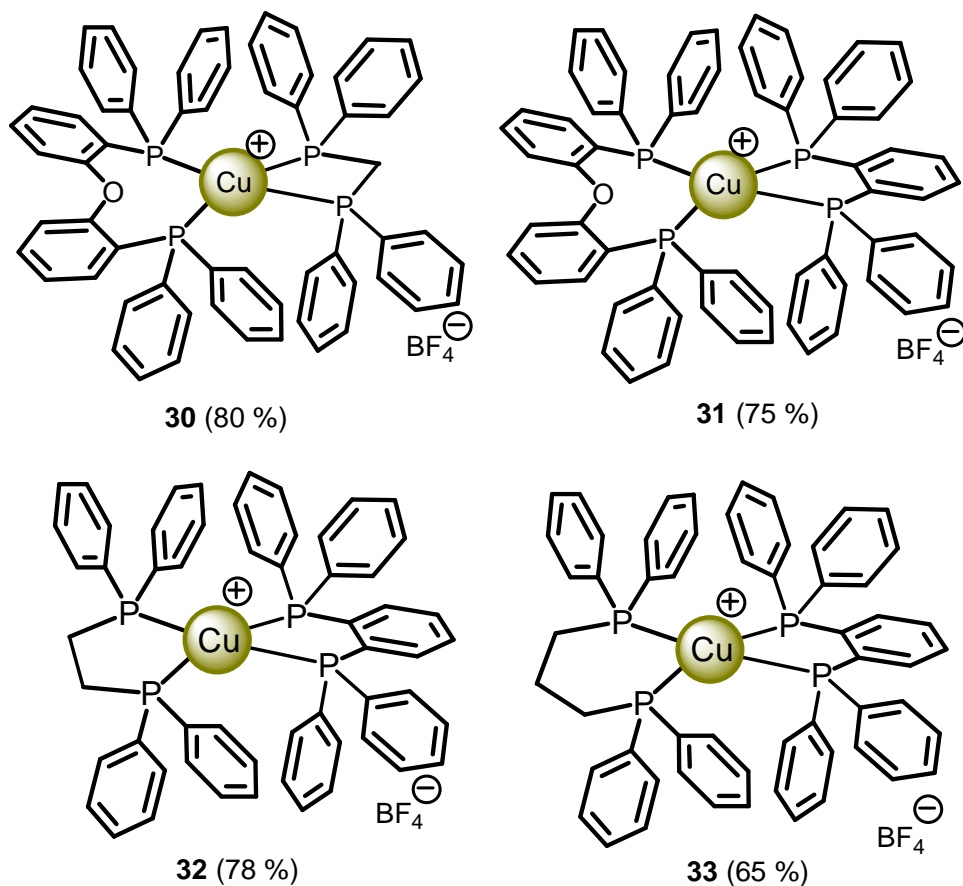


Figure 6 : Complexes hétéroleptiques de Cu(I)

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

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

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

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

Des cristaux du complexe **30**, obtenus par recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O, ont permis d'effectuer des analyses par diffraction aux Rayon-X. La structure moléculaire du cation du composé **30** est présentée dans la Figure 7 et les données cristallographiques ainsi que les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles figurent dans le Tableau 2. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

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

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

L'analyse cristallographique montre que le complexe **30** présente une géométrie triclinique, avec un groupe d'espace P $\bar{1}$ et a = 14.6080(14) Å, b = 19.213(2) Å, c = 21.0316(17) Å, V = 5737.2(10) Å³ et Z = 4.

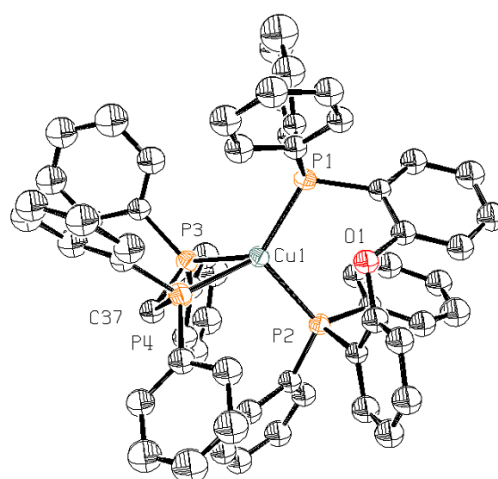


Figure 7 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **30**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

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

3.4 Complexe contenant trois liaisons cuivre-phosphore

Dans la même série, il nous a paru logique de préparer un complexe du cuivre (I) coordonné à 4 molécules de triphénylphosphine. Dans ces édifices, la sphère de coordination du cuivre se constitue de quatre atomes de phosphore provenant de quatre molécules différentes.

Or en traitant le ligand triphénylphosphine avec $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ il apparaît que seulement trois atomes du phosphores interviennent (Figure 8).

La triphénylphosphine est mélangée avec le $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ dans le DCM. Après une heure de réaction, le milieu est concentré, puis le produit de cristallisation obtenu par diffusion lente d'éther. Le complexe **34** est obtenu avec 79 % de rendement.

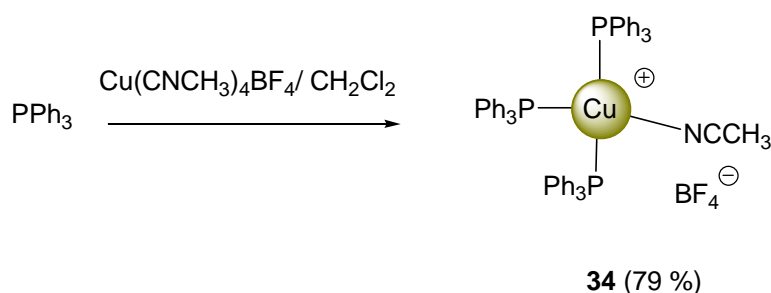


Figure 8 : Préparation de complexe **34**

Le cristal **34** qui convient aux analyses par diffraction aux Rayon-X est obtenu par une recristallisation lente dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. La structure moléculaire du cation du composé **34** est présentée dans la Figure 9 et les longueurs de liaison atomique sélectionné ainsi que les angles figurent dans le Tableau 3. Les données cristallographiques se trouvent dans la partie expérimentale.

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

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

L'analyse cristallographique montre que **34** présente d'une géométrie orthorhombique, avec un groupe d'espace Pbc_a et $a = 17,7869(13)$ Å, $b = 22,3443(15)$ Å, $c = 24,2702(14)$ Å, $V = 9645,8(11)$ Å³ et $Z = 8$.

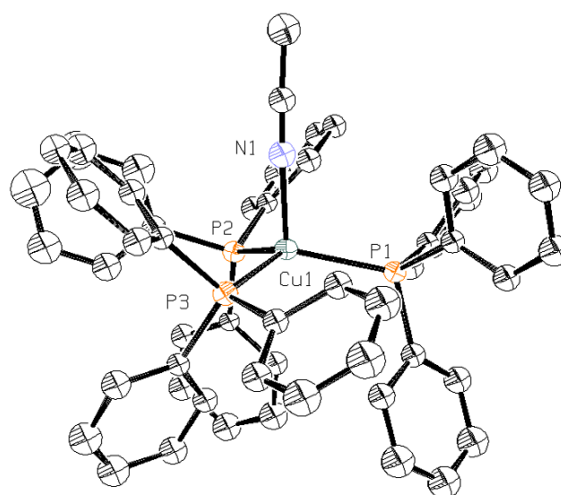


Figure 9 : Représentation ORTEP de la partie cationique du complexe **34**. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées avec une probabilité de 50 % de densité électronique.

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

3.5 Propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$

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

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

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

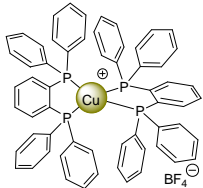
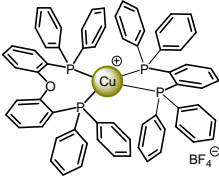
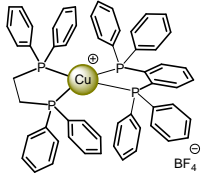
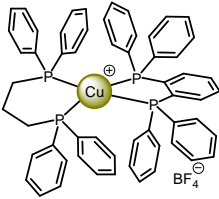
complexe	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{Red1}
 28	+1,19	+1,66	-2,20
 31	+1,50	+1,64	-2,23
 32	+1,19	+1,63	-2,18
 33	+1,17	+1,30	-2,22

Tableau 4 : Potentiels d'oxydation et de réduction des complexes **28, 31-33** déterminés par vague carrée, électrode de platine dans une solution de CH_2Cl_2 à 0,1 M de nBu_4NBF_4 à température ambiante.

3.6 Propriétés de Photoluminescence (PL) des complexes [Cu(PP)₂]⁺

Les propriétés photophysiques ont été étudiées en collaboration avec Dr. N. Armaroli (Bologne, Italie). Les propriétés de photoluminescence des solutions de **28**, **31**, **32** et **33** dans du CH₂Cl₂ sont résumées dans le Tableau 5. A titre d'exemple les spectres d'absorption de **28** et **31** sont représentés Figure 10 et les spectres d'émission des composés **28** et **31** Figures 11 et 12. L'émission est attribuée aux états excités de transfert de charge métal-ligand (MLCT) et semble être considérablement influencée par les changements conformationnels d'une géométrie de coordination pseudo-tétrahédrique à une structure aplatie dans l'état excité qui pourrait faciliter la formation d'exciplexes penta-coordinés non-émissifs comme observé pour les complexes du Cu^I bis-phénanthroline.⁴ Le temps de vie du composé **31**, dont on attend une distorsion plus difficile, est le plus long et son rendement quantique d'émission le plus élevé. Ces observations sont en accord avec les différences observés pour le premier potentiel d'oxydation de **31** comparé à **28**, **32** et **33**. Alors que les rendements quantiques d'émission en solution sont assez bas, les complexes **28** et **31** sont très fortement luminescents à l'état solide à température ambiante ainsi qu'en matrices rigides gelées (CH₂Cl₂ à 77 K). Certes, dans ces conditions, les distorsions géométriques qui favorisent la désactivation non-radiative des états excités MLCT⁵ sont empêchées ce qui est confirmé par le déplacement hypsochrome du maxima d'émission en (50 nm) passant de la température ambiante à 77 K pour **28** et **31**. On remarque une tendance similaire pour **32** et **33**, néanmoins l'effet est moins dramatique, les ligands DPPE et DPPM moins rigides pouvant sans doute faciliter la distorsion à l'état excité.

	λ_{\max} (nm) ^a	Φ_{em} (%) ^b	τ (ns) ^c
28	556	1,10⁻²	244
31	494	2	2440
32	546	2,10⁻²	231
33	544	8,10⁻²	2,5 – 5,8

Tableau 5 : Données de luminescence dans le CH₂Cl₂ (solutions à air libre) à 298 K ^aMaximum d'émission, $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm; ^bRendement quantique d'émission des solutions à l'air libre; ^cTemps de vie de l'état excité.

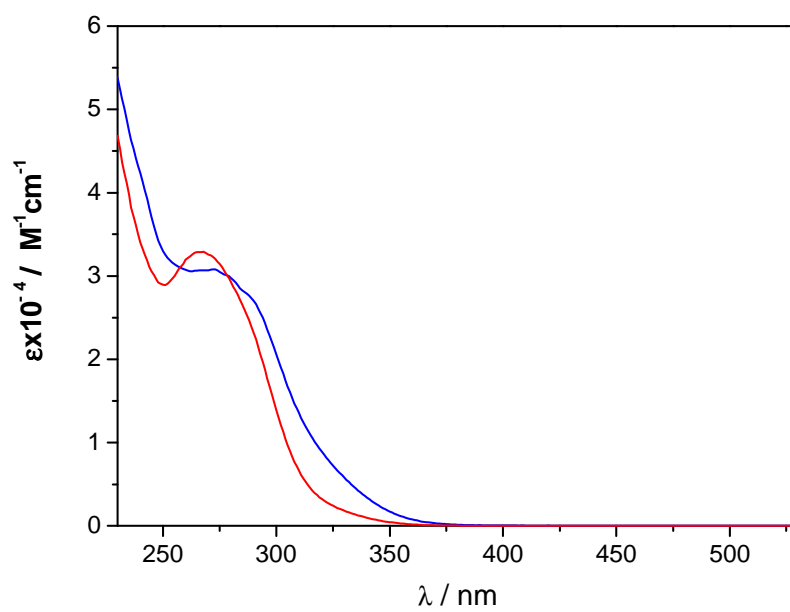


Figure 10 : Spectre d'absorption des complexes **28** (en rouge) et **31** (en bleu) en solution dans le dichlorométhane

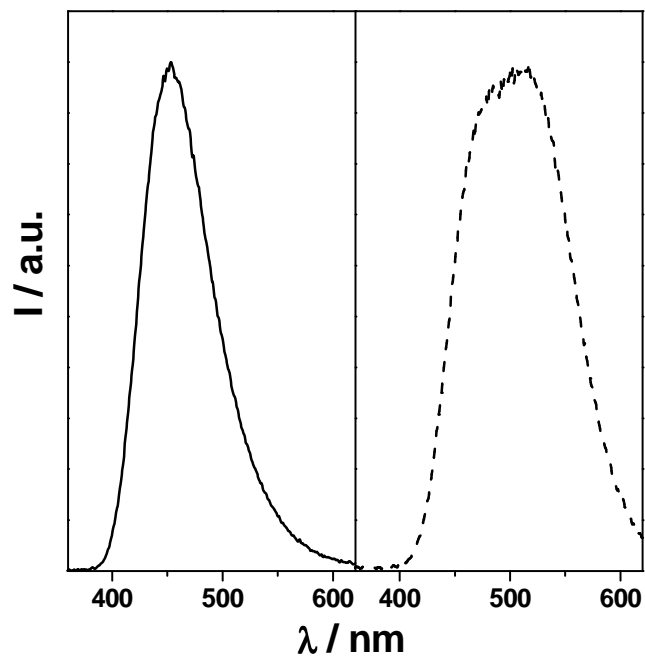
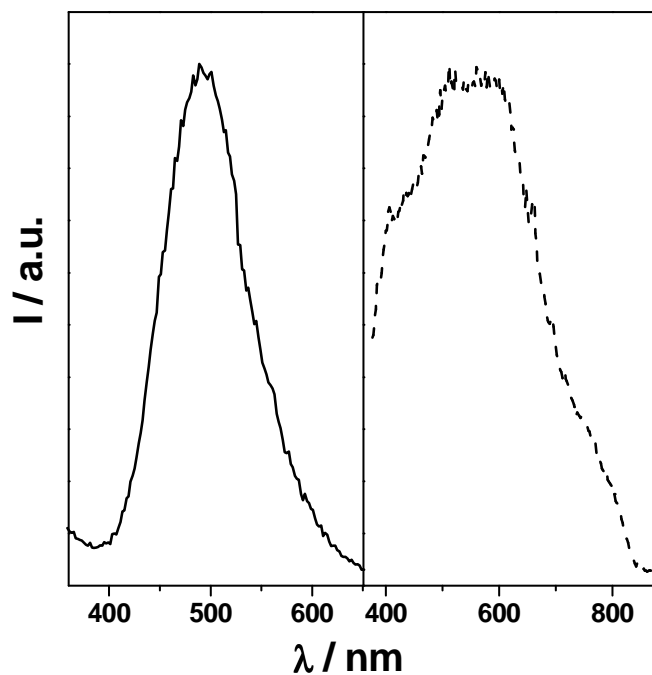


Figure 11 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, D.O. = 0,2) en matrice rigide gelée (CH_2Cl_2 , à 77 K) du complexe **31** (ligne continue, fenêtre à gauche) et du complexe **28** (ligne en tirets, fenêtre à



droite)

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

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

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

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

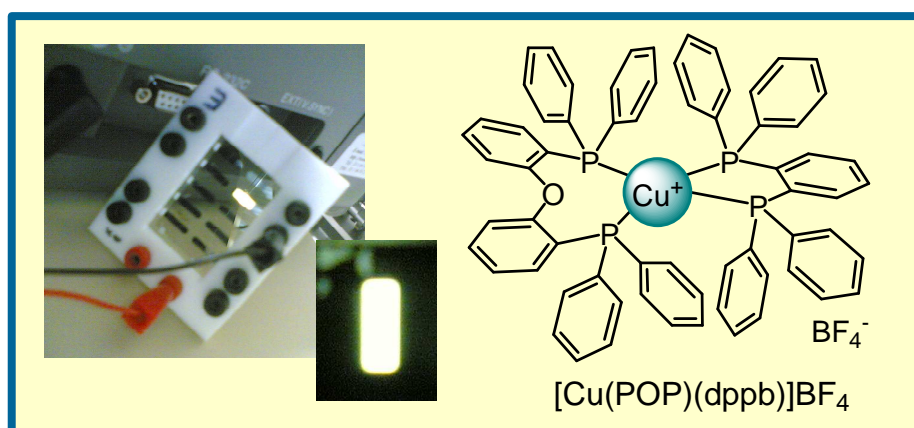


Figure 13: Complexe hétéroleptique de cuivre (I) (**31**) choisi pour la préparation d'un dispositif d'émission de la lumière.

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

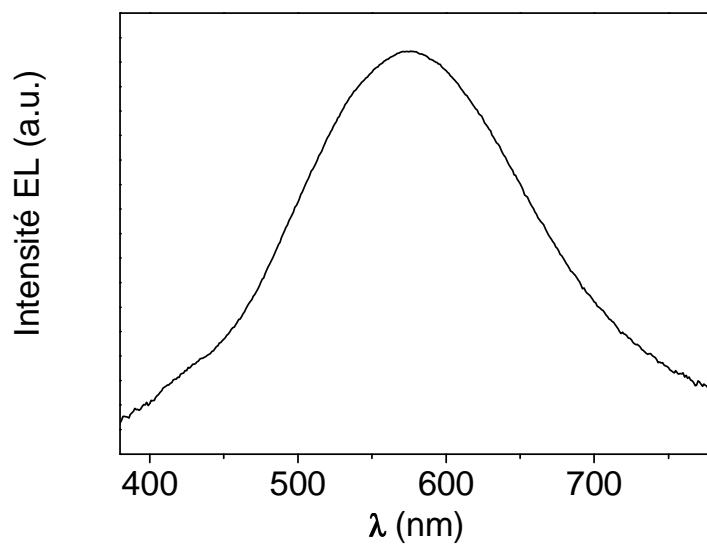


Figure 14 : Spectre EL de **28** à une concentration de 12,5 % dans du PVK

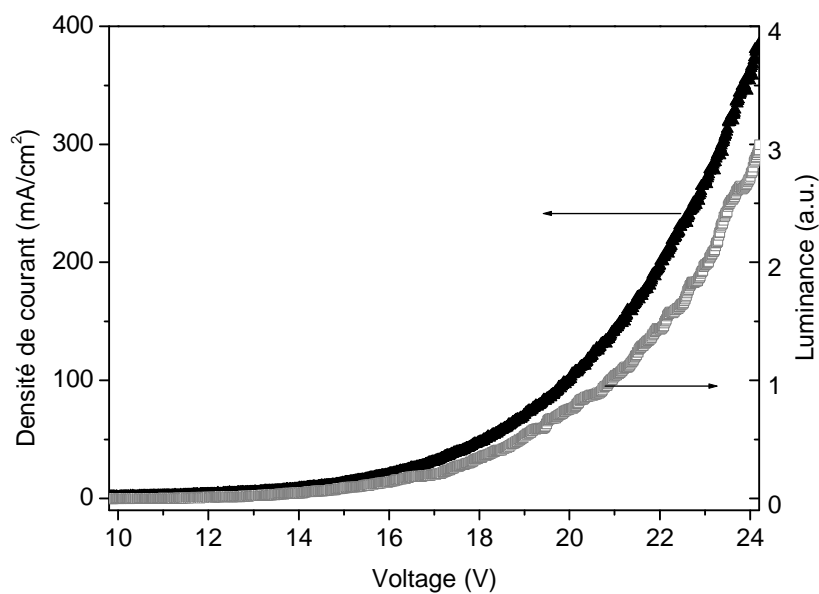


Figure 15 : Caractérisation I-V-B du dispositif de **28**

3.8 Conclusion

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

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

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

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

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

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

Chapitre 4 :

Dyades associant le C₆₀ à des complexes de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline avec des ligands phosphorés

4.1 Introduction

Depuis le milieu des années 90, de nombreux travaux se sont concentrés sur l'association du C_{60} à un métal. En effet, les fullerènes sont bien connus pour leur caractère accepteur d'électron¹ et cette caractéristique leur permet de participer à des transferts d'électrons photo-induits pour peu qu'ils soient associés à un donneur d'électron.² Cette propriété pourrait déboucher sur des applications pratiques comme par exemple la conversion de l'énergie solaire. Parallèlement, des complexes de métaux de transition tels que les complexes de ruthénium de la 2,2'-bipyridine ou les complexes de cuivre de la 1,10-phénanthroline ont été largement étudiés et les états excités MLCT de ces composés se sont avérés posséder un fort caractère réducteur. C'est pourquoi ils appaurent assez naturellement comme des partenaires idéal du C_{60} dans l'objectif de l'élaboration de matériaux donneur accepteur.³

4.2 Dyades C_{60} -porphyrines

Les dyades C_{60} /métalloporphyrines ont constitué la majeure partie des premières études sur les processus de transfert d'électrons et d'énergie entre des complexes métalliques et le C_{60} . Les importants efforts investis dans l'élaboration de tels systèmes sont en partie dus au mimétisme de leur comportement avec le processus de photosynthèse.⁴ En 1994, Gust et ses collaborateurs⁵ ont été les premiers à réaliser la synthèse d'un système associant les deux chromophores de manière covalente (Figure 1). En outre, ils ont également montré que ces dyades constituaient des composés photoactifs pouvant donner lieu à des transferts d'énergie ou d'électron après photoexcitation.

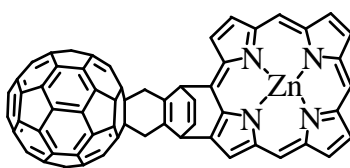


Figure 1 : Première dyade C_{60} -métalloporphyrine

Par la suite, Imahori et ses collaborateurs⁶ ont préparé puis étudié 3 dyades différant l'une de l'autre uniquement par la position relative du C_{60} et de la porphyrine (Figure 2). La modification du pont reliant les deux parties photoactives permet alors de souligner l'influence non seulement de leur nature mais également de la position relative qu'il impose aux deux chromophores. Ils ont alors observé que le transfert de charge photoinduit était d'autant plus rapide que les deux parties photoactives étaient proches. Ainsi, la constante de vitesse du transfert de charge du composé *méta* est plus faible que celle des composés *ortho* et *para*. Ces mesures traduisent les plus fortes

interactions électroniques existant entre les chromophores de ces deux derniers produits par rapport à celle du produit *mé*ta.

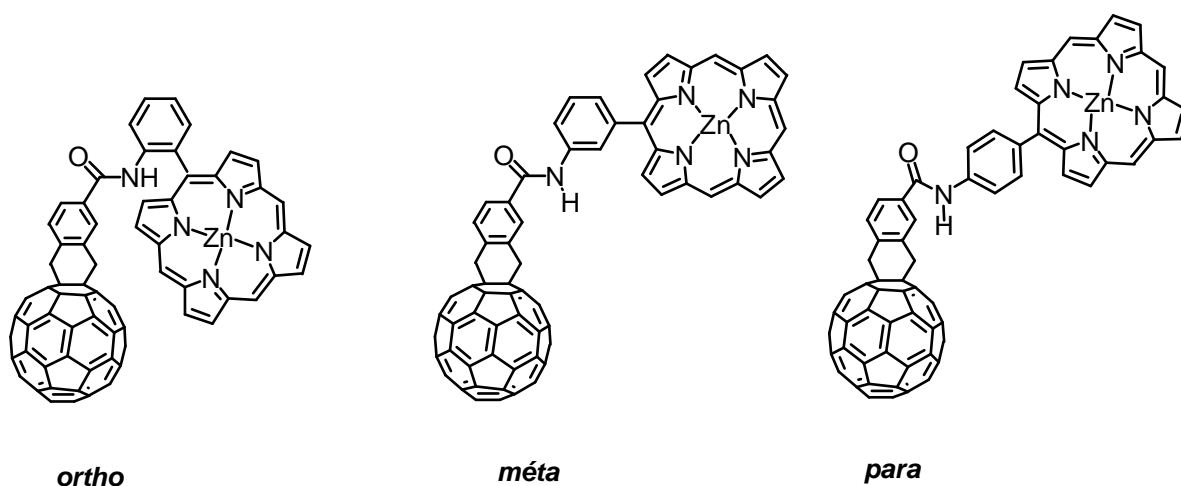


Figure 2 : Isomères ortho, méta et para d'une dyade C₆₀-métalloporphyrine

L'influence de la nature du pont a également été mise en évidence à maintes reprises. Les travaux de Wilson et ses collaborateurs⁷ sur 3 dyades où le C₆₀ est relié à la porphyrine par un stéroïde disposant de respectivement 0, 1 et 2 doubles liaisons sont à ce titre fort intéressants (Figure 3). Dans cette étude, le choix d'un pont rigide permet d'exclure toute possibilité de rapprochement entre les deux chromophores. Des différences de comportement ont alors été observées : le piégeage de l'état excité du complexe augmente avec le nombre de liaisons doubles contenues dans le pont.

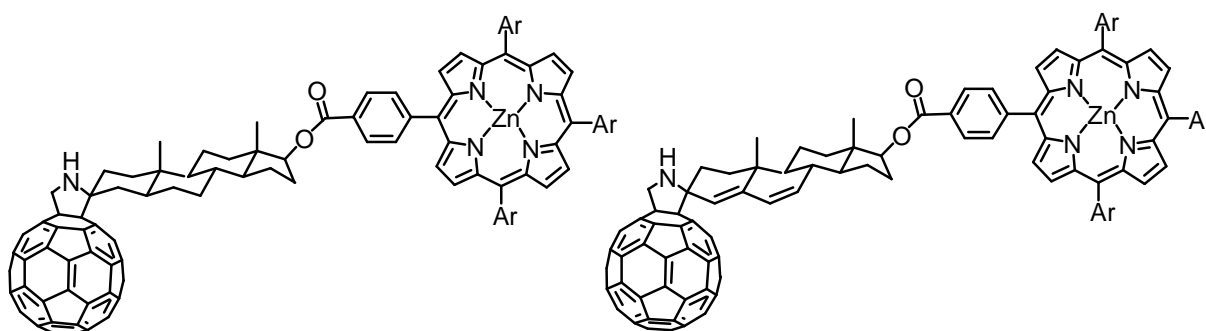


Figure 3 : Dyades C₆₀-porphyrines à pont rigide comportant ou non des doubles liaisons

Le transfert d'électron ayant été observé et les facteurs le gouvernant mieux compris, l'utilité de tels systèmes en chimie des matériaux reste à être démontrée. Une première réponse est apportée par les processus observés par Imahori⁸ sur des monocouches formées par autoassemblage de dyades sur une électrode en or (Figure 4).

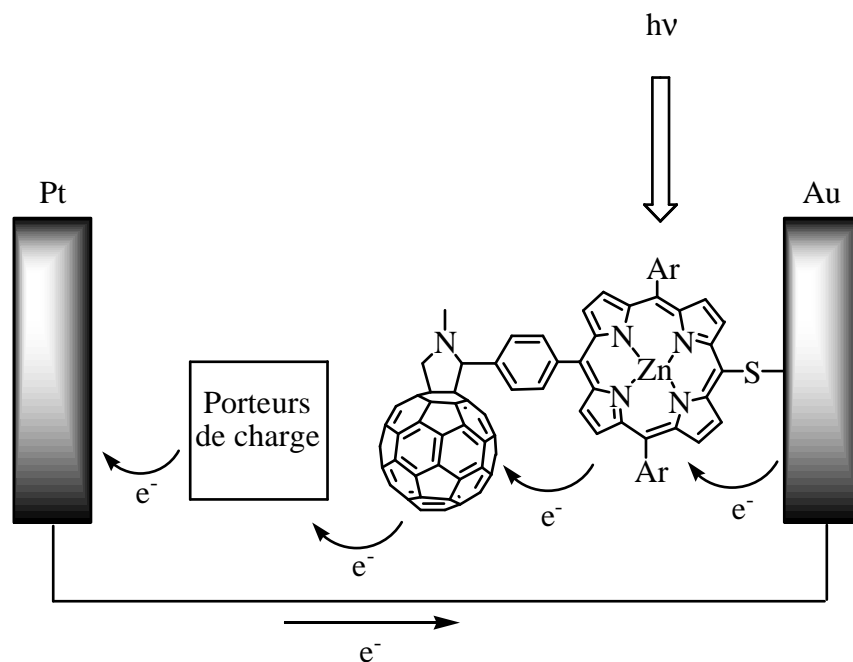


Figure 4 : Monocouche autoassemblée de dyades C₆₀/métalloporphyrine générant un photocourant

En présence de porteurs de charges, un photocourant cathodique a été mesuré après photoexcitation. De plus, l'intérêt de la présence de C₆₀ dans ce type de système y apparaît évident puisque l'intensité du courant mesurée pour un système analogue ne comprenant pas de C₆₀ est cinq fois moins élevée.

D'autres systèmes plus compliqués ont vu le jour, où l'on a cherché à multiplier les chromophores donneurs, comme les fullerènes multiporphyriniques de Gust et de Aida.⁹ L'un des intérêts de tels systèmes est de mimer les systèmes photosynthétiques naturels, où de nombreuses porphyrines captent l'énergie lumineuse avant de la rediriger vers le cœur réactionnel. Cet effet d'antenne est particulièrement utile pour optimiser l'absorption d'un maximum de photons dans le domaine visible.

4.3 Dyades C₆₀-complexes de métaux de transition

Les dyades métalloporphyrine/C₆₀ constituent la majorité des travaux sur les systèmes donneurs-accepteurs impliquant à la fois le C₆₀ et les métaux. Mais d'autres systèmes sont désormais de plus en plus fréquemment utilisés. C'est le cas de complexes de métaux de transition présentant une bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT pour *Metal-Ligand Charge Transfer*).¹⁰ De fait, les états excités MLCT de ces composés ont un fort caractère réducteur. C'est pourquoi ils sont apparus assez naturellement comme des partenaires idéals du C₆₀ dans l'objectif de l'élaboration de matériaux donneur-accepteur. En 1995, Prato et ses collaborateurs¹¹ étudièrent une dyade dans laquelle le C₆₀ est relié à un complexe de ruthénium par une chaîne éthylène glycol (Figure 5).

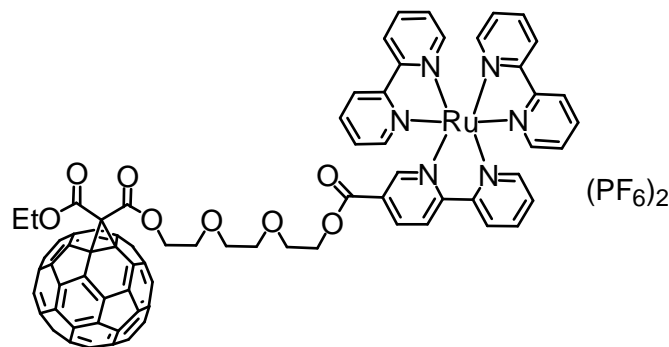


Figure 5 : Dyade C₆₀/Ru à pont souple

Ils observèrent un piégeage de l'état excité MLCT du ruthénium provoqué par un transfert de charge du complexe vers le fullerène. Dès lors, plusieurs produits furent préparés selon le même modèle afin de mieux comprendre l'influence de paramètres tels que la rigidité, la longueur du pont ou encore le nombre de chromophores. En insérant un pont rigide entre le C₆₀ et le complexe, Guldi et ses collaborateurs¹² supprimèrent toute liberté conformationnelle entre ces deux parties (Figure 6). Le piégeage de l'état excité MLCT de ce composé en raison d'un transfert de charge a également été observé. Le pont rigide permet ici une séparation de charges efficace : en effet, quel que soit le solvant, la rigidité maintient à distance le C₆₀ du complexe ce qui favorise la longue durée de vie de l'état à charges séparées.

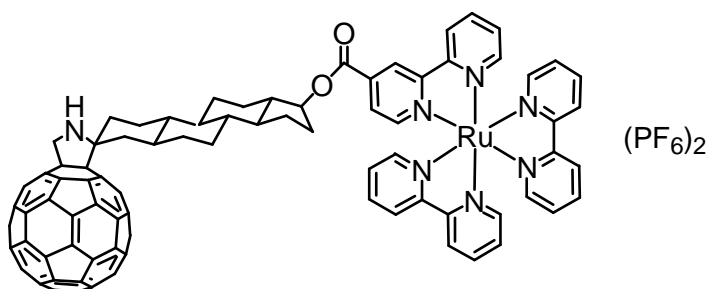


Figure 6 : Dyade C₆₀/Ru à pont rigide

Diverses possibilités ont été étudiées afin d'améliorer l'efficacité du transfert de charge. La variation de la distance entre les deux groupes photo et électroactifs en constitue une. En choisissant un pont de nature polypeptidique (Figure 7), Guldi et ses collaborateurs¹³ ont contrôlé l'existence du transfert d'électron par l'intermédiaire de la nature du solvant. Dans le chlorobutane, l'état excité MLCT du complexe de ruthénium est piégé par le fullerène ce qui donne naissance à un état à charges séparées Ru³⁺-C₆₀^{•-}. Mais en ajoutant un solvant protique, la structure hélicoïdale de la chaîne polypeptidique se désorganise avec pour conséquence l'éloignement des deux centres actifs. Dans cette situation, aucun transfert de charge n'est observé. Remarquons également que cette situation est parfaitement réversible lorsque le solvant protique est évaporé.

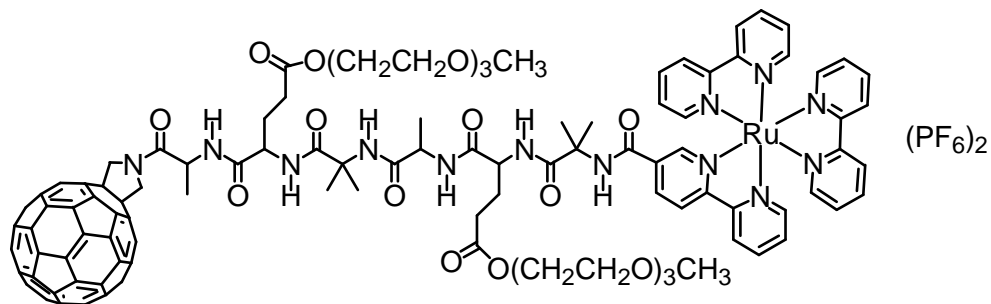


Figure 7 : Dyade C_{60} -complexe de Ru(II) où les deux entités sont séparées par un pont peptidique

La multiplication des centres photoactifs (métal ou C_{60}) est un concept à priori attractif en vue de développer les interactions entre le C_{60} et le métal. C'est pourquoi Guldi et ses collaborateurs¹⁴ ont préparé un composé à deux noyaux métalliques (Figure 8). L'ajout d'un centre métallique par rapport au composé présenté Figure 6 modifie considérablement la nature des interactions entre le C_{60} et le complexe métallique. Certes un piégeage de l'état excité MLCT du complexe est toujours observé mais il est dans ce cas le résultat d'un transfert d'énergie. En effet, la présence d'un second centre métallique abaisse le niveau d'énergie de l'état excité MLCT du ruthénium et rend thermodynamiquement défavorable un transfert d'électron photoinduit.

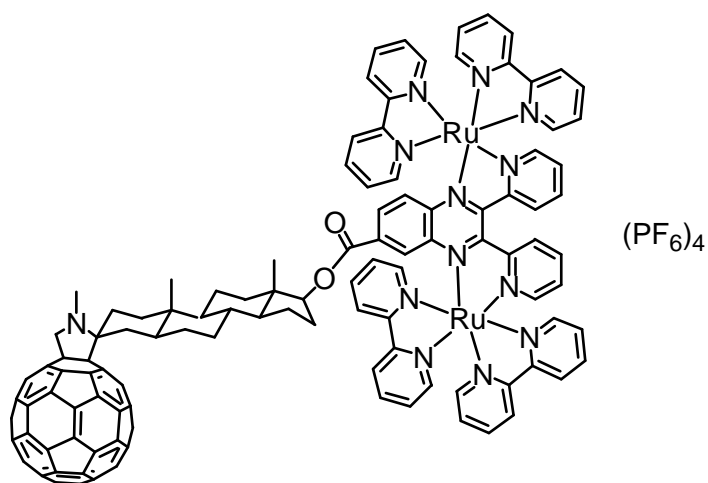


Figure 8 : Dyade C_{60} /Ru à deux centres métalliques

L'influence des niveaux d'énergie de l'état excité MLCT du complexe métallique sur les processus photoinduits soulignée notamment dans l'exemple précédent a conduit à s'intéresser à d'autres métaux. Nierengarten et ses collaborateurs¹⁵ ont comparé les propriétés photophysiques de deux complexes similaires mais disposant de centres métalliques différents, le ruthénium et le rhénium (Figure 9). Pour les deux complexes, le piégeage de l'état excité MLCT du complexe métallique est observé à température ambiante en raison d'un transfert d'électron du métal vers le C_{60} . Dans les deux cas également, le temps de vie de l'état à charges séparées est très court du fait d'une recombinaison des charges rapide vers le premier état excité triplet du fullerène. Quelques différences apparaissent malgré tout en fonction du métal : ainsi dans une matrice rigide (i.e. à 77K

dans un milieu de composition $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1:1), le complexe de rhénium donne lieu à un transfert d'électron photoinduit alors qu'aucun phénomène photophysique n'est observé pour le complexe de ruthénium. En fait, le passage de la solution à la matrice gelée empêche la réorganisation du solvant après le transfert d'électron et déstabilise l'espèce à charges séparés d'environ 0,5 eV. Ainsi, le transfert d'électron photoinduit devient thermodynamiquement défavorable dans le cas du complexe de ruthénium alors que le processus reste favorable pour le complexe de rhénium.

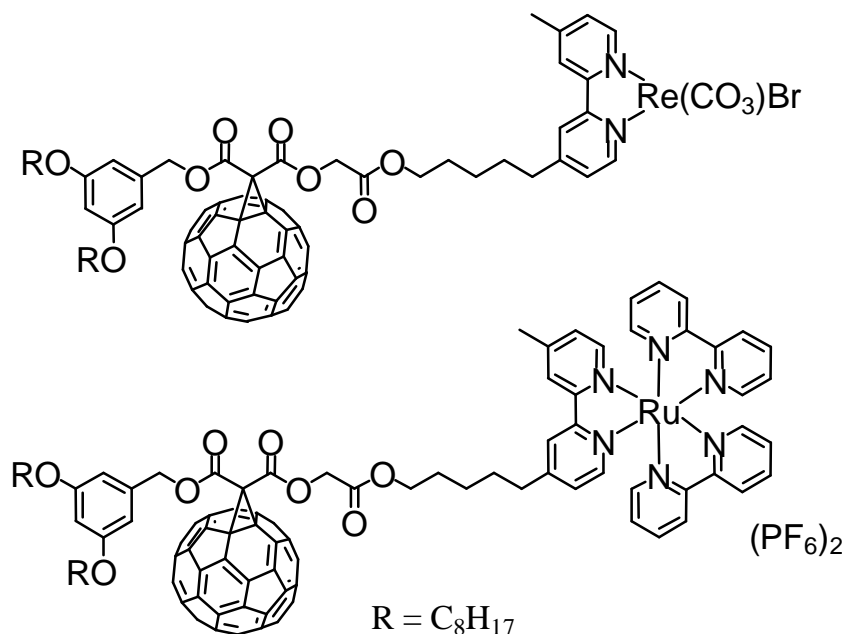


Figure 9 : Complexes de ruthénium et de rhénium d'un ligand C_{60} -bipyridine

Le problème posé par ces complexes en vue d'applications pratiques réside dans la rapide désactivation de l'état à charges séparées ($\sim 1,95$ eV) vers le premier état excité triplet du C_{60} ($\sim 1,40$ à $1,50$ eV). Il devient donc nécessaire d'élaborer des composés dont le niveau d'énergie de l'état à charge séparées s'approchant de $1,40$ eV de sorte à éviter cette rapide recombinaison en réduisant le ΔG du processus, en supposant que le processus se situe dans la région normale de Marcus. Cette hypothèse est raisonnable en raison du fait de la faible valeur de ΔG de cette recombinaison des charges via l'état excité triplet du C_{60} . Dans cette perspective, il convient de s'intéresser aux complexes de cuivre (I) de la 1,10-phénanthroline¹⁶ dont les propriétés photophysiques et électrochimiques sont davantage compatibles avec ces exigences. Nierengarten et ses collaborateurs ont exploré cette combinaison en réalisant des assemblages moléculaires associant le fullerène avec des complexes de cuivre(I) de la 1,10-phénanthroline (Figure 10).¹⁷ Les propriétés photophysiques ont montré que l'état excité MLCT du complexe de cuivre(I) est piégé par un processus de transfert d'électron vers le C_{60} . Le niveau d'énergie de l'état à charges séparées se situe à environ $1,50$ eV, si bien que la recombinaison des charges vers le premier état excité triplet du C_{60} ($1,40$ eV) est suffisamment ralentie pour ne plus entrer en compétition avec le retour

direct à l'état fondamental. Des résultats similaires ont aussi été observés lors de l'étude photophysique du complexe de cuivre(I) d'un rotaxane à bouchons C_{60} .¹⁸

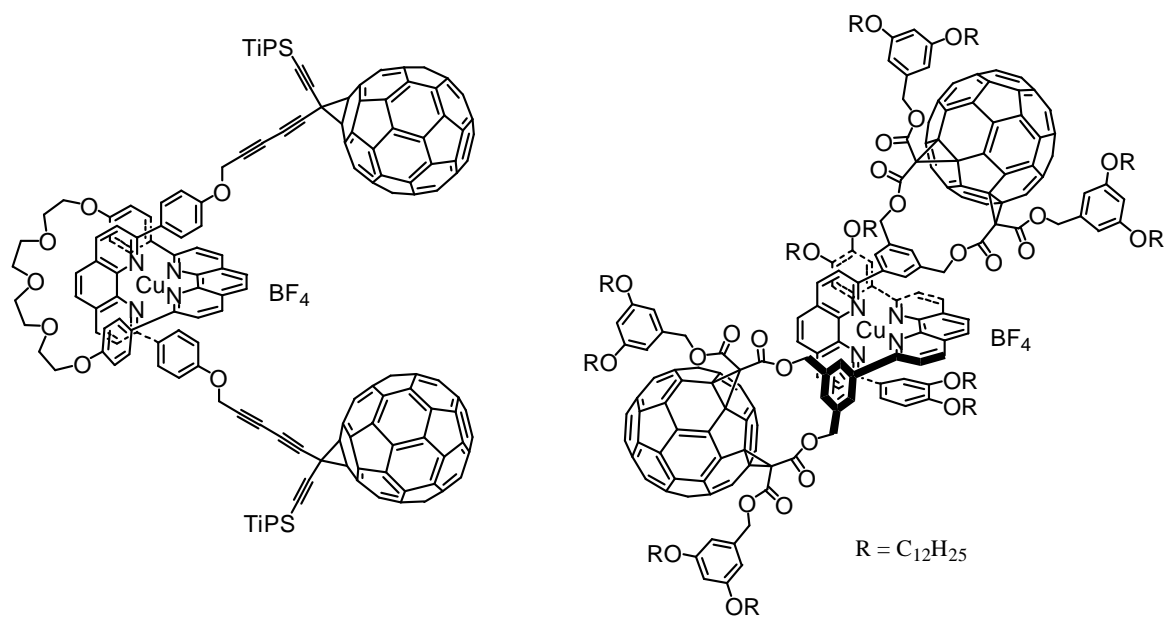


Figure 10 : Rotaxane Cu/ C_{60} (Jean-Pierre Sauvage et collaborateurs) et complexe Cu/ C_{60} développé au laboratoire

4.4 Objectifs

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

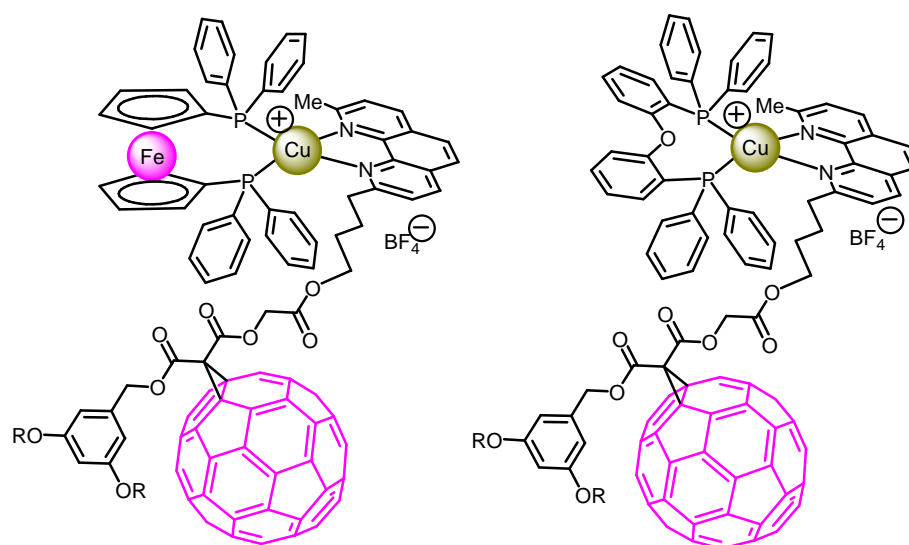


Figure 11 : Deux nouvelles dyades Cu/C₆₀ avec R = C₁₂H₂₅

Dans un premier temps la synthèse et la caractérisation des complexes seront discutées. Une étude électrochimique permettra ensuite de souligner l'influence de la présence de C₆₀ à proximité du complexe de cuivre. Enfin, des mesures photophysiques mettront en évidence l'existence de processus photoinduits.

4.5 Synthèse et étude d'une nouvelle dyade C₆₀/Cuivre

4.5.1 Schéma de rétrosynthèse

La synthèse des 2 complexes de cuivre(I) peut être envisagée selon le schéma de rétrosynthèse proposé Figure 12. Les deux complexes de cuivre(I) **40** et **41** peuvent tous deux être préparés par traitement du dérivé de la phénanthroline **39** avec les complexes intermédiaire du cuivre(I) de type [Cu(PP)(CH₃CN)₂][BF₄] préparés à partir des ligands bisphosphines (DPPF et POP) et

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$. La préparation du dérivé de la phénanthroline requis repose sur une réaction d'estérification entre l'alcool **38** et un dérivé du C_{60} **37** dont la synthèse a été développée au laboratoire.¹⁹ La synthèse de l'alcool **36** repose sur la formation d'une liaison C-C grâce à la réaction d'un dérivé monolithié de la néocuproïne avec un bromoalcool protégé.

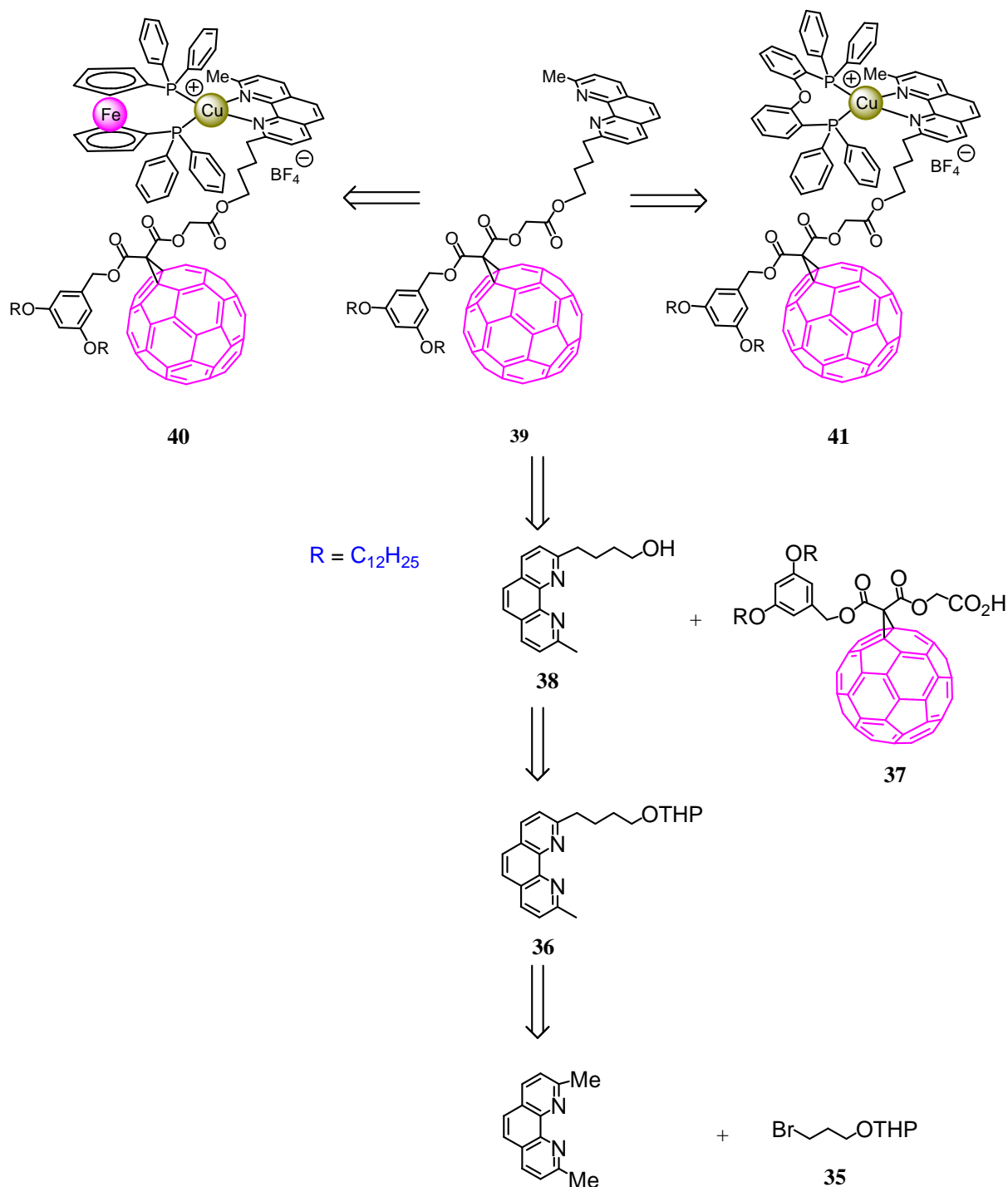


Figure 12 : Schéma de rétrosynthèse

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

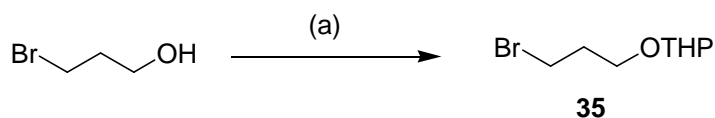


Figure 13 : (a) DHP/*p*TsOH cat. (94%)

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

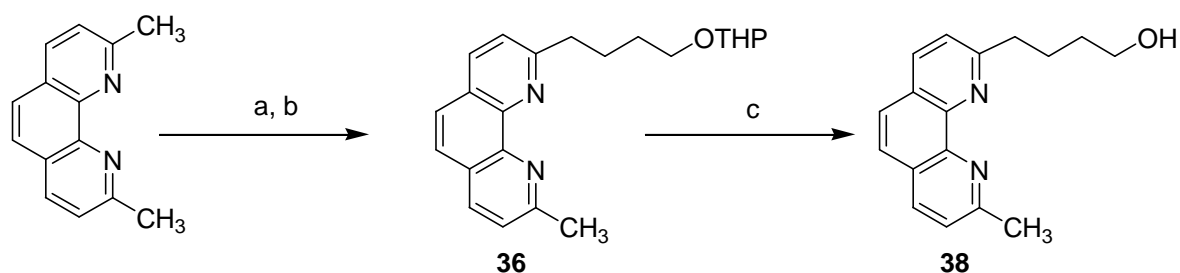


Figure 14 : (a) LDA/THF/ -78°C , (b) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OTHP}$, (c) *p*TsOH/EtOH/ reflux (50%)

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

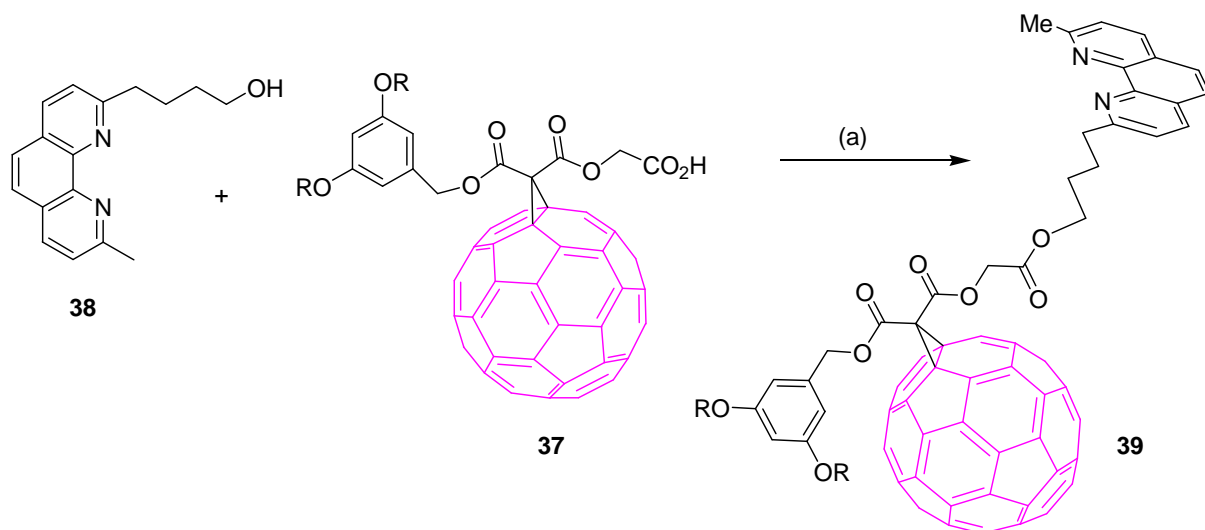


Figure 15 : (a) DCC/DMAP/HOBt cat., CH_2Cl_2 , 0°C puis t.a. (71%)

La synthèse des complexes **40** et **41** est effectuée en deux étapes : la première consiste à préparer un intermédiaire entre les ligands bisphosphines (DPPF et POP) et $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$. Dans la seconde étape, le complexe intermédiaire est traité par le dérivé de la 1,10-phénanthroline **39** dans le DCM (Figure 16). Les complexes synthétisés sont ensuite purifiés par chromatographie d'exclusion stérique (*gel permeation chromatography* : GPC). Les complexes **40** et **41** sont ainsi obtenus avec des rendements de 82 et 71 %, respectivement.

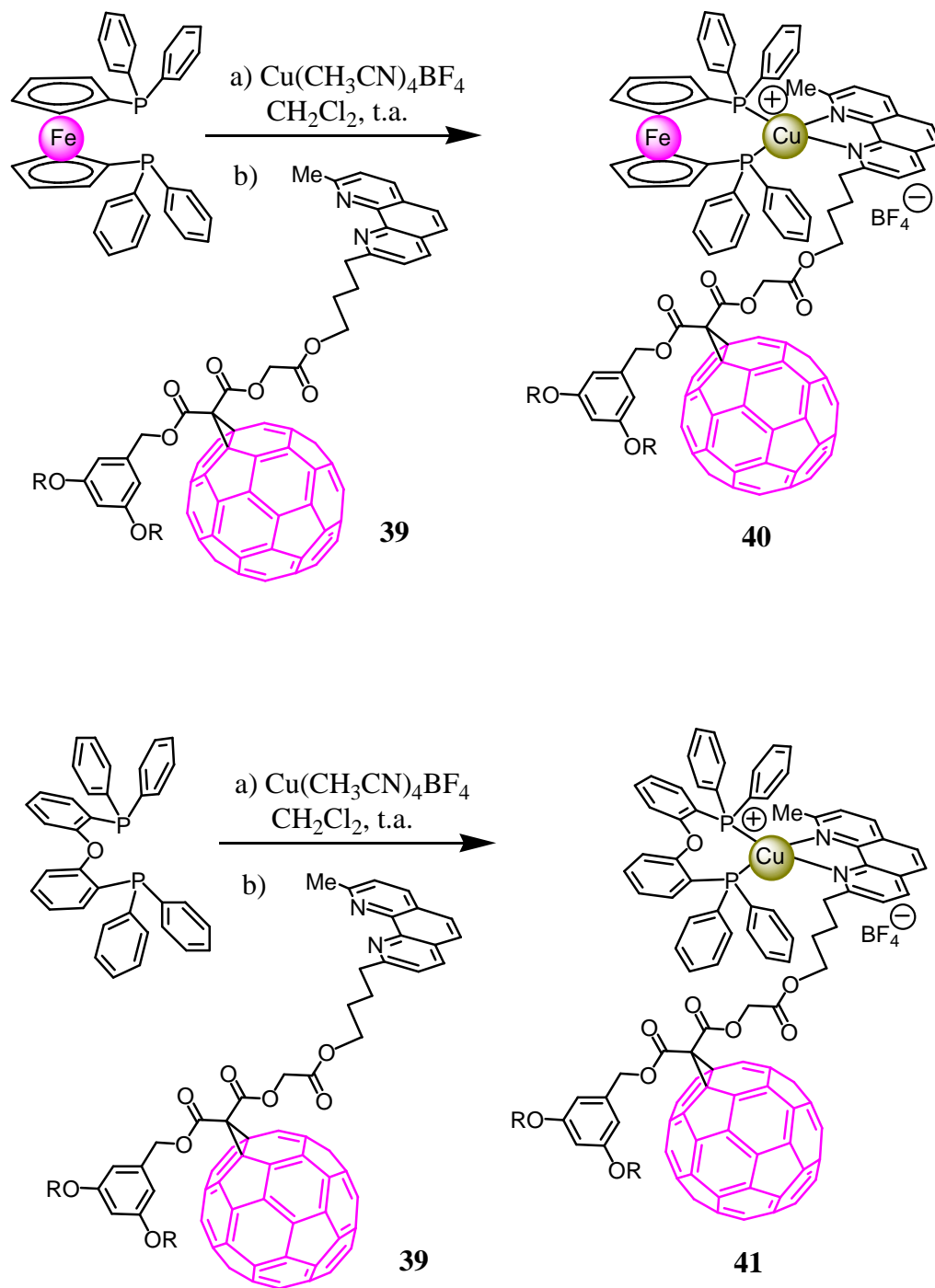


Figure 16 : Préparation de deux dyades C_{60} /Complexe hétéroleptique du cuivre (I)

4.6 Caractérisation

Les spectres RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) des complexes **40** et **41** sont représentés Figures 17 et 18. Dans les deux cas, on observe les signaux caractéristiques du ligand phénanthroline **39** avec des changements de déplacement chimique liés à la coordination au centre cuivreux. On distingue également les signaux attendus pour le ligand DPPF (**40**) ou POP (**41**). Il peut être souligné que le rapport d'intégration entre les ligands **39** et P-P est en parfait accord avec les structures proposées pour **40** et **41**.

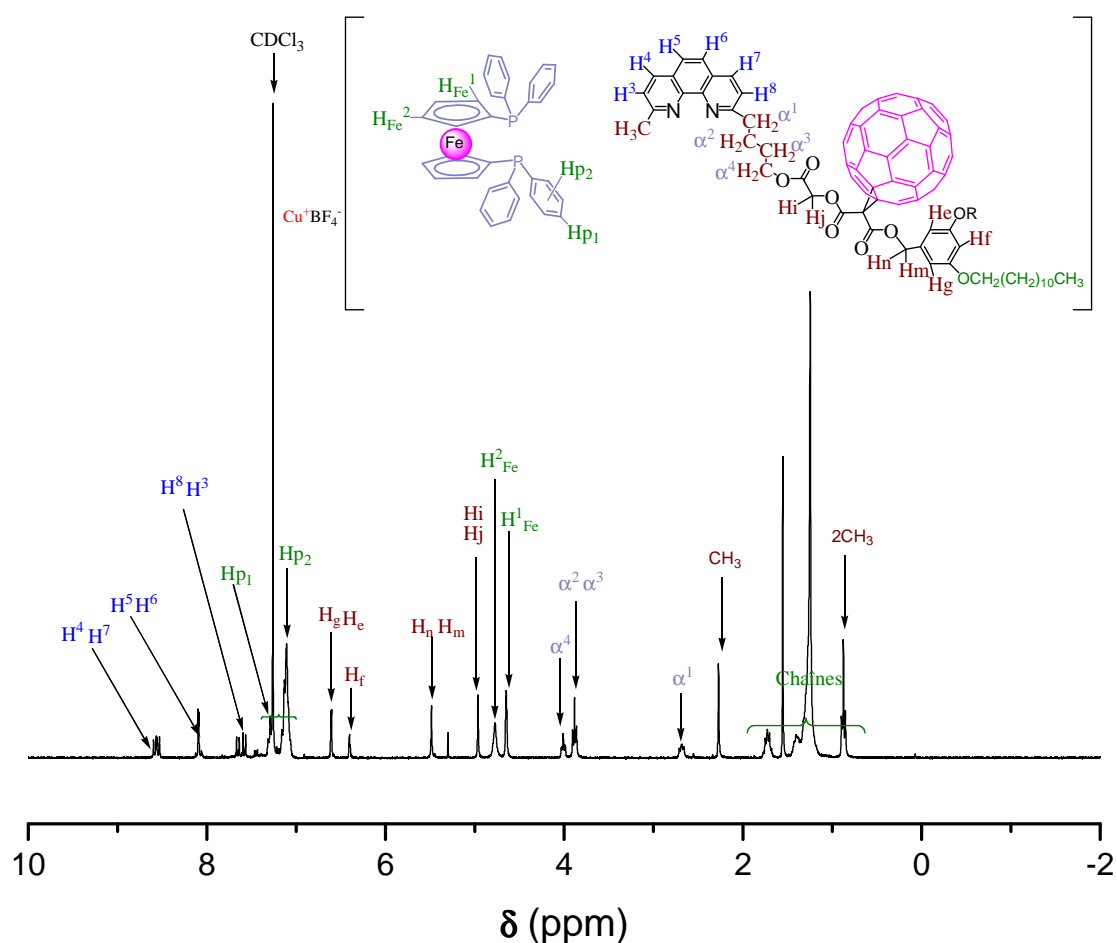


Figure 17 : RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) du complexe (**40**)

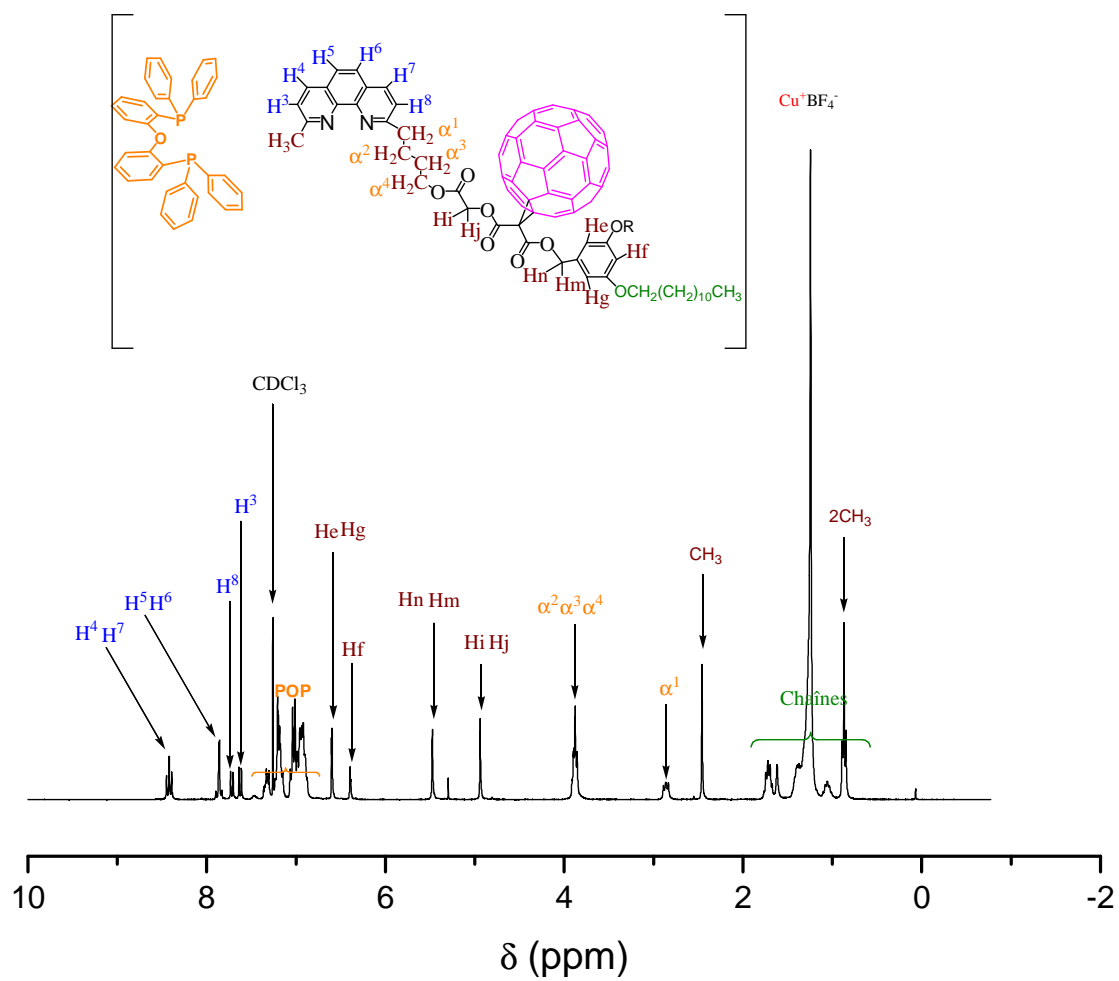


Figure 18 : RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) du complexe (41)

La caractérisation des complexes **40** et **41** a été complétée par spectrométrie de masse. Le spectre de masse obtenu pour le complexe **41** est représenté Figure 19. L'ion pseudo-moléculaire correspondant à la partie cationique du composé **41** est observé à m/z 2189,7 ($[M - BF_4]^{+}$), calculé pour $C_{149}H_{102}N_2P_2Cu$: 2189,95. On peut également signaler la présence de plusieurs fragments caractéristiques. Les deux premiers observés à 1588,6 et 1652,6 correspondent au ligand phénanthroline lié ou non à un ion cuivreux ($[39 + H]^{+}$, calculé pour $C_{113}H_{75}O_8N_2$: 1588,84 ; ($[39 + Cu]^{+}$, calculé pour $C_{113}H_{75}O_8N_2Cu$: 1652,30). Les deux suivants apparaissant à 538,5 et 602,1 sont attribués au ligand phosphoré lié ou non à un cuivre(I) (POP, calculé pour $C_{36}H_{28}OP_2$; $POPCu^{+}$ calc pour $C_{36}H_{28}OP_2Cu$).

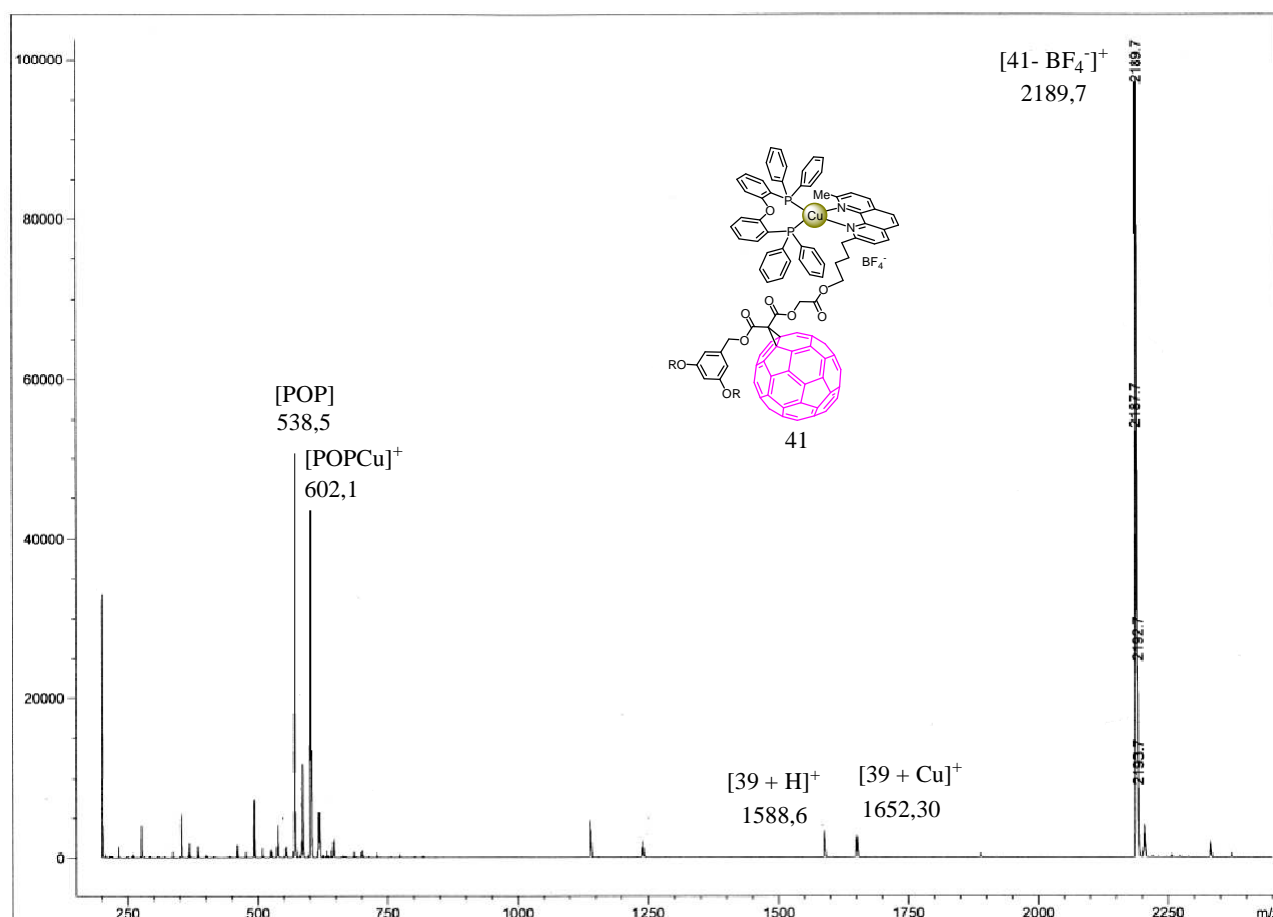


Figure 19 : Spectre de masse FAB de complexe **41**

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

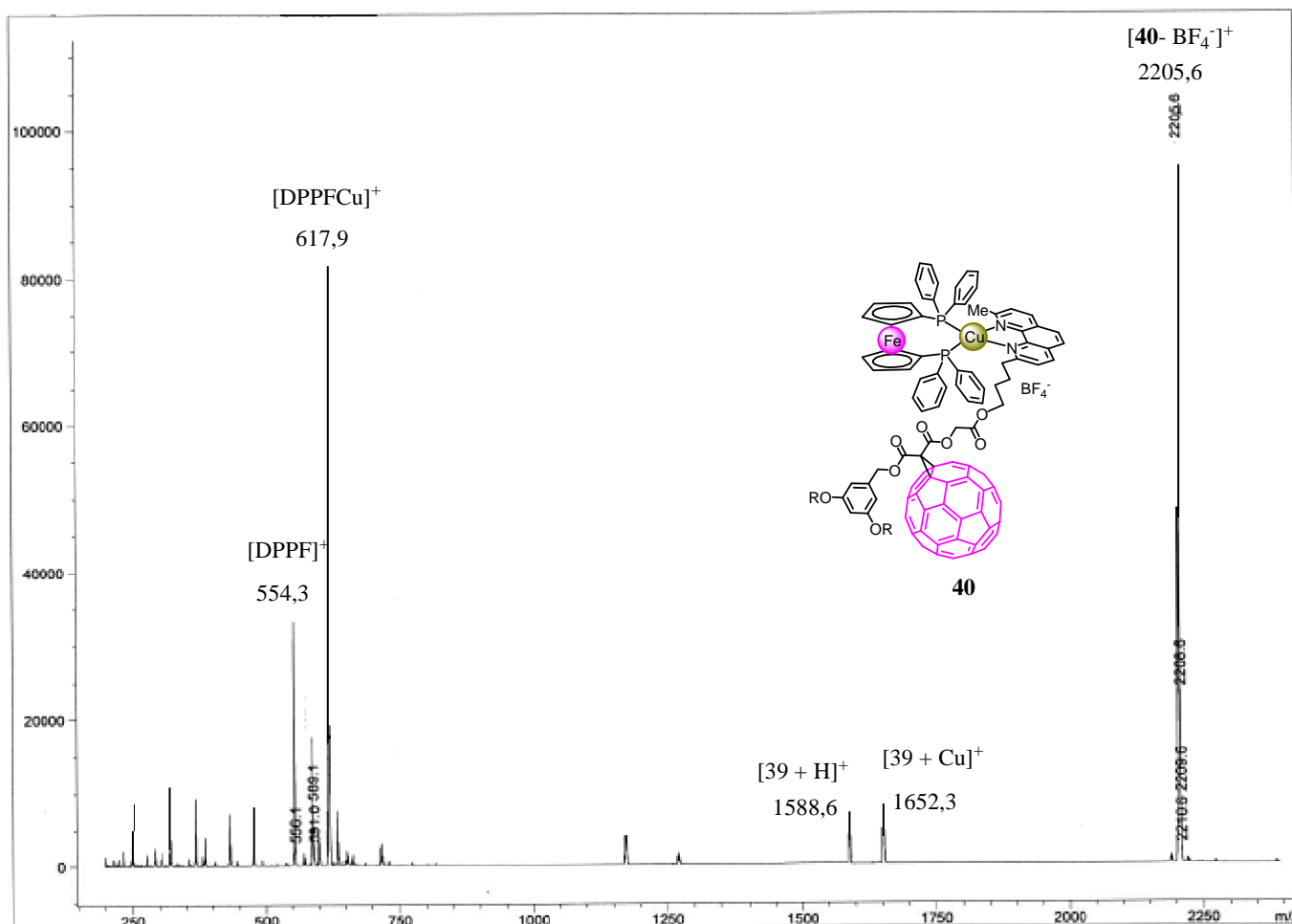


Figure 20 : Spectre de masse FAB de complexe **40**

4.7 Propriétés électrochimiques

Les mesures d'électrochimie ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination avec l'aide d'Alix Saquet. Les propriétés électrochimiques de **10**, **22**, **42**, **41** et **40** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans des solutions de dichlorométhane avec 0,1 M de Bu₄NBF₄. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1. Afin d'illustrer notre propos, le voltamogramme enregistré pour **40** est présenté Figure 22.

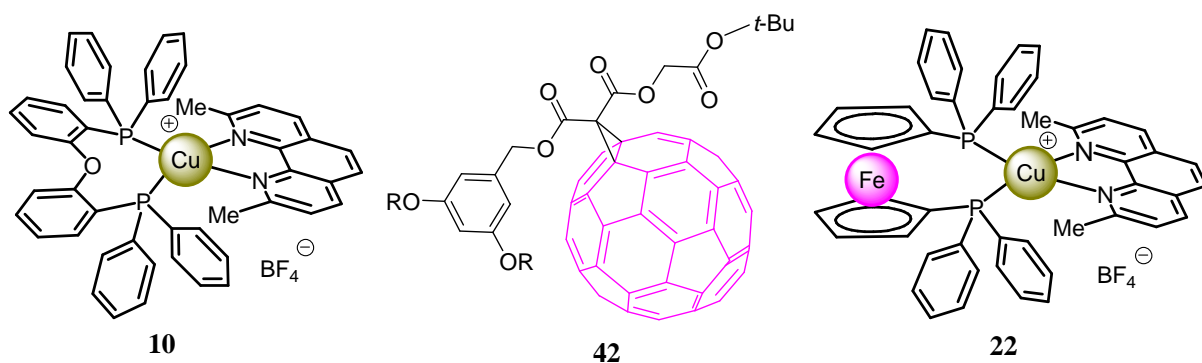


Figure 21 : Composés modèles utilisés pour les études électrochimiques

Tableau 1. Données électrochimiques des composés **10**, **22**, **42**,²⁰ **41** et **40** déterminées par voltampérométrie cyclique sur une électrode de Pt, dans une solution de CH₂Cl₂ à 0,1 M Bu₄NBF₄.^a

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

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

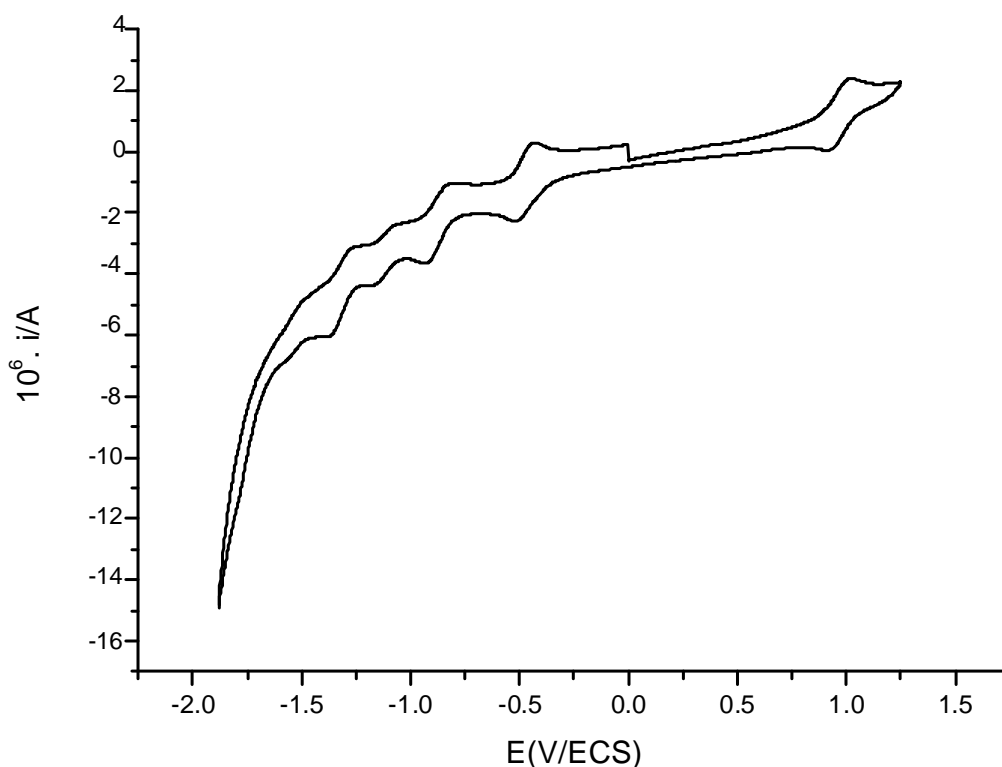


Figure 22 : Voltamogramme cyclique de **40**, $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$
dans une solution du CH_2Cl_2 à 0,1 M de Bu_4NBF_4

La comparaison des potentiels redox de **41** avec ceux des composés modèles correspondants (**10** et **42**) montre que l'oxydation observée est centrée sur le métal et la première réduction sur le C_{60} . Par ailleurs, les études électrochimiques n'ont pas révélé d'interactions électroniques particulières entre la sous-unité fullerène et le complexe métallique. En ce qui concerne les potentiels de réduction, les composés **42** et **41** montrent un comportement totalement en accord avec les données précédemment rapportées pour les méthanofullerènes.²¹ La première réduction est parfaitement réversible alors que la seconde ne l'est pas. De fait, la seconde réduction est suivie d'une réaction chimique du dianion. Pour cette raison, l'interprétation des vagues suivantes est difficile et nous nous contentons d'indiquer les potentiels redox des deux premiers processus de réduction.

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

4.8 Propriétés photophysiques

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

4.8.1 Dyade [Cu(NN)(POP)]C₆₀ (**41**)

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

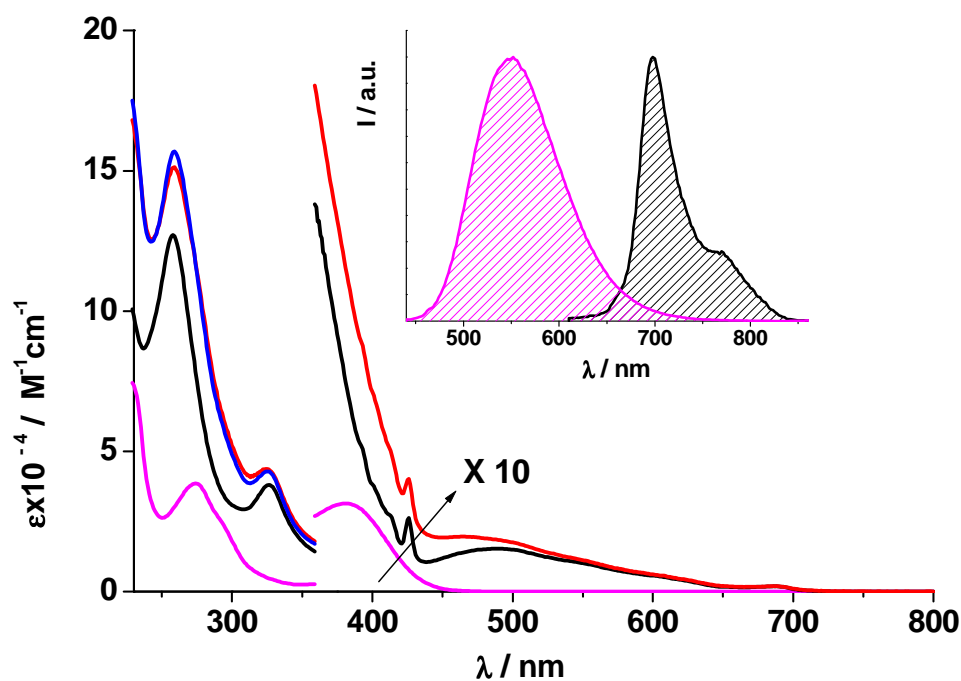


Figure 23 : Spectres d'absorption (CH₂Cl₂) des complexes **10** (courbe rose), **42** (courbe noir) et **41** (courbe rouge). Inset : spectres d'émission des complexes **10** (courbe rose) et **42** (courbe noir)

Des spectres d'émission des composés **10**, **42**, et **41** ont été enregistrés dans CH₂Cl₂ à température ambiante. Il est important de noter que pour **41**, une excitation presque sélective du complexe de cuivre(I) est impossible. En excitant au maximum de la bande d'absorption MLCT, seul 40 % de l'absorption est due au complexe cuivreux. Aux longueurs d'onde supérieures à 600 nm, la sous-unité fullerène peut être excitée de manière sélective. Après excitation à 625 nm, où seul le chromophore C₆₀ absorbe, la bande typique de fluorescence du fullerène est pratiquement

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

Le diagramme de niveaux d'énergie de **41** (Figure 24) permet la compréhension des processus photo-induits décrits ci-dessus. Les niveaux d'énergie de l'état excité triplet MLCT (${}^3Cu^*$) et de l'état excité singulet du fullerène (${}^1C_{60}^*$) ont été estimés à partir des spectres d'émission. En ce qui concerne l'état excité triplet du fullerène (${}^3C_{60}^*$), son niveau d'énergie ne peut être déterminé expérimentalement du fait de l'absence totale de phosphorescence mais celui-ci a été estimé par des calculs théoriques.²² Enfin, le niveau d'énergie de l'état à charges séparées est estimé d'après les potentiels redox déterminés par voltampérométrie cyclique. Les états excités du C_{60} étant plus bas en énergie par rapport à ceux du complexe de cuivre et de l'état à charges séparées, aucun processus photoinduit ne peut être observé après photoexcitation du C_{60} . Une seule hypothèse permet de rendre compte de la désactivation de l'état excité triplet MLCT du complexe de cuivre. Il doit se produire un transfert d'électron suivi d'une recombinaison des charges. Des études complémentaires (spectroscopie transitoires) sont en cours afin de démontrer la présence de l'état à charges séparées.

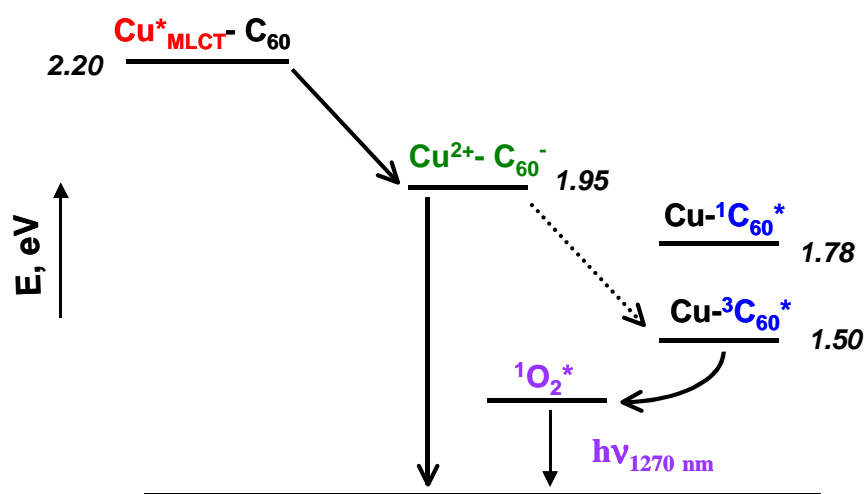


Figure 24 : Diagramme de niveaux d'énergie du complexe **41** avec la représentation des processus de désactivation possibles après photoexcitation

4.8.2 Dyade [Cu(NN)(DPPF)]C₆₀ (**40**)

Tout comme dans le cas précédent, le spectre UV-visible du complexe **40** est superposable à la somme des spectres des composés modèles **22** et **42** indiquant que les différents chromophores n'interagissent pas à l'état fondamental. La différence la plus importante entre les complexes **40** et **41** est le fait que dans le premier, à toutes les longueurs d'onde d'excitation, aucune émission n'est détectée. Par ailleurs, une quantité négligeable d'état excité triplet du fullerène est mise en évidence par les études de sensibilisation de l'oxygène singulet montrant que l'état excité triplet du C₆₀ n'est soit pas significativement peuplé, soit piégé. Deux hypothèses peuvent rendre compte de l'absence d'émission : (1) il peut se produire une désactivation par un transfert d'énergie de type Dexter conduisant à l'état excité triplet du ferrocène,²³ (2) il peut se produire un transfert d'électron conduisant à l'état à charges séparées C₆₀⁻-Fc⁺. Des études complémentaires sont en cours afin de définir le chemin de désactivation effectif.

-
- ¹ D. M. Guldi, *Chem. Comm.*, 2000, 321.
- ² N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 2527.
- ³ M. D. Meijer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 141.
- ⁴ M. R. Wasielewsky, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 435 ; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 198.
- ⁵ P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. MacPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, 1994, 60, 265.
- ⁶ H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 11771.
- ⁷ R. Fong II, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.*, 1999, 37, 265.
- ⁸ H. Imahori, S. Ozawa, K. Takahashi, T. Azuma, A. Ajavakom, T. Akiyama, M. Hasegawa, T. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72, 485.
- ⁹ H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 3184 ; P. A. Liddell, G. Kodis, J. Andreasson, L. de la Garza, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 4803 ; M.-S. Choi, T. Aida, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 4060.
- ¹⁰ M. D. Meijer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 141.
- ¹¹ M. Maggini, A. Dono, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 845.
- ¹² M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia, *Chem. Eur. J.*, 1998, 4, 1992.
- ¹³ A. Poles, S. Mondini, A. Bianco, C. Tonolio, G. Scorrano, D. M. Guldi, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3446.
- ¹⁴ D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, P. Ceroni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 1597.
- ¹⁵ N. Armaroli, G. Accorsi, D. Felder, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2314.
- ¹⁶ N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, 30, 113.

-
- ¹⁷ Y. Rio, G. Enderlin, C. Bourgogne, J.-F. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Accorsi, N. Armaroli, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 8783.
- ¹⁸ N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 1998, 4, 406.
- ¹⁹ A. Gégout, T. M. F.-Duarte, J.-F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli., *SynLett*, 2006, 18, 3095.
- ²⁰ A. Gégout, *thèse*, Université Louis Pasteur, 20 Octobre 2006.
- ²¹ D. Felder, H. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, E. Leize, J.-F. Nicoud, M. Gross, A. Van Dorsselaer, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* 2000, 24, 687 ; N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3730.
- ²² N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 406.
- ²³ Y. Araki, Y. Yasumura, O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 9843.

Conclusion Générale

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

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

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons associés les complexes $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ (PP = POP ou DPPF) avec un groupement accepteur, le C_{60} . Dans les deux cas, nous avons pu montrer des interactions à l'état excité entre les différentes sous-unités. Par exemple, l'excitation photonique du complexe $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{POP})]^+$ est suivie d'un processus de transfert d'électron conduisant à une espèce à charges séparées $[\text{C}_{60}^- - \text{Cu}^{2+}(\text{NN})(\text{POP})]$.

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

Partie Expérimentale

Electrochimie

Les études électrochimiques ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un ensemble potentiogalvanostatique, Autolab PGSTAT 100 piloté par le logiciel GPES version 4,9.

La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage à trois électrodes placé dans une cage de Faraday. L'électrode de référence (électrode au calomel saturée, ECS) est séparée de la solution par un fritté. L'électrode auxiliaire est une grille de platine et l'électrode de travail un disque de platine de 0,5 mm de diamètre.

Les comportements électrochimiques des composés ont été étudiés à température ambiante dans un milieu (10 mL) comprenant du dichlorométhane distillé comme solvant et du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) à 0,1 M comme électrolyte support (Fluka puriss electrochemical grade)

Les **études en voltamétrie cyclique** (régime transitoire ; transient state) sont réalisées dans les conditions suivantes :

Vitesse de balayage : 100 mV/s

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

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

Vitesse de balayage : 5 mV/s

Le plus souvent deux balayages ont été faits :

Le premier en oxydation en partant du potentiel d'équilibre

Le second en réduction en partant du potentiel d'équilibre

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

Fréquence : 10 Hz

Amplitude : 20 mV

Pas de potentiel : 5 mV

Le plus souvent deux balayages ont été faits :

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

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

Diffractions des rayons X sur monocristaux :

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

Appareils et services

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

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

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

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

Constante(s) de couplage

Nombre de protons impliqués

Analyses élémentaires

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

Spectres de masse

Les spectres de masse ont été effectués par :

le Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, par Jean-Marc Strub et Raymond Hueber pour les FAB et les Electrospray.

Le Service Commun de Spectrométrie de Masse de la Structure Fédérative en Chimie Moléculaire, Université Paul Sabatier ; Toulouse, par Eric Leroy, Nathalie Martins et Catherine Claparols pour les Electrospray.

Electrospray : Spectre de masse Q-TRAP Applied Biosystems (triplet quadripôle- Q₃ = trappe ionique linéaire).

Source TurboIonspray, mode positif ou négatif

Gaz d'ionisation, de fragmentation : Azote

Conditions : pression atmosphérique

FAB : Spectre de masse Nermag R 10-10

Ionisation FAB (Fast Atom Bombardement)

Matrices: MNBA, GLYCEROL, THIOGLYCEROL, LYCEROL-THIOGLYCEROL ou ONPOE.

Bombardement par atome rapide de Xenon positif ou négatif.

Conditions : sous-vide.

Les masses molaires sont données en g/mol.

Supports chromatographiques :

Chromatographie préparative sur colonne :

silice : silica gel 60 (230-400 mesh, 0,040-0,063 mm), E. Merck. alumine : oxyde d'aluminium 90 standardisé, E. Merck.

Chromatographie d'exclusion de taille, par perméation de gel (GPC) :

Bio-Beads S-X1, Bio-Rad, CH₂Cl₂ (600-14000 g/mol).

Chromatographie sur couche mince :

Silice : plaque de verre recouverte de gel de silice 60 F254, E. Merck.

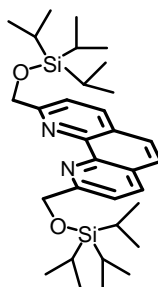
Alumine : plaque Polygram Alox N/UV 254-0,2 mm d'oxyde d'aluminium avec indicateur de fluorescence, Macherey-Nagel.

Solvants et réactifs

Tous les solvants anhydres (DMF, éthanol absolu, méthanol absolu, toluène, benzène, acétonitrile, éther, DCM) ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié. L'éther diéthylique et le THF ont été obtenus par distillation sous argon sur sodium/benzophénone et le Et₃N sur KOH.

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

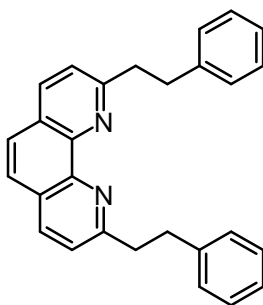
Préparation du ligand (2).



Le TiPSCl (1g; 5,2 mmol) et de l'imidazole (0,36 g; 5,2 mmol) sont ajoutés à une solution de **2** (0,5 g; 2,08 mmol) dans 20 mL de DMF à 0°C. Après 4 heures d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est repris dans CH₂Cl₂. La phase organique est alors lavée avec de l'eau, puis séchée avec MgSO₄, filtrée et évaporée. Après chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂), le produit **2** est obtenu avec un rendement de 73 %.

Solide jaune. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 1,14 (d, *J* = 6,5 Hz, 36 H); 1,25 (m, 6 H); 5,36 (s, 4 H); 7,75 (s, 2 H); 8,02 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 8,28 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H).

Préparation du ligand (4).

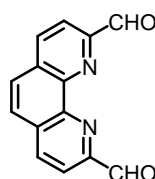


Une solution à 1,6 M de *n*-BuLi (8,7 mL ; 14 mmol) dans de l'hexane est ajoutée goutte à goutte à un mélange de *t*BuOK (1,68 ;15 mmol) et de diisopropylamine (2,25 mL ; 16 mmol) dans 60 mL de THF dégazé à -78°C. Après une heure, une solution de néocuproïne (1,04 g ; 5 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée au milieu réactionnel à -78°C. Après une heure de réaction, une solution de bromure de benzyle (1,32 mL ; 11 mmol) dans 25 mL de THF est ajoutée à la réaction à -78°C.

Après 2 heures on ajoute 5 mL du CH₃OH et on verse le mélange dans une solution aqueuse saturée de NH₄Cl. Le THF est évaporé, le résidu est extrait avec CH₂Cl₂, puis le produit est purifié par une chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂). Le produit **4** est obtenu par un rendement de 40 %.

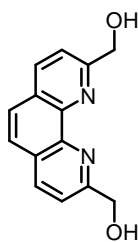
Incolore vitreux. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 3,35 (m, 4 H); 3,60 (m, 4 H); 7,36 (m, 10 H); 7,50 (d, *J* = 8 Hz, 2 H); 7,73 (s, 2 H) ; 8,15 (d, *J* = 8 Hz, 2 H).

Préparation du ligand (6)



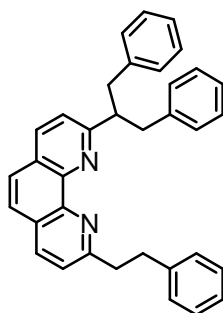
Un mélange de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (4 g; 18,41 mmol) et de dioxyde de sélénium (10 g; 89,36 mmol) dans du dioxane (200 mL) est chauffé sous reflux pendant deux heures. Après filtration à chaud sur célite, le produit est mis à cristalliser à froid. Après filtration, on obtient **6** sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 74 %. RMN-¹H (300 MHz, [D₆] DMSO) : δ 8,42 (s, 2 H); 8,44 (d, *J* = 8,2 Hz, 2 H); 8,93 (dd, *J* = 0,8 Hz, *J* = 8,2 Hz, 2 H); 10,48 (d, *J* = 0,8 Hz, 2 H, CHO).

Préparation du diol (7).



Une solution de **6** (3,22 g; 14,82 mmol) et de borohydrure de sodium (0,64 g; 16,91 mmol) dans 300 mL d'éthanol absolu, est chauffée sous reflux pendant 2 heures. Le mélange est concentré, et le résidu est cristallisé dans l'eau à froid. Après filtration et lavage avec l'eau le produit est séché par un mélange azeotropique (51 mL toluène et 35 mL éthanol). Le produit **7** est obtenu avec un rendement de 46 %. Solide jaune orange. RMN-¹H (300 MHz, CD₃OD) : δ 4,70 (s, 4 H); 4,91 (s, 2 H); 7,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H); 7,80 (s, 2 H); 8,17 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H).

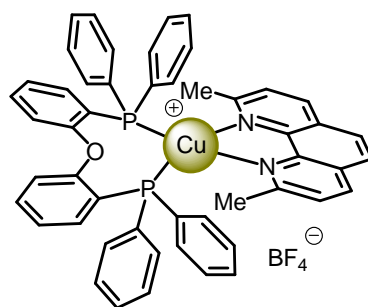
Préparation du ligand (**9**).



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

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

Préparation du complexe (10).

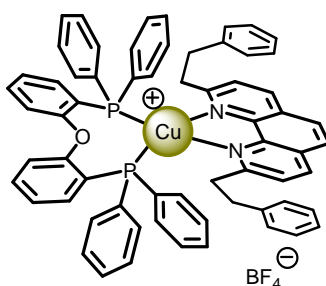


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,30 g; 0,93 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,50 g; 0,93 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,20 g; 0,93 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **10** avec un rendement de 70 %.

Point de fusion = 245°C

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

Préparation du complexe (11).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,20 g; 0,66 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,35 g; 0,66 mmol) dans de CH_2Cl_2 (30 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diphénéthyl-1,10-phénanthroline (0,25 g; 0,66 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **11** avec un rendement de 87 %.

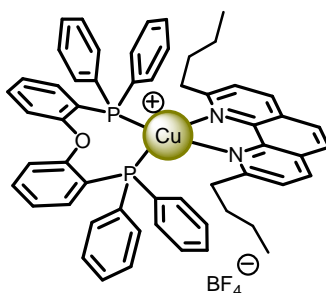
Point de fusion = 237°C

Cristaux jaunes RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 2,67 (m, 4 H); 3,18 (m, 4 H); 6,50 (m, 6 H); 6,93 (m, 16 H); 7,15 (m, 16 H); 7,71 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 7,93 (s, 2 H); 8,51 (d, $J = 8$ Hz, 2 H). RMN-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 33,30; 41,80; 120,33; 123,26; 124,60; 126,06; 126,32; 128,01; 128,21; 128,42; 129,81; 132,04; 132,65; 133,25; 138,43; 139,57; 142,93; 158,46; 161,10. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{P}_2\text{OCuBF}_4$: C 71,35; H 4,86; N 2,60. Trouvée : C 70,77; H 4,81; N 2,55.

Paramètre	Complexe 11
Formule chimique	$\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{CuN}_2\text{OP}_2\text{BF}_4$
Poids moléculaire	1077,43
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (Å)	13,204 (2)
b (Å)	24,218 (4)
c (Å)	18,962 (3)
α (°)	90
B (°)	99,201(8)
γ (°)	90
V (Å ³)	5985,55 (16)
Z	4
Densité	1,51
μ (Mo $\text{K}\alpha$)/(mm ⁻¹)	1,055
F (000)	1808
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-26,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-14, -20, -25) à (14, 20, 25)
Nb. de réflexions mesurées	38718
Nb. de réflexions indépendantes (R_{int})	7618 (0,08)
Goodness-of-fit on F (GOF)	1,073
réflexions / contraintes / paramètres	5069/0/490
R	0,0553 [$I > 0,7 \sigma(I)$]
wR	0,0657 [$I > 0,7 \sigma(I)$]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å ⁻³)	1,01 et -0,91

Préparation du complexe (**12**).



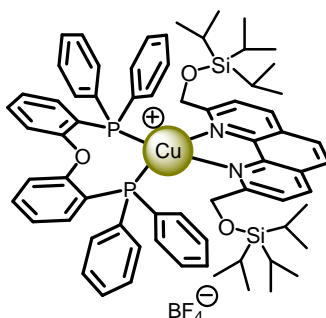
Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,011 g; 0,34 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther (0,18 g; 0,34 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-dibutyl-1,10-phénanthroline (0,10 g; 0,34 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **12** avec un rendement de 65 %.

Point de fusion = 198°C

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

Microanalyse calculée pour $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{P}_2\text{OCuBF}_4$: C 68,54; H 5,34; N 2,85. Trouvée : C 68,34; H 5,25; N 2,81.

Préparation du complexe (13).

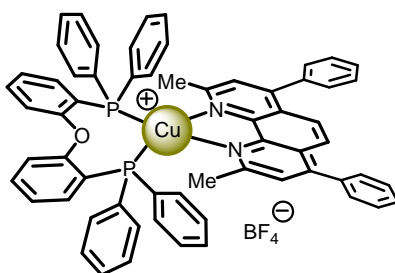


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,06 g; 0,18 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9- CH_2OTIPS -1,10-phénanthroline (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **13** avec un rendement de 76 %.

Point de fusion 115°C.

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

Préparation du complexe (14).

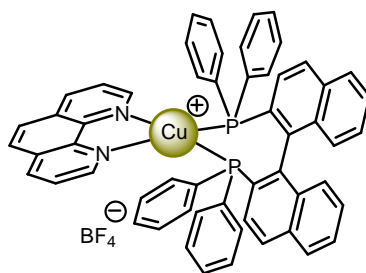


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,06 g; 0,18 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (0,10 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (0,66 g; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **14** avec un rendement de 69 %.

Point de fusion = 165°C

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

Préparation du complexe (15).

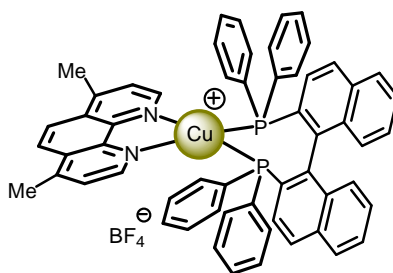


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (*S*)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((*S*)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **15** avec un rendement de 67 %.

Point de fusion = 174°C

Cristaux jaunes RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 6,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 4 H); 6,80 (t, $J = 7$ Hz, 2 H); 6,86 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 7,16 (m, 14 H); 7,36 (m, 4 H); 7,67 (dd, $J = 8$ Hz ; $J = 8$ Hz, 4 H); 8,02 (dd, $J = 4$ Hz ; 4 Hz, 2 H); 8,12 (s, 2 H); 8,67 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 8,99 (d, $J = 4$ Hz, 2 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 125,53; 126,52; 126,80; 127,06; 127,21; 127,50; 128,11; 128,79; 129,01; 129,21; 129,45; 129,79; 130,47; 131,42; 132,03; 132,79; 133,12; 133,36; 133,90; 138,18; 139,19; 143,25; 150,48. *FAB-MS* [$\text{M}-\text{BF}_4^-$] 865,1. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{CuBF}_4$: C 70,56; H 4,23; N 2,94. Trouvée : C 70,87; H 4,25; 2,68.

Préparation du complexe (**16**).



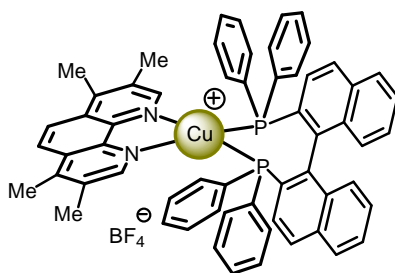
Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (S)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((S)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **16** avec un rendement de 70 %.

Point de fusion = 187°C

Cristaux jaunes. RMN- ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,93 (s, 6 H); 6,61 (t, $J = 7$ Hz, 4 H); 6,80 (t, $J = 7$ Hz, 2 H); 6,87 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 7,09 (m, 12 H); 7,31 (m, 8 H); 7,69 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 4$ Hz, 4 H); 7,80 (d, $J = 4$ Hz, 2 H); 8,30 (s, 2 H); 8,80 (d, $J = 4$ Hz, 2 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 19,90; 124,29; 126,74; 127,50; 127,79; 128,06; 128,18; 128,35; 128,94; 129,80; 130,13; 130,31; 130,52; 131,32; 132,40; 133,19; 133,43; 133,68; 134,15; 134,66; 134,98; 140,22; 144,46; 148,76; 150,87. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{CuBF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 69,71; H 4,64; N 2,80. Trouvée : C 69,74; H 4,43; N 2,68.

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

Préparation du complexe (17).

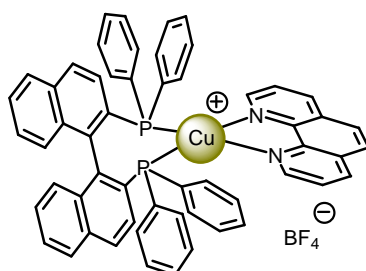


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (S)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((S)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. Cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **17** avec un rendement de 66 %.

Point de fusion = 190°C

Cristaux jaunes RMN- ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,55 (s, 6 H); 2,85 (s, 6 H); 6,72 (t, $J = 7$ Hz, 4 H); 6,91 (m, 4 H); 7,17 (m, 10 H); 7,34 (m, 8 H); 7,47 (m, 2 H); 7,79 (t large, $J = 9$ Hz, 4 H); 8,33 (s, 2 H); 8,40 (s large, 2 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 14,77; 17,40; 123,18; 126,69; 127,01; 127,25; 127,47; 128,01; 128,07; 128,80; 128,92; 129,12; 129,33; 129,58; 130,38; 131,13; 132,46; 133,15; 134,04; 134,10; 139,59; 142,36; 145,04; 151,24. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{CuBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 70,15; H 4,91; N 2,73. Trouvée : C 70,68; H 4,67; N 2,63.

Préparation du complexe (18).

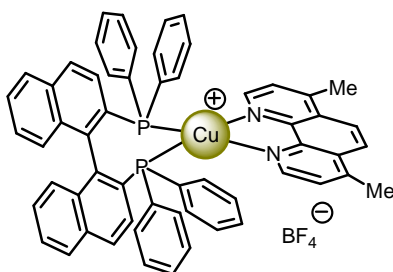


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **18** avec un rendement de 87 %.

Point de fusion = 174°C.

Cristaux jaune. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 6,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 4 H); 6,80 (t, $J = 7$ Hz, 2 H); 6,86 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 7,16 (m, 14 H); 7,36 (m, 4H); 7,67 (dd, $J = 8$ Hz ; $J = 8$ Hz, 4 H); 8,04 (dd, $J = 4$ Hz ; 4 Hz, 2 H); 8,09 (s, 2 H); 8,65 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 8,99 (d, $J = 4$ Hz, 2 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 125,53; 126,52; 126,80; 127,06; 127,21; 127,50; 128,11; 128,79; 129,01; 129,21; 129,45; 129,79; 130,47; 131,42; 132,03; 132,79; 133,12; 133,36; 133,90; 138,18; 139,19; 143,25; 150,48. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{CuBF}_4$: C 70,56; H 4,23; N 2,94. Trouvée : C 70,36; H 4,41; N 2,56.

Préparation du complexe (19).



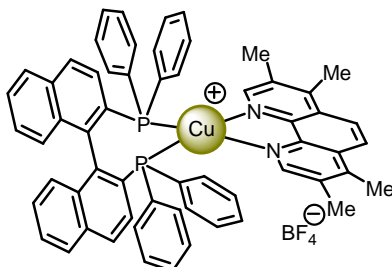
Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,03 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure la solution est concentrée à environ 5 mL. La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **19** avec un rendement de 75 %.

Point de fusion = 187°C

Cristaux jaune. RMN- ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 2,93 (s, 6 H); 6,61 (t, $J = 7$ Hz, 4 H); 6,80 (t, $J = 7$ Hz, 2 H); 6,87 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 7,09 (m, 12 H); 7,31 (m, 8 H); 7,69 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 4$ Hz, 4 H); 7,80 (d, $J = 4$ Hz, 2 H); 8,30 (s, 2 H); 8,80 (d, $J = 4$ Hz, 2 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 19,90; 124,29; 126,74; 127,50; 127,79; 128,06; 128,18; 128,35; 128,94; 129,80;

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

Préparation du complexe (20).

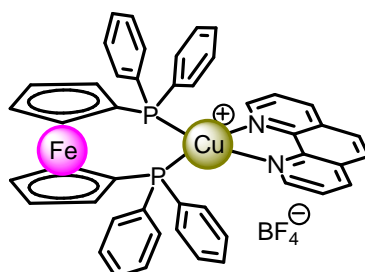


Une solution de $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (0,05 g; 0,16 mmol) et de (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R)-BINAP) (0,10 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g; 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure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

Point de fusion = 190°C.

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

Préparation du complexe (21).



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

phénanthroline (0,04 g ; 0,18 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

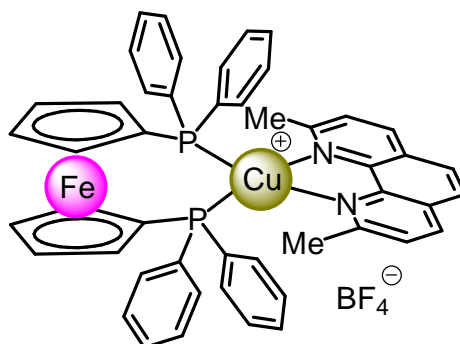
La cristallisation par diffusion lente d'éther permet d'obtenir **21** avec un rendement de 71 %.

Point de fusion = 250 °C

Cristaux orangés RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4,38 (s large, 4 H); 4,52 (s large, 4 H); (7,19; 7,35) (m, chacun 20 H); 7,78 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 5 Hz, 2 H); 8,09 (s, 2 H); 8,57 (d large, *J* = Hz, 2 H); 8,77 (d large, *J* = 5 Hz, 2 H). RMN-¹³C {¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 72,73, m; 74,53, m; 74,77, m; 125,18, s; 127,48, s; 128,74, m; 129,73, s; 130,28, s; 132,89, m; 133,20, s; 137,68, s; 143,14, m; 150,10, s. Microanalyse calculée pour C₄₆H₃₆N₂P₂FeCuBF₄ (884,95): C 62,43; H 4,10; N 3,17. Trouvée : C 62,37; H 4,12; N 3,00.

Paramètre	Complexe 21
Formule chimique	C ₄₆ H ₃₆ BN ₂ F ₄ P ₂ FeCu
Poids moléculaire	884,95.
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	11,450(1)
<i>b</i> (Å)	16,575(1)
<i>c</i> (Å)	20,606(1)
α (°)	90
<i>B</i> (°)	93,58(1)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3903,0(5)
<i>Z</i>	4
Densité	1,51
μ (Mo K α)/(mm ⁻¹)	1,055
<i>F</i> (000)	1808
<i>T</i> (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-26,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-14, -20, -25) to (14, 20, 25)
Nb. de réflexions mesurées	38718
Nb. de réflexions indépendantes (<i>R</i> _{int})	7618 (0,08)
Goodness-of-fit on <i>F</i> (GOF)	1,073
réflexions / contraintes / paramètres	5069/0/490
<i>R</i>	0,0553 [<i>I</i> > 0,7 σ (<i>I</i>)]
w <i>R</i>	0,0657 [<i>I</i> > 0,7 σ (<i>I</i>)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å ⁻³)	1,01 and -0.91

Préparation du complexe (**22**).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,06 g ; 0,18 mmol) et de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (DPPF) (0,06 g ; 0,10 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g ; 0,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

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

Point de fusion = 265 °C

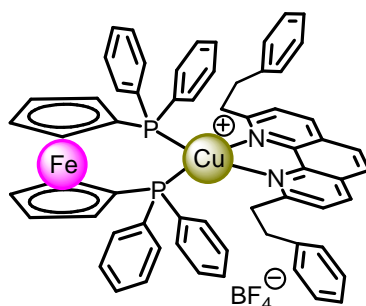
Cristaux orangés. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 2,35 (s, 6 H); 4,64 (s large, 4 H); 4,75 (s large, 4 H); (7,12; 7,26) (m, chacun 20 H); 7,56 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 8,10 (s, 2 H); 8,54 (d, $J = 8$ Hz, 2 H).

RMN- ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz): δ 27,61, s; 72,73, m; 74,43, m; 74,83, m; 125,69, s; 126,69, s; 128,21, s; 128,72, m; 130,07, s; 132,21, m; 133,83, m; 138,55, s; 142,93, m; 159,36, s.

Microanalyse calculée pour $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{FeCuBF}_4$ (913,66): C 63,15; H 4,42; N 3,07. Trouvée : C 62,92; H 4,45; N 2,89.

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

Préparation du complexe (23).



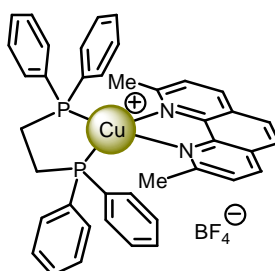
Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,03 g ; 0,10 mmol) et de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (DPPF) (0,06 g ; 0,10 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution 2,9-phénéthyl-1,10-phénanthroline (0,04 g ; 0,10mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure, la solution est concentrée à environ 5 mL.

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

Point de fusion = 200 °C

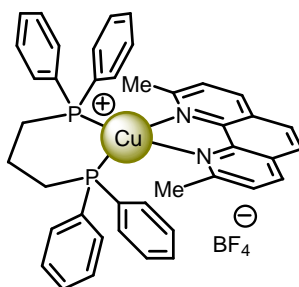
Cristaux orangés. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (2,35; 2,68) (m; chacun 4 H); 4,29 (s large, 4 H); 4,46 (s large, 4 H); 6,49 (m, 4 H); 6,88 (m, 16 H); 7,18 (m, 10 H); 7,63 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); 8,14 (s, 2 H); 8,63 (d, $J = 8$ Hz, 2 H); RMN- ^{13}C { ^1H } { ^{31}P } (75 MHz, CDCl_3): δ 33,29 ; 42,60 ; 72,33 ; 73,70 ; 73,90 ; 74,78 ; 123,0 ; 126,49 ; 127,15 ; 128,42 ; 128,63 ; 128,79 ; 128,87 ; 130,02 ; 132,08 ; 134,02 ; 139,33 ; 139,63 ; 142,74 ; 161,68. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{FeN}_2\text{P}_2\text{CuBF}_4$ (1093,23): C 68,12; H 4,79; N 2,56. Trouvée: C 67,79; H 4,87; N 2,56. MS-FAB: 1005,2 (15 % $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ calculée pour $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Cu}$), 617,0 (35 % $[\text{dppfCu}]^+$, calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{FeP}_2\text{Cu}$), 554,1 (10 % $[\text{dppf}]^+$, calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{FeP}_2$), 451,1 (100 % $[\text{RCu}]^+$, calculée pour $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cu}$).

Préparation du complexe (24).



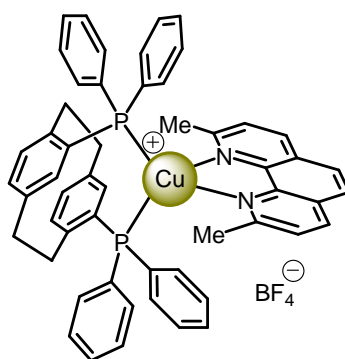
Paramètre	Complexe 24
Formule chimique	C ₄₄ H ₄₆ CuN ₂ OP ₂ ·BF ₄
Poids moléculaire	831,16
Système cristallin	Tétraгонаle
Groupe d'espace	I 4 ₁ /a
<i>a</i> (Å)	21,129 (3)
<i>b</i> (Å)	21,129 (3)
<i>c</i> (Å)	36,050 (7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	16093 (4)
<i>Z</i>	16
Densité	1,37
μ (Mo K α)/(mm ⁻¹)	0,678
<i>F</i> (000)	1808
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-26, -25, -44) to (25, 25, 44)
Nb. de réflexions mesurées	53093
Nb. De réflexion indépendantes (<i>R</i> _{int})	4496 (0,09)
Goodness-of-fit on <i>F</i> (GOF)	1,105
réflexions / contraintes / paramètres	4496/0/447
<i>R</i>	0,0925 [<i>I</i> > 1.0 σ (<i>I</i>)]
w <i>R</i>	0,1070 [<i>I</i> > 1.0 σ (<i>I</i>)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å ⁻³)	1,49 et -1,09

Préparation du complexe (26).



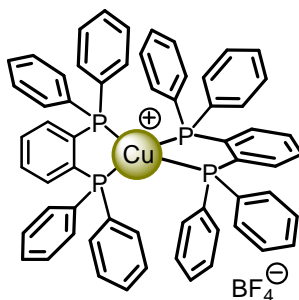
Paramètre	Complexe 26
Formule chimique	C ₄₁ H ₃₈ CuN ₂ P ₂ BF ₄
Poids moléculaire	771,06
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 1 c 1
<i>a</i> (Å)	10,450 (2)
<i>b</i> (Å)	16,194 (3)
<i>c</i> (Å)	10,998 (2)
α (°)	90
β (°)	100,97 (3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1827,1 (7)
<i>Z</i>	2
Densité	1,40
μ (Mo K α)/(mm ⁻¹)	0,739
<i>F</i> (000)	796
T (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-12, -19, -13) to (12, 18, 13)
Nb. de réflexions mesurées	12142
Nb. de réflexion indépendantes (<i>R</i> _{int})	6545 (0,04)
Goodness-of-fit on <i>F</i> (GOF)	1,105
réflexions / contraintes / paramètres	3601/0/298
<i>R</i>	0,067 [<i>I</i> > 3.0 σ (<i>I</i>)]
w <i>R</i>	0,097 [<i>I</i> > 3.0 σ (<i>I</i>)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å ⁻³)	1,63 et -1,08

Préparation du complexe (27).



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

Préparation du complexe (28).

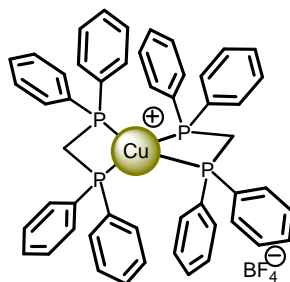


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,08 g ; 0,18 mmol) et de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,17 g ; 0,37 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **28** pur avec un rendement de 68 %.

Cristal blanc. RMN-¹H (300 MHz, CDCl_3) δ 6,98 (m, 16 H) ; 7,09 (m, 16 H) ; 7,34 (m, 8 H) ; 7,54 (m, 8 H). RMN-³¹P{¹H}(101 MHz, CDCl_3) δ 8,12. RMN-¹³C{³¹P}{¹H}(75 MHz, CDCl_3) δ 128,98 ; 130,23 ; 131,24 ; 131,66 ; 132,45 ; 134,05 ; 141,65. ES-MS : 955,2 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ calculé pour $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Cu}$ 955,20). Microanalyse calculée pour $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{CuBF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 67,90; H 4,75. Trouvée : C 67,86 ; H 4,40.

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

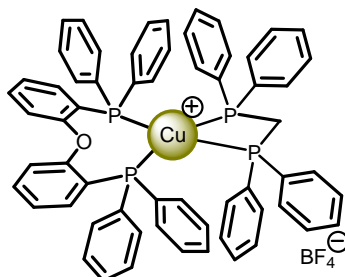
Préparation du complexe (29).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,13 g ; 0,35 mmol) et de DPPM (0,26 g ; 0,71 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **29** pur avec un rendement de 63 %.

Cristal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 3,64 (m, 4 H); 7,21 (m, 22 H); 7,34 (m, 18 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) δ -7,31. RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 25,29 ; 129,21 ; 130,26 ; 130,92 ; 132,52. ES-MS : 831,5 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^\oplus$ calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{Cu}$ 831,17).

Préparation du complexe (30).

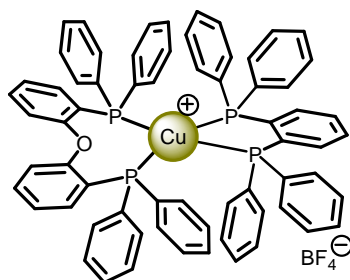


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g, 0,16 mmol) et de bis-(diphénylphosphino)méthane (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (POP) (0,08 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **30** pur avec un rendement de 80 %.

Cristal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 3,33 (t; $J = 8$ Hz, 2 H) ; 6,67 (m, 2 H) ; 6,99 (m, 26 H); 7,11 (m, 12 H); 7,23 (m, 3 H); 7,30 (m, 3 H); 7,42 (m, 2 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) δ -8,92 (large); -4,37 (t, $J = 40$ Hz). RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 29,29 ; 120,60 ; 123,32; 125,27; 128,94; 130,09; 130,29; 130,46; 131,79; 132,51; 133,18; 133,95, 134,50; 158,37. ES-MS : 985,2 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^\oplus$ calculé pour $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{OCu}$ 985,21). Microanalyse calculée pour $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{OCuBF}_4,0,75\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 65,23; H 4,57. Trouvée : C 65,68 ; H 4,35.

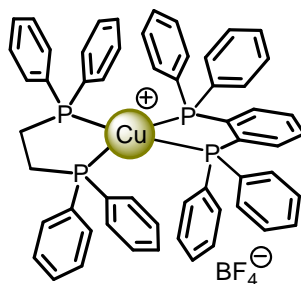
Paramètre	Complexe 30
Formule chimique	$C_{61}H_{50}CuOP_4, BF_4, 0,75$ (CH_2Cl_2)
Poids moléculaire	1137,01
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	14,6080(14)
b (Å)	19,213(2)
c (Å)	21,0316(17)
α (°)	80,126(11)
B (°)	80,686(11)
γ (°)	89,676(12)
V (Å ³)	5737,2(10)
Z	4
Densité	1,32
μ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

Préparation du complexe (31).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,12 g ; 0,37 mmol) et de bis[2-(diphénylphosphino)phényl] éther (0,20 g ; 0,37 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,17 g ; 0,37 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **31** pur avec un rendement de 75 %. Cristal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 6,35 (m, 2 H) ; 6,78 (m, 16 H) ; 6,97 (m, 20 H) ; 7,10 (m, 2 H) ; 7,23 (m, 6 H) ; 7,39 (m, 2 H) ; 7,65 (m, 4 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ -7,20 ; 0,07. RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 120,92 ; 124,11 ; 125,27 ; 128,56 ; 128,67 ; 128,98 ; 130,04 ; 130,34 ; 130,67 ; 131,57 ; 131,83 ; 132,40 ; 133,26 ; 133,56 ; 134,07 ; 134,40 ; 141,22 ; 158,05. ES-MS : 1047,6 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^\oplus$ calculé pour $\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{OP}_4\text{Cu}$ 1047,23). Microanalyse calculée pour $\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{OP}_4\text{CuBF}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$: C 67,68; H 4,83. Trouvée : C 67,88 ; H 4,38.

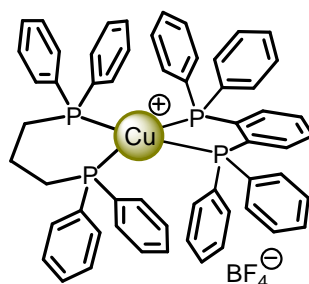
Préparation du complexe (32).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g, 0,16 mmol) et de DPPE (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,07 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . la cristallisation par diffusion lente d'éther donne le composé **32** pur avec un rendement de 78 %.

Cristal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 2,44 (m, 4 H) ; 6,89 (m, 6 H) ; 7,01 (m, 12 H) ; 7,19 (m, 16) ; 7,39 (m, 10 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) δ 3,76 ; 8,53. RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 26,12 ; 26,70 ; 128,81 ; 128,98 ; 129,10 ; 129,23 ; 130,22 ; 130,41 ; 130,65 ; 130,93 ; 131,24 ; 131,56 ; 131,66 ; 131,89 ; 132,15 ; 132,34 ; 132,45 ; 132,71 ; 133,89 ; 134,05 ; 141,48. ES-MS : 907,2 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^\oplus$ calculé pour $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Cu}$ 907,20). Microanalyse calculée pour $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{CuBF}_4, 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 59,79; H 4,50. Trouvée : C 59,53 ; H 4,16.

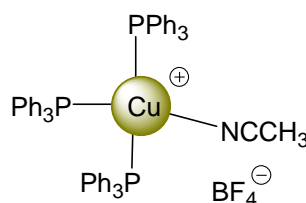
Préparation du complexe (33).



Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g, 0,16 mmol) et de 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (0,06 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (20 mL) est ajoutée à une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (0,07 g, 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 (5 mL). Après une heure on concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **33** pur avec un rendement de 65 %.

Crystal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 1,67 (s large, 2 H) ; 2,34 (s large, 2 H) ; 2,63 (s large, 2 H) ; 6,99 (m, 12 H) ; 7,08 (m, 12 H) ; 7,21 (m, 10 H) ; 7,36 (m, 6 H) ; 7,53 (m, 2 H) ; 7,60 (m, 2 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) δ -9,08 ; 5,89 ; 8,38. RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 17,63 ; 27,86 ; 28,06 ; 128,82 ; 128,89 ; 128,98, 130,07, 130,17 ; 130,23 ; 130,29 ; 131,24 ; 131,39 ; 131,44 ; 131,66 ; 132,31 ; 132,45 ; 132,77 ; 133,00 ; 133,86 ; 133,86 ; 134,05 ; 141,35 ; 141,65. ES-MS : 921.5 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^{+}$ calculé pour $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{Cu}$ 921.21). Microanalyse calculée pour $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{CuBF}_4$: C 67,83 ; H 4,99. Trouvée : C 67,13 ; H 4,89.

Préparation du complexe (34).

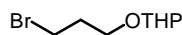


Une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,05 g, 0,35 mmol) et de triphénylphosphine (0,16 g, 0,47 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est agitée pendant une heure. On concentre la solution à 5 mL de CH_2Cl_2 . La cristallisation par diffusion lente d'éther donne le produit **34** pur avec un rendement de 79 %.

Crystal blanc. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 1,38 (s, 3 H) ; 7,02 (m, 15 H) ; 7,17 (m, 15 H) ; 7,38 (m, 15 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 0,75. RMN- $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 2,01 ; 129,05 ; 130,63 ; 131,04 ; 133,44. Microanalyse calculée pour $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{NCuBF}_4$: C 68,75 ; H 4,95 ; N 1,43. Trouvée : C 68,70 ; H 4,89 ; N 1,38.

Paramètre	Complexe 34
Formule chimique	C ₅₆ H ₄₈ CuNP ₃ , BF ₄
Poids moléculaire	978,27
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a
<i>a</i> (Å)	17,7869(13)
<i>b</i> (Å)	22,3443(15)
<i>c</i> (Å)	24,2702(14)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	9645,8(11)
<i>Z</i>	8
Densité	1.35
μ (Mo K α)/(mm ⁻¹)	0,607
<i>F</i> (000)	4048,000
<i>T</i> (K)	180
Domaine angulaire (°)	3,00-24,00
(-h, -k, -l) à (h, k, l)	(-21, -27, -29) à (21, 27, 29)
Nb. de réflexions mesurées	96801
Nb. de réflexion indépendantes (<i>R</i> _{int})	9470 (0,11)
Goodness-of-fit on <i>F</i> (GOF)	1,12
réflexions / contraintes / paramètres	3063/0/286
<i>R</i>	0,062 [<i>I</i> > 3,00 σ (<i>I</i>)]
w <i>R</i>	0,073 [<i>I</i> > 3,00 σ (<i>I</i>)]
Densités électroniques résiduelles min. et max. (e.Å ⁻³)	0,70 et -0,68

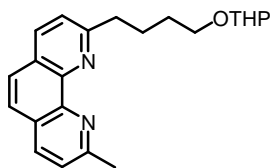
Synthèse du 3-bromopropyl cyclohexylether (**35**).



Une solution de 3,4-dihydro-2H-pyrane (3,02 g ; 35,96 mmol) est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 3-bromo-1-propanol (5 g ; 35,96 mmol) et d'acide *p*-toluène sulfonique (100 mg ; 0,53 mmol) dans 100 mL du THF. Après 3 heures de réaction, le milieu est filtré sur colonne chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂). Le produit **35** est obtenu avec un rendement de 94 %.

Huile jaunâtre. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,50 (m, 4 H); 1,69 (m, 2 H); 2,08 (m, 2 H); 3,47 (m, 4 H); 3,80 (m, 2 H); 4,54 (s large, 1 H).

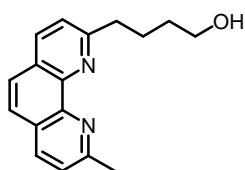
Synthèse de la 2-(4-(cyclohexyloxy)butyl)-9-méthyl-1,10-phenanthroline (36).



Une solution de LDA à 1,42 M (17,92 mmol) dans du THF (12,63 ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution de néocuproïne (3,73 g; 17,92 mmol) dans 70 mL de THF anhydre à -78°C sous argon. Après 3 heures on laisse la température remonter à 0°C pendant une heure. Le mélange est alors refroidi à -78° et est ajouté goutte à goutte à une solution de **35** (4 g; 17,92 mmol) dans 60 mL du THF anhydre à -78°C sous argon. La solution mauve résultante est ensuite agitée en laissant remonter la température à température ambiante. Après 12 heures le milieu réactionnel est hydrolysé par 30 mL d'eau. On évapore le THF et la phase aqueuse est extraite par trois fois avec 100 mL de CHCl₃. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées à sec.

Huile orange. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,51 (m, 4 H); 1,81 (m, 4 H); 1,99 (m, 2 H); 2,91 (s, 3 H); 3,23 (m, 2 H); 3,48 (m, 2 H); 3,83 (m, 2 H); 4,57 (s large, 1 H); 7,47 (m, 2 H); 7,66 (s, 2 H); 8,09 (m, 2 H).

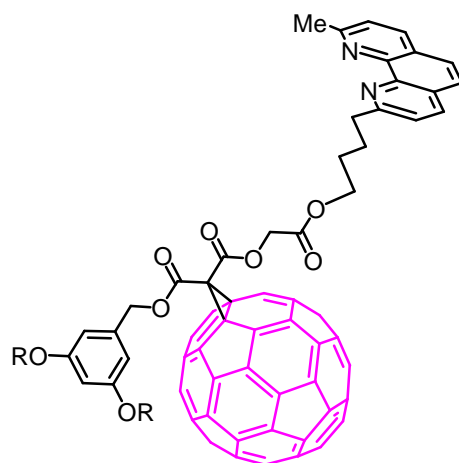
Synthèse du 4-(2-méthyl-1,10-phenanthroline-9-yl)butan-1-ol (38).



Une solution de **36** (6 g; 17,12 mmol) et d'acide *p*-toluène sulfonique (2,50 g; 17,92 mmol) dans l'éthanol (400 mL) est chauffé sous reflux pendant 4 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne (Al₂O₃, CH₂Cl₂, 5 % CH₃OH). Le produit **38** est ainsi obtenu pur avec un rendement de 50 % sur deux étapes .

Solide jaune pâle. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,77 (m, 2 H); 2,19 (m, 2 H); 2,92 (s, 3 H); 3,23 (t, *J* = 6 Hz, 2 H); 3,67 (t, *J* = 5 Hz, 2 H); 4,38 (s large, 1 H); 7,46 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 7,47 (d, *J* = 2 Hz, 1 H); 7,68 (s, 2 H); 8,09 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H); 8,12 (d, *J* = 8,5 Hz, 1 H).

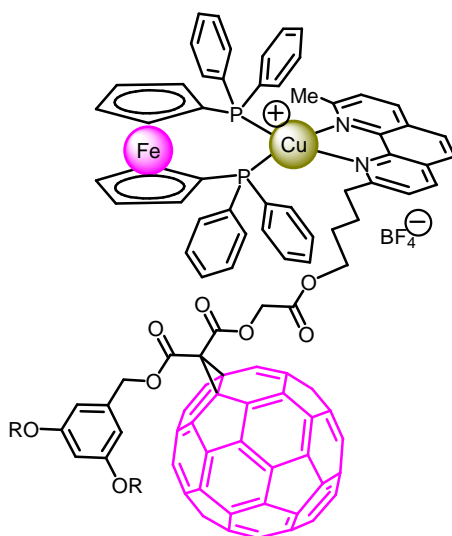
Synthèse du ligand (**39**).



Du DCC (46 mg ; 0,23 mmol) et du HOBt (6 mg ; 0,04 mmol) sont ajoutés à une solution de DMAP (9 mg ; 0,08 mmol), de l'alcool **38** (50 mg ; 0,18 mmol) et de **37** (277 mg ; 0,21 mmol) dans du CH₂Cl₂ stabilisé à l'amylène (20 ml) à 0°C. Après 1 h d'agitation, la température du mélange est réchauffée doucement à la température ambiante. Après 24 h le milieu réactionnel est filtré puis évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH : 9/1) le produit **39** est obtenu avec un rendement de 42 %.

Solide brun foncé. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 0,88 (t, *J* = 6 Hz, 6 H); 1,30 (m, 36 H); 1,72 (m, 4 H); 1,88 (m, 2 H); 2,04 (m, 2 H); 2,94 (s, 3 H); 3,24 (t, *J* = 8 Hz, 2 H); 3,87 (t, *J* = 6,5 Hz, 4 H); 4,33 (t, *J* = 6,5 Hz, 2 H); 4,97 (s, 2 H); 5,45 (s, 2 H); 6,38 (t, *J* = 2 Hz, 1 H); 6,59 (d, *J* = 2 Hz, 2 H); 7,47 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); 7,53 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); 7,69 (AB, *J* = 9 Hz, 2 H); 8,10 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); 8,13 (d, *J* = 8 Hz, 1 H). RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ 14,15; 22,71; 26,14; 29,30; 29,37; 29,46; 29,64; 29,71; 31,93; 38,97; 62,68; 65,78; 68,14; 69,14; 71,23; 101,70; 107,30; 122,32; 123,47; 125,46; 125,65; 126,89; 127,18; 136,21; 136,42; 136,60; 138,43; 139,76; 140,82; 140,90; 141,79; 141,87; 142,14; 142,17; 142,86; 142,92; 142,96; 143,79; 143,83; 144,45; 144,51; 144,62; 144,87; 144,96; 145,10; 145,17; 145,39; 145,48; 159,39; 160,46; 162,20; 162,99; 163,01; 166,52.

Synthèse du complexe (**40**).



Du $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ (0,04 g; 0,13 mmol) et du 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (DPPF) (0,07 g; 0,13 mmol) dans 20 mL de CH_2Cl_2 , sont ajoutés à une solution de **39** (0,20 g; 0,13 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 . Après une heure le produit est purifié par CPG (Biorad, Biobeads SX-1, CH_2Cl_2). Le complexe **40** est obtenu avec un rendement de 82 %

Solide noir brun. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 0,87 (t, $J = 6$ Hz, 6 H); 1,25 (s, 36 H); 1,40 (m, 4 H); 1,73 (m, 4 H); 2,27 (s, 3 H); 2,68 (m, 2 H); 3,88 (t, $J = 6$ Hz, 4 H); 4,01 (t, $J = 6$ Hz, 2 H); 4,65 (s large, 4 H); 4,77 (s large, 4 H); 4,97 (s, 2 H); 5,49 (s, 2 H); 6,40 (t, $J = 2$ Hz, 1 H); 6,60 (d, $J = 2$ Hz, 2 H); 7,11 (m, 16); 7,31 (m, 4 H); 7,58 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H); 7,65 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H); 8,09 (AB, $J = 8,5$ Hz, 2 H); 8,55 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H); 8,58 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14,14; 22,70; 23,87; 23,89; 26,15; 27,51; 28,31; 29,30; 29,37; 29,46; 29,64; 29,70; 31,93; 40,42; 62,68; 64,93; 68,20; 69,26; 71,27; 72,96; 74,18; 74,98; 101,74; 107,49; 123,49; 125,83; 126,69; 126,91; 128,29; 128,58; 128,82; 130,12; 132,15; 133,83; 136,58; 138,49; 138,68; 138,91; 139,76; 140,87; 141,70; 141,93; 142,13; 142,18; 142,71; 142,71; 142,92; 142,94; 143,03; 143,03; 143,80; 144,47; 144,47; 144,56; 144,60; 144,71; 144,90; 145,18; 159,45; 160,52; 162,10; 163,03; 163,09; 166,43. FAB-MS : 2205,6 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^-$) $^+$ calculé pour $\text{C}_{147}\text{H}_{102}\text{O}_8\text{N}_2\text{P}_2\text{CuFe}$ (2205,7) .

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

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

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