

# THÈSE

Présentée à

L'UFR des SCIENCES & TECHNIQUES  
DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'Université de Franche-Comté**  
**Spécialité Chimie**

## **SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS DU [2.2]PARACYCLOPHANE. APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE ET EN FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE**

Par

Sébastien CLEMENT

Soutenu le 8 décembre 2006 devant la commission d'examen :

Rapporteurs	S. JUGE      Professeur à l'Université de Bourgogne J.-C. LACROIX Professeur à l'Université Denis Diderot (Paris VII)
Examineurs	Y. MUGNIER    Professeur à l'Université de Bourgogne M. ENESCU     Professeur à l'Université de Franche-Comté
Directeur de thèse	M. KNORR      Professeur à l'Université de Franche-Comté
Co-encadrant	L. GUYARD     Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces (LCMI) (devenu au 1<sup>er</sup> janvier 2007 après fusion avec le Laboratoire d'Astrophysique et le Laboratoire de Physique Moléculaire l'Institut UTINAM - UMR CNRS 6213) au sein de l'équipe « Matériaux et Surfaces Structurés ». Cette thèse a été financée par le Ministère délégué à l'Enseignement Supérieur et à la Recherche.

Je souhaite, en premier lieu, remercier Monsieur le Professeur Bernard Fahys, Directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces, dans lequel j'ai réalisé ma formation Doctorale, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans la confiance et la générosité de mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Michael Knorr et de mon co-encadrant, Monsieur Laurent Guyard, Maître de Conférences que je veux vivement remercier. La pleine confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail, m'a permis d'élaborer un plan de thèse personnel et propre à mes aspirations. Je voudrais aussi les remercier pour le temps et la patience qu'ils m'ont consacrés tout au long de ces années, pour avoir cru en mes capacités et pour m'avoir fourni toujours d'excellents conseils clairs et succincts, me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la production de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs Sylvain Jugé, Professeur à l'Université de Bourgogne, et Jean-Christophe Lacroix, Professeur à l'Université Denis Diderot de Paris, de me faire l'honneur de rapporter ce mémoire. Je suis également reconnaissant envers Monsieur Miromel Enescu, Professeur à l'Université de Franche-Comté pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Yves Mugnier, Professeur à l'Université de Bourgogne pour avoir accepté de juger ce travail et pour m'avoir permis d'acquérir des données précieuses au sein de son équipe (électrochimie, RMN, analyse élémentaire) indispensables à la réalisation de ce travail. Que tous les membres de son équipe (Dominique, David, Cyril et Sophie) reçoivent également tous mes remerciements pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Pierre-David Harvey, Professeur à l'Université de Sherbrooke (Canada), qui a toujours suivi avec intérêt mon travail et a contribué à l'enrichir en m'offrant ses connaissances et ses moyens logistiques

(luminescence, RAMAN...). Qu'il soit certain que ses commentaires et ses suggestions toujours très pertinents ont été une source d'inspiration très précieuse.

Ce travail n'aurait jamais été réalisable sans l'assistance et le support logistique que m'ont accordés de nombreuses personnes. J'adresse mes remerciements à Madame Sarah Foley, Maître de Conférences au Laboratoire de Microanalyses Nucléaires (LMN) pour m'avoir permis d'utiliser le spectrophotomètre UV-visible de son laboratoire. Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Boris Lakard, Maître de Conférences au LCMI, pour les mesures électrochimiques que j'ai pu menées avec le matériel de son laboratoire. J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur Carsten Strohmann, Professeur à l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Allemagne) pour les études radio-cristallographiques qu'il a réalisées. Enfin, je suis profondément reconnaissant à Monsieur Fernando Villafañe, Professeur à l'Université de Valladolid (Espagne) et à son étudiante Marta Arroyo, pour tous les spectres RMN qu'ils ont si gentiment acceptés de réaliser.

J'exprime tous mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long des trois années que j'ai investies dans cette recherche et dans la rédaction de cette thèse. Elles sont trop nombreuses ! Mais j'estime essentiel de dire un grand merci à tous les membres de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés du LCMI. Et comment faire part de toute ma gratitude à Madame Nathalie Bertoli qui m'a si généreusement offert son temps pour, patiemment, mettre en page ce manuscrit.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres de l'IUT de Besançon-Vesoul, Département Chimie pour la confiance, le soutien logistique et moral ainsi que pour la très bonne ambiance que j'ai trouvés lors des mes trois années dans cet établissement en tant que moniteur.

Ma reconnaissance va également à ceux qui m'ont toujours poussé à donner le meilleur de moi-même : mes parents. Et que puis-je dire à ma petite amie Dominique ? Comment pourrais-je suffisamment la remercier pour le soutien indéfectible qu'elle m'a apporté à chaque étape de ce travail et tout au long de mes années d'études ? Difficile en quelques mots de lui dire toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Je sais que j'oublie certainement des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de cette thèse de doctorat, je ne peux pas ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de toutes les personnes que j'ai croisées durant ce travail. Merci à toutes et à tous !

## LISTE DES ABRÉVIATIONS UTILISÉES

Elles sont classées par ordre alphabétique.

A	AFM : Atomic Force Microscopy ATG : Thermogravimetric Analysis
B	BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl BV : basse valence
C	C : Coulomb Cp : cyclopentadiényle Cp* : pentaméthylcyclopentadiényle CVD : Chemical Vapor Deposition
D	d : doublet DCC : 1,3-dicyclohexylcarbodiimide dcpm : dicyclohexylphosphinométhane dd : doublet dédoublé ddd : doublet dédoublé dédoublé DMAP: 4-(diméthylamino)-pyridine DMF : diméthylformamide dmpe : diméthylphosphinoéthane dmpp : diméthylphénylphosphine dpmp : {[bis(diphénylphosphino)méthyl]phényl}phosphine dppa : diphénylphosphinoamine dppf : diphénylphosphinoferrocène dppm : diphénylphosphinométhane DSC: Differential Scanning Calorimetry
E	EELS : Transmission Electron Energy Lose Spectrometry EDCI : 1-ethyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]-carbodiimide hydrochloride
F	F : Faraday (96 500 C)
H	HBOT: Hydroxybenzotriazole HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
I	IR : infrarouge

J	J : constante de couplage
K	K : degré Kelvin
L	LUMO : Lower Unoccupied Molecular Orbital
M	MALDI-TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight MAS : Magic Angle Spinning m : multiplet MeCN : Acétonitrile MLCT : Metal Ligand Charge Transfer mp : melting point
N	NOE : Nuclear Overhauser Effect
O	OM : orbitale moléculaire
P	PCP : [2.2]paracyclophane PCT : Photoinduced Charge Transfer PET : Photoinduced Electron Transfer PPh <sub>3</sub> : triphénylphosphine ppm : partie par million
R	RMN : résonance magnétique nucléaire
S	s : singulet SAMs : Self Assembled Monolayers
T	t : triplet TTF : Tétrathiafulvalène
U	UV : ultraviolet
X	XPS : X-ray photoelectron spectrometry
$\delta$	$\delta$ : déplacement chimique (RMN)
$\phi$	$\phi$ : rendement quantique de fluorescence
$\tau$	$\tau_e$ : durée de vie
2T	Bithiophène
3T	Terthiophène

# APPAREILLAGE

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

**RMN :** BRUKER Avance 300 Mhz (300,13 MHz pour le  $^1\text{H}$ , 121,49 MHz pour le  $^{31}\text{P}$  et 64,25 MHz pour le  $^{195}\text{Pt}$ ). La référence est interne à l'appareil (calibrage automatique). Le solvant dans lequel ont été dissous les produits sera indiqué entre parenthèses dans le mode opératoire de chaque composé.

**IR :** NICOLET Avatar 320 (FT-IR). Les produits sont dispersés en phase solide dans KBr à 5 % ou examinés entre deux fenêtres de  $\text{CaF}_2$ .

**ANALYSES ELEMENTAIRES :** Les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (LSEO) de Dijon sur un LECO Elemental Analyser CHN 900.

**UV-VISIBLE :** Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectrophotomètre VARIAN-Cary 100. La détermination des valeurs de  $\epsilon$  des différents composés se fait à partir d'une solution de concentration connue à la longueur d'onde des maximums des pics d'absorption.

**POINT DE FUSION :** l'appareil à point de fusion utilisé pour les mesures de point de fusion est un SMP10 (BIBBY STERILIN).

**CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE :** plaques analytiques prêtes à l'emploi MACHEREY-NAGEL Gel de silice 60 avec indicateur de fluorescence UV 254 (épaisseur 0,20 mm).

**CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE SUR COLONNE OUVERTE :** Colonnes en verre Pyrex (diamètre compris entre 20 et 60 mm, et de longueur variant entre 0,2 et 1m) garnies de Gel de silice 60 MERCK de granulométrie 70 / 230 mesh.

**RADIOCRISTALLOGRAPHIE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X** : Les structures des composés ont été résolus à l'Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg soit sur un diffractomètre AED2 Siemens à 298(2) K soit un diffractomètre IPDS Stoe à 173(2) K.

**FLUORESCENCE** : Les spectres de fluorescence ont été mesurés en régime stationnaire à température ambiante avec un appareil Fluorolog-3 (JOBIN-YVON). Pour le chapitre 3, les spectres d'émission et d'excitation ont été obtenus à partir d'un fluorimètre à double monochromateur Fluorolog 2 (SPEX) de l'Université de Sherbrooke (CANADA). Les durées de vie en fluorescence ont été recueillies sur un appareil Timemaster modèle TM-3/2003 (PTI) de l'Université de Sherbrooke (CANADA). Les rendements quantiques sont mesurés par rapport au  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$  ( $\Phi_e = 0,376 \pm 0,036$ ).

**ELECTROCHIMIE** : Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes contenant une électrode de référence (chlorure d'argent (0,1 M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ )|argent), une électrode de travail de verre avec un disque de carbone (diamètre 3 mm) et une contre électrode de platine. L'appareil électrochimique utilisé est un potentiostat – galvanostat Autolab PGSTAT 20 (Ecochemie, The Netherlands). Les solvants utilisés sont du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou du THF préalablement distillés avec le fluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAF) comme électrolyte support. La concentration de substrat utilisé est de  $2 \times 10^{-3}$  M.

---

\* Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2841-2847

**TABLE DES MATIÈRES**

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1. Après le silicium, des molécules ? .....	2
2. Le [2.2]paracyclophane :.....	4
2.1. Le PCP, une structure unique :.....	4
2.1.1. Description structurale du [2.2] paracyclophane :.....	5
2.1.2. L'interaction transannulaire : .....	6
2.2. La chiralité des dérivés du [2.2]paracyclophane : .....	8
2.3. Propriétés physico-chimiques du PCP : .....	10
2.3.1. Spectres UV / visible des dérivés du PCP :.....	10
2.3.2. Spectres d'émission des dérivés du PCP :.....	11
2.3.3. Spectres RMN des dérivés du PCP : .....	13
3. Un domaine d'applications large :.....	13
3.1. La synthèse stéréosélective :.....	13
3.1.1. Les dérivés monosubstitués :.....	14
3.1.2. Les dérivés bisubstitués :.....	16
3.2. L'Optique Non Linéaire (ONL) : .....	17
3.3. La synthèse de polymères :.....	20
3.3.1. La polymérisation CVD : .....	20
3.3.2. Les autres voies d'obtention de polymères conducteurs : .....	21
3.3.2.1. L'électropolymérisation : .....	22
3.3.2.2. Par couplage de Sonogashira :.....	23
3.4. La chimie organométallique :.....	24
3.4.1. La coordination $\pi$ : .....	24
3.4.2. Les autres exemples de complexes métalliques du PCP :.....	26
3.4.2.1. Coordination via une liaison métal-P :.....	26
3.4.2.2. Coordination via une liaison métal-N : .....	27
3.4.2.3. Coordination via une liaison $\sigma$ métal-C :.....	28
3.4.2.4. Coordination via les carbones pontants :.....	28
4. Nos objectifs :.....	28

4.1. Synthèse de dérivés éthyngles du PCP et réactivité vis-à-vis de centres métalliques : .....	29
4.1.1. Synthèse de dérivés éthyngles du PCP : .....	29
4.1.2. Réactivité des dérivés éthyngles du PCP vis-à-vis de centres métalliques : ....	30
4.2. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane et réactivité vis-à-vis de complexes bimétalliques : .....	30
4.3. Applications de dérivés du PCP aux réactions d'hydrosilylation et greffage sur des surfaces : .....	32
4.3.1. Dérivés du PCP avec une liaison Si-H : .....	32
4.3.2. Fonctionnalisation du PCP en vue du greffage sur une surface : .....	32
<b>CHAPITRE 1: SYNTHÈSE ET RÉACTIVITÉ DE DÉRIVÉS ÉTHYNGLES DU</b>	
<b>[2.2]PARACYCLOPHANE</b> .....	39
1. Introduction : .....	40
2. Synthèse des dérivés éthyngles du [2.2]paracyclophane : .....	43
2.1. La méthode de Corey-Fuchs : .....	43
2.2. Synthèse et caractérisation de <b>46-47</b> : .....	44
3. Réactivité des dibromooléfines vis-à-vis de complexes $M^0(PPh_3)_4$ et vis-à-vis de nucléophiles soufrés : .....	46
3.1. Réactivité vis-à-vis de complexes $M^0(PPh_3)_4$ ( $M = Pd, Pt$ ) : .....	47
3.1.1. Synthèse du 2,2-dibromo-1-ferrocényl éthylène ( <b>54</b> ) : .....	47
3.1.1.1. Synthèse de <b>54</b> : .....	47
3.1.1.2. Etude radiocristallographique de <b>54</b> : .....	47
3.1.1.3. Etude électrochimique de <b>54</b> : .....	48
3.1.2. Réactivité vis-à-vis du $Pd(PPh_3)_4$ : .....	49
3.1.2.1. Synthèse de <b>55-57</b> : .....	49
3.1.2.2. Etude radiocristallographique de <b>57</b> : .....	51
3.1.2.3. Etude électrochimique de <b>57</b> : .....	52
3.1.2.4. Etude du spectre UV-Visible de <b>57</b> : .....	53
3.1.3. Réactivité vis-à-vis du $Pt^0(PPh_3)_4$ : .....	54
3.2. Synthèse et réactivité de dibromooléfines dithioéthers vis-à-vis de complexes métalliques : .....	54
3.2.1. Synthèse des dibromooléfines dithioéthers : .....	55
3.2.2. Etude des spectres UV-visible des dérivés <b>62</b> : .....	58

---

3.2.3. Réactivité du dérivé <b>61b</b> vis-à-vis du Re : .....	59
4. Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques d'oligomères thiophéniques fonctionnalisés par le 4-éthynyl[2.2]paracyclophane : .....	60
4.1. Le couplage de Sonogashira : .....	61
4.2. Synthèse et caractérisation de <b>64-67</b> : .....	62
4.3. Etude structurale de <b>64</b> : .....	63
4.4. Propriétés photophysiques : .....	65
4.4.1. Spectres d'absorption UV-visible de <b>64-67</b> : .....	65
4.4.2. Spectres d'émission de <b>64-67</b> : .....	66
4.5. Etude électrochimique de <b>64-67</b> : .....	68
5. Réactions de trimérisation de <b>46</b> : .....	70
5.1. Cyclotrimérisation de <b>46</b> : .....	71
5.2. Réaction de <b>46</b> avec le 1,3,5-tribromobenzène : .....	73
6. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane : .....	75
6.1. Synthèse du 4-amino[2.2]paracyclophane ( <b>74</b> ) : .....	75
6.2. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane : .....	77
7. Conclusion : .....	78
8. Partie expérimentale : .....	79
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE, PHOTOPHYSIQUE ET ÉLECTROCHIMIE DE COMPLEXES ACÉTYLÉNIQUES DU [2.2]PARACYCLOPHANE .....	97
1. Introduction : .....	98
1.1. Structure et liaison : .....	99
1.2. Voies classiques d'accès aux complexes acétyléniques : .....	101
2. Synthèse de complexes $\sigma$ -alkynyl : Mn, Re, Au, Hg : .....	102
2.1. Synthèse de complexes acétyléniques du rhénium et du manganèse : .....	102
2.2. Synthèse de complexes acétyléniques de l'or : .....	104
2.3. Synthèse de complexes acétyléniques à base de mercure : .....	106
3. Synthèse, structure et électrochimie de complexes du cobalt incorporant le 4-éthynyl[2.2]paracyclophane : .....	108
3.1. Synthèse : .....	109
3.2. Etude radiocristallographique de <b>84</b> et <b>85</b> : .....	111
3.3. Etude électrochimique : .....	115
3.3.1. Electrochimie de <b>84</b> : .....	116

3.3.2. Electrochimie de <b>85</b> et <b>86</b> :.....	118
4. Réactivité du 4-éthynylPCP vis-à-vis du complexe hétérobimétallique Fe-Pt-H : .....	120
5. Réactivité du 4-éthynyl[2.2]paracyclophane vis-à-vis de complexes bimétalliques [CIM( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> M'Cl] (M = Pd, Pt et M' = Pd, Pt) :.....	124
5.1. Synthèse du [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -HC=CCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S)PdCl] :.....	126
5.2. Synthèse du [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -HC=CPh)PtCl] :.....	127
6. Conclusion :.....	130
7. Partie expérimentale:.....	131
<b>CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE, RÉACTIVITÉ ET PHOTOPHYSIQUE DE COMPLEXES BIMÉTALLIQUES RENFERMANT DES LIGANDS ISONITRILES</b> .....	
1. Introduction :.....	146
2. Présentation des complexes homo et hétérobimétalliques [XM( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> M'X] (M = Pd, Pt, M' = Pd, Pt et X = Cl, I) :.....	148
2.1. Origine de la liaison métal-métal : .....	148
2.2. Réactivité du [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> PtCl] vis-à-vis des phosphines, de protons et d'hydrures :.....	149
2.2.1. Synthèse du précurseur [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Pt( $\eta^1$ -dppm=O)][BF <sub>4</sub> ] ( <b>97b</b> ) :.....	149
2.2.2. Réactivité du [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> PtCl] vis-à-vis de protons : .....	151
3. Synthèse de complexes homo- et hétérobimétalliques incorporant des ligands isonitriles :.....	153
3.1. Les ligands isonitriles CNR :.....	154
3.2. Réactivité du 4-isocyanoPCP vis-à-vis du complexe hétérobimétallique [(OC) <sub>4</sub> Fe( $\mu$ -dppm)PtCl <sub>2</sub> ] :.....	155
3.3. Synthèse de complexes homo- et hétérobimétalliques d <sup>9</sup> -d <sup>9</sup> contenant des ligands isonitriles :.....	156
3.3.1. Réactivité d'isonitriles vis-à-vis de complexes homobimétalliques [CIM( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> MCl] (M = Pd, Pt) :.....	156
3.3.2. Réactivité du xylylisonitrile vis-à-vis du complexe hétérodinucléaire [ClPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> Pt( $\eta^1$ -dppm=O)][BF <sub>4</sub> ] :.....	159
3.3.3. Réactivité d'isonitriles vis-à-vis du complexe hétérodinucléaire [XPd( $\mu$ -dppm) <sub>2</sub> PtX] ( <b>96a</b> X = Cl et <b>96b</b> X = I) : .....	160
3.3.4. Paramètres déterminant le mode de coordination (terminal contre pontant) : .	166

---

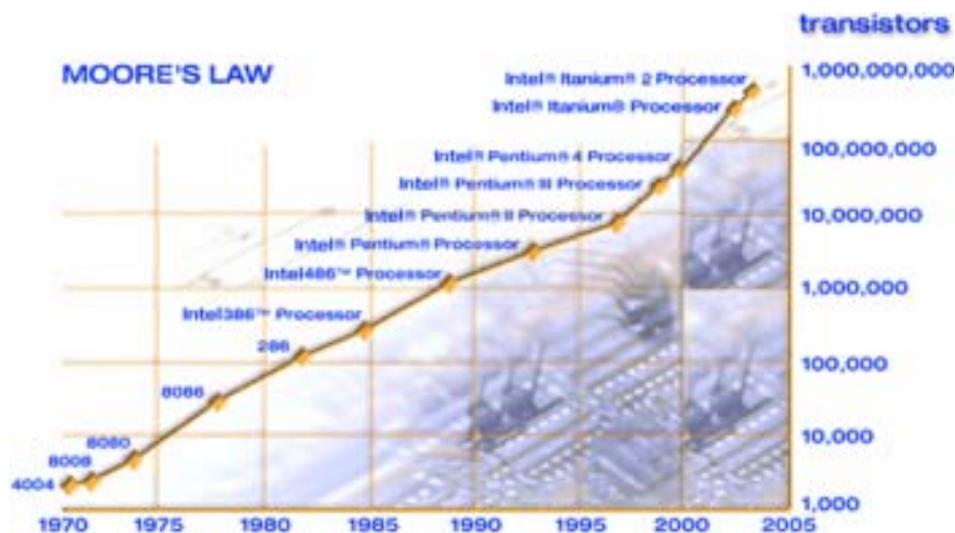
3.3.5.	Réactivité vis-à-vis de complexes d <sup>8</sup> -d <sup>8</sup> A-frame hétérobimétalliques : .....	169
3.3.6.	Etude préliminaire des propriétés photophysiques des complexes homobimétallique ( <b>102a</b> ) et hétérobimétalliques ( <b>104</b> , <b>111b</b> ) : .....	177
3.3.6.1.	Propriétés de luminescence des dérivés d <sup>9</sup> -d <sup>9</sup> homobimétallique ( <b>102a</b> ) et hétérobimétallique ( <b>104</b> ) : .....	177
3.3.6.2.	Propriétés de luminescence du dérivé hétérobimétallique d <sup>8</sup> -d <sup>8</sup> A-frame <b>111b</b> : .....	180
4.	Elaboration de métallopolymères présentant une structure A-frame: .....	181
5.	Conclusion : .....	184
6.	Partie expérimentale : .....	185
<b>CHAPITRE 4 : CHIMIE DES [2.2]PARACYCLOPHANES SILYLÉS ET GREFFAGE SUR DES SURFACES</b> .....		197
1.	Introduction : .....	198
2.	Synthèse et complexation des dérivés silylés <b>120</b> et <b>121</b> : .....	200
2.1.	Synthèse et caractérisation de <b>120-121</b> : .....	200
2.2.	Addition oxydante sur la liaison Si-H de <b>120</b> : .....	201
2.2.1.	Généralités : .....	201
2.2.2.	Réactivité de <b>120</b> vis-à-vis du Pt <sup>0</sup> : .....	202
3.	Réaction d'hydrosilylation et de bis-silylation de dérivés du [2.2]paracyclophane : .....	204
3.1.	Réaction d'hydrosilylation : .....	204
3.1.1.	Généralités : .....	204
3.1.2.	Mécanisme : .....	205
3.1.3.	Synthèse et caractérisation de <b>122</b> : .....	206
3.2.	Réaction de bis-silylation : .....	208
4.	Elaboration d'un système pour la reconnaissance moléculaire d'anions halogénures : ...	210
4.1.	Synthèse et caractérisation de <b>125</b> : .....	212
4.2.	Etude UV-Visible de <b>125</b> en présence d'anions d'halogénures : .....	213
5.	Greffage de <b>126</b> sur une surface d'or : .....	215
5.1.	Synthèse et caractérisation de <b>126</b> : .....	215
5.1.1.	Mécanisme de la réaction d'estérification : .....	215
5.1.2.	Caractérisation de <b>126</b> : .....	217
5.2.	Synthèse et caractérisation de <b>127</b> : .....	217
5.2.1.	Mécanisme de la réaction d'amidation : .....	217

5.2.2.	Caractérisation de <b>127</b> :.....	218
5.3.	Greffage de <b>126</b> sur des surfaces d'or :.....	219
5.3.1.	La microbalance à quartz : .....	219
5.3.1.1.	Généralités :.....	219
5.3.1.2.	Le résonateur à quartz à cisaillement d'épaisseur :.....	220
5.3.1.3.	Mesure de la variation de masse : .....	221
5.3.1.4.	Mesures : .....	221
5.3.2.	La microscopie à force atomique (AFM) :.....	222
5.3.2.1.	Principe de l'AFM en mode contact : .....	223
5.3.2.2.	Images AFM du dépôt de <b>126</b> sur la surface d'or :.....	224
6.	Conclusion :.....	226
7.	Partie expérimentale :.....	227
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....		237

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## 1. Après le silicium, des molécules ?

En 1965, le journal *Electronics* demanda à Gordon Moore de se livrer à un exercice de prospective à propos des circuits intégrés. Depuis l'invention de ces dispositifs six ans plus tôt, Moore observa que le nombre de transistors dans un espace donné avait rapidement progressé se traduisant par une augmentation de leur vitesse d'exécution. Sur cette base, il annonça que cette progression se poursuivrait au même rythme, c'est-à-dire, doublant au moins tous les deux ans. Il ne pensait pas si bien dire : le même rythme s'est maintenu pendant plus de quarante ans et se poursuivra pendant probablement une quinzaine d'année (Figure 1).



**Figure 1 :** Illustration de l'évolution du nombre de transistors présents dans les processeurs Intel au cours de ces dernières années.

Toutefois, en 2017, cette loi devrait atteindre des limites physiques. En effet, lorsque chaque composant ne sera plus constitué que de quelques atomes, la taille ne pourra plus être réduite. Dans cette optique, les chimistes n'ont pas attendu cette date pour chercher des alternatives au silicium, qui permettront de dépasser ces contraintes. Ainsi, depuis une bonne trentaine d'années déjà, ils dessinent et fabriquent des matériaux moléculaires organiques et inorganiques susceptibles d'être intégrés dans des circuits intégrés, dans des fibres optiques ou encore dans des capteurs. Ainsi, ces molécules sont individuellement capables de remplir les fonctions de résistances, de diodes, de transistors ou d'interrupteurs.<sup>1</sup> De nombreuses études dans la littérature ont montré que la construction de matériaux moléculaires pour l'électronique et l'optoélectronique était liée à l'existence d'une organisation moléculaire dans l'espace.<sup>2</sup>

A titre d'exemple, les propriétés électroniques et optiques des polymères  $\pi$ -conjugués et des semi-conducteurs organiques (une classe bien établie de matériaux pour la construction de diodes électroluminescentes (LED), de cellules photovoltaïques et de transistors) sont contrôlées à la fois par la structure moléculaire primaire et par les interactions supramoléculaires.<sup>3</sup> Bien que la chimie organique ait permis des avancées significatives dans le contrôle des propriétés à l'état solide des molécules organiques fonctionnalisées, l'attention, ces deux dernières décennies, s'est essentiellement focalisée sur les liaisons de type covalentes et sur le contrôle de la fonctionnalité intramoléculaire. Paradoxalement, le contrôle à l'échelle intermoléculaire a été relativement peu examiné alors que celui-ci se révèle beaucoup plus complexe que le contrôle à l'échelle intramoléculaire. Il contribue à part égale à l'établissement des propriétés du matériau fonctionnalisé. Il existe donc un intérêt croissant des scientifiques pour le contrôle des interactions tridimensionnelles en vue de la construction d'un matériau pour l'ONL, la conductivité...

La stratégie naturelle pour permettre un contrôle tridimensionnel des interactions intermoléculaires consiste à exploiter l'auto-assemblage moléculaire en solution par le biais de la chimie supramoléculaire.<sup>2</sup> Avec cette approche, les briques moléculaires sont auto-assemblées pour former des architectures complexes à travers des liaisons non covalentes, telles que les liaisons hydrogène et les interactions ioniques (Coulombiques), de Van der Waals, hydrophobes. A ces dernières, peut être également ajoutée l'interaction entre des cycles aromatiques plus connue sous le nom d'interaction  $\pi$ - $\pi$  ou de  $\pi$ -stacking.<sup>4</sup> Une telle interaction permet, entre autres, de stabiliser la structure en double hélice de l'ADN, les interactions hôte-invité ou l'agrégation de porphyrines en solution.

L'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique entre les deux cycles benzéniques en vis-à-vis, combinée avec une structure tridimensionnelle (présentée plus en détails dans le paragraphe 2) font des dérivés du [2.2]paracyclophane (PCP) une brique idéale pour la construction de matériaux aptes pour la fluorescence, la conductivité ou encore l'ONL. A titre d'exemple, un fil moléculaire a pu être élaboré à partir d'un polymère incorporant le squelette PCP et un dérivé du xanthène (*Figure 2*).<sup>5</sup> Ce dernier, par le biais des interactions de  $\pi$ -stacking dues aux noyaux aromatiques du PCP et du xanthène, présente une structure en couches où le mouvement de rotation des cycles aromatiques de chaque système PCP, attachés en position 1,8 du xanthène est réduit, les obligeant à adopter une structure face à face. Enfin, afin de

contrôler la communication dans ce fil, deux unités ferrocène sont ajoutées aux extrémités du polymère.

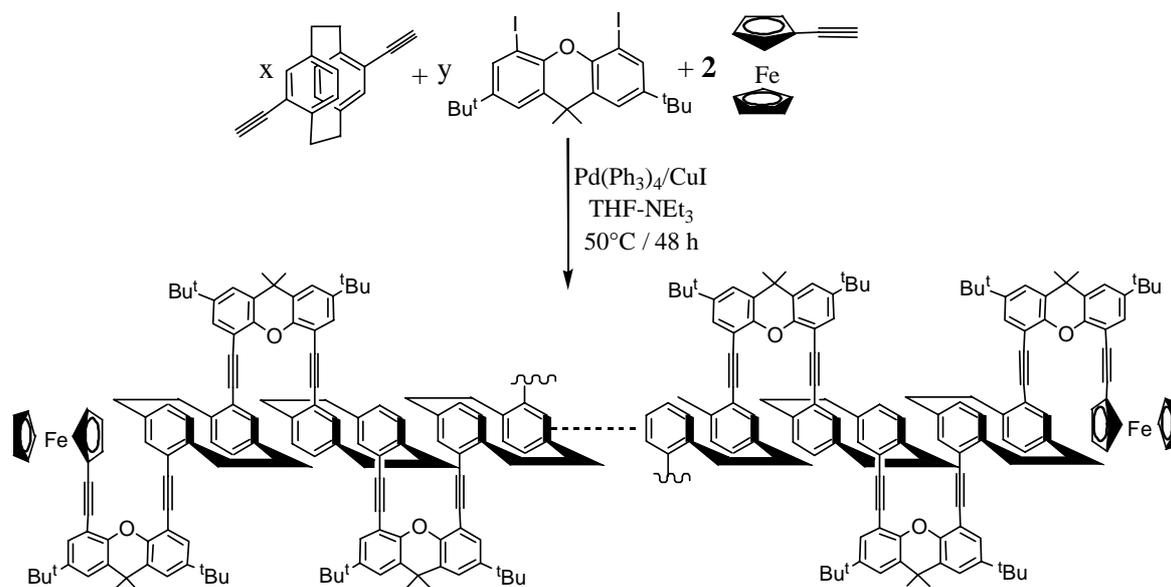


Figure 2 : Exemple de fil moléculaire à base de PCP.

Depuis la découverte en 1949 du PCP par *Brown et Farthing*<sup>6</sup> et les premières études systématiques de ces dérivés par *Cram*, la chimie du cyclophane a connu un essor important. Cet engouement exceptionnel peut s'expliquer par leurs domaines d'application vastes et variés tels que l'ONL, la synthèse stéréosélective, les polymères conducteurs et la chimie organométallique. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la synthèse de systèmes sensibles aux phénomènes de fluorescence/luminescence. Avant d'exposer les objectifs de cette étude, les propriétés structurales, spectroscopiques et photophysiques de ces systèmes ainsi que leurs domaines d'applications seront décrits.

## 2. Le [2.2]paracyclophane :

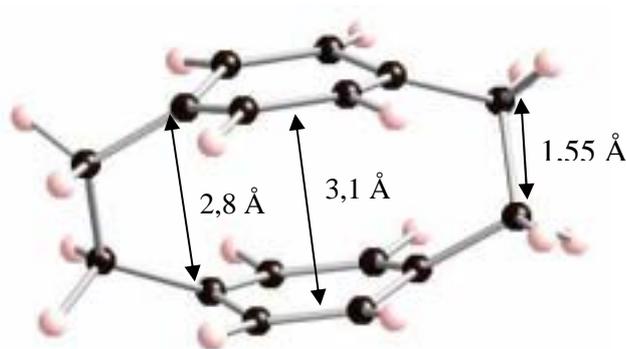
### 2.1. Le PCP, une structure unique :

La plupart des études sur le PCP sont basées sur la proximité des cycles benzéniques et leur influence sur les propriétés chimiques et photophysiques des dérivés  $\pi$ -conjugués du PCP. A titre d'exemple, *Bazan et al.* ont montré que la synthèse de matériaux  $\pi$ -conjugués incorporant le squelette PCP pouvait permettre de modéliser les interactions interchromophores dans les polymères et les solides organiques.<sup>7</sup> Il devient alors possible

d'examiner la délocalisation électronique suivant une distance et une orientation bien précise; ce facteur ayant un caractère primordial dans la construction de matériaux organiques pour l'optoélectronique.

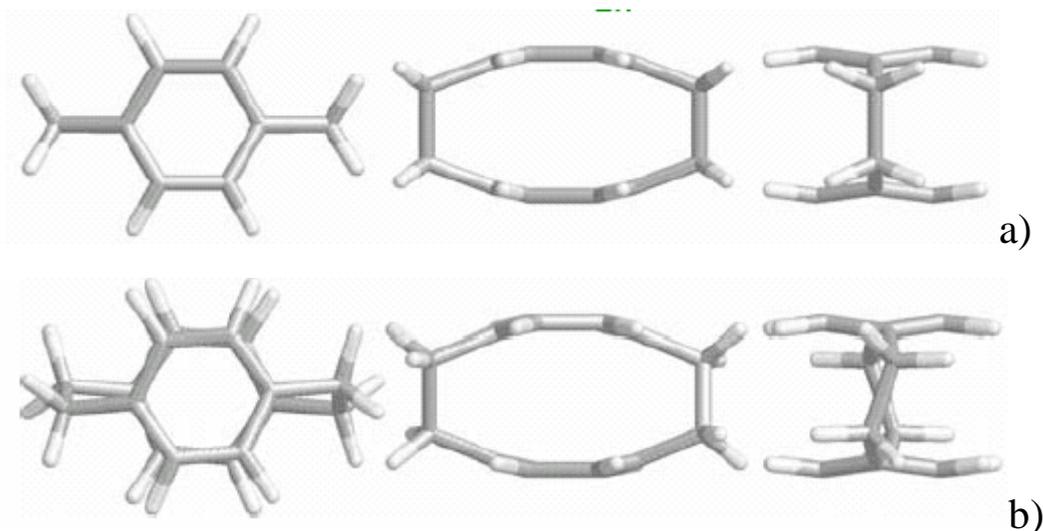
### 2.1.1. Description structurale du [2.2] paracyclophane :

Le [2.2]paracyclophane est un système bicyclique très tendu, dans lequel deux cycles benzéniques en vis-à-vis (appelés « deck ») sont reliés par des groupements éthylène; les deux cycles étant non plan et le tout adoptant une conformation de type « bateau ». La distance entre le plan formé par les quatre atomes coplanaires du benzène et les deux atomes restants est de 0,12-0,18 Å. Une telle distorsion du cycle benzénique est totalement inhabituelle. La distance entre les deux noyaux benzéniques est d'environ 3,1 Å alors que la distance entre les carbones opposés des centres benzéniques liés au pont éthylène (« apex ») est approximativement égale à 2,8 Å. La distance C-C dans les ponts éthylène est quant à elle, d'environ 1,55 Å, longueur légèrement plus élevée qu'une liaison  $\sigma$ . Une représentation de la molécule de PCP est illustrée dans la figure 3.



**Figure 3 :** Structure moléculaire du [2.2]paracyclophane.

Bien que la structure cristalline du PCP soit connue depuis environ une quarantaine d'années, les données concernant son groupe de symétrie ainsi que sa géométrie moléculaire restent le sujet de nombreuses discussions. Toutes les études réalisées à température ambiante ont montrées que cette molécule cristallisait dans un groupe de symétrie  $P4_2/mmm$  et était caractérisée par une symétrie  $D_{2h}$  (Figure 4a).<sup>8</sup> Il s'agit d'une géométrie totalement éclipée.



**Figure 4 :** (a) Géométrie éclipsée et symétrie  $D_{2h}$ , (b) Géométrie tordue et symétrie  $D_2$ .

Toutefois, l'analyse détaillée de son mouvement thermique a révélé que la symétrie  $D_{2h}$  ne pouvait correspondre au minimum d'énergie et qu'en fait, celle-ci résultait de la superposition de deux conformations « tordues »  $D_2$  (Figure 4b) avec un angle de torsion de  $3^\circ$ .<sup>8</sup> L'analyse de 65 structures cristallines de dérivés du PCP a d'ailleurs mis en évidence que les ponts éthylène n'étaient dans une conformation éclipsée que dans 16 structures alors que dans les autres, l'angle de torsion pouvait s'élever jusqu'à  $23^\circ$ .<sup>9</sup> Un tel désordre explique la difficulté à obtenir une évaluation correcte de la géométrie du PCP et à déterminer la plus précise par affinement de la superposition des deux conformères.

### 2.1.2. L'interaction transannulaire :

Il est bien connu que le PCP peut subir aisément des réactions d'addition telles que les cycloadditions de Diels-Alder, les hydrogénations et les additions ioniques.<sup>10</sup> Un autre exemple des caractéristiques singulières du système aromatique du PCP est son excellente réactivité vis-à-vis de l'hexacarbonyl chrome  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  en comparaison avec d'autres arènes.<sup>11</sup> L'explication d'un tel phénomène est liée à l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$ . Comme nous avons pu le voir dans la structure présentée dans le paragraphe précédent, la distance séparant les deux cycles benzéniques est relativement faible en comparaison des distances de contact habituelles C...C entre des cycles benzéniques isolés ( $\approx 3,5 \text{ \AA}$ ). Néanmoins, une telle situation a également été observée à l'état cristallin, dans le cas de deux dérivés du furazane (Schéma 1) où l'analyse expérimentale de la densité électronique  $\rho(r)$  a révélé la présence d'un transfert de charge à une distance de 3,09-3,12  $\text{\AA}$ .

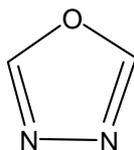


Schéma 1

Dans le cas du PCP, la densité électronique  $\rho(r)$  est déplacée de la zone entre les cycles vers les ponts éthylène. Ce phénomène est dû à l'interaction répulsive entre les deux cycles aromatiques.<sup>9</sup> Par conséquent, l'addition du fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  conduit à la réduction de cette interaction répulsive entre les deux cycles et à une stabilisation du complexe du PCP résultant (Schéma 2a). Une étude théorique similaire a également été menée sur le complexe bis[2.2]paracyclophane manganèse(I) (Schéma 2b) révélant que cette distribution de la densité électronique ne conduisait pas seulement à une réduction de l'interaction répulsive entre les deux cycles mais aussi à un changement de sa nature, celle-ci devenant attractive.<sup>12</sup>

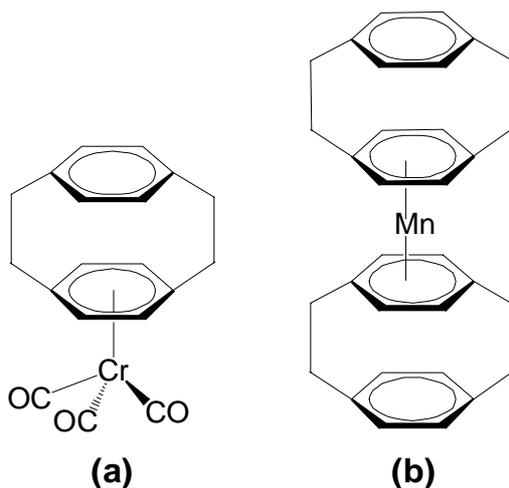


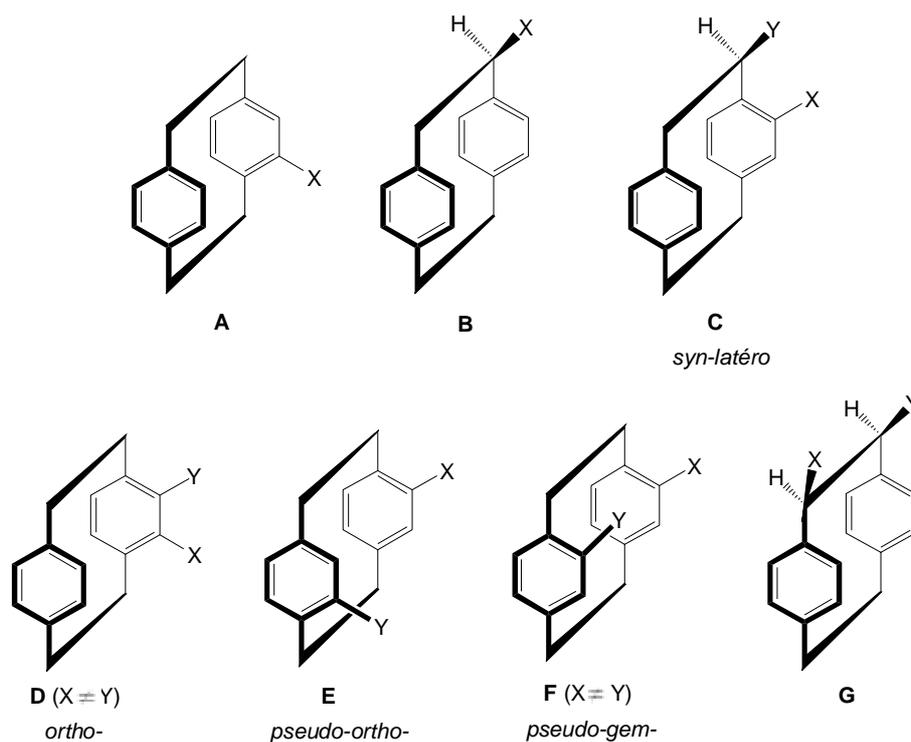
Schéma 2

Cette interaction transannulaire peut être ensuite modifiée par l'introduction de substituants donneurs ou accepteurs sur les cycles aromatiques.<sup>9</sup> Ces groupements conduisent à une modification de l'angle endocyclique *ipso* d'environ 2 à 3° induisant des distorsions dans le squelette PCP. Une telle distorsion peut ainsi conduire à une interaction transannulaire qui activera ou désactivera des positions sur le cycle voisin. Des études récentes ont montré que le facteur stérique joue un rôle primordial en comparaison des facteurs électroniques, dans l'arrangement mutuel de ces cycles aromatiques.<sup>13</sup>

## 2.2. La chiralité des dérivés du [2.2]paracyclophane :

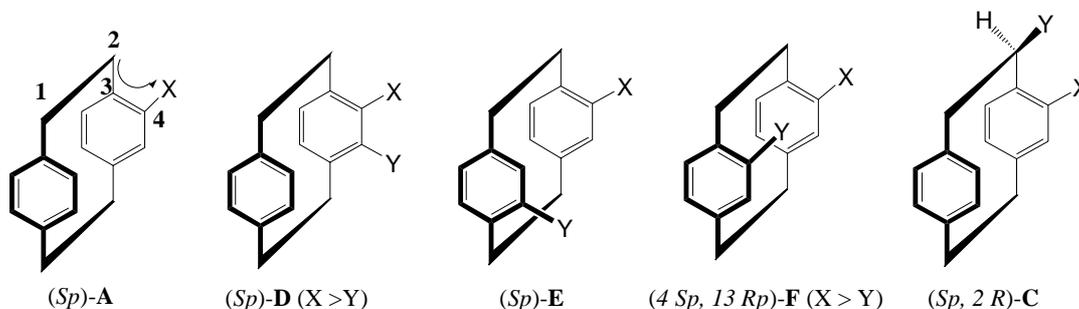
La chiralité planaire des dérivés du PCP (*Figure 5, Structure A*) a été décrite pour la première fois en 1955 par *Cram*.<sup>14</sup> Cependant, pendant une longue période, les études stéréochimiques impliquant ces composés se sont limitées à la synthèse de dérivés monosubstitués variés, à la détermination de leur configuration absolue et à l'étude de leurs propriétés chiroptiques.<sup>15</sup> Il a fallu attendre les années 1990, suite à l'utilisation de la chiralité planaire du ferrocène dans de nombreux domaines d'applications,<sup>16</sup> pour observer leur première utilisation en synthèse stéréosélective. Depuis cette date, les dérivés du PCP ont été notamment employés avec un succès grandissant en tant que ligands en catalyse asymétrique.<sup>17</sup> Cet engouement peut s'expliquer par leur stabilité configurationnelle élevée (> 200°C), par leur stabilité face aux acides et aux bases mais également par la grande diversité des structures chirales possibles pour ces composés.

Chaque dérivé monosubstitué du PCP est chiral : si un substituant est introduit sur l'un des cycles aromatiques, alors le dérivé possèdera une chiralité planaire (*Figure 5, Structure A*). Dans le cas où le substituant est incorporé sur l'un des ponts éthylènes du PCP, le dérivé est également chiral (*Figure 5, Structure B*). Dès que le nombre de substituants augmente, une multitude de nouvelles structures chirales est générée.<sup>18</sup> Si nous considérons les [2.2]paracyclophanes chiraux portant deux substituants situés dans le même plan passant par les quatre groupements CH<sub>2</sub> et étant aussi proches que possible (pour permettre la coordination sur métal ou pour influencer l'autre stériquement), les quatre dérivés **C-F** apparaissent (*Figure 5*). Le dérivé **C** sera appelé *syn-latéro* tandis que **D**, **E** et **F** seront nommés *ortho*, *pseudo-ortho* et *pseudo-gem*. La liste de structures présentées dans la figure 5 n'est pas tout à fait complète. En effet, à ces derniers peut s'ajouter le ligand **G** possédant deux substituants vicinaux (égaux ou différents) pointant dans la même direction (orientation *cis*).



**Figure 5 :** Structure chirale intéressante comme ligand pour la synthèse stéréosélective.

Afin de définir la chiralité planaire des composés, le système de *Cahn-Ingold-Prelog* a été utilisé. L'attribution de la configuration *R<sub>p</sub>* et *S<sub>p</sub>* (le *p* signifiant chiralité planaire) pour la chiralité planaire des dérivés du [2.2]paracyclophane est réalisée en choisissant un plan chiral contenant le plus grand nombre d'atomes possibles. Ainsi, dans le cas du dérivé **A** (Figure 6), le cycle le plus substitué est considéré comme le plan chiral. Afin de déterminer la configuration pour la chiralité planaire, un atome situé hors du plan chiral et le plus proche de celui-ci est choisi. Ce dernier est appelé « atome pilote ». Si plusieurs candidats sont possibles, l'atome pilote est choisi suivant l'ordre de priorité défini par le système de *Cahn-Ingold-Prelog*. Les atomes 2, 3, 4 sont dans le plan chiral, tandis que l'atome 1 est l'atome pilote. Le suivi de la séquence 1, 2, 3, 4 conduit à la configuration *S<sub>p</sub>*.



**Figure 6 :** Description stéréochimique de plusieurs dérivés chiraux du PCP.

De la même manière que précédemment, la configuration des dérivés **C**, **D**, **E**, **F** peut ainsi être déterminée (*Figure 6*). Dans les cas où cette description structurale est modifiée lors d'une suite réactionnelle, par le changement de position de l'un des groupements X et Y, les deux plans chiraux sont marqués par l'ajout du numéro de l'atome portant le substituant. Ainsi, la structure **F** dans la figure 6 est configurée (*4-Sp, 13-Rp*). Le même travail est réalisé dans le cas de centres chiraux situés sur les ponts éthylènes. Par conséquent, **C** possède la configuration (*Sp, 2R*).

### 2.3. Propriétés physico-chimiques du PCP :

#### 2.3.1. Spectres UV / visible des dérivés du PCP :

En 1951, *Cram et Steinberg* observèrent un spectre d'absorption anormal du PCP dans l'hexane présentant des bandes d'absorption à 225, 244, 286 et 302 nm.<sup>19</sup> Les deux premières bandes d'absorption furent attribuées au recouvrement des orbitales  $\pi$  des deux cycles benzéniques. *Cram* a également constaté que ces dernières se déplaçaient avec la distance intercycles par comparaison avec le [3.3] et le [4.4]paracyclophane, corroborant cette hypothèse. La bande trouvée à 302 nm (transition  $\pi$ - $\pi^*$ ) est liée à la déformation des cycles benzéniques et se situe à une longueur d'onde nettement plus élevée que les benzènes alkylés cycliques **1** (*Schéma 3*).<sup>20</sup> Cette bande est appelée « bande cyclophanique » et est caractéristique des [2<sub>n</sub>] cyclophanes.

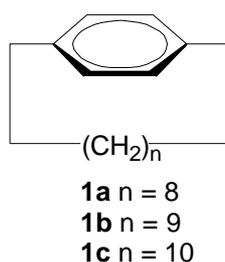


Schéma 3

Ce spectre électronique particulier en comparaison des composés à la chaîne ouverte tels que le dibenzyl- **2** ou le 1,4-bis(*p*-éthylphényl)butane **3** (*Schéma 4*) est directement lié à la structure électronique singulière du PCP, décrite dans le paragraphe précédent.

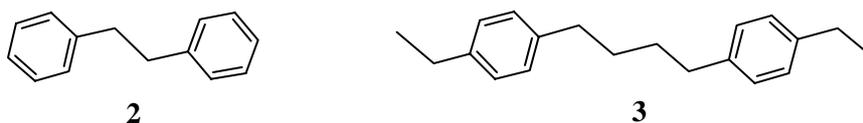


Schéma 4

Des études ont ainsi montré que la distorsion des cycles aromatiques combinée à cette proximité forcée des deux systèmes  $\pi$  était probablement à l'origine de telles différences.<sup>21</sup> La meilleure explication fut apportée par *Gleiter* en 1969 suggérant une interaction  $\sigma$ - $\pi$  entre les ponts éthylènes et le système  $\pi$ .<sup>22</sup> Cette hypothèse permit par la suite d'expliquer les spectres électroniques et le comportement photochimique des dérivés du PCP. Malgré tout, l'attribution systématique des bandes d'absorption ou d'émission dans les dérivés du PCP reste une tâche difficile, compliquée à la fois par le recouvrement des structures de bandes et par la divergence des modèles théoriques.<sup>23</sup>

### 2.3.2. Spectres d'émission des dérivés du PCP :

Une série de dérivés du PCP **4-10** (*Schéma 5*) portant des chromophores de longueurs variées fut synthétisée par *Bazan et al.*<sup>8</sup>

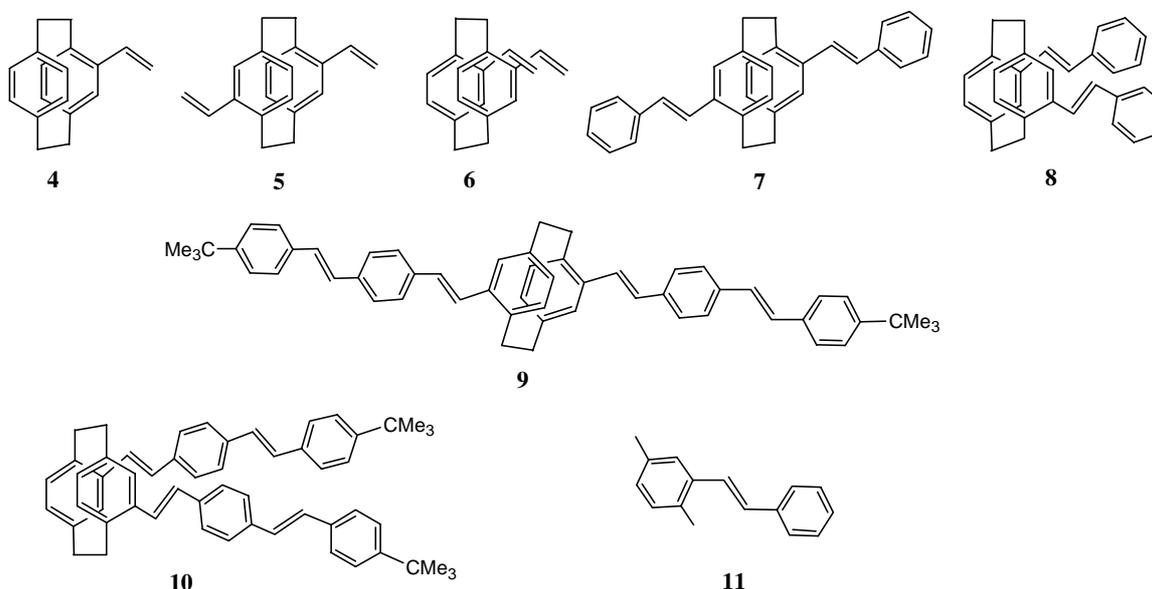
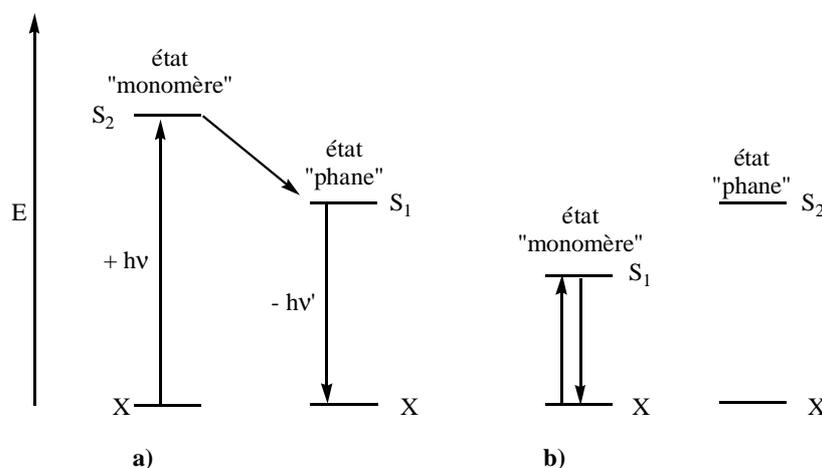


Schéma 5

La comparaison des données photophysiques de ces dérivés du PCP avec les composés modèles ou unités « monomères » (chromophores substituant les cycles benzéniques du PCP) permet d'examiner les conséquences de la mise en contact de deux

molécules dans un espace proche. A titre d'exemple, les propriétés optiques des dérivés **7** et **8** furent notamment comparées avec le 2,5-diméthylstilbène **11**. La combinaison d'analyses spectroscopiques et de calculs *ab initio* conduit à l'élaboration du diagramme énergétique présenté dans la figure 7. Il fut montré dans tous ces composés, que l'absorption la plus significative était attribuée au chromophore « monomère », c'est-à-dire au substituant  $\pi$ -conjugué lié au cycle benzénique du PCP. Un second état excité appelé état « phane » contenant le squelette PCP avec la délocalisation  $\pi$ - $\pi$  à travers l'espace est également à considérer. Dans ce cas, l'émission de cet état est large, sans caractéristiques bien marquées et similaire à celle caractérisant les excimères.<sup>†</sup>



**Figure 7** : Absorption et émission dans les composés avec conversion interne (a) et sans conversion interne (b).

Deux situations peuvent être distinguées au regard de la photoluminescence.<sup>24</sup> Pour les chromophores les plus petits (**6** et **7**), l'énergie de l'état excité est supérieure à celle de l'état contenant le squelette PCP. Une migration de l'énergie après l'absorption de photons transfère l'excitation de l'état « monomère » (S<sub>2</sub>) et l'émission se fait à partir de l'état « phane » (S<sub>1</sub>). Cet état excité possède généralement une longue durée de vie (Figure 7a).

La seconde situation se produit lorsque l'énergie de l'état « monomère » (S<sub>1</sub>) est plus faible que celle correspondant à l'état « phane » (S<sub>2</sub>) (Figure 7b). C'est le cas des chromophores plus longs comme **8** et **9**. Dans ces circonstances, il n'existe pas de force motrice pour la migration d'énergie et l'excitation reste localisée sur l'état excité initial.

<sup>†</sup> Les excimères sont des dimères à l'état excité (le terme excimère résulte de la contraction de « excited dimer »). Ils sont formés par collision d'une molécule excitée M\* et d'une molécule de même type M.

### 2.3.3. Spectres RMN des dérivés du PCP :

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1, le PCP n'adopte pas une conformation  $D_{2h}$  figée mais existe sous la forme d'un équilibre entre deux conformations « tordues »  $D_2$ . Cette dégénérescence est levée dans le cas d'un dérivé monosubstitué **12** (Figure 8a). L'équilibre est déplacé vers l'isomère **12b** de telle manière que l'hydrogène *syn* H-2s sur le carbone *ortho* du pont éthylène ne soit pas en proche contact avec le substituant R. L'étendue de ce déplacement dépend de l'encombrement stérique du substituant R et peut être observé par le changement des deux constantes de couplage *trans* H,H vicinal dans le pont éthylène :  $^3J(1a, 2s)$  décroît alors que  $^3J(1s, 2a)$  augmente au regard de la valeur de 4,1 Hz présente dans le PCP.<sup>25</sup> Les valeurs extrêmes observées pour cette constante de couplage sont de 1,5 Hz et de 7,2 Hz dans le cas du substituant nitro.

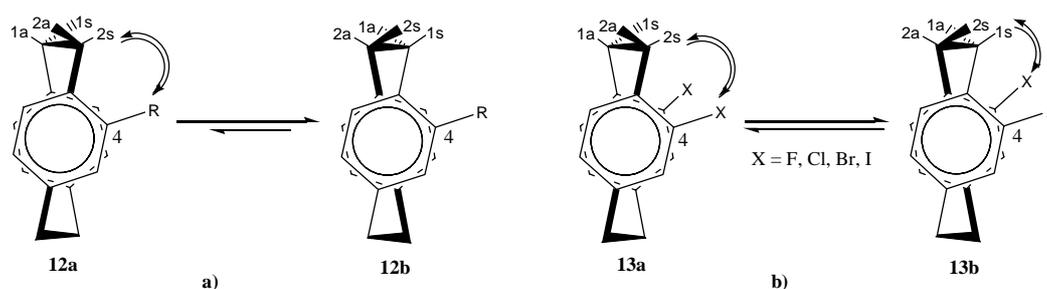


Figure 8 : Equilibre entre les conformères pour les dérivés mono- et bisubstitués du PCP.

Lorsqu'un second substituant est introduit dans la position *pseudo-gem* par rapport au premier substituant, les deux conformères **13** (Figure 8b) sont encore dégénérés et les constantes de couplage *trans*  $^3J(H, H)$  sont pratiquement du même ordre de grandeur que dans le PCP, indépendamment de la nature du substituant. Malgré tout, l'interprétation complète des spectres RMN des dérivés PCP reste complexe et nécessite parfois l'utilisation de RMN 2D  $^1H$  et  $^{13}C$ , NOE tant ils peuvent devenir compliqués.

## 3. Un domaine d'applications large :

### 3.1. La synthèse stéréosélective :

L'importance croissante de l'utilisation du [2.2]paracyclophane comme ligand chiral planaire a été présentée dans une revue de *Gibson et Knight*, parue en 2003, soulignant les

applications récentes des dérivés mono- et disubstitués du [2.2]paracyclophane en catalyse asymétrique.<sup>26</sup>

### 3.1.1. Les dérivés monosubstitués :

Les énantiomères des [2.2]paracyclophanes monosubstitués sont habituellement préparés par résolution des composés clés **14-18** (Figure 9), qui sont ensuite modifiés suivant les besoins. La synthèse racémique de ces précurseurs, la préparation d'un grand nombre de dérivés chiraux monosubstitués, et leurs résolutions ont été présentées dans une revue récente de *Gibson et al.*<sup>26</sup> Les applications de quelques paracyclophanes monosubstitués seront traitées dans ce paragraphe par la sélection de quelques exemples représentatifs.

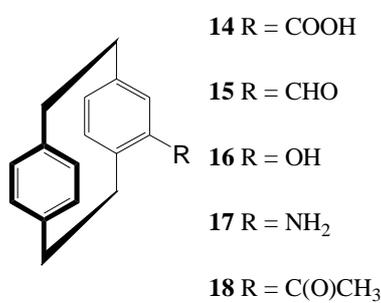
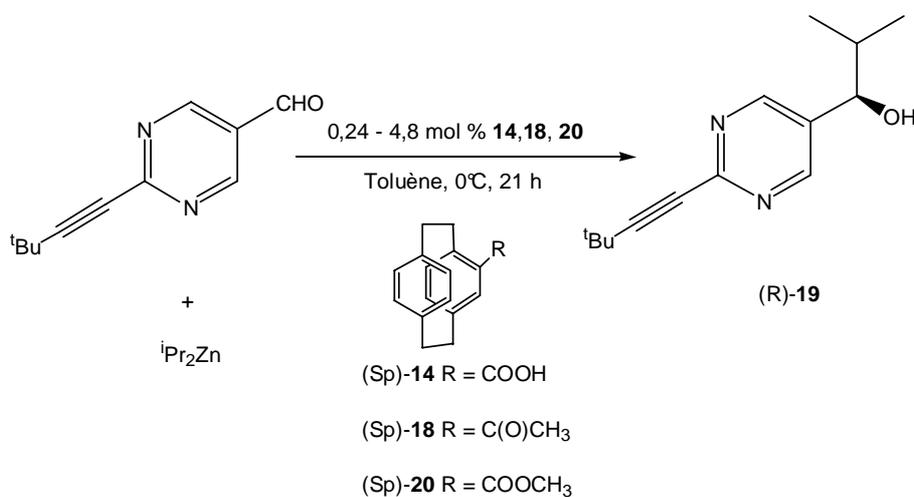


Figure 9 : Principaux précurseurs chiraux monosubstitués du [2.2]paracyclophane.

L'une des applications les plus efficaces pour les dérivés monosubstitués du PCP consiste en l'initiation de l'addition énantiosélective de diisopropylzinc sur des aldéhydes. *Soai et al.* ont, en particulier, examiné l'addition de diisopropylzinc sur le 2-(*tert*-butyléthynylpyrimidine)-5-carbaldéhyde en présence de ligands **14**, **18** et **20** (Schéma 6).<sup>27</sup>



La formation du pyrimidyl alcool **19** induit par l'acide (*Sp*)-**14**, par la méthylcétone (*Sp*)-**18** et l'ester (*Sp*)-**20** ainsi que l'amplification autocatalytique<sup>‡</sup> de l'excès énantiomérique (*ee*) est réalisée avec une excellente sélectivité que ce soit en présence de 4,8 % en mol ou avec des quantités nettement inférieures (0,24-0,095 % en mol) de l'inducteur chiral énantiopure. Une excellente stéréosélectivité peut être également obtenue avec un mélange enrichi en inducteur chiral (*ee* 88-96 %). Enfin, ces travaux ont aussi montré qu'un *ee* modéré (27-29 %) ou faible (2,5 %) de l'inducteur chiral était suffisant pour conduire à une énantiopureté élevée de l'alcool résultant **19**.

Un intérêt a également été porté à la synthèse d'amines et d'amides chirales.<sup>28</sup> *Bohn et Kühn* ont, en particulier, développé une classe intéressante de catalyseurs basés sur des complexes du vanadium incorporant des acides 4-*N*-hydroxyamiques du PCP (**20**) généré *in situ* lors des réactions de catalyse asymétrique (Schéma 7).

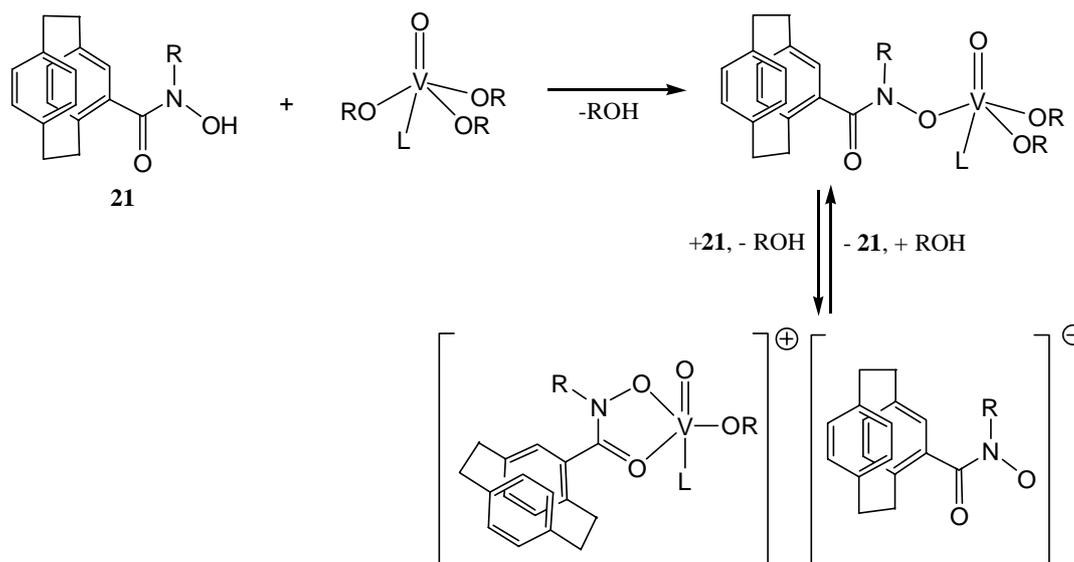
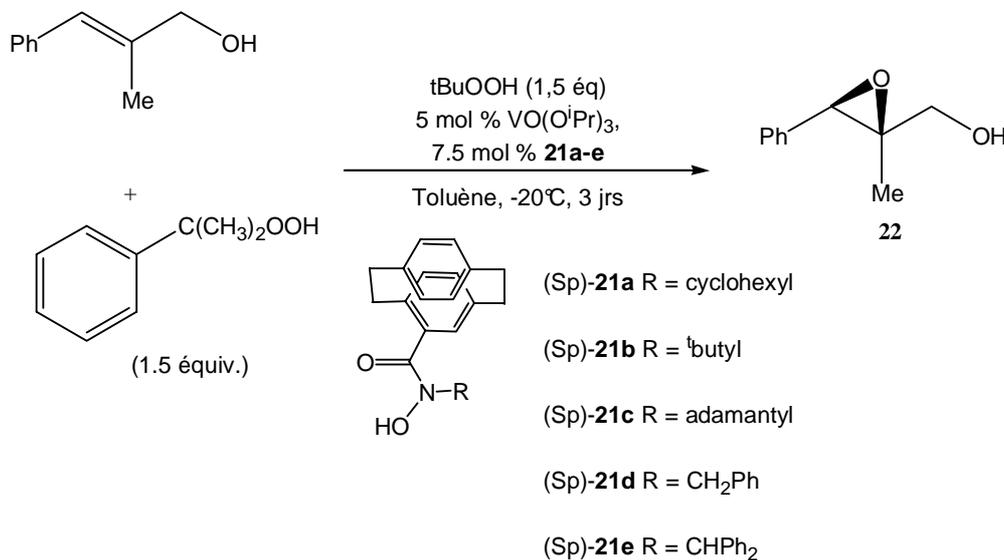


Schéma 7

Ces catalyseurs ont été utilisés pour l'époxydation asymétrique d'alcools allyliques (Schéma 8).<sup>29</sup> L'influence de différents facteurs tels que le substituant R sur l'atome d'azote, la source d'oxygène, la structure du substrat, le ratio entre les composants de la réaction, la température... a été étudiée permettant d'optimiser les conditions de réactions. Ainsi, l'époxyde **22** a pu être obtenu avec une énantiopureté supérieure à 72 %. Ce niveau

<sup>‡</sup> Processus au cours duquel les produits de la réaction favorisent la réaction et donc leur propre taux de formation.

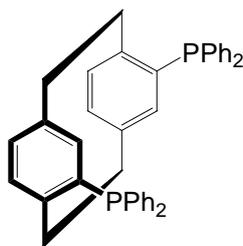
modéré d'énantiosélectivité a été rationalisé par la formation de deux complexes intermédiaires diastéréomériques alkylperoxy vanadium (V) avec une réactivité comparable dans un ratio 3 : 1.<sup>30</sup>



Sch\u00e9ma 8

### 3.1.2. Les d\u00e9riv\u00e9s bisubstitu\u00e9s :

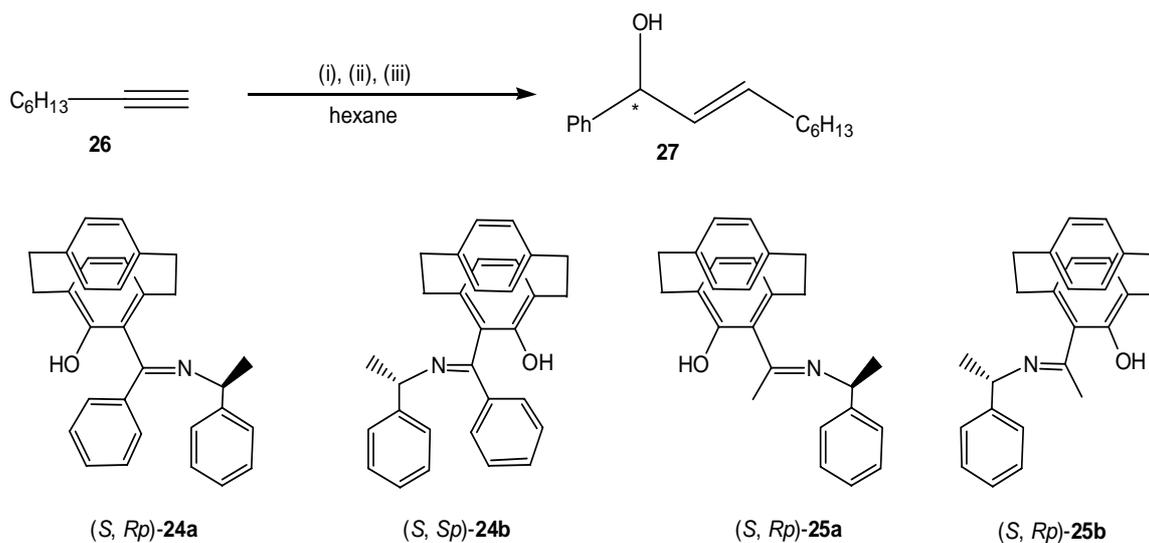
Dans cette cat\u00e9gorie, le [2.2]paracyclophane substitu\u00e9 par deux ligands phosphine, appel\u00e9 *PhanePhos* (**23**) est sans doute le plus connu (*Figure 10*).<sup>31</sup> D\u00e9velopp\u00e9 en 1997 par *Rossen et Pye*,<sup>32</sup> il a prouv\u00e9 successivement son efficacit\u00e9 dans l'hydrog\u00e9nation d'acides d\u00e9hydroamin\u00e9s et d'acides allyliques catalys\u00e9e par du rhodium,<sup>32,33</sup> dans l'amination catalys\u00e9e par du palladium,<sup>34</sup> dans l'hydrog\u00e9nation de  $\beta$ -c\u00e9toesters catalys\u00e9e par du ruth\u00e9nium,<sup>35</sup> dans l'hydroboration de cycloprop\u00e8nes,<sup>36</sup> et plus r\u00e9cemment, dans l'hydrog\u00e9nation de c\u00e9tones non fonctionnalis\u00e9es catalys\u00e9e par un complexe du ruth\u00e9nium du type « Noyori ».<sup>37</sup>



23

Figure 10 : PhanePhos.

Les dérivés bisubstitués du PCP peuvent être également utilisés dans des réactions d'additions d'alcénylzinc sur des aldéhydes.<sup>38</sup> Une série de ligands imines **24-25** du PCP possédant à la fois une chiralité planaire et tétraédrique développée par *Dahmen et Bräse* a été testée pour ce type d'additions. Lors de cette réaction, l'alcényl zinc est préparé *in situ* : l'hydroboration de l'oct-1-yne **26** avec le dicyclohexylborane suivie par une transmétalement avec le diéthylzinc conduit à l'espèce alcénylzinc.<sup>39</sup> L'addition de 2 mol % de **24a** ou **24b** et du benzaldéhyde à -10°C conduit à l'alcool allylique chiral **27** avec un rendement de 64-70 % et un *ee* de 68-81 % alors que les ligands **25a** et **25b** permettent dans les mêmes conditions, d'obtenir **27** avec un rendement de 62-69 % et un *ee* de 85-86 % (Schéma 9).



- (i) 1,5 équiv. HB<sup>c</sup>Hex<sub>2</sub>, 0°C à T<sub>amb</sub>  
(ii) 2 équiv. ZnEt<sub>2</sub>, hexane, -78°C, 1h  
(iii) 2-5 mol % **24** ou **25**, 1 équiv. benzaldéhyde, -10 à 30°C, 12h

Schéma 9

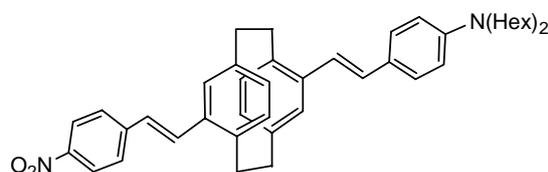
Ces travaux ont également montré que les ligands (*S, Rp*)-**24a** et (*S, Rp*)-**25a** conduisent au stéréoisomère *S* du produit **27** tandis que les ligands (*S, Sp*)-**24b** et (*S, Sp*)-**25b** donne le stéréoisomère *R*. Ces résultats prouvent que la nature du stéréoisomère obtenu est liée à la nature de la chiralité planaire (*Sp* ou *Rp*).

### 3.2. L'Optique Non Linéaire (ONL) :

Les matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) constituent une classe de composés particulièrement utiles pour une variété d'applications telle que la modulation du signal, la microfabrication, la thérapie contre le cancer.<sup>40</sup> Une des voies les plus classiques pour l'élaboration et l'optimisation de molécules efficaces pour des applications en optique non

linéaire quadratique (où la réponse est proportionnelle au carré du champ électrique E) est basée sur le transfert de charge intramoléculaire (ICT) d'un fragment donneur vers un fragment accepteur à travers un système d'électrons  $\pi$ -délocalisables.<sup>41</sup> Cet espaceur peut être un dérivé du benzène, du stilbène ou du thiophène. En parallèle à ces travaux, le transfert de charge intermoléculaire non conventionnel, tel que les interactions électroniques entre le groupement donneur et le groupement accepteur à travers l'espace, a été relativement peu étudié. Ces interactions non covalentes, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1, jouent un rôle fondamental dans la chimie supramoléculaire. Parmi elles, l'interaction arène-arène joue un rôle important notamment, dans la complexation de fragments métalliques sur le PCP.<sup>42</sup> Une telle interaction électronique pourrait être avantageusement impliquée dans des transitions ICT à l'origine de propriétés ONL quadratiques à l'échelle moléculaire.

A partir de cette réflexion, *Zyss et al.* élaborèrent des dérivés de type « *push-pull* » du PCP avec deux chaînes chromophores  $\pi$ -conjuguées incorporant aux extrémités un groupement donneur et un groupement accepteur (*Schéma 10*).<sup>43</sup>



**Schéma 10**

Les mesures d'hyperpolarisabilité effectuées sur cette molécule montrent sans ambiguïté un transfert de charge à travers l'espace.<sup>43</sup> En effet, cette superposition des unités stilbènes dans la molécule permet de multiplier par trois la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta_{EFISH}$  ( $\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz}$ ). Cette transition ICT est contrôlée par l'interaction transannulaire du PCP et est unidirectionnelle, allant du groupement donneur vers le groupement accepteur. Dans la continuité de ces travaux, *Bazan et Bartholomew* étudièrent les combinaisons plus complexes (DA, DD, AA) de ces groupements donneurs (D) et accepteurs (A) par une tétrasubstitution du PCP (*Schéma 11*).<sup>44</sup>

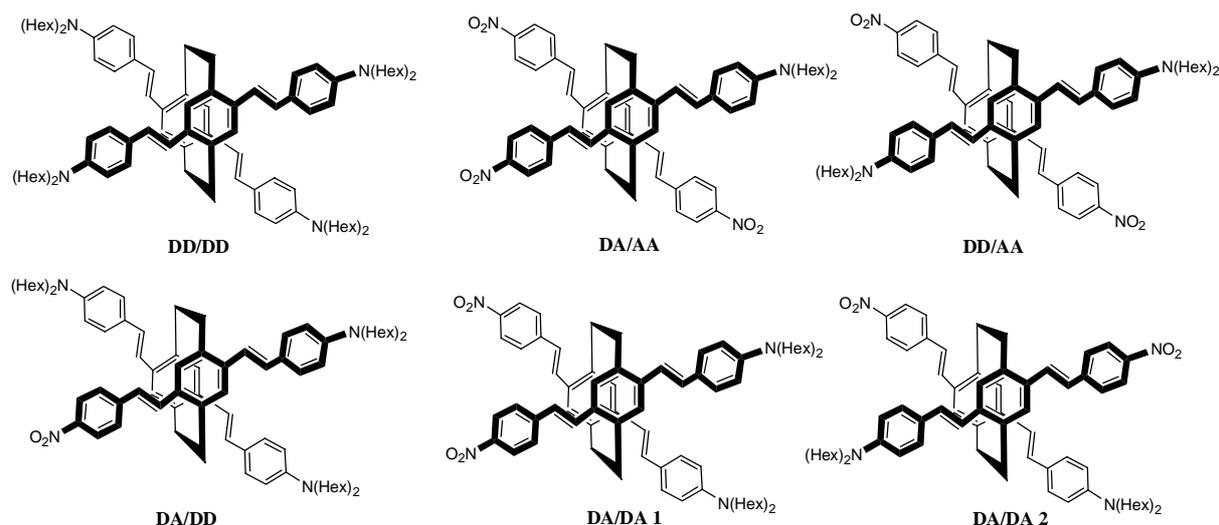


Schéma 11

La disposition des groupements donneurs et accepteurs dans cette structure tridimensionnelle conduit à des propriétés optiques inattendues. Ainsi, pour les dérivés **DA/AA**, **DD/AA** et **DA/DD**, la relaxation permettant de passer d'un état  $S_2$  (état monomère) à  $S_1$  (état phane) est incomplète et une émission à partir de  $S_2$  peut être ainsi observée. Enfin, des travaux récents par cette même équipe ont également porté sur les dérivés de type **DD/DD** en faisant varier le nombre d'unités phénylvinylènes pour des applications en absorption non linéaire à deux photons (TPA) (Schéma 12).<sup>45</sup>

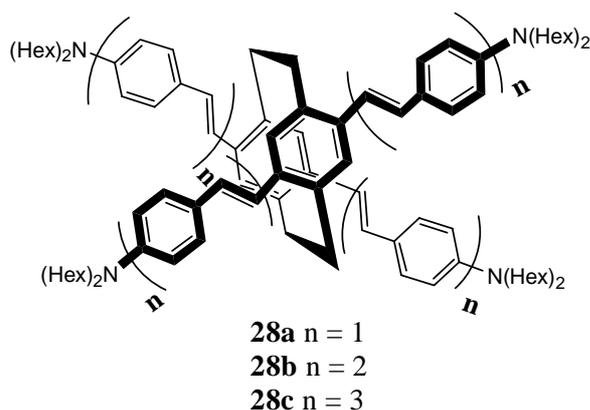


Schéma 12

Les dérivés **28b** et **28c** ont présenté deux TPA relativement larges dans la région de 700 à 850 nm. Cette largeur de fenêtre spectrale (150 nm) de la TPA permet une grande flexibilité dans les longueurs d'ondes utilisées pour l'excitation, ce qui est particulièrement utile pour des applications en imagerie ou dans la limitation du pouvoir optique. A titre

d'exemple, la région spectrale de ces chromophores possède un domaine commun avec celui des lasers Ti-saphir, qui sont les sources les plus couramment utilisées pour la microscopie de fluorescence à deux photons.<sup>45</sup>

### 3.3. La synthèse de polymères :

#### 3.3.1. La polymérisation CVD :

Pour un grand nombre d'applications high-tech (biomatériaux, LED, lasers Ti-saphir...), il existe une forte demande de films minces de polymères.<sup>46</sup> Parmi ces derniers, les films de poly(*p*-xylylènes) ont été le sujet de nombreuses investigations. Cet engouement peut s'expliquer par leurs propriétés physico-chimiques particulières : haute résistance aux solvants, constante diélectrique faible... Bien que les poly(*p*-xylylènes) peuvent être conventionnellement préparés par des méthodes électrochimiques,<sup>47</sup> la polymérisation Déposition Chimique en Phase Vapeur (CVD) des dérivés du PCP constitue la voie la plus couramment employée pour le dépôt de ces polymères sur des surfaces.<sup>48</sup> La formation de dérivés du poly(*p*-xylylène) à partir du [2.2]paracyclophane s'effectue suivant le mécanisme décrit dans la figure 11, impliquant la coupure des ponts éthylènes du [2.2]paracyclophane. Généralement, la polymérisation CVD s'effectue sans l'aide de catalyseurs, de solvants ou d'initiateurs et a l'avantage de ne pas former de sous-produits. De plus, la polymérisation réalisée lors de la dernière étape s'effectue à des températures relativement basses (< 45°C).

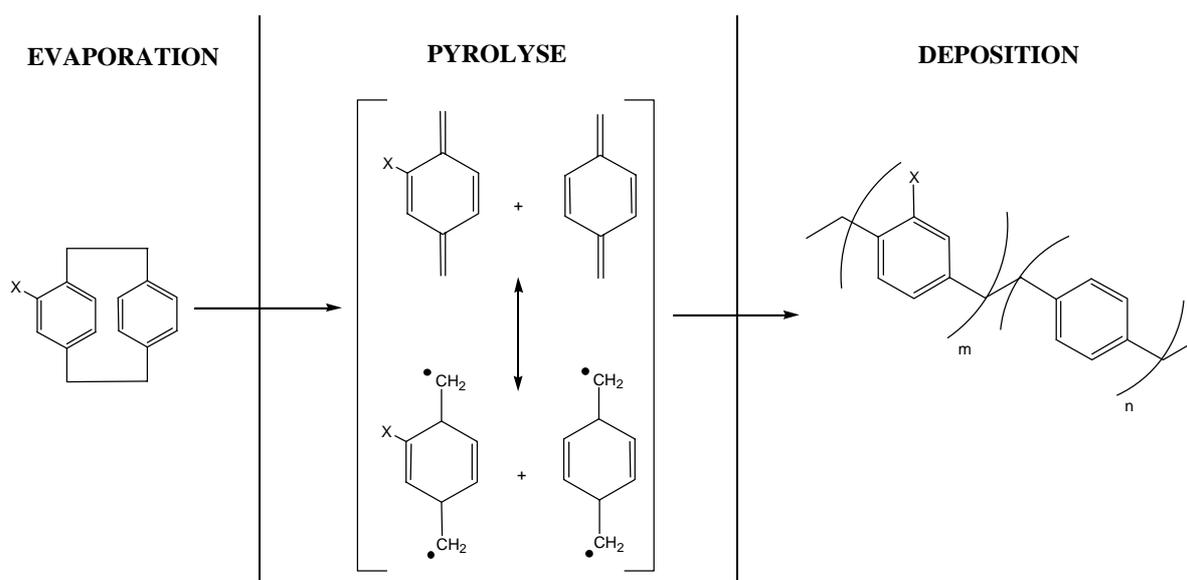
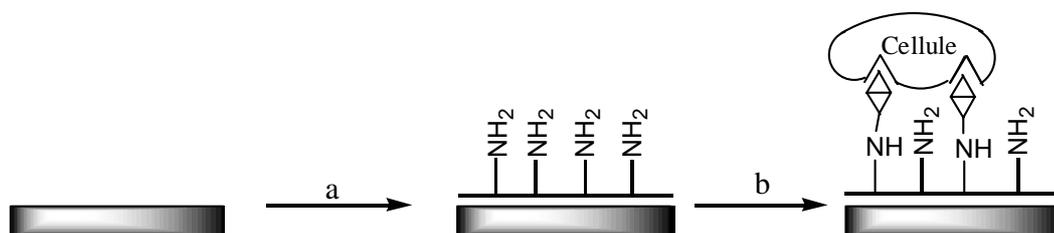


Figure 11 : Mécanisme de polymérisation CVD des dérivés du PCP.

La polymérisation CVD constitue une stratégie particulièrement pertinente pour les applications biomédicales notamment grâce à la possibilité d'incorporer des groupements fonctionnels. Ces groupements fonctionnels peuvent être ensuite utilisés pour conjuguer des biomolécules à implanter sur la surface tels que des protéines, des antigènes ou encore des récepteurs cellulaires.<sup>49</sup> Le dépôt biomimétique résultant fournit des interfaces qui peuvent permettre un contrôle des interactions entre le biomatériau et l'organisme. A titre d'exemple, *Lahan et al.* se sont intéressés à la polymérisation CVD de dérivés du PCP fonctionnalisés par des groupements amines (*Figure 12*).<sup>50</sup> Les groupements amines agissent comme groupements nucléophiles capables de lier la biomolécule à la surface.



**Figure 12 :** Concept de dépôt biomimétique pour le contact avec les tissus basé sur la polymérisation CVD d'aminopCP. **a)** Polymérisation CVD de l'aminopCP conduisant à une surface réactive. **b)** Greffage de cytokines à l'interface, par exemple, des récepteurs de cellule.

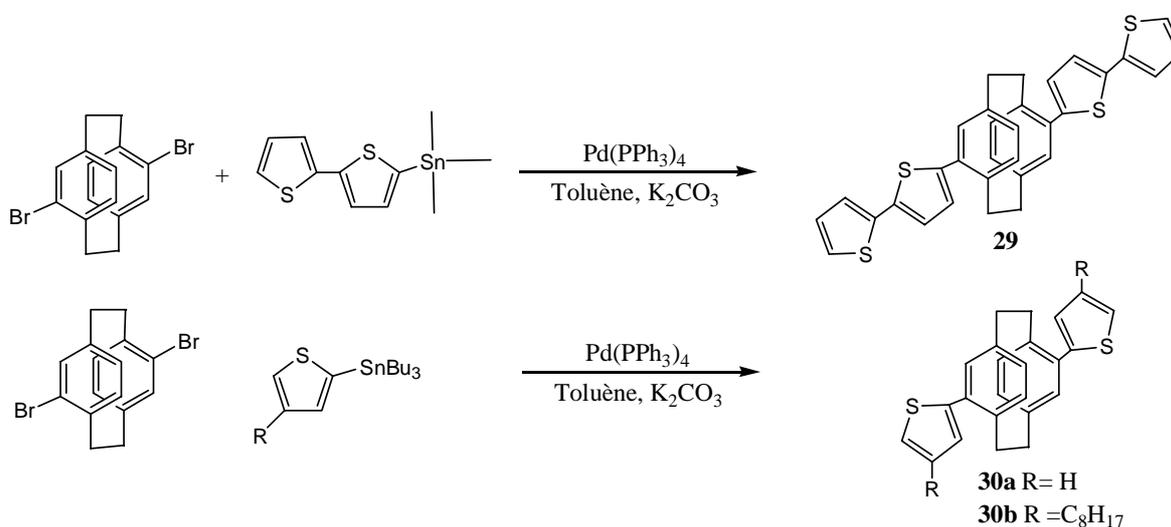
La polymérisation CVD du 4-aminoPCP sur le cuivre permet d'obtenir un film transparent de poly(amino-*p*-xylylène-co-*p*-xylylène) présentant une excellente adhésion sur le substrat. Ce dispositif a permis d'immobiliser des inhibiteurs de thrombine (enzyme responsable de la coagulation) sur des implants métalliques cardiovasculaires.<sup>51</sup>

### 3.3.2. Les autres voies d'obtention de polymères conducteurs :

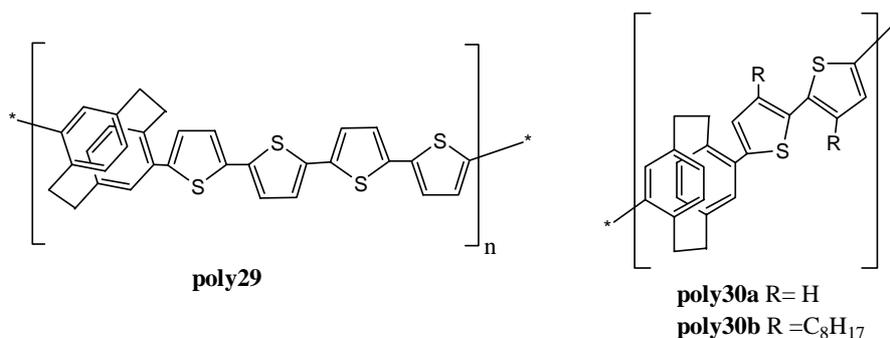
La conductivité de polymères dopés nécessite la migration des porteurs de charge le long de la chaîne conjuguée et entre les chaînes.<sup>52</sup> La présence d'une interaction de type  $\pi$ -stacking due à l'introduction du PCP dans le squelette du polymère permet de faciliter la migration entre les chaînes. Au contraire de la polymérisation CVD, les méthodes de synthèse de polymères  $\pi$ -conjugués présentées ci-dessous sont non destructives étant donné que le squelette PCP est conservé.

### 3.3.2.1. L'électropolymérisation :

Une des stratégies pour obtenir des polymères conducteurs consiste à attacher des substituants électroactifs sur le squelette PCP, notamment des unités thiophènes. Les polythiophènes constituent une classe importante de polymères conducteurs avec des propriétés ONL et d'émission de lumière intéressantes.<sup>53</sup> Cet axe de recherche a été initialement développé au sein de notre équipe par *Guyard et al.*<sup>54</sup> Ces études ont ensuite été approfondies par *Sahli et al.* afin d'examiner de manière plus détaillée l'influence de l'interaction transannulaire sur les propriétés de ces polymères.<sup>55</sup> Les monomères synthétisés par un couplage de Stille sont des dérivés bisubstitués du PCP portant des unités thiophènes (*Schéma 13*).



Par le biais des thiophènes électroactifs, ces monomères sont ensuite électropolymérisés pour fournir les polymères **poly29** et **poly30** (*Schéma 14*).



Les films de ces polymères du PCP fonctionnalisés par des thiophènes sur une électrode en ITO sont électroactifs et électrochromes, présentant un changement de couleur allant de jaune-orange vers le noir après oxydation.<sup>54</sup> Ces films présentent également des propriétés de fluorescence : après excitation à 350 nm, les polymères **poly29** présentent une émission intense à 500-550 nm avec des rendements quantiques élevés.<sup>55a</sup> La présence de l'interaction transannulaire du PCP permet une meilleure délocalisation des charges et des excitons<sup>§</sup> le long de la chaîne du polymère. De telles propriétés permettent d'envisager leur incorporation dans des matériaux pour la construction de LED ou d'édifices organiques pour l'ONL.

### 3.3.2.2. Par couplage de Sonogashira :

Un intérêt soutenu a été porté sur la synthèse de polymères  $\pi$ -conjugués du PCP incorporant un espaceur acétylénique. Ces travaux initiés par *Morisaki et Chujo* consistent à conjuguer le 4,16-biséthynylPCP avec des unités  $\pi$ -délocalisables généralement utilisées dans le domaine des matériaux photoniques (LED, photodiodes) tels que des dérivés du carbazole ou de la phénylamine.<sup>56</sup> La synthèse de ces dérivés s'effectue généralement par le biais d'un couplage de Sonogashira (*Schéma 15*).

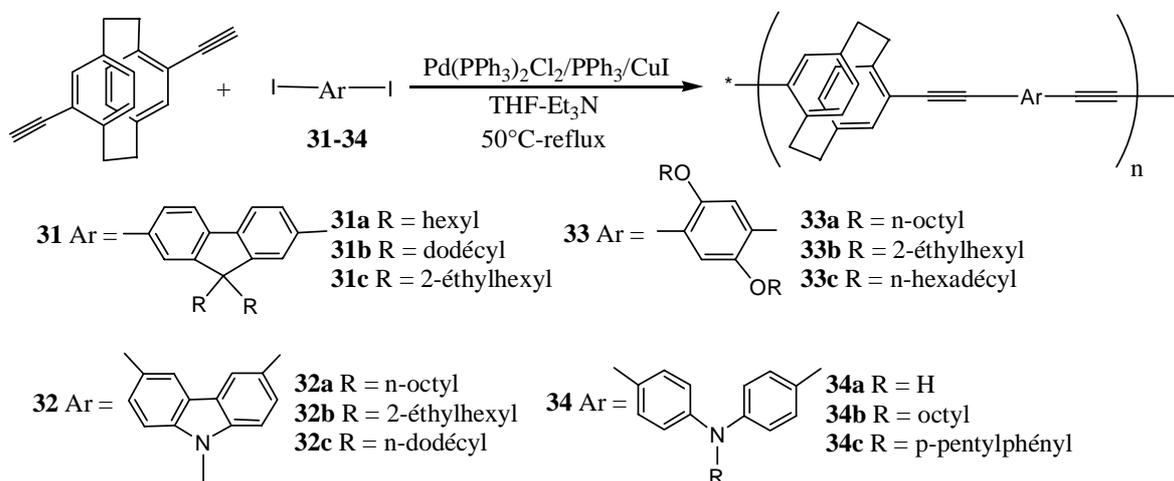


Schéma 15

Les polymères obtenus ont montré une extension de la délocalisation  $\pi$  via l'interaction transannulaire et des propriétés physico-chimiques intéressantes.<sup>56</sup> L'analyse

<sup>§</sup> La façon instinctive de concevoir un exciton est de le voir comme étant une paire électron-trou corrélée par des forces de Coulomb.

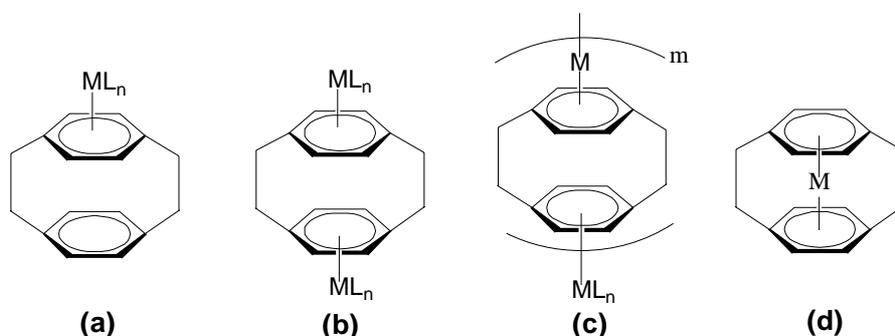
thermogravimétrie (ATG) a montré de manière générale une bonne stabilité thermique de ces polymères, suffisante pour être utilisée dans les matériaux photoniques. Ces polymères ont présenté également une photoluminescence intense en solution et à l'état solide.<sup>56</sup>

### 3.4. La chimie organométallique :

Les complexes des métaux de transition du PCP constituent un domaine intéressant et nouveau en chimie organométallique. Il existe de nombreuses publications traitant de la synthèse et de la caractérisation spectroscopique de tels complexes.<sup>57</sup> Ces études permettent d'obtenir des informations précieuses sur le comportement structural du squelette PCP après coordination sur un centre métallique.

#### 3.4.1. La coordination $\pi$ :

Les réactions de métaux carbonyles sur le squelette PCP conduisent à des complexes  $\pi$  métal-arène aux modes de coordination variés. Ces complexes  $\pi$  sont les plus couramment rencontrés dans la littérature en ce qui concerne l'application du PCP en chimie organométallique. Quatre variations possibles du mode de coordination du PCP dans ces complexes sont illustrées dans la figure 13.



**Figure 13 :** Variations possibles du mode de coordination  $\pi$  dans les complexes du PCP.

Les complexes du PCP du mode de coordination (a) sont les plus courants.<sup>58</sup> Les co-ligands stabilisants peuvent être des ligands carbonyles, amines et cyclopentadiényles. A titre d'exemple, des complexes de [Cr( $\eta^6$ -PCP)(CO)<sub>3</sub>]<sup>58a</sup> (Schéma 16a) et du ruthénium [Ru( $\eta^6$ -PCP)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl]<sup>58b</sup> (Schéma 16b) avec une structure en tabouret et des complexes de rhodium et d'iridium du type [M( $\eta^6$ -PCP)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Schéma 16c) avec une structure en triple-pont ont été bien caractérisés cristallographiquement.<sup>57c</sup>

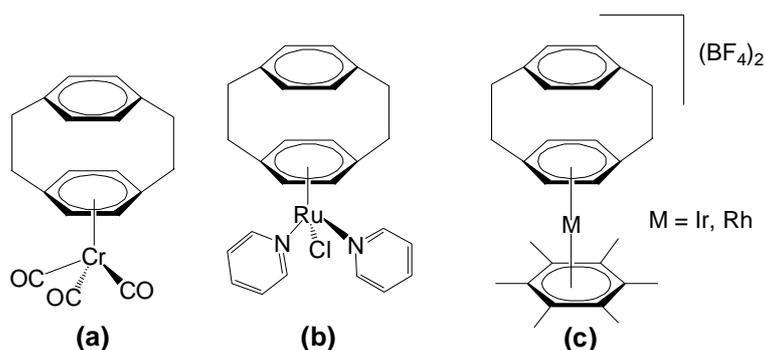


Schéma 16

Toutefois, pour des raisons stériques et électroniques, la recherche dans le domaine des complexes du PCP s'est principalement concentrée sur le ruthénium comme centre métallique.<sup>59</sup> L'exemple le plus simple de complexes du Ru-PCP est le complexe dicationique  $[\text{Ru}(\text{II})(\eta^6\text{-hexaméthylbenzène})(\eta^6\text{-PCP})]^{2+}$  (Schéma 17a).<sup>60</sup> Son comportement électrochimique peut être comparé au  $[\text{Ru}(\text{II})\text{bis}(\eta^6\text{-hexaméthylbenzène})]^{2+}$  (Schéma 17b), lequel est aisément réduit dans un processus à deux électrons en  $\text{Ru}(0)$ .<sup>61</sup> Lors de ce processus, l'un des ligands  $\eta^6$  change son haptacité à  $\eta^4$  afin de respecter la règle des 18 électrons. Le système aromatique perd ainsi sa planéarité, ce qui est facilement réalisable dans le cas du PCP.<sup>62</sup> Gallas *et al.* ont ensuite introduit des substituants vinyles **35** et méthacrylates **36** du PCP afin d'examiner le comportement électrochimique de ces derniers (Schéma 17c et d).<sup>63</sup> Outre un comportement analogue en réduction des complexes **35-36** par rapport au complexe du PCP non substitué (Schéma 17a), l'oxydation irréversible de ces complexes a conduit à une modification de la surface de l'électrode par dépôt d'un film électroactif, dont la nature n'a toutefois pas été déterminée à ce jour.

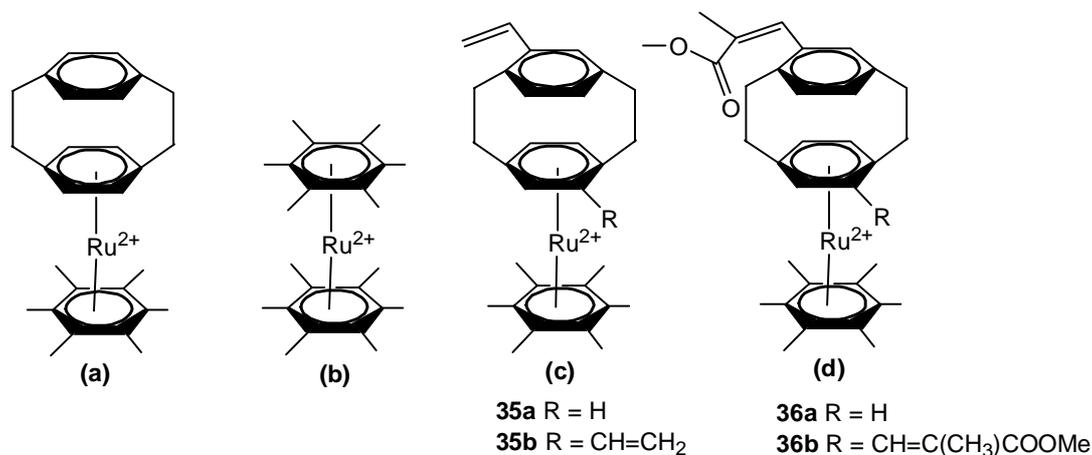
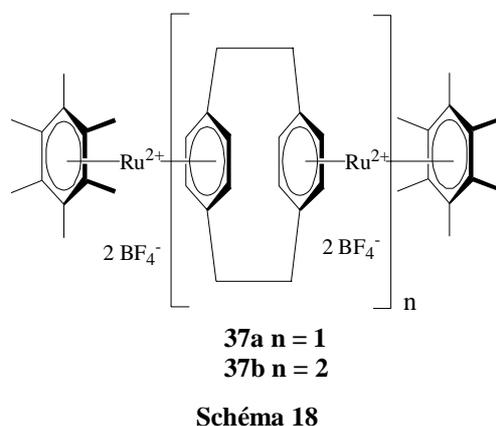


Schéma 17

D'un autre côté, les complexes du PCP possédant le mode de coordination (b)<sup>64,65</sup> et (d)<sup>66,67</sup> sont relativement limités. Les structures cristallographiques de complexes du Ru

contenant des ligands cyclopentadiényles et arène, avec un double-pont  $[\text{Ru}_2(\eta^5, \eta^5\text{-PCP})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>64</sup> et  $[\text{Ru}_2(\eta^6, \eta^6\text{-PCP})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2](\text{TCNQ})_2$ <sup>65</sup> ont été reportées.

Enfin, le mode de coordination (c) constitue une voie privilégiée pour l'obtention de polymères organométalliques. Des exemples de polymères à base de fer, d'argent ou encore de ruthénium ont ainsi été reportés.<sup>68</sup> Ces derniers sont susceptibles de présenter des propriétés intéressantes en conduction si les centres métalliques peuvent atteindre différents types d'oxydation (valence mixte).<sup>69</sup> Dans cette optique, *Boekelheide* a étudié un di-et tri-complexe du ruthénium **37a** et **37b** où les centres métalliques sont coordonnés aux cycles benzéniques du PCP (Schéma 18).<sup>59,64,68d</sup> Des expériences multicycles sur **37b** ont indiqué le début de son électrocristallisation sur l'électrode de travail en Pt.



### 3.4.2. Les autres exemples de complexes métalliques du PCP :

#### 3.4.2.1. Coordination via une liaison métal-P :

Les exemples les plus connus de liaison M-P concernent l'étude de la réactivité du diphényl[2.2]paracyclophanylphosphine vis-à-vis de complexes du Pd, Pt, Ru en vue d'applications en catalyse asymétrique.<sup>70</sup> Les complexes du Pd(II) et Pt(II) ont conduit à des comportements structuraux particuliers. Ainsi, la cristallisation du  $\text{Pt(II)}\{\text{PPh}_2(\text{PCP})\}_2\text{Cl}_2$  dans deux solvants différents :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{Et}_2\text{O}$  conduit à la formation de deux molécules totalement différentes à l'état solide (Figures 14 et 15).<sup>70c</sup> Ce résultat peut s'expliquer par des interactions intermoléculaires et intramoléculaires  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  complètement différentes à l'état solide entre ces deux espèces.



### 3.4.2.3. Coordination via une liaison $\sigma$ métal-C :

Deux exemples de complexes contenant une liaison  $\sigma$  métal-carbone ont été, à notre connaissance, reportés dans la littérature.<sup>72c,d</sup> Le premier est un palladacycle chiral planaire obtenu par la palladation de 2-oxazolinyll[2.2]paracyclophanes (Schéma 20a).<sup>72c</sup> Le second est un métallocène chiral du zirconium permettant la polymérisation d'oléfines (Schéma 20b).<sup>72d</sup>

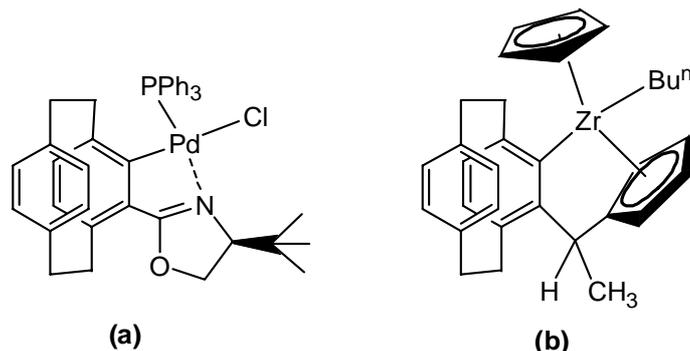


Schéma 20

### 3.4.2.4. Coordination via les carbones pontants :

D'autres complexes métalliques peuvent être obtenus en remplaçant les ponts éthylène du PCP par des éthyne, éthène ou encore dibromooléfines. Dans cette catégorie, le complexe Pt du paracyclophane-1-yne est sans doute le plus connu (Schéma 21).<sup>72e-f</sup>

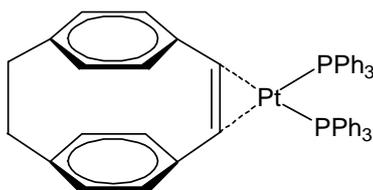


Schéma 21

## 4. Nos objectifs :

La chimie organométallique des complexes du PCP coordonnés via une liaison métal-carbone est relativement peu développée (c.f. paragraphe 3.4.2) alors que le potentiel de tels édifices est élevé. Les éléments de métaux de transition par leurs propriétés intrinsèques (magnétisme, propriétés rédox) permettent de moduler les caractéristiques des molécules organiques. De plus, la liaison  $\sigma$  métal-carbone possède une réactivité fascinante permettant

d'envisager des variations synthétiques autour de ce fragment (insertion d'oléfines, addition nucléophile,...). La stratégie que nous avons choisi de développer au sein de ce travail a été de préparer des ligands du PCP susceptibles d'être coordonnés (alcynes, isonitriles, silanes...) sur des centres métalliques et de conduire à des édifices organométalliques aux propriétés rédox et de luminescence singulières. Les objectifs des paragraphes 4.1, 4.2 et 4.3 seront décrits plus en détails dans les chapitres correspondants.

#### **4.1. Synthèse de dérivés éthylnyles du PCP et réactivité vis-à-vis de centres métalliques :**

##### **4.1.1. Synthèse de dérivés éthylnyles du PCP :**

Les groupements alcynes, avec leur géométrie linéaire, leur rigidité structurale, leur délocalisation électronique  $\pi$ -étendue ainsi que leur habilité à interagir avec des centres métalliques via un recouvrement  $p\pi$ - $d\pi$  constitue une classe de synthons particulièrement intéressants pour la construction de matériaux  $\pi$ -conjugués pour l'ONL ou l'électronique moléculaire. Ils sont des précurseurs efficaces du transfert d'énergie et d'électrons induits par la lumière.

Les études réalisées par *Morisaki et al.*, présentées dans le paragraphe 3.3 ont révélé que la synthèse de molécules  $\pi$ -conjuguées à partir d'espaceurs éthylnyles du PCP couplés à des unités  $\pi$ -délocalisables conduisaient à des propriétés de fluorescence élevées.<sup>56</sup> Sur cette base et en complément des travaux de notre équipe sur les PCP fonctionnalisés par des groupements thiophènes, un espaceur acétylénique a été introduit entre le PCP et les substituants thiophéniques (*Schéma 22*) afin de moduler les propriétés de fluorescence.<sup>54</sup> Une synthèse alternative des dérivés éthylnyles du PCP sera également présentée. Ces travaux seront développés dans le chapitre 1.

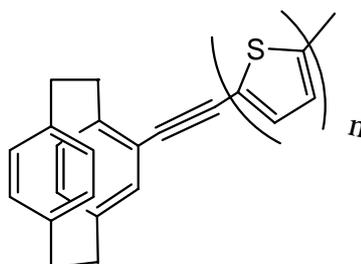


Schéma 22

#### 4.1.2. Réactivité des dérivés éthylnes du PCP vis-à-vis de centres métalliques :

Les dérivés acétyléniques constituent des briques pour la construction de matériaux organométalliques luminescents. La combinaison de ligands acétyléniques avec entre autres, des complexes bimétalliques du Pt a conduit à des édifices présentant une intense luminescence à l'état solide et en solution avec des temps de vie longs (*Figure 16*).<sup>72</sup> Sur la base de ces travaux, il nous a semblé prometteur d'impliquer ces ligands éthylnes synthétisés dans le chapitre 1, dans la construction de complexes acétyléniques. Ces travaux seront présentés dans le chapitre 2.

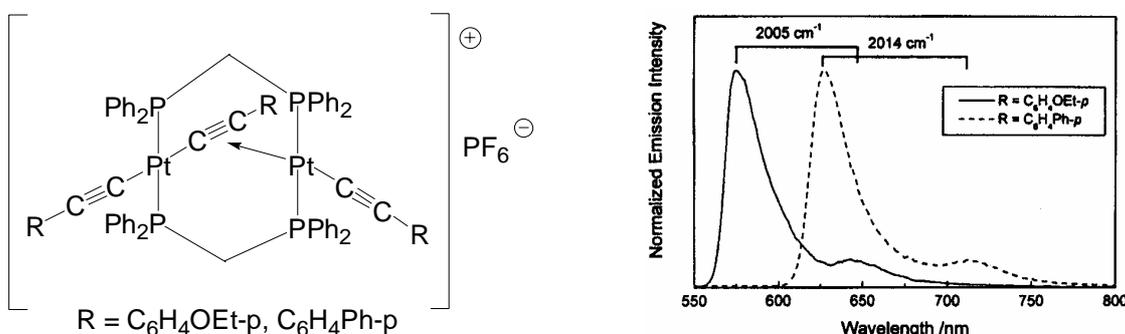


Figure 16 : Spectre d'émission à l'état solide du  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\text{C}\equiv\text{CR})_2][\text{PF}_6]$ .

#### 4.2. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane et réactivité vis-à-vis de complexes bimétalliques :

Les isonitriles, par la présence de la liaison polarisée  $\text{N}\equiv\text{C}$  (charge positive sur l'azote et charge négative sur le carbone), possèdent une réactivité fascinante : l'isonitrile pouvant jouer le rôle à la fois d'électrophile ou de nucléophile. Ces caractéristiques lui permettent d'être rencontré dans de nombreux domaines applications incluant la chimie organique (addition électrophile, addition nucléophile, cycloaddition...),<sup>73,74</sup> la construction de SAMs (Self Assembled Monolayers) sur des substrats métalliques (Ni, Pt...)<sup>75</sup> et, en particulier, la chimie de coordination.<sup>76</sup> Dans ce cas, ces derniers sont présentés comme des ligands L à deux électrons, isoélectroniques aux alcynes, capables de se coordiner via une liaison  $\sigma$  M-C mais également via une liaison  $\text{M}=\text{C}$ . Par conséquent, dans la continuité de nos travaux sur la construction de complexes métalliques avec une liaison  $\sigma$  M-C et par analogie avec les alcynes, il nous a semblé pertinent de synthétiser et d'étudier la réactivité du 4-isocyanoPCP

(Schéma 23) vis-à-vis de complexes homo- et hétérobimétalliques du type  $[XM(\mu\text{-dppm})_2M'X]$  ( $M = \text{Pd, Pt}$  ;  $M' = \text{Pd, Pt}$  et  $X = \text{Cl, I}$ ).

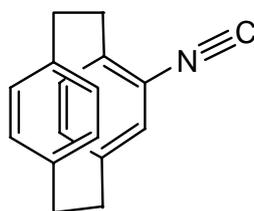
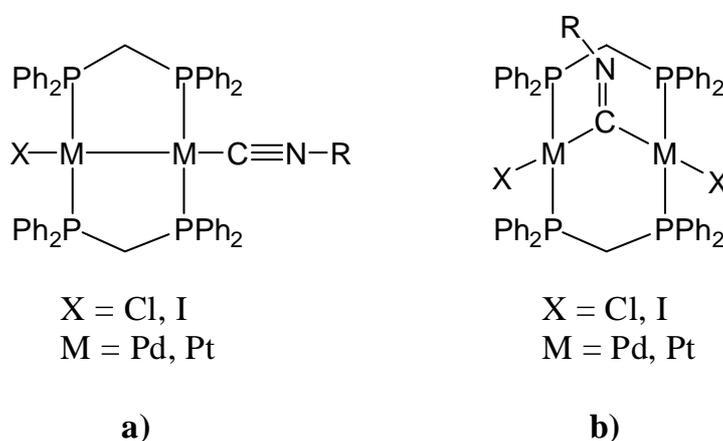


Schéma 23

De plus, la construction de polymères organométalliques et de coordination où le fragment métallique est incorporé au squelette est devenue un domaine d'intérêt croissant dans les années récentes. Parmi ces nouveaux matériaux, les oligomères et polymères contenant des Pd- et Pt-isonitrile constituent une famille intéressante de composés conjugués, étudiés à la fois pour leurs propriétés optiques, de luminescence et de conductivité.<sup>77</sup>

Dans cette optique, une série de complexes homo et hétérobimétalliques M-M ( $M = \text{Pd, Pt}$ ) contenant des ligands isonitriles variés pour permettre la comparaison avec la réactivité du 4-isocyanopcp a été préparée (Figure 17).



**Figure 17** : Exemples de complexes homo et bimétalliques isonitriles présentant a) une structure terminale et b) une structure pontante (A-frame).

Les propriétés chimiques, structurales et photophysiques de ces complexes ainsi que les paramètres contrôlant la coordination de l'isonitrile (terminal, Figure 17a contre pontant, Figure 17b) ont été plus particulièrement étudiés. Le mode de coordination joue un rôle crucial dans l'élaboration de polymères organométalliques et de coordination. Ces travaux seront présentés dans le chapitre 3.

### 4.3. Applications de dérivés du PCP aux réactions d'hydrosilylation et greffage sur des surfaces :

#### 4.3.1. Dérivés du PCP avec une liaison Si-H :

Dans la continuité des travaux de notre équipe sur les dérivés silanes,<sup>78</sup> il nous a semblé prometteur de synthétiser les homologues silylés du PCP incorporant une liaison Si-H et d'étudier leur réactivité vis-à-vis de fragments organométalliques (*Schéma 24*) ainsi que leur potentiel dans des réactions d'hydrosilylation. Ces travaux seront présentés dans le chapitre 4.

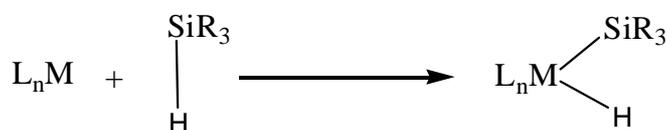
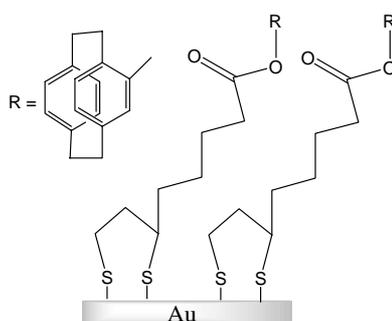


Schéma 24

#### 4.3.2. Fonctionnalisation du PCP en vue du greffage sur une surface :

Bien que la conception de SAMs sur des surfaces de substrats permettrait d'immobiliser les dérivés du PCP sur un substrat solide sans détruire le squelette de la molécule et par conséquent, l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  entre les deux cycles benzéniques, peu d'exemples de monocouches auto-assemblées (SAMs) de dérivés du PCP ont été reportés dans la littérature.<sup>79,80</sup> Cette stratégie constitue pourtant une alternative très intéressante au dépôt par voie CVD. Dans cette optique, des stratégies alternatives d'immobilisation de dérivés du PCP sur des surfaces de verre ou d'or qui ne détruiront pas le squelette PCP ont été développées (*Figure 18*). Ces travaux seront également présentés dans le chapitre 4.



**Figure 18** : Exemples de SAMs d'un dérivé du PCP greffé sur une surface d'or.

## Références bibliographiques

1. Pour des revues récentes sur le sujet, voir: (a) *L'Actualité Chimique* **2005**, 290-291; (b) Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. C. S., Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258; (c) Ratner, M. A. *Materials Today* **2002**, 20-27; (d) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2005**, *44*, 5592-5629.
2. Cacialli, F.; Samorì, P.; Silva, C. *Materials Today* **2004**, 24-32.
3. Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. *Science* **2003**, *302*, 1904-1905.
4. (a) Gazit, E. *The FASEB journal* **2002**, 77-82; (b) Claessens, C. G.; Stoddart, J. F. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254-272; (c) Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423; (d) Poater, A.; Moradell, S.; Pinilla, E.; Poater, J.; Solà, M.; Martinez, M. A. *Dalton Trans.* **2006**, *6*, 1188-1196; (e) Nakano, T.; Yade, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15474-15484.
5. Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2533-2537.
6. Brown, C. J.; Farthing, A. C. *Nature* **1949**, *164*, 915-916.
7. (a) Bazan, G. C.; (Jr), W. J. O.; Lachicotte, R. J.; Tretiak, S.; Chernyak, V.; Mukamel, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9188-9204; (b) Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30-39; (c) Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5183-5196.
8. Hope, H.; Bernstein, J.; Trueblood, K. N. *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 1733-1742.
9. Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Antonov, D. Y. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 817-823.
10. (a) Kleinschroth, J.; Hopf, H. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1982**, *21*, 469-486; (b) Aly, A. A.; Hopf, H.; Ernst, L.; Dix, I.; Jones, P. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3001-3006; (c) Aly, A. A.; Ehrhardt, S.; Hopf, H.; Dix, I.; Jones, P. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 335-350; (d) Aly, A. A.; Hopf, H.; Ernst, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3021-3029; (e) Minuti, L.; Marrocchi, A.; Tesei, I.; Gacs-Baitz, E. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8789-8792.
11. (a) Sergeeva, E. V.; Vorontsov, E. V.; Mikul'shina, V. V.; Vorontsova, E. V.; Smirnov, F. M.; Dolgushin, F. M.; Yanovsky, A. Y.; Rozenberg, V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1998**, *47*, 144-152; (b) Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; McGradym, J. E.; Mingos, D. M. P.; Wilson, D. *J. J. C. S.; Dalton Trans.* **1995**, 4039-4043.
12. Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Martinez, A.; Alexandrova, L.; Garcia, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 225-234.
13. Starikova, Z. A.; Fedyanin, I. V.; Antipin, M. Y. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *53*, 1779-1805.
14. Cram, D. J.; Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6289-6294.

15. (a) Cram, D. J.; Harris Jr., F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4642-4651; (b) Falk, H.; Schlögl, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 383-384; (c) Reich, H. J.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3517-3526; (d) Weigang Jr., O. E.; Nugent, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4555-4556; (e) Nugent, M. J.; Weigang Jr., O. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4556-4558; (f) Falk, H.; Reich-Rohrwig, P.; Schlögl, K. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 511-527; (g) Delton, M. H.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2741-2748.
16. (a) Delacroix, O.; Gladysz, J. A. *Chem. Commun.* **2003**, 665-675; (b) Bolm, C.; Legros, J.; Paih, J. L.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254; (c) Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Muniz, K.; Hermanns, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3284-3308; (d) Muniz, K.; Bolm, C. *Chemistry : A European Journal* **2000**, *6*, 2309-2316; (e) Wagner, G.; Herrmann, R. In *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; Togni, A.; Hayashi, T. Eds.; VCH: Weinheim, **1995**; pp. 173-218; (f) Hayashi, T. In *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; Togni, A.; Hayashi, T. Eds.; VCH: Weinheim, **1995**; pp. 105-142.
17. Pour quelques references récentes : voir Rozenberg, V.; Sergeeva, E.; Hopf, H. Cyclophanes as Templates in Stereoselective Synthesis. In *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R.; Hopf, H. Eds.; VCH: Weinheim, **2004**; pp. 435-462.
18. Cram, D. J.; Hornby, R. B.; Truesdale, E. A.; Reich, H. J.; Delton, M. H.; Cram, J. M. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1757-1768.
19. Cram, D. J.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
20. Cram, D. J.; Allinger, N. L.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6132-6141.
21. (a) Kheehn, P. M. In *Cyclophanes*; Kheehn, P. M.; Rosenfeld, S. M. Eds.; Academic Press: New York, **1983**; Vol. *1*; pp. 69-238; (b) Cram, D. J.; Bauer, R. H.; Allinger, N. L.; Reeves, R. A.; Wechter, W. J.; Heilbronner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5977-5983.
22. Gleiter, R. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *51*, 4453-4456.
23. Spanget-Larsen, J. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **1983**, *64*, 187-203.
24. Hopf, H.; Gleiter, R. *Modern cyclophane chemistry*, Wiley-VCH ed.: Weinheim, 2004.
25. Ernst, L. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2000**, *37*, 47-190.
26. Gibson, S. E.; Knight, J. D. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1256-1269.
27. Tanji, S.; Ohno, A.; Sato, I.; Soai, K. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 287-289.
28. (a) Pelter, A.; Crump, R. A. N. C.; Kidwell, H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1273-1276; (b) Pelter, A.; Kidwell, H.; Crump, R. A. N. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 3137-3139; (c) Kreis, M.; J. Friedmann, C.; Bräse, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7387-7394.
29. (a) Bolm, C.; Kühn, F. E. *Synlett.* **2000**, 899-901; (b) Bolm, C.; Beckmann, O.; Kühn, F. E.; Palazzi, C.; Adam, C.; Rao, P. B.; Saha-Möller, C. R. *Tetrahedron : Asymmetry* **2001**, *12*, 2441-2446.

30. Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Kühn, T.; Bolm, C. *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 609-614.
31. Dominguez, B.; Zanotti-Gerosa, A.; Hems, W. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1927-1930.
32. Pye, P. J.; Rossen, K.; Reamer, R. A.; Tsou, M. N.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
33. Boulton, L. T.; C., L. I.; McCague, R. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1094.
34. Rossen, K.; Pye, P. J.; Maliakal, A.; Volante, R. P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6462.
35. Pye, P. J.; Rossen, K.; Reamer, R. A.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4441.
36. Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7198.
37. (a) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2008-2022; (b) Noyori, R.; Okhuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40-73; (c) Burk, M. J.; Hems, W. P.; Herzburg, D.; Malan, C.; Zanotti-Gerosa, A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4173-4176.
38. Dahmen, S.; Bräse, S. *Org. Lett.* **2001**, *25*, 4119-4122.
39. (a) Oppolzer, W.; Radinov, R. N.; El-Sayed, E. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4766-4770; (b) Oppolzer, W.; Radinov, R. N. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 170-173.
40. Marder, S. R. *J.C.S., Chem. Commun.* **2006**, 131-134.
41. (a) Zyss, J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3341-3349; (b) Zyss, J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3333-3340; (c) Zyss, J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 909-916; (d) Cheng, L.-T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G.; Rikken, G.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631-10643.
42. Diederich, F. *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362-386.
43. Zyss, J.; Ledoux, I.; Volkov, S.; Chernyak, V.; Mukamel, S.; Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956-11962.
44. Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5183-5196.
45. Bartholomew, G. P.; Rumi, M.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Tretiak, S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11529-11542.
46. Klee, D.; Weiss, N.; Lahann, J. Vapor-Based Polymerization of Functionalized [2.2]Paracyclophanes: A Unique towards Surface-Engineered Microenvironments. In *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R.; Hopf, H. Eds.; Wiley VCH: Weinheim, 2004; pp. 463-484.
47. Ultey, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Lines, R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1297-1308.
48. Gorham, W. F. *J. Polym. Sci Part A-1* **1966**, *4*, 3027-3029.
49. Lahann, J.; Klef, D.; Thelen, H.; Bienert, H.; Worwerk, D.; Höcker, H. *J. Mater. Sci.; Mater. Med.* **1999**, *10*, 443-448.
50. Lahann, J.; Höcker, H.; Langer, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 726-728.
51. Lahann, J.; Klee, D.; Plueter, W.; Hoecker, H. *Biomaterials* **2001**, *22*, 817-826.

52. (a) Tolbert, L. M. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 561-568; (b) Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J.-P.; Bredas, J. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.
53. Battiste, M. A.; Duan, J. X.; Zhai, Y.-A.; Ghirviriga, I.; Abboud, K. A.; Dolbier Jr., W. R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2089-2098.
54. (a) Guyard, L.; An, M. N. D.; Audebert, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 133-136; (b) Guyard, L.; Audebert, P. *Electrochemistry Communications* **2001**, *3*, 164-167; (c) Guyard, L.; Audebert, P.; Dolbier Jr, W. R.; Duan, J.-X. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *537*, 189-193; (d) Guyard, L.; Dumas, C.; Miomandre, F.; Pansu, R.; Renault-Méallet, R.; Audebert, P. *New. J. Chem.* **2003**, *6*, 1000-1006.
55. (a) Salhi, F.; Collard, D. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 81-85; (b) Salhi, F.; Lee, B.; Metz, C.; Bottomley, L. A.; Collard, D. M. *Org. Lett.* **2002**, 3195-3198.
56. (a) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 587-589; (b) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Polym. Bull.* **2002**, *49*, 209-212; (c) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4099-4103; (d) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5891-5899; (e) Morisaki, Y.; Wada, N.; Chujo, Y. *Polymer* **2005**, *46*, 5884-5889; (f) Morisaki, Y.; Wada, N.; Chujo, Y. *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 73-80.
57. Pour quelques exemples, voir: (a) Petrukhina, M. A.; Filatov, A. S.; Sevryugina, Y.; Andreini, K. W.; S., T. *Organometallics* **2006**, *25*, 2135-2142; (b) Frontera, A.; Quinonero, D.; Garau, C.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M.; Pichierri, F. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 371-377; (c) Maekawa, M.; Hashimoto, N.; Kuroda-Sowa, T.; Suenaga, Y.; Munakata, M. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 254-258.
58. (a) Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N. *Acta Cryst. Sect. B* **1978**, *34*, 2840-2843; (b) Elsegood, M. R. J.; Tocher, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C29-C31; (c) Aronson, R.; Elsegood, M. R. J.; Steed, J. W.; Tocher, D. A. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1727-1732; (d) Blake, A. J.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Martin, C. M. *J. C. S., Chem. Commun.* **1994**, 1471-1472; (e) Elsegood, M. R. J.; Tocher, D. A. *Inorg. Chem. Acta* **1989**, *161*, 147-149; (f) Elsegood, M. R. J.; Tocher, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 239-245.
59. Boekelheide, V. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1-6.
60. Finke, R. G.; Voegeli, R. H.; Laganis, E. D.; Boekelheide, V. *Organometallics* **1986**, *2*, 347-350.
61. Pierce, D. T.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6063-6073.
62. Swann, R. T.; Hanson, A. W.; Boekelheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3324-3334.
63. Gollas, B.; Speise, B.; Zagos, I.; Maichle-Mössmer, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 75-90.

64. Plitzko, K.-D.; Rapko, B.; Gollas, B.; Wehrle, G.; Weakley, T.; Pierce, D. T.; Geiger, J. W. E.; Haddon, R. C.; Boekelheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6545-6556.
65. Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698-1719.
66. Elschenbroich, C.; Möckel, R.; Zenneck, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 531-532.
67. Korrays, A. R.; Ziegler, M. L.; Blank, N. E.; Haenel, M. W. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *19*, 2465-2466.
68. (a) Laganis, E. D.; Finke, R. G.; Boekelheide, V. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1981**, *78*, 2657-2658; (b) Liu, S. Q.; Konaka, H.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Ning, G. L.; Munakata, M. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 919-926; (c) Laganis, E. D.; Voegeli, R. H.; Swann, R. T.; Finke, R. G.; Hopf, H.; Boekelheide, V. *Organometallics* **1982**, 1415-1420, (d) Kang, H. C.; Plitzko, K.-D.; Boekelheide, V.; Higuchi, H.; Mitsumi, S. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 79-89.
69. Burdett, J. K.; Canadell, E. *Organometallics* **1985**, *4*, 805-815.
70. (a) Dyer, P. W.; Dyson, P. J.; James, S. L.; Martin, C. M.; Suman, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 4344-4346; (b) Dyer, P. W.; Dyson, P. J.; James, S. L.; Suman, P.; Davies, J. E.; Martin, C. M. *J. C. S., Chem. Commun.* **1998**, 1375-1376; (c) Suman, P.; Dyer, P. W.; Dyson, P. J.; James, S. L.; Steed, J. W. *New. J. Chem.* **1998**, 1311-1313; (d) Bhalla, R.; Boxwell, C. J.; Duckett, S. B.; Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; Steed, J. W.; Suman, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 924-928; (e) Blazina, D.; Duckett, S. B.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Steed, J. W.; Suman, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *354*, 4-10.
71. (a) Ciancaleoni, G.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Ricci, G.; Ruzziconi, R.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 165-173; (b) Ball, P. J.; Shtoyko, T. R.; Bauer, J. A. K.; Oldham, W. J.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 622-632; (c) Bolm, C.; Wenz, K.; Raabe, G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 23-33; (d) Hopf, H.; Sankararaman, S.; Dix, I.; Jones, P. G.; Alt, H. G.; Licht, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 123-131; (e) Albrecht, K.; Hockless, D. C. R.; König, B.; Neumann, H.; Bennett, M. A.; Meijere, A. *De J. C. S., Chem. Commun.* **1996**, 543-544; (f) De Meijere, A.; König, B. *Synlett.* **1997**, 1221-1232.
72. Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555-563.
73. (a) Ugi, I.; Werner, B.; Dömling, A. *Molecules* **2003**, *8*, 53-66; (b) Ugi, I. *Isonitrile Chemistry*; Academic Press: New York, **1971**.
74. Zhu, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1133-1144.
75. (a) Lee, Y.; Morales, G. M.; Yu, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4228-4231; (b) Henderson, J. I.; Feng, S.; Ferrence, G. M.; Bein, T.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 115-124.

- 
76. (a) Pombeiro, A. J. L.; Fatima, M.; Silva, C. G. D.; Michelin, R. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 43-74; (b) Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650-665.
77. Bérubé, J.-F.; Gagnon, K.; Fortin, D.; Decken, A.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2812-2823.
78. (a) Knorr, M.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Kneifel, S.; Frenzel, J.; Strohmman, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 455-466; (b) Guyon, F.; Jayaswal, M. N.; Peindy, H. N.; Hameau, A.; Knorr, M.; Avarvari, N. *Synthetic Metals* **2005**, *151*, 186-190.
79. Hu, W.; Gompf, B.; Pflaum, J.; Schweitzer, D.; Dressel, M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4720-4722.
80. (a) Seferos, D. S.; Banach, D. A.; Alcantar, N. A.; Israclachvili, J. N.; Bazan, G. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1110-1119; (b) Seferos, D. S.; Trammell, S. A.; Bazan, G. C.; Kushmerick, J. G. *PNAS* **2005**, *102*, 8821-8825.

**CHAPITRE 1: SYNTHÈSE ET**  
**RÉACTIVITÉ DE DÉRIVÉS**  
**ÉTHYNYLES DU**  
**[2.2]PARACYCLOPHANE**

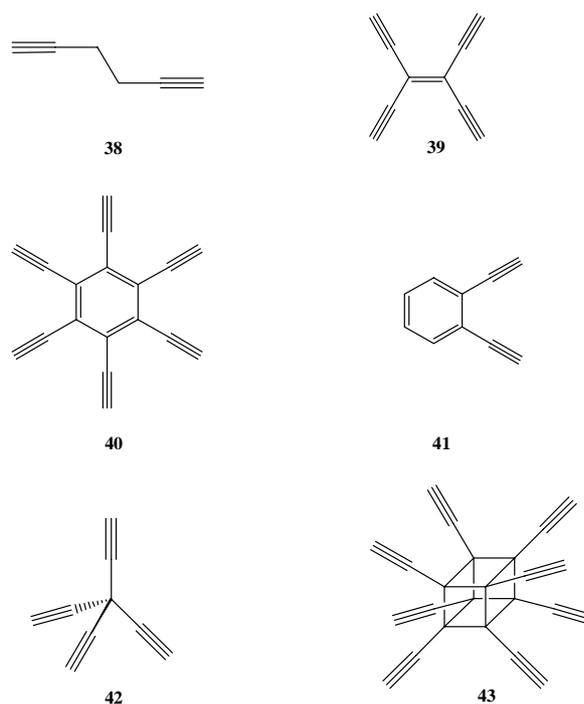
## 1. Introduction :

La triple liaison carbone-carbone est un motif structural incontournable en chimie organique. Sa réactivité étendue, à la fois comme synthon ou comme brique de construction lui permet d'être utilisée dans de nombreux domaines d'applications, que ce soit en chimie organique, en chimie des matériaux ou en biochimie. Cette utilisation croissante du fragment acétylénique peut s'expliquer (i) par un développement de nouvelles méthodes de synthèse basées sur des catalyseurs à base de métaux de transition et de complexes acétyléniques, (ii) par la synthèse d'allotropes<sup>\*\*</sup> linéaires et cycliques incorporant des carbones hybridés *sp* dans la chimie des nanotubes et fullerène et, surtout (iii) par sa présence inévitable dans la construction de matériaux  $\pi$ -conjugués.

Depuis quelques années, un regain d'intérêt a été observé dans la synthèse de nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués.<sup>1</sup> Ce phénomène est largement dû aux propriétés qui peuvent en découler : conductivité,<sup>2</sup> électroluminescence,<sup>3</sup> cristaux liquides,<sup>4</sup> ONL<sup>5</sup>... Dans ce cas, la communication électronique aisée, la linéarité de la fonction alcyne ainsi que sa facilité à être connectée à d'autres motifs organiques et organométalliques en font un candidat idéal comme brique de construction.<sup>6</sup> La conductivité intrinsèque de ces espaceurs a été mise en évidence par microscopie à effet tunnel.<sup>7</sup> D'autres études de la conduction ont également été menées sur des polyphényles et des cycles benzéniques avec un groupement thiol terminal, connectés par des groupements espaceurs acétyléniques. Ces travaux ont souligné la diminution significative de la résistivité de ces composés par la présence dans la chaîne de triple liaisons.<sup>8</sup>

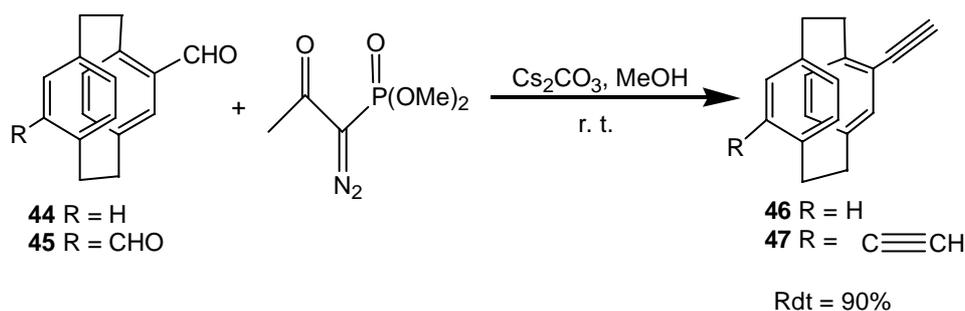
Les monomères acétyléniques utilisés pour construire ces édifices peuvent être divisés en trois catégories distinctes (*Figure 19*) : (i) linéaires et relativement flexibles tels que le 1,5-hexadiyne (**38**), (ii) plans et rigides tels que le tétraéthynylethène (**39**, TEE),<sup>9</sup> l'hexaéthynylbenzène<sup>10</sup> (**40**) ou encore tous les éthynylbenzènes contenant un petit nombre de triples liaisons (**41**), et enfin, (iii) tridimensionnels tels que le tétraéthynylméthane (**42**),<sup>11</sup> l'octaéthynylcubane<sup>12</sup> (**43**).

<sup>\*\*</sup> Il s'agit de la capacité d'un élément à exister sous plusieurs états physiques. Le carbone, par exemple, peut exister sous une forme graphite, diamant et fullerène.



**Figure 19:** Exemples de monomères acétylniques utilisés pour la construction de matériaux  $\pi$ -conjugués.

Dans cette optique, la synthèse de dérivés éthylnyles du PCP constitue un axe de recherche prometteur vis-à-vis des exemples précédents pour la construction de matériaux  $\pi$ -conjugués. En effet, la combinaison des propriétés électroniques de la fonction alcyne (bonne conductivité, linéarité...) avec l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique entre les cycles benzéniques, la rigidité structurale et la structure tridimensionnelle du squelette PCP permet de conduire à des édifices organiques aux propriétés photophysiques intéressantes (fluorescence...).<sup>13</sup> De plus, un large choix de variations structurales autour de ces dérivés est possible étant donné que seize différentes positions peuvent porter la fonction alcyne. Plusieurs études ont été menées sur la synthèse de ces précurseurs acétylniques du PCP. *Hopf et al.* ont ainsi décrit la synthèse de cinq dérivés diéthylnyles et de quatre dérivés tétraéthylnyles par l'intermédiaire d'une réaction de *Bestmann* des dérivés formyles avec le diméthyl 1-diazo-2-oxopropylphosphonate (*Schéma 25*).<sup>14</sup>



**Schéma 25**

Une seconde voie de synthèse de ces composés a été mise au point par *Morisaki et al.* en utilisant un couplage de Sonogashira (*Schéma 26*).<sup>15,16</sup>

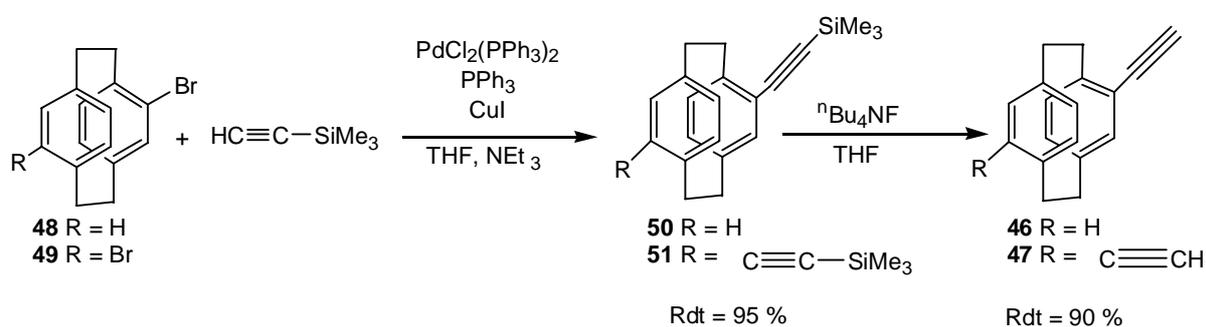


Schéma 26

L'incorporation de ces dérivés acétyléniques dans des systèmes  $\pi$ -conjugués contenant des unités carbazoles, fluorènes ou phénylamine a conduit à des polymères  $\pi$ -délocalisés via l'interaction entre les deux cycles, présentant une photoluminescence intense dans le domaine du bleu à la fois en solution et à l'état solide.<sup>13c-h</sup> Durant la dernière décennie, notre équipe s'est particulièrement intéressée à la substitution des centres benzéniques du [2.2]paracyclophane par des substituants électroactifs tels que les thiophènes.<sup>17</sup> Dans ce cas, l'affinité électronique du paracyclophane étant similaire à celle du thiophène, elle conduit à la formation de radicaux cationiques stables à l'échelle des mesures électrochimiques et à des systèmes hautement fluorescents. Dans la continuité de ces études, nous avons développé des systèmes  $\pi$ -conjugués contenant le squelette paracyclophane, un espaceur acétylénique et des cycles thiophéniques afin d'améliorer les propriétés de luminescence de ces systèmes. La géométrie linéaire de l'unité alcyne et son caractère  $\pi$ -insaturé, permettront de rigidifier la molécule et par conséquent, de diminuer la perte par conversion interne.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes également intéressés à la construction de molécules symétriques appartenant au groupe de symétrie  $C_3$  incorporant le PCP et le 4-éthynylPCP. Les matériaux symétriques constituent des briques très utiles pour la construction de molécules complexes cibles.<sup>18</sup> La possibilité de contrôler la conformation des synthons acétyléniques dans un motif complexe en fait un élément de choix pour la synthèse de dendrimères. Le niveau élevé d'ordre structural à l'échelle macroscopique constitue l'élément prédominant pour l'obtention de propriétés particulières.<sup>19</sup>

Enfin, dans la continuité de ces études sur les triples liaisons, nous avons élaboré la synthèse du 4-isocynoPCP. Les isonitriles, par la présence de la liaison polarisée  $N\equiv C$  (charge positive sur l'azote et charge négative sur le carbone), possèdent une réactivité fascinante : l'isonitrile pouvant jouer le rôle à la fois d'électrophile ou de nucléophile. Ces caractéristiques lui permettent d'être rencontré dans de nombreux domaines applications incluant la chimie organique (réactions de Ugi, de Passerini...) <sup>20,21</sup> la construction de SAMs sur des substrats métalliques (Ni, Pt...) <sup>22</sup> et, en particulier, la chimie de coordination (cf. chapitre 3). <sup>23</sup>

## 2. Synthèse des dérivés éthyngyles du [2.2]paracyclophane :

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, deux méthodes ont été reportées pour la synthèse des dérivés éthyngyles. <sup>14-16</sup> Toutefois, le coût des réactifs de départ (le triméthylsilylacétylène et le diméthyl 1-diazo-2-oxopropylphosphonate) est assez élevé. Par conséquent, une alternative synthétique a été envisagée : la réaction de Corey-Fuchs. L'avantage de cette réaction est double. Premièrement, les réactifs utilisés sont de faibles coûts et conduisent à des rendements élevés. Deuxièmement, l'intermédiaire dibromooléfine pourra ensuite être engagé dans des réactions d'addition oxydante et de substitution nucléophile comme nous le verrons dans le paragraphe 3.

### 2.1. La méthode de Corey-Fuchs :

Cette méthode de transformation des aldéhydes en alcynes via des dibromoéthènes a été mise au point par *Corey et Fuchs* en 1972. <sup>24</sup> Le mécanisme de la 1<sup>ère</sup> étape de la réaction peut être assimilé à celui d'une réaction de Wittig. Tout d'abord, à l'aide d'un mélange de tétrabromure de carbone ( $CBr_4$ ), de triphénylphosphine et de zinc, l'ylure de phosphore est généré. Dans ce cas, le zinc permet une rupture plus aisée de la liaison C-Br (*Schéma 27*).

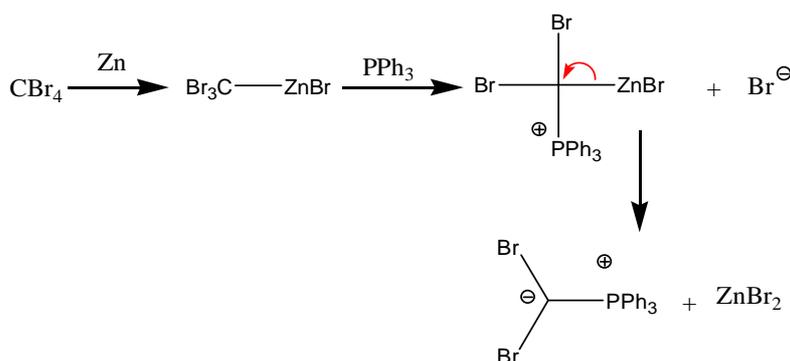
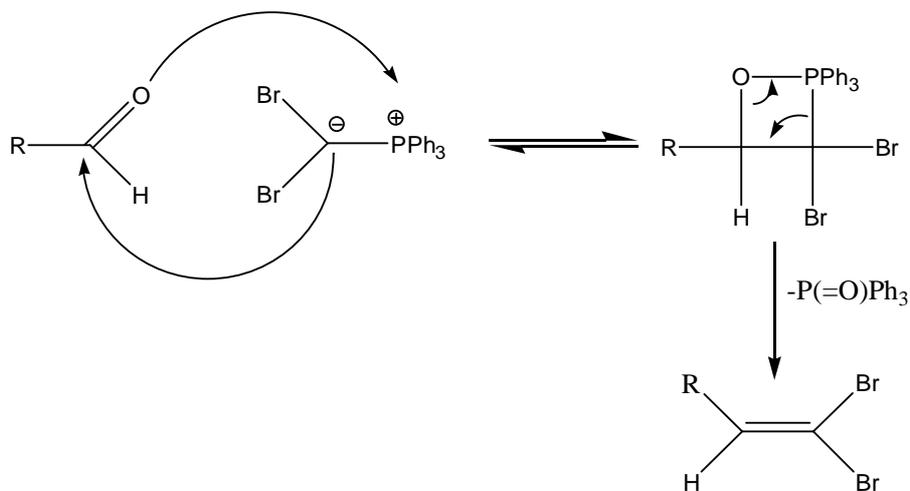


Schéma 27

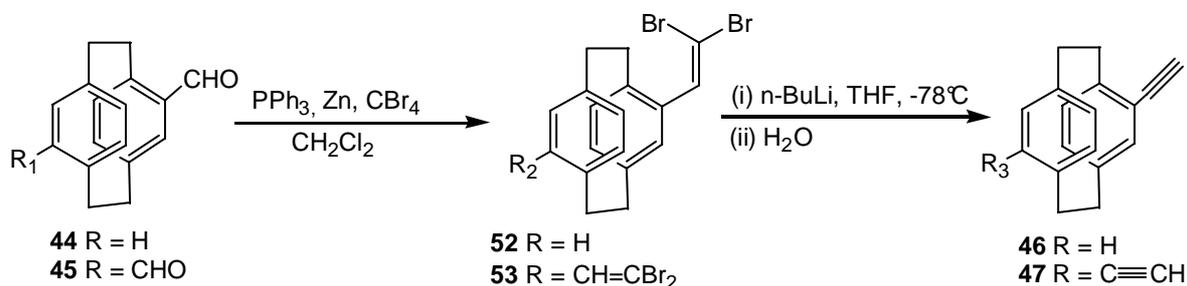
Le dibromométhylènetriphénylphosphorane ainsi obtenu réagit avec l'aldéhyde et, par réarrangement, la dibromooléfine est formée (Schéma 28).



Dans la seconde étape, la dibromooléfine est traitée par du n-butyllithium dans le THF et hydrolysée pour conduire à l'acétylène désiré. L'anion acétylure intermédiaire peut être intercepté par des électrophiles, tels que l'eau, le brome, l'iode, les dérivés carbonyles incluant les dérivés acides, ou bien encore les époxydes. Cette méthode a été appliquée notamment pour la synthèse de lactones,<sup>25</sup> la préparation de C-saccharides<sup>26</sup> ou la préparation de nucléosides acétyléniques.<sup>27</sup>

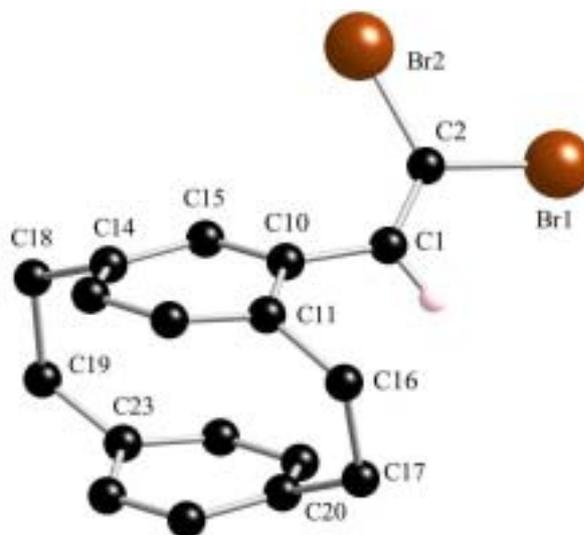
## 2.2. Synthèse et caractérisation de 46-47 :

Lors de la 1<sup>ère</sup> étape de la réaction, l'ylure, formé *in situ* par l'interaction de la poudre de zinc, du CBr<sub>4</sub> et de la PPh<sub>3</sub>, réagit avec les dérivés formyles **44-45** (Schéma 29).



Après extraction du mélange goudronneux au pentane, une poudre blanche est recueillie. La dibromooléfine obtenue est ensuite purifiée par une chromatographie sur gel de silice. La recristallisation dans le pentane de **52** a permis de l'isoler sous forme de cristaux

incolores dont le système cristallin est monoclinique (Figure 20). Les données cristallographiques de **52** sont présentées dans le tableau 9 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.



**Figure 20:** Vue de **52** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

La structure radiocristallographique du composé vinylique **52** permet de noter la forte déviation du substituant vinyl par rapport au plan défini par les cycles du paracyclophane. Cette déformation hors du plan, entre le plan des cycles aromatiques défini par C(10)-C(15)-C(11) et le plan vinylique défini par Br(1)-Br(2)-C(2)-C(1), s'élève à  $51,05^\circ$ . L'angle dièdre C(10)-C(1)-C(2)-Br(1) est de  $175,79^\circ$ . La longueur de la liaison C(1)-C(2) est de  $1,320(3) \text{ \AA}$ , valeur habituelle pour la liaison C=C. Les valeurs de quelques longueurs de liaisons et angles sélectionnées sont consignées dans le tableau 1.

C(2)-Br(1)	1,885(22)	Br(1)-C(2)-Br(2)	113,63(12)
C(2)-Br(2)	1,883(2)	Br(1)-C(2)-C(1)	120,92(19)
C(1)-(2)	1,320(3)	Br(2)-C(2)-C(1)	125,44(19)
C(1)-C(10)	1,474(3)	C(2)-C(1)-C(10)	128,1(2)
		C(1)-C(10)-C(11)	120,3(2)
		C(1)-C(10)-C(15)	120,0(2)

**Tableau 1 :** Longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés de **52**.

**52-53** ont été ensuite caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et analyse élémentaire. En RMN  $^1\text{H}$ , le signal correspondant au proton vinylique est fortement déblindé, ce qui est dû à la présence des deux bromes voisins (électroattracteurs) et apparaît pour **52** et **53** à

respectivement  $\delta$  7,31 et 7,43 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , le signal du carbone (C-18), portant les deux bromes pour **52** et **53**, est blindé ( $\delta$  90,1 et 90,5) en comparaison de celui de C-17 (135,8 et 136,5, valeurs habituelles de  $\delta$  pour les carbones vinyliques). L'ensemble de ces données spectroscopiques est en accord avec la structure proposée. Dans la seconde étape, le traitement de ces dibromooléfines **52** et **53** avec 2 équivalents de n-BuLi dans le THF à  $-78^\circ\text{C}$ , suivi d'une hydrolyse, conduit, après purification sur gel de silice, aux alcynes terminaux **46-47** avec d'excellents rendements ( $\approx 90\%$ ), dont les caractéristiques spectroscopiques sont identiques à celles reportées dans la littérature.<sup>14-16</sup>

### 3. Réactivité des dibromooléfines vis-à-vis de complexes $\text{M}^0(\text{PPh}_3)_4$ et vis-à-vis de nucléophiles soufrés :

Des travaux de recherche au sein de notre équipe ont été menés sur la réactivité de dérivés 2-azabutadiènes chlorés du type  $\text{Ph-C}=\text{N-CH}=\text{CCl}_2$ . La présence de deux liaisons chlore-vinyle a été notamment exploitée pour des réactions d'addition oxydante sur des centres métalliques Pt et Pd aboutissant à la formation de complexes  $\sigma$ -alcényles du platine et du palladium du type *trans*- $[\text{MCl}\{\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2\}(\text{PPh}_3)_2]$  (Schéma 30).<sup>28</sup>

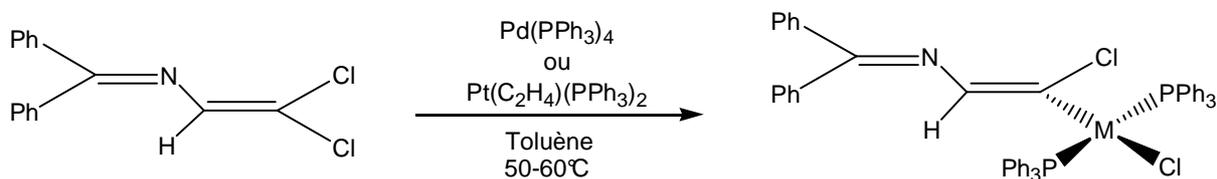


Schéma 30

Parallèlement à ces travaux, la substitution nucléophile par des groupements thioéthers et alkoxy de ces deux chlores a conduit à des ligands susceptibles d'être coordonnés sur des métaux de transition tels que le rhénium, le cuivre ou le mercure (Schéma 31).<sup>29</sup>

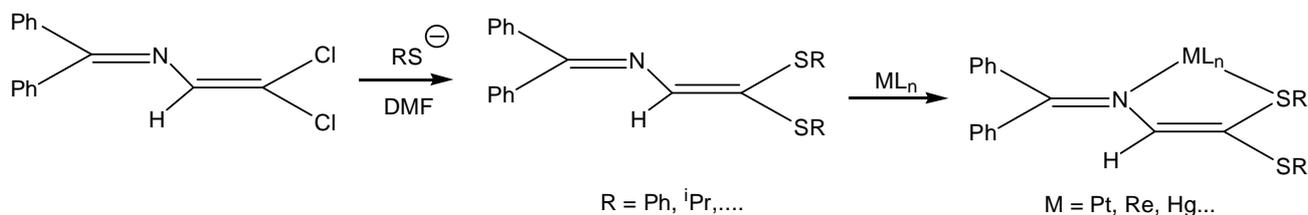


Schéma 31

Dans la continuité de ces études, il nous semblait pertinent d'examiner la réactivité de **52** vis-à-vis de complexes du type  $\text{M}^0(\text{PPh}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) et de nucléophiles soufrés. Par

comparaison avec ces travaux, l'étude de celle du 2,2-dibromoferrocényl éthylène (**54**) vis-à-vis de ces mêmes réactifs nous a paru également intéressante. Ce choix a été déterminé par les grandes similitudes présentées par les dérivés du ferrocène vis-à-vis de ceux du PCP : la présence d'une chiralité planaire et d'une interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  ainsi que les applications des dérivés du ferrocène en ONL, catalyse... qui en découlent. L'unité ferrocène constitue également un matériau de choix pour la construction d'édifices polymétalliques électrochimiquement actifs. Ces derniers sont pour la plupart basés sur l'éthylnyl ferrocène.<sup>30</sup> Par contraste, peu d'exemples d'édifices organométalliques incorporant le vinyl ferrocène ont été reportés dans la littérature d'où le choix du composé vinylique **54**.<sup>31</sup>

### 3.1. Réactivité vis-à-vis de complexes $M^0(PPh_3)_4$ ( $M = Pd, Pt$ ) :

#### 3.1.1. Synthèse du 2,2-dibromo-1-ferrocényl éthylène (**54**) :

##### 3.1.1.1. Synthèse de **54** :

**54** a été synthétisé suivant la même procédure que celle décrite dans le paragraphe précédent, utilisant la méthode de Corey-Fuchs (Schéma 32). Les données spectroscopiques obtenues pour **54** sont identiques à celles de la littérature.<sup>30d</sup>

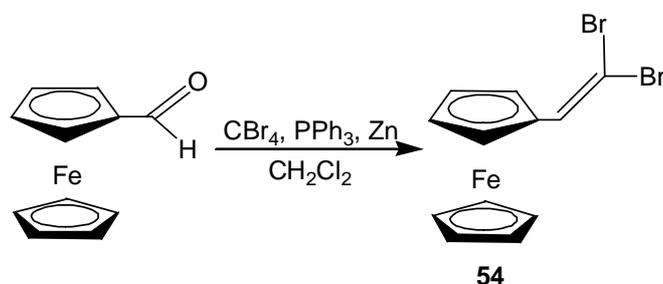
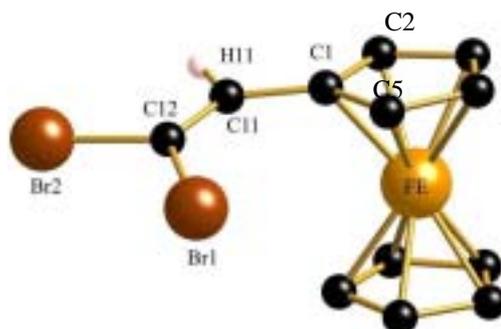


Schéma 32

Après purification sur gel de silice et recristallisation dans l'hexane, **54** a été isolé sous la forme de cristaux rouges dont le système cristallin est orthorhombique.

##### 3.1.1.2. Etude radiocristallographique de **54** :

La structure radiocristallographique de **54** est présentée ci-dessous (Figure 21). Les données cristallographiques de **54** sont consignées dans le tableau 9 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.



**Figure 21** : Vue de **54** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

Au contraire de la structure radiocristallographique de **52**, l'unité alcène et le ferrocène sont quasiment dans le même plan pour **54**. L'angle entre le plan contenant l'alcène, défini par Br(2)-Br(1)-C(12)-C(11) et celui contenant le cyclopentadiényle défini par C(1)-C(2)-C(5) étant seulement de 10,43°. Toutefois, les valeurs obtenues pour les longueurs des liaisons C-Br, et C=C de **54** sont du même ordre de grandeur que celles de **52** (1,892(2) Å contre 1,885(22) Å ; 1,873(3) Å contre 1,883(3) Å ; 1,318(4) Å contre 1,320(3) Å). Le même comportement est observé pour les valeurs des angles Br-C-Br, Br-C=C, C=C-C : (113,56(15)° contre 113,63(12)° ; 120,7(2)° contre 120,92(19)° ; 125,7(2)° contre 125,44(19)° ; 130,8(2)° contre 128,1(2)°). Les valeurs de quelques longueurs de liaisons et angles sélectionnées sont consignées dans le tableau 2.

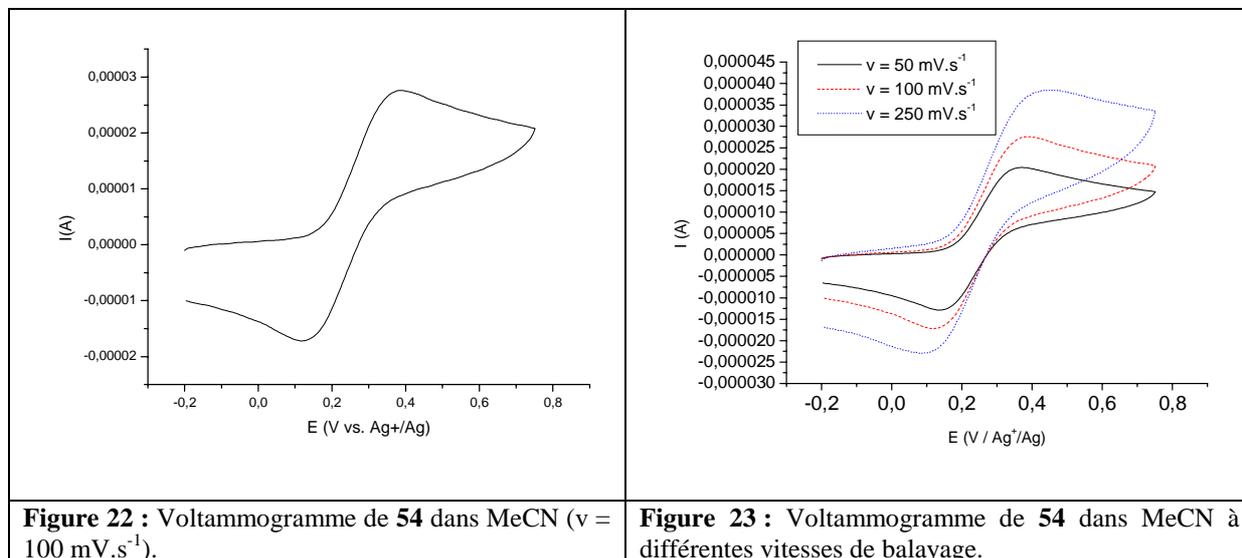
Liaisons (Å)		Angles (°)	
C(12)-Br(2)	1,892(2)	Br(1)-C(12)-Br(2)	113,56(15)
C(12)-Br(1)	1,873(3)	Br(2)-C(12)-C(11)	120,7(2)
C(12)-C(11)	1,318(4)	Br(1)-C(12)-C(11)	125,7(2)
C(11)-C(1)	1,445(4)	C(12)-C(11)-C(1)	130,8(2)
		C(2)-C(1)-C(11)	131,5(2)
		C(5)-C(1)-C(11)	121,6(2)

**Tableau 2** : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **54**.

### 3.1.1.3. Etude électrochimique de **54** :

Le voltammogramme de **54** dans l'acétonitrile à 298 K présente une vague d'oxydation à un électron réversible située à + 0,25 V / Ag<sup>+</sup>/Ag (Figure 22). La séparation de pic  $\Delta E_p$  s'élève à 0,27 V traduisant un système lent de transfert d'électrons. Le

courant d'oxydation  $i_{pa}$  augmente avec  $v^{1/2}$  de manière linéaire et le rapport  $i_p/i_{pa} \approx 1$  ce qui est compatible avec un système réversible (Figure 23). Cette vague est attribuable à l'oxydation du centre rédox  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ .



**Figure 22** : Voltammogramme de **54** dans MeCN ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**Figure 23** : Voltammogramme de **54** dans MeCN à différentes vitesses de balayage.

### 3.1.2. Réactivité vis-à-vis du $Pd(PPh_3)_4$ :

#### 3.1.2.1. Synthèse de 55-57 :

De part le rôle incontournable du palladium en chimie organométallique et en catalyse homogène, de nombreuses méthodes de synthèse de complexes du Pd possédant une liaison Pd-C ont été élaborées.<sup>32</sup> Parmi elles, l'addition oxydante d'halogénure d'alkyle et d'aryle se positionne comme étant la plus aisée. Il a été montré notamment que les halogénures vinyliques pouvaient s'additionner de manière oxydante sur le  $Pd^0(PPh_3)_4$  conduisant exclusivement au complexe  $\sigma$ -alcényl *trans* du type  $[PdX\{C(R)=CR_2\}(PPh_3)_2]$ .<sup>33</sup> La stabilité de ces derniers suit l'ordre suivant : chlorure de vinyle > bromure de vinyle > iodure de vinyle.<sup>33d</sup> Malheureusement, seule l'addition oxydante de **54** dans le toluène à  $60^\circ\text{C}$  sur le  $Pd^0(PPh_3)_4$  conduit aux résultats escomptés (Schéma 33).

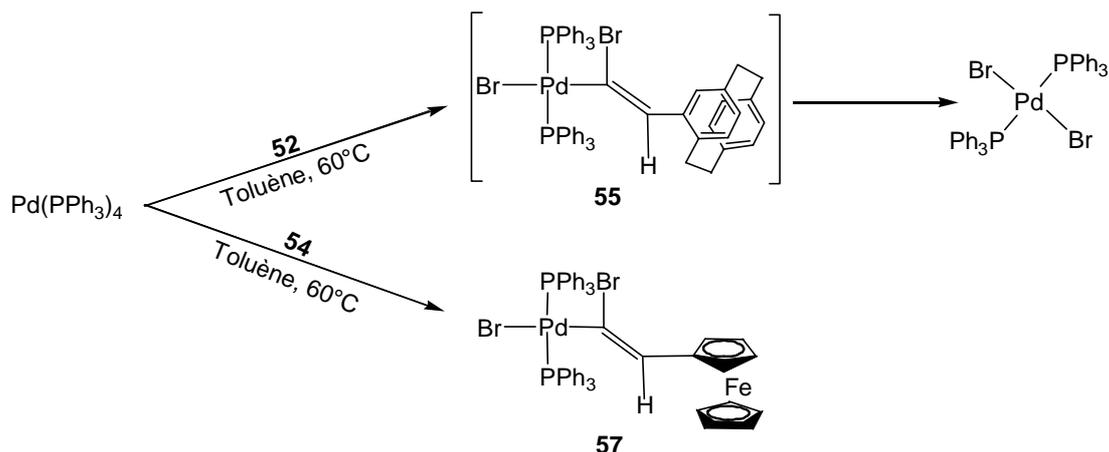


Schéma 33

L'analyse du brut réactionnel de **52** avec le  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$  met en évidence la présence majoritaire de *trans*- $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Br}_2$  (matérialisé par un singulet à  $\delta$  22,1 ppm), de  $\text{P(=O)Ph}_3$  et d'autres produits minoritaires. Ces résultats spectroscopiques ont été corroborés par l'obtention de cristaux de *trans*- $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Br}_2$ . Des résultats similaires ont montrés que l'addition oxydante dans le benzène de bromotrifluoroéthylène sur le  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$  conduisait à un mélange de *cis*- et de *trans*-  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Br}_2$ .<sup>33a</sup> Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliciter la présence de  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Br}_2$  :

- 55** peut réagir avec un second équivalent de **52** pour former après addition oxydante, un complexe hexacoordiné de Pd(IV) instable. Après élimination réductrice, le  $\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  est généré (Schéma 34).<sup>34</sup>

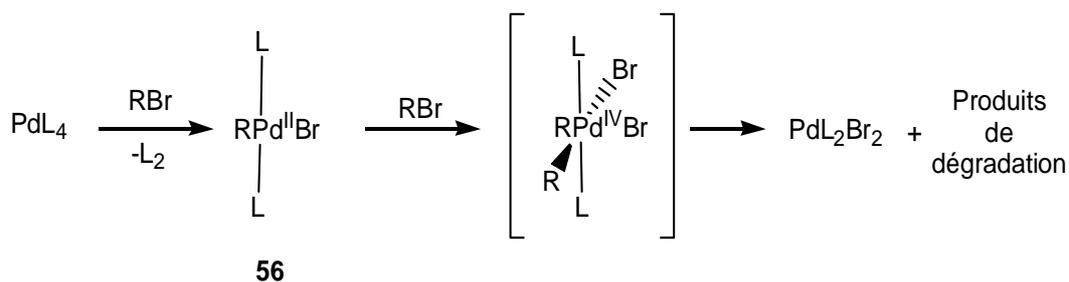


Schéma 34

- Plus récemment, *Crawforth et al.* ont suggéré que le *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdBr}_2$  est formé via une espèce intermédiaire incorporant des bromes pontants, produite par la dimérisation/dismutation de deux molécules de **56**.<sup>35</sup> Toutefois, aucune précision n'a été donnée sur le mécanisme de ces réactions supposées.

Bien que le ferrocène présente de nombreuses similitudes avec le PCP (chiralité planaire, interaction  $\pi$ - $\pi$ ...), la réaction de la dibromooléfine **54** avec le  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$  conduit au complexe  $\sigma$ -alcényl hétérodinucléaire *trans*-[ $\{\text{Pd}(\text{Br})(\text{PPh}_3)_2\}$ -C(Br)=C(H)-Cp<sub>2</sub>Fe] **57**. Ce dernier a été isolé sous la forme d'un solide rouge, stable à l'air avec un rendement de 65 %. Cette géométrie *trans* est rationalisée par la nature  $\pi$ -donneur relativement élevée du brome et par le caractère  $\pi$ -accepteur du substituant vinylferrocène, l'effet *trans* dominant. L'arrangement mutuel *trans* des ligands PPh<sub>3</sub> est corroboré par la présence d'un singulet dans le spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} à  $\delta$  22,7 ppm. Cette différence de comportement entre les deux dibromooléfines **52** et **54** n'a pas été encore rationalisée.

### 3.1.2.2. Etude radiocristallographique de **57** :

Le complexe vinylique **57** a pu être isolé après recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane sous la forme de cristaux rouges dont le système cristallin est monoclinique. La structure radiocristallographique de **57** est présentée dans la figure 24. Les données cristallographiques de **57** sont présentées dans le tableau 9 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.



Figure 24 : Vue de **57** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

La coordination autour du Pd est carré-plan mais légèrement déformée, comme le suggère la valeur des angles ligand-Pd-ligand proche de 90°: P(1)-Pd-C(12) 92,66°, P(2)-Pd-C(12) 90,21(17)°, P(1)-Pd-Br(2) 84,76(4)°, P(2)-Pd-Br(2) 93,61(4)°. Les

quatre ligands sont deux PPh<sub>3</sub> en position *trans*, un brome et un groupement vinylferrocène. Ces deux derniers ligands sont quasiment coplanaires comme le suggère l'angle Br(2)-Pd-C(12) de 173,86(16)°. L'arrangement des phosphines, quant à lui, dévie significativement de la linéarité ; l'angle P(1)-Pd-P(2) étant de 166,74(5)°. La structure obtenue permet également de constater que la stéréochimie autour de la double liaison vinylique est en position *anti(E)* par rapport au ferrocène et au centre métallique Pd, ce qui peut s'expliquer par l'activation stéréosélective de la liaison Br(2)-C(12) durant l'addition oxydante. L'angle dièdre C(1)-C(11)-C(12)-Pd est de 164,674°. Par comparaison avec **54**, la longueur de la liaison C=C de **57** est légèrement plus courte [1,272 (9) contre 1,318(4) Å]. Il est également intéressant de remarquer que la double liaison vinylique est quasiment dans le même plan que le squelette ferrocène par comparaison avec **57** (C(2)-C(1)-C(11)-C(12): 5,333° contre 10,432° et C(5)-C(1)-C(11)-C(12): 176,980° contre 166,578°), ce qui permettra une meilleure délocalisation des électrons. Les valeurs de quelques longueurs de liaisons et angles sélectionnés sont consignées dans le tableau 3.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
Pd-P(1)	2,3375(17)	P(1)-Pd-P(2)	166,74(5)
Pd-P(2)	2,3185(18)	Br(2)-Pd-C(12)	173,86(16),
Pd-Br(2)	2,4479(8)	P(1)-Pd-C(12)	92,66(17)
Pd-C(12)	2,037(6)	P(2)-Pd-C(12)	90,21(17)
C(12)-Br(1)	1,952(6)	P(1)-Pd-Br(2)	84,76(4)
C(12)-C(11)	1,272(9)	P(2)-Pd-Br(2)	93,61(4)
C(11)-C(1)	1,481(8)	Br(1)-C(12)-Pd	108,8(3)
		Pd-C(12)-C(11)	120,4(5)
		C(12)-C(11)-C(1)	135,2(6)

Tableau 3 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **57**.

### 3.1.2.3. Etude électrochimique de **57** :

Le voltammogramme de **57** (Figure 25) dans l'acétonitrile à 298 K présente une vague d'oxydation réversible à un électron située à + 0,08 V / Ag<sup>+</sup>/Ag (*i*<sub>pc</sub>/*i*<sub>pa</sub> = 1, ΔE = 60 mV) traduisant un système rapide de transfert d'électrons. Cette oxydation plus aisée vis-à-vis du ligand **54** signifie que le centre rédox Fe<sup>2+</sup> est plus riche en électrons. En effet, le fragment Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> constitué de deux ligands donneurs PPh<sub>3</sub> permet via une délocalisation

des électrons le long de la chaîne vinylique (interaction  $p\pi-d\pi$ ) d'enrichir l'unité ferrocène en électrons. Cette contribution du motif  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  a été précédemment soulignée dans des complexes du Pd(II) du vinylferrocène incorporant des espaceurs thiophéniques.<sup>31a</sup>

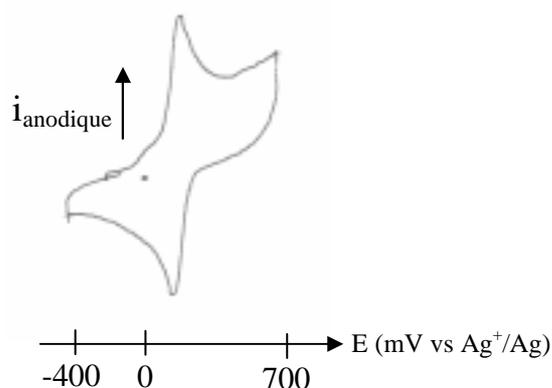


Figure 25 : Voltammogramme de **57** dans l'acétonitrile ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ).

### 3.1.2.4. Etude du spectre UV-Visible de **57** :

Les spectres d'absorption UV-visible de **54** et **57** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante sont présentés dans la figure 26. Le spectre d'absorption de **54** est dominé par une bande d'absorption de faible intensité à 347 nm ( $\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) attribuable à une transition  $\pi-\pi^*$  et une bande d'absorption de plus faible intensité à 467 nm ( $\epsilon = 1800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) attribuable à une transition  $d-d$  du fer. Comme attendu, un déplacement des maxima d'absorption vers des longueurs d'ondes plus élevées est observé dans **57**, confirmant la meilleure conjugaison au sein de la molécule.

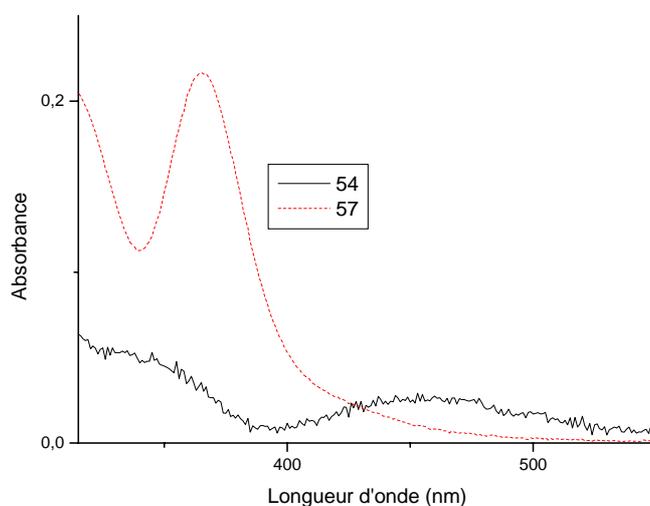


Figure 26 : Spectre d'absorption UV-visible de **54** et **57** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 298 K.

Ainsi, le maxima d'absorption de **57** attribué à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  est déplacé vers des longueurs plus élevées à 365 nm et son intensité est nettement plus élevée ( $\epsilon = 13600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), suggérant un transfert de charge additionnel provenant du Pd. Toutefois, la bande liée à la transition  $d$ - $d$ , trop faible en intensité ou noyée par l'amplitude de la transition évoquée ci-dessus, n'est pas observable.

### 3.1.3. Réactivité vis-à-vis du $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ :

De nombreuses études ont également montré que l'addition oxydante d'halogénure de vinyl sur des centres Pt(0) conduit à des complexes  $\sigma$ -alcényl du Pt(II).<sup>28,36</sup> Par exemple, le traitement du  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_3]$  avec le 2,3-dibromobicyclo[2.2.1]hept-2-ène génère un mélange de deux isomères *cis*- et *trans*-[(3-bromobicyclo[2.2.1]hept-2-yl)(bromo)bis(triphénylphosphine)platine].<sup>36d</sup> Malheureusement, l'addition oxydante de **52** et **54** sur  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4]$  dans le toluène à 70° C n'a pas donné les résultats escomptés (Schéma 35). En effet, l'examen du produit brut révèle la formation d'une grande quantité de *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  dans les deux cas (ca. 45%, singulet à  $\delta$  14.8 ppm avec  $^1J(\text{Pt-P}) = 3614 \text{ Hz}$ ),<sup>37</sup> de  $\text{O}=\text{PPh}_3$ , et d'autres espèces minoritaires.

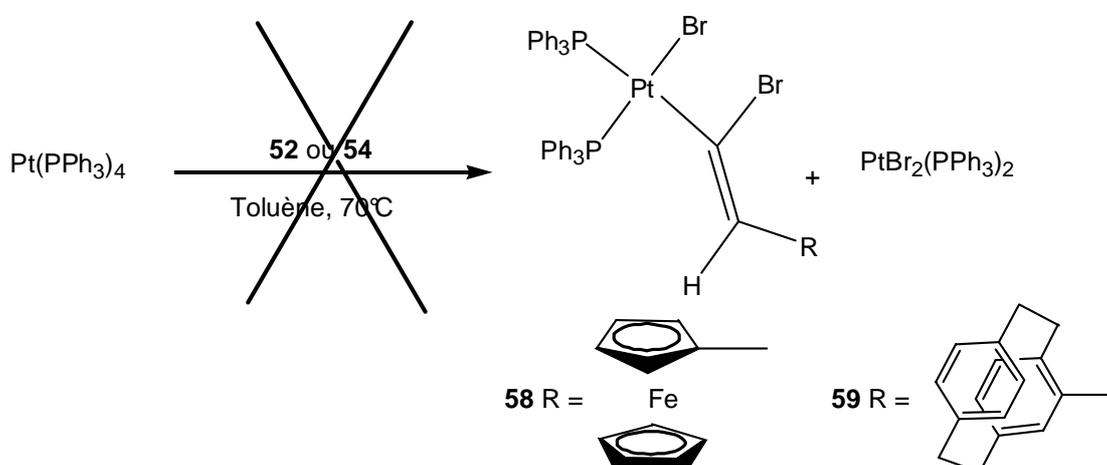


Schéma 35

### 3.2. Synthèse et réactivité de dibromooléfines dithioéthers vis-à-vis de complexes métalliques :

Les résultats présentés dans ce paragraphe constituent des résultats préliminaires et nécessitent d'être approfondis.

### 3.2.1. Synthèse des dibromoléfines dithioéthers :

Dans le contexte de nos travaux sur le développement de nouveaux ligands dithioéthers,<sup>38</sup> notre équipe a récemment démontré que l'attaque nucléophile de thiolates variés sur des 2-azabutadiènes  $\pi$ -conjugués  $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{CPh}_2]$  conduit aux dérivés fonctionnalisés  $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{CPh}_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, i\text{-Pr}$ ) par substitution des deux chlores vinyliques par SR.<sup>29</sup> D'ailleurs, si la réaction avec le thiophénolate de sodium est réalisée dans un ratio 1:1, le produit mono-substitué  $[(\text{PhS})\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{CPh}_2]$  est isolable. Dans le cas de la dibromooléfine **54**, son comportement vis-à-vis des dérivés thiolates est beaucoup moins trivial. En effet, lorsque **54** est traité avec un léger excès de NaSPh dans le DMF, l'analyse élémentaire du produit obtenu ne correspond pas du tout avec celle attendue pour  $[(\text{PhS})(\text{Br})\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{Fe}]$ , mais est plus en accord avec la formation de  $[(\text{PhS})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{Fe}]$  (**60a**) (Schéma 36). Le traitement de **54** avec un excès de NaSBu<sup>t</sup> dans le DMF ne conduit pas également au composé dithioéther supposé  $[(^t\text{BuS})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{Fc}]$ . Dans ce cas, le dérivé  $[(^t\text{BuS})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{Fe}]$  (**60b**) est isolé avec une importante fraction d'éthylnylferrocène dont la présence a été confirmée par diffraction des rayons X et des analyses spectroscopiques (Schéma 36).

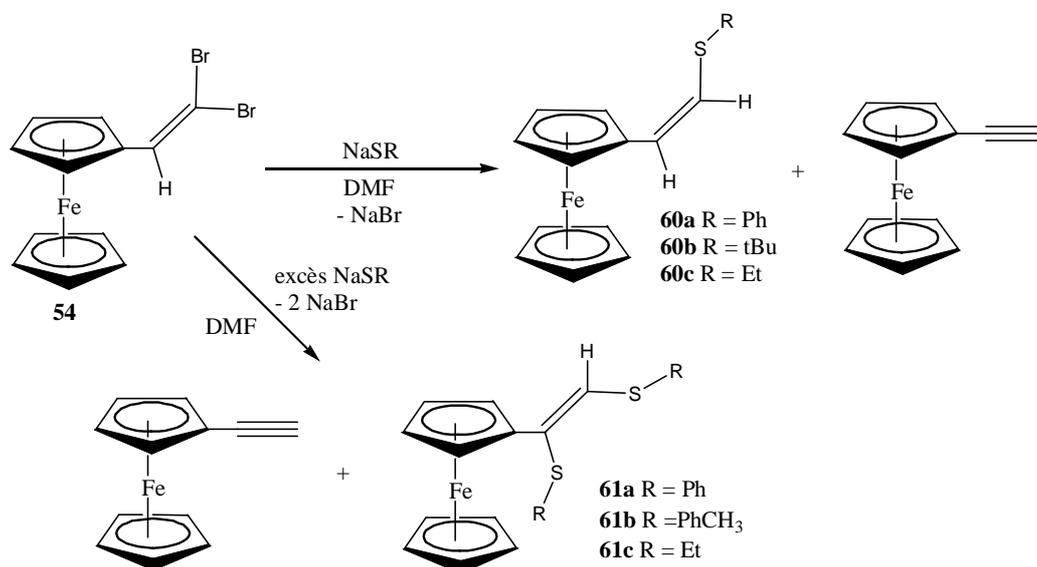


Schéma 36

Néanmoins, cette stéréochimie de la liaison vinylique ainsi que la substitution de l'atome de Br par un atome d'hydrogène a été confirmée par diffraction des rayons X. Malheureusement, les cristaux de **60b** sont jumeaux, ce qui exclue toute discussion concise des paramètres structuraux. Cependant, les données montrent sans ambiguïté la substitution

d'un des atomes de brome en position *cis* par rapport à l'unité ferrocène par un groupement  $\text{SBU}^t$  et le remplacement du second atome de brome par un atome d'hydrogène (Figure 27).

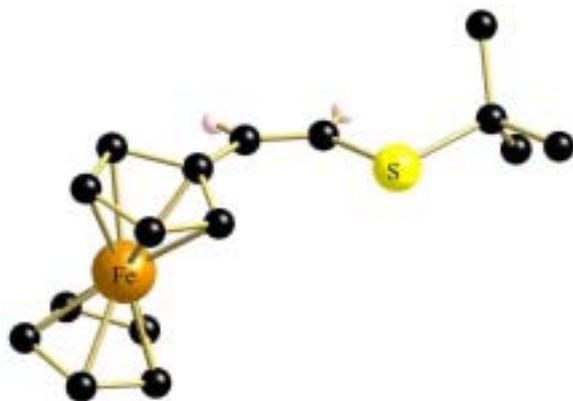


Figure 27: Vue de la structure cristallographique de **60b**.

Un motif structural voisin a été récemment établi par diffraction des rayons X pour les dérivés vinylferrocènes **B** et **C**, obtenus après hydrolyse ou alcoololyse de l'iodure de 2,3 diferrocényl-1-méthylthiocyclopropénylium **A** (Schéma 37).<sup>39</sup>

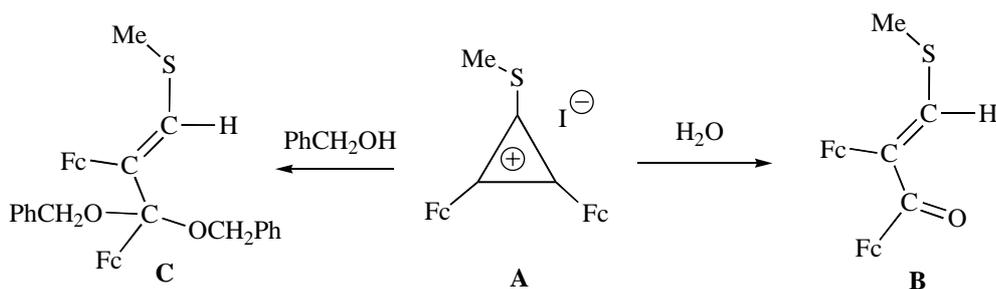


Schéma 37

Un excès des thiolates aromatiques ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *p*-tolyl) à température ambiante conduit aux dithioéthers vinyliques **61a,b** sous la forme de solides jaune orangés avec des rendements modérés. Les deux groupements thioéthers présents sur **61a,b** sont non équivalents entre eux. Ce résultat est confirmé en RMN  $^1\text{H}$  par l'observation de deux singulets pour les deux groupements méthyles de **61b** à  $\delta = 2,24$  et  $2,31$  ppm. Cette non-équivalence des groupements thioéthers est également notée en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En utilisant un thiolate plus basique (éthylthiolate) comme nucléophile, le rendement global est faible (10%) à cause d'une compétition avec la réaction d'élimination générant l'éthynylferrocène comme principal produit avec un rendement de plus de 50% (Schéma 36). L'examen du spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel indique également la présence d'une faible quantité du composé monosubstitué  $[(\text{EtS})(\text{Br})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-Fc}]$  **60c** en plus du composé disubstitué.

Par comparaison, le comportement de **52** vis-à-vis de dérivés thiolates s'est révélé complètement différent. Ainsi, la réaction de **52** en présence d'un large excès de thiolates (entre 6 et 10 équivalents) dans le DMF a conduit aux dérivés dithioéthers correspondants **60** (Schéma 38).

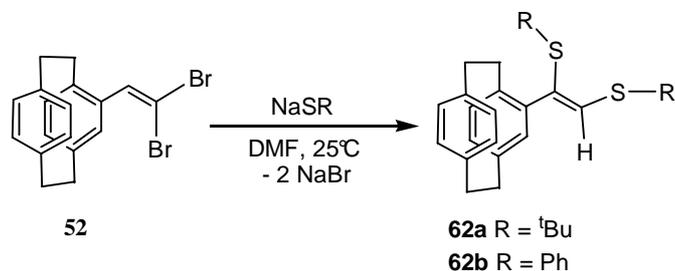


Schéma 38

Ces derniers ont été isolés sous la forme d'un solide blanc après purification par chromatographie sur colonne avec des rendements assez élevés de 65 à 68 %. Comme précédemment, les deux groupements *tert*-butyles de **62a** sont non équivalents et apparaissent en RMN  $^1\text{H}$  sous la forme de deux singulets à  $\delta$  1,43 et 1,46 ppm. Un comportement similaire est également noté en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  pour ce dérivé.

Afin d'expliquer ces résultats, deux mécanismes en compétition l'un par rapport à l'autre sont envisagés. Le premier met en jeu une addition nucléophile. Les dérivés thiolates peuvent jouer le rôle de base au même titre que le  $n\text{-BuLi}$  permettant la conversion de **54** en éthylnylferrocène (2<sup>ème</sup> étape de la réaction de *Corey-Fuchs*) (Schéma 39). L'éthylnylferrocène ainsi formé peut subir une attaque nucléophile du dérivé thiolate pour conduire au composé monosubstitué d'isométrie *cis*.<sup>40</sup>

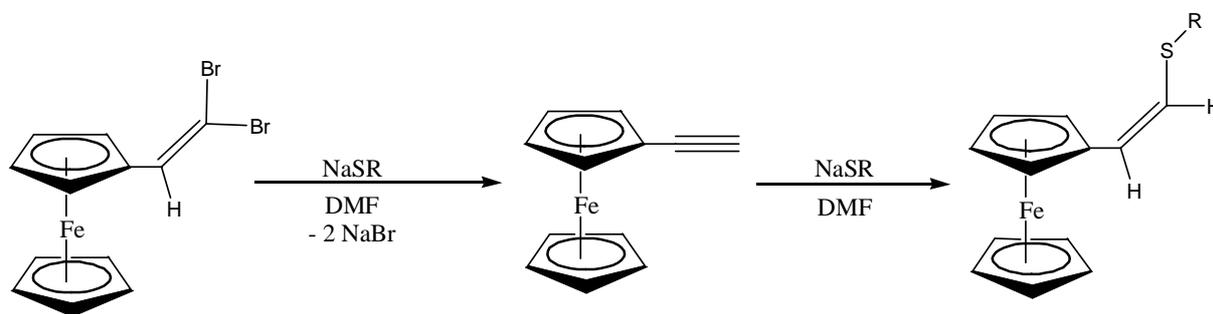


Schéma 39

Le second mécanisme bien connu fait intervenir une réaction d'addition-élimination. Des travaux de *Truce et al.*<sup>41</sup> et plus récemment, de *Tanimoto et al.*<sup>42</sup> ont montré

que la réaction du chlorure de vinyle en présence de deux équivalents de thiols aromatiques conduisaient aux dithioéthers cis-1,2-bis(arylmercapto)éthène (Schéma 40).

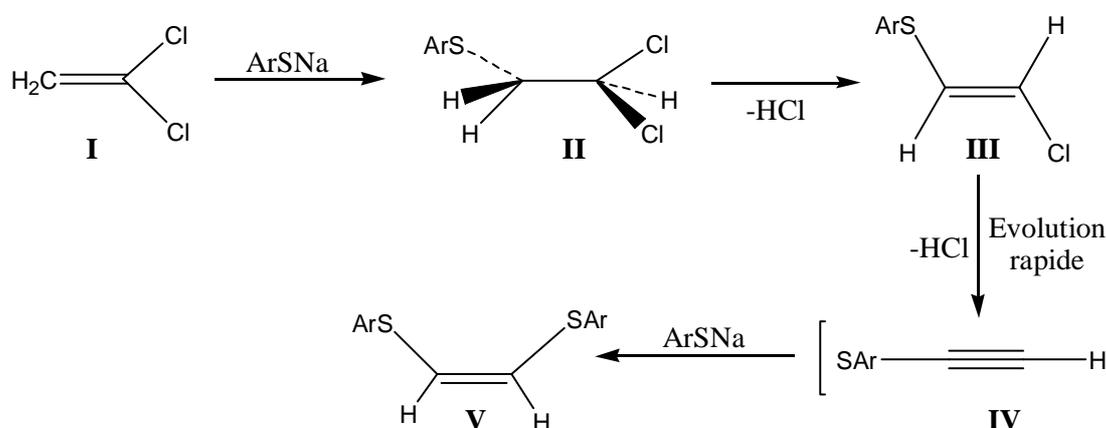


Schéma 40

Ainsi, en contrôlant les conditions de réaction, ces derniers ont pu isoler, au cours de la séquence initiale d'addition-élimination, les produits 1,1-dichloro-2-(*p*-arylmercapto)-éthane (II) et *trans*-1-chloro-2-(*p*-arylmercapto)-éthène (III). Ensuite, cet intermédiaire II est converti en V par l'ajout de thiolates. Toutefois, d'autres études sont actuellement en cours afin de vérifier ces hypothèses mécanistiques.

### 3.2.2. Etude des spectres UV-visible des dérivés 62 :

Les spectres d'absorption UV-visible normalisée de **52**, **62a** et **62b** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 28) présentent une bande d'absorption à environ 230 nm. Cette bande est caractéristique du squelette PCP et est attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi$ - $\pi$  des deux cycles benzéniques.<sup>43</sup> Le second maxima d'absorption de **52**, **62a** et **62b** est attribué à une transition  $\pi$ - $\pi^*$ . Comme attendu, un déplacement des maxima d'absorption vers des longueurs d'ondes plus élevées est observé avec l'augmentation de la conjugaison au sein de la molécule : 287 nm pour **52**, 309 nm pour **62a** et 316 nm pour **62b**. Ces bandes d'absorption deviennent également plus larges avec l'augmentation de la conjugaison, comme le montre la figure 28.

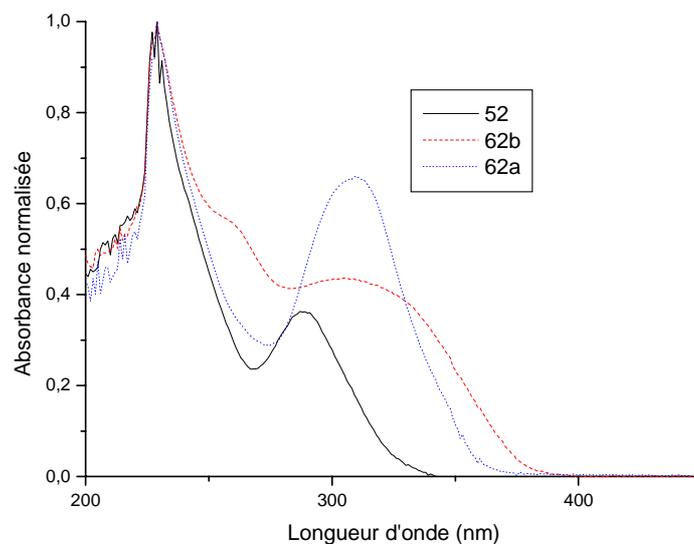


Figure 28 : Spectre d'absorption UV normalisée de **52**, **62a**, **62b** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.2.3. Réactivité du dérivé **61b** vis-à-vis du Re :

Les complexes carbonyles du rhénium renfermant des ligands thioéthers ont été largement étudiés dans la littérature.<sup>44</sup> La réaction du ligand thioéther bidentate **61b** avec le complexe carbonyle  $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$  à température ambiante dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  conduit à l'espèce neutre mononucléaire d'isomérisation faciale *fac*- $[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{C}(\text{SPhCH}_3)=\text{CH}(\text{SPhCH}_3))]$  **63** (Schéma 41). Celui-ci est un solide rouge stable à l'air et isolé avec un rendement de 92 %.

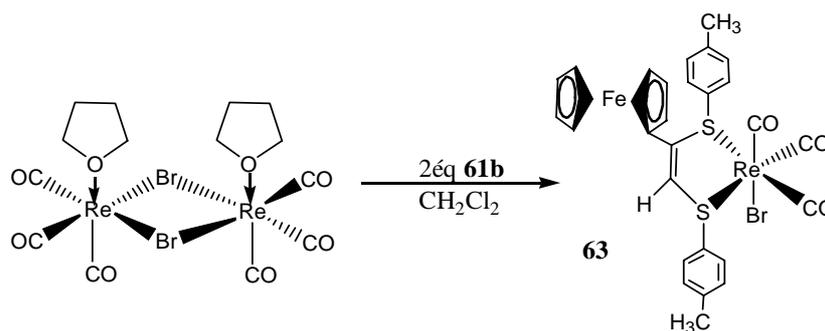


Schéma 41

Après recristallisation dans une solution  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther de pétrole, **63** a été isolé sous la forme de cristaux rouges dont la structure cristallographique est présentée dans la figure 29.

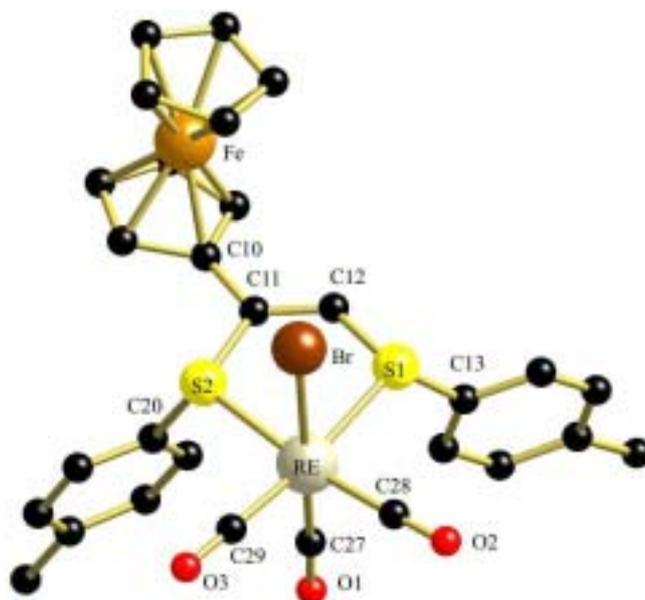


Figure 29 : Vue de la structure cristallographique de **63**.

Le suivi par spectroscopie IR de l'avancement de la réaction montre la disparition des bandes de vibration  $\nu(\text{CO})$  associé au complexe dimérique initial  $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$  et l'apparition de trois bandes intenses liées à la formation du complexe de géométrie faciale. Les valeurs des bandes d'élongation pour le complexe **63** (Tableau 4) sont similaires à celles observées pour les complexes fac- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{(\text{PhSCH}_2)_2\text{SiPh}\}]$  et  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{dithioéther})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ).<sup>38,45</sup>

Composés	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$	2031 (vs), 1923(vs), 1906 (vs)
<b>63</b>	2031 (vs), 1958 (s), 1931 (vs)

Tableau 4 : Bandes d'absorption IR (KBr) dans la région des carbonyles pour  $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$  et **63**.

#### 4. Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques d'oligomères thiophéniques fonctionnalisés par le 4-éthynyl[2.2]paracyclophane :

Au regard des travaux de notre équipe sur les [2.2]paracyclophanes fonctionnalisés par des thiophènes,<sup>17</sup> il nous a semblé pertinent d'introduire au sein de ces derniers un espaceur acétylénique séparant les cycles thiophéniques et le squelette PCP afin d'améliorer les

propriétés de fluorescence de ces systèmes. La géométrie linéaire de l'unité alcyne et son caractère  $\pi$ -insaturé, permettront de renforcer la conjugaison et la planéarité de la molécule ainsi que d'améliorer le transfert d'énergie induits par la lumière. Les dérivés **64-67** (Schéma 42) contenant le squelette PCP, un espaceur acétylénique et les oligomères thiophéniques ont été synthétisés via un couplage de Sonogashira.

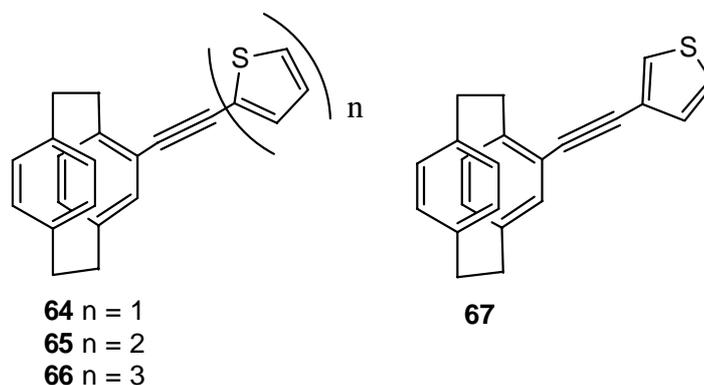
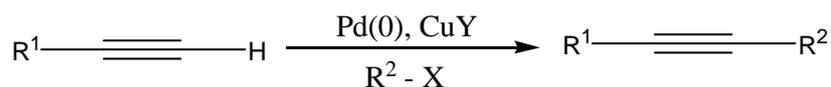


Schéma 42

#### 4.1. Le couplage de Sonogashira :

Le couplage entre un alcyne vrai et un dérivé halogéné est plus connu sous le nom de réaction de Sonogashira.<sup>46</sup> Le domaine d'application de cette réaction est extrêmement vaste comme le montre le schéma ci-dessous :

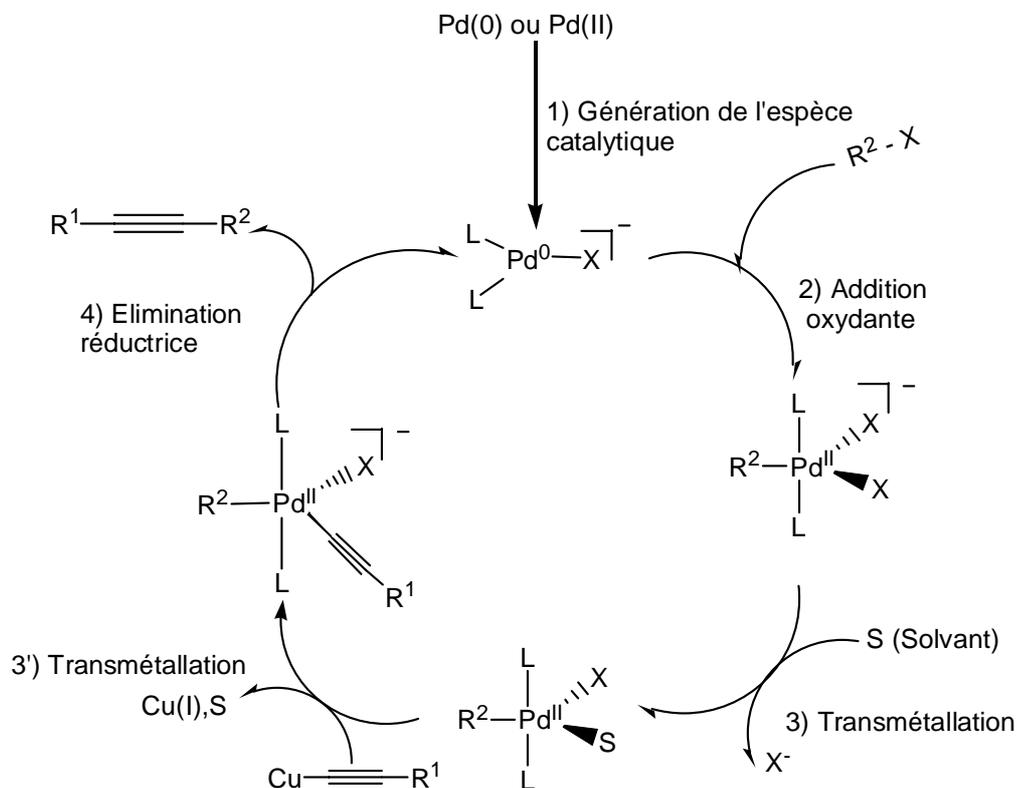


R<sup>1</sup> = alkyl, vinyl, allyl, aryl  
R<sup>2</sup> = vinyl allyl, aryl, allényl  
X = Br, I, OTf  
Y = I, Br

Schéma 43

Cette méthode est la plus couramment utilisée pour le couplage d'alcynes ce qui est largement due à la simplicité des produits et des conditions opératoires mises en œuvre ainsi qu'à son habilité à tolérer une large variété de groupements fonctionnels. Le mécanisme traditionnellement admis pour le couplage de Sonogashira est similaire à celui originellement préconisé par *Sonogashira et Hagihara*.<sup>46</sup> Cependant, des études récentes par *Amatore et*

*Jutand* suggèrent un mécanisme plus complexe qui impliquerait une espèce palladiée anionique pentacoordinée (*Figure 30*).<sup>47</sup> La réaction passe par les quatre étapes classiques des réactions catalysées par le palladium(0) : (1) génération de l'espèce catalytique anionique de degré (0), addition oxydante (2), transmétallation (3) et (3'), et élimination réductrice (4).



**Figure 30** : Mécanisme supposé de la réaction de Sonogashira.

Les conditions opératoires types de la réaction de Sonogashira sont les suivantes : PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI, NEt<sub>3</sub>, THF, 25°C-reflux.

#### 4.2. Synthèse et caractérisation de 64-67 :

Les synthèses des dérivés **64-67** via un couplage de Sonogashira ont impliqués deux types d'oligomères thiophéniques. Ainsi, les oligothiophènes utilisés pour **64-66** possèdent un brome en position  $\alpha$  alors que dans le cas de **67**, il est en position  $\beta$ . Ce choix a été déterminé par notre volonté de laisser les positions en  $\alpha$  libres en vue d'une potentielle électropolymérisation de **67**. **64-67** ont été synthétisés à l'aide d'un couplage de Sonogashira par réaction de **46** avec l'oligothiophène bromé désiré (*Schéma 44*) suivant des conditions opératoires classiques. Ces produits ont été ensuite purifiés par chromatographie sur colonne

et ont été isolés avec des rendements élevés (80-85 %), exceptés pour le 2-bromotertiophène (60 %).

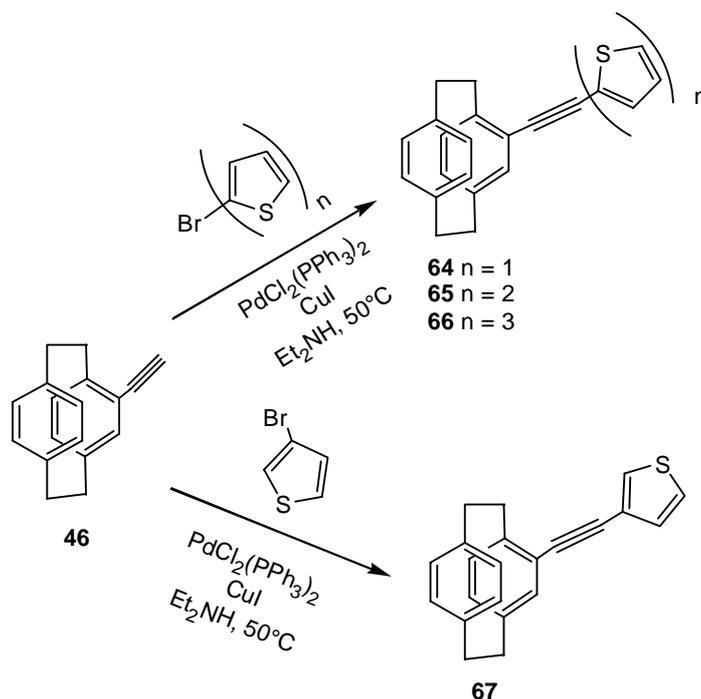
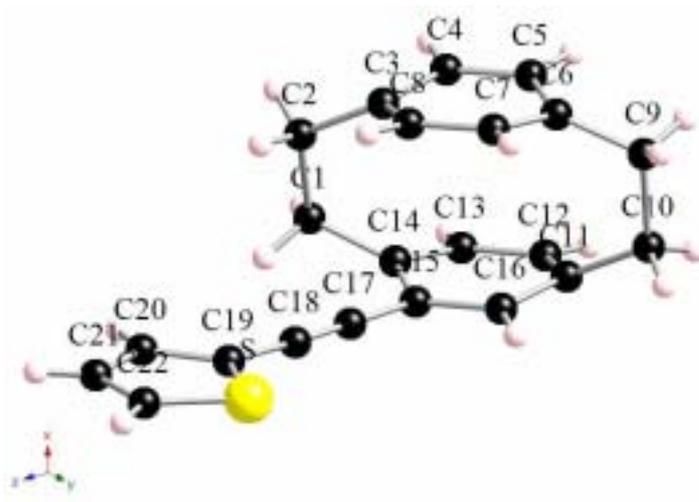


Schéma 44

Leur caractérisation a été effectuée par spectroscopie IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et analyse élémentaire. L'analyse des spectres I.R de **64-67** a permis de mettre en évidence dans la région de  $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , la présence d'une bande d'absorption faible attribuable à la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ . En RMN  $^1\text{H}$ , l'attribution des signaux s'est révélée particulièrement complexe. Cela est dû notamment à la superposition des signaux des protons des oligomères thiophéniques et de ceux des protons aromatiques du squelette PCP. Toutefois, dans chacun de ces spectres, la disparition du proton acétylénique à 3,26 ppm a été constatée. Enfin, les spectres RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **64-67** ont confirmé la présence de la triple liaison, matérialisée par deux signaux situés entre 85 et 95 ppm. Les données spectroscopiques obtenues sont donc en parfait accord avec les structures proposées.

#### 4.3. Etude structurale de **64** :

**64** a été obtenu sous forme de cristaux incolores par évaporation lente du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La structure cristallographique présentée dans la figure 31 permet de corroborer la structure proposée pour **64**.



**Figure 31:** Vue de **64** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

Le [2.2]paracyclophane, l'unité alcyne et le thiophène du composé **64** sont dans le même plan, les angles C(18)-C(17)-C(15) et C(17)-C(18)-C(19) étant respectivement de  $179,6(4)^\circ$  et  $177,5(4)^\circ$ . En comparaison des données structurales du 4-thiényl[2.2]paracyclophane où l'angle entre le plan défini par les cycles benzéniques du PCP et le plan contenant le cycle thiophénique est d'environ  $44^\circ$ ,<sup>48</sup> la planéarité de **64** permettra une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la molécule et conduira sans nul doute à une amélioration des propriétés photophysiques. La longueur de la liaison C(17)-C(18) est de  $1,209(4)$  Å, comparable à la longueur habituelle d'une liaison  $C\equiv C$ . Les angles et les longueurs de liaisons sélectionnés pour **64** ainsi que ses données cristallographiques sont présentés respectivement dans le tableau ci-dessous et dans le tableau 10 de l'Annexe 2 situé à la fin du chapitre.

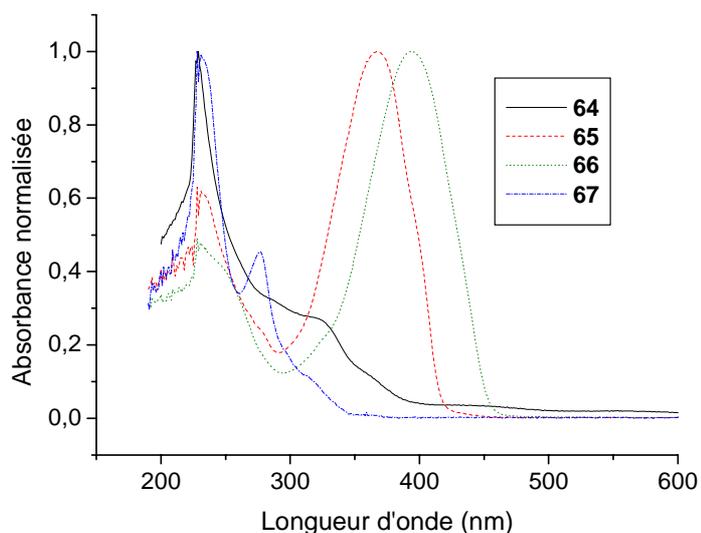
Liaisons (Å)		Angles ( $^\circ$ )	
C(17)-C(18)	1,209(4)	C(18)-C(17)-C(15)	179,6(4)
C(15)-C(17)	1,440(3)	C(17)-C(18)-C(19)	177,5(4)
C(18)-C(19)	1,421(4)	C(20)-C(19)-C(18)	125,8(3)
C(11)-C(1)	1,445(4)	C(18)-C(19)-C(S)	122,3(2)
		C(20)-C(19)-S	111,8(2)

**Tableau 5 :** Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés de **64**.

#### 4.4. Propriétés photophysiques :

##### 4.4.1. Spectres d'absorption UV-visible de 64-67 :

Les spectres d'absorption UV-visible normalisée de **64-67** mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante (*Figure 32*) présentent, pour chacun des composés **64-67**, une bande d'absorption à environ 230 nm. Cette bande est caractéristique du squelette PCP et est attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi$ - $\pi$  des deux cycles benzéniques du PCP.<sup>43</sup>



**Figure 32** : Spectre d'absorption UV-visible normalisée dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de **64-67** (298 K).

Les valeurs des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaires associés aux composés **64-67** sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Composé	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68a</b>	<b>68b</b>
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	229, 319	231, 367	229, 392	231, 277	374	404
$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	46800, 12900	13000, 21000	23400, 47500	18300, 8400		

**Tableau 6** : Valeurs des  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) des dérivés thiophéniques **64-67** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (298 K).

Le second pic d'absorption (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) présente un déplacement du maxima d'absorption lié aux nombres d'unités thiophènes, allant de 277 nm ( $n = 1$ ) à 392 nm ( $n = 3$ ). Cet effet bathochrome peut s'expliquer par une augmentation de la conjugaison au sein de la molécule. Des résultats similaires ont été observés lors d'études précédentes sur les

paracyclophanes fonctionnalisés par des thiophènes **68** (Schéma 45).<sup>17</sup> La perte partielle de la conjugaison due à la liaison en position  $\beta$  du thiophène de **67** conduit à un déplacement hypsochrome de 42 nm du maxima d'absorption vis-à-vis de **64**.

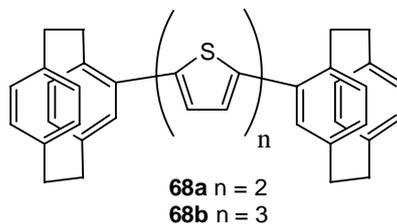


Schéma 45

La présence de l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique du squelette PCP permet une augmentation de la délocalisation électronique, le cyclophane ayant une affinité électronique comparable à celle du thiophène.<sup>17,49</sup> En comparaison des dérivés **68**, il est intéressant de noter que les valeurs des maxima d'absorption de **65** et **66** sont similaires. Or, ces composés ayant présentés les résultats les plus intéressants en fluorescence, on peut raisonnablement penser que la planéarité (au moins pour **64**), due à l'introduction de l'espaceur acétylénique, conduira à une amélioration des propriétés en fluorescence.

#### 4.4.2. Spectres d'émission de **64-67** :

Les spectres d'absorption de **64-67** ne présentent pas de structures fines alors que leurs structures vibroniques (observation de plusieurs bandes d'émission) peuvent être observées dans leurs spectres de fluorescence. La superposition des spectres d'émission normalisés des dérivés thiophéniques enregistrés à température ambiante dans le dichlorométhane avec des concentrations d'environ  $10^{-5}$ M est exposée dans la figure 33. De manière qualitative, il est intéressant de noter que le dérivé **64** est fluorescent alors que son homologue ne contenant pas l'espaceur acétylénique n'y était pas. Cette différence notable est attribuée à la présence du fragment éthyngyl entre le thiophène et le PCP, permettant une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$ .

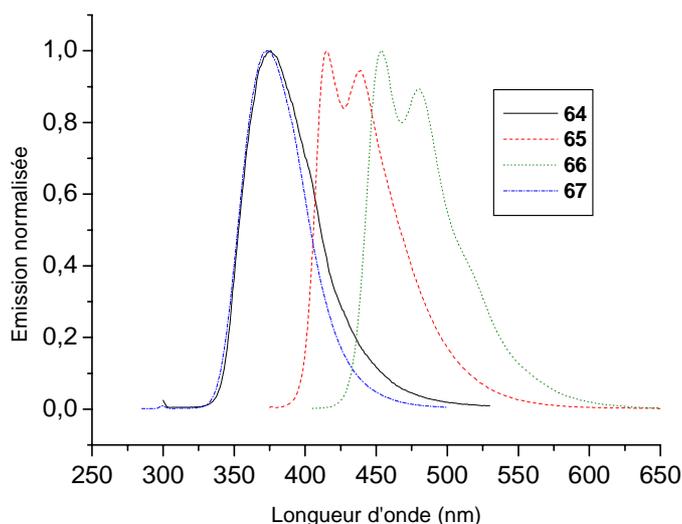


Figure 33 : Spectre d'émission normalisée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de **64-67** (298 K).

Les longueurs d'émission et d'excitation pour les composés **64-67** sont présentées dans le tableau 7.

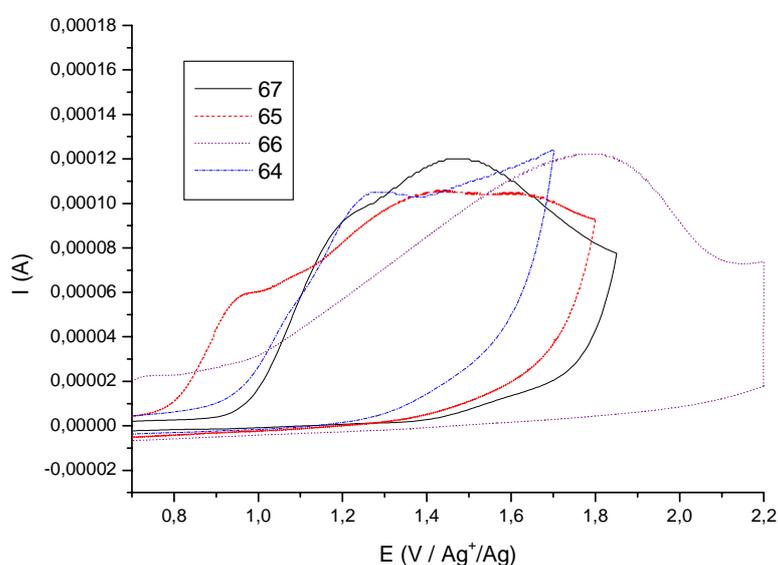
Composé	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>2T</b>	<b>3T</b>	<b>68a</b>	<b>68b</b>
$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	376	415, 439	454, 480	373	362	426	457	480
$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	319	367	392	277				

Tableau 7 : Longueur d'onde d'émission et d'excitation de **64-67**.

Après excitation de ces solutions avec des longueurs d'onde allant de 277 nm (**67**) à 392 nm (**66**), les émissions sont observées entre 373 nm et 480 nm. Ces bandes d'émission sont attribuées à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Au regard de leurs analogues thiophéniques, l'émission des dérivés **64-67** est déplacée vers le rouge. Ce déplacement indique un couplage entre les orbitales du squelette PCP et les unités thiophène. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation du maxima d'absorption pour la seconde bande avec le nombre d'unités thiophène. Les déplacements de Stokes mesurés dans le dichlorométhane sont relativement élevés (de l'ordre de 90-100 nm), indiquant un changement notable de la position des atomes entre l'état fondamental et l'état excité.

#### 4.5. Etude électrochimique de 64-67 :

Les dérivés thiophéniques **64-67** donnent lieu à des voltammogrammes présentant une vague d'oxydation irréversible à un électron située entre + 1,1 et + 1,8 V / Ag<sup>+</sup>/Ag (Figure 34). Cette vague d'oxydation est attribuée à la formation du radical cation (perte d'un électron sur le doublet non liant d'un atome de soufre). Ce radical cation évolue ensuite sous la forme d'un film isolant passivant la surface de l'électrode de travail. La nature de ce film n'a toutefois pas été déterminée.



**Figure 34** : Voltammogramme dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de **64-67** à v = 100 mV/s. (298 K).

Les potentiels d'oxydation mesurés dans le dichlorométhane à température ambiante sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

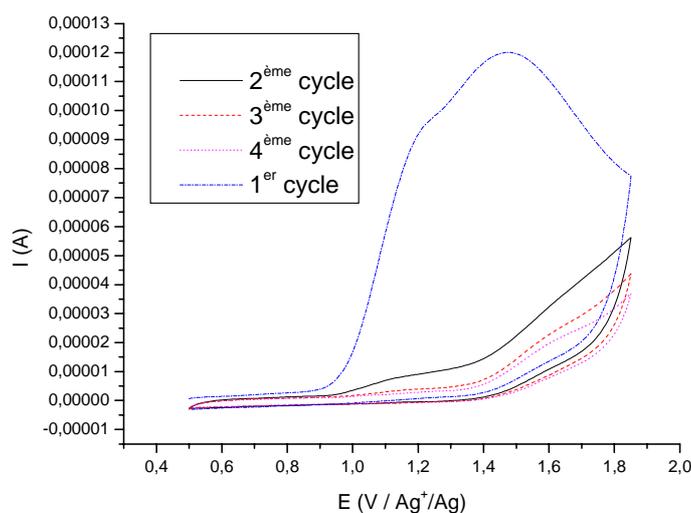
Composé	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>
E (V) <sup>a</sup>	1,29	1,47	1,79	1,46

**Tableau 8** : Potentiel standard pour **64-67** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (298 K). <sup>(a)</sup> (/ Ag<sup>+</sup>/Ag)

Les études réalisées par *Guyard et al.* sur les dérivés thiophéniques **68** ont montré que l'oxydation de ces derniers s'effectuait à des potentiels nettement plus faibles que les oligomères thiophéniques non substitués (2T, 3T...).<sup>17d</sup> Ce comportement laisse suggérer (i) que les cycles thiophéniques présents dans **68** sont plus riches en électrons que leurs

homologues non substitués, (ii) que la délocalisation électronique s'effectue avec la participation du squelette PCP et (iii) que le PCP se comporte comme un donneur d'électrons. Les paracyclophanes fonctionnalisés par des thiophènes contenant un espaceur acétylénique **64-67** s'oxydent de manière générale plus difficilement que leurs homologues thiophéniques. Au regard des résultats précédents sur les dérivés **68**, il est raisonnable de penser que le fragment 4-éthynylPCP se comporte comme un accepteur d'électrons appauvrissant les cycles thiophéniques en électrons et rendant donc l'oxydation plus difficile. Il est également intéressant de noter que l'oxydation de **67** s'effectue à un potentiel nettement supérieur à celui de **64**.

L'électropolymérisation de **67** n'a également pas été observée. En effet, en examinant le voltammogramme de **67** après plusieurs cycles (*Figure 35*), seule une vague d'oxydation irréversible est obtenue lors du premier cycle. Le radical cation ainsi formé génère comme précédemment, un film isolant passivant la surface de l'électrode de travail.

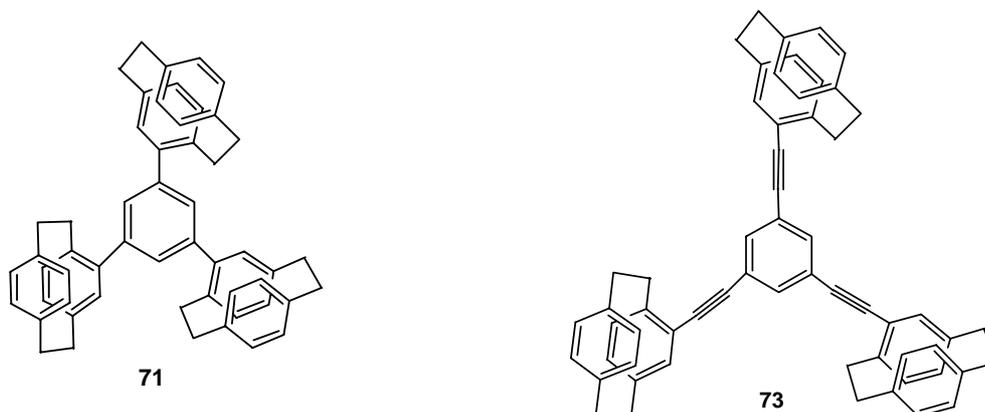


**Figure 35** : Voltammogramme de **67** après plusieurs cycles dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $v = 50$  mV/s).

Dès la seconde, une chute de courant est observée témoignant de la dégradation du radical et non pas de la formation d'un film conducteur, comme nous pouvions l'attendre. Ce résultat peut s'expliquer par le caractère encombrant du [2.2]paracyclophane qui doit, sans nul doute, empêcher l'électropolymérisation de **67**. Une autre expérience d'électropolymérisation pourra être également envisagée en remplaçant le 2-bromothiophène par le 3-bromobithiophène ; les dérivés du bithiophène s'électropolymérisant plus aisément.

## 5. Réactions de trimérisation de 46 :

Les molécules ayant une symétrie d'ordre  $C_{3v}$  ou  $D_{3h}$  présentent une des conditions nécessaires pour la construction d'édifices organiques pour l'optoélectronique. Leurs domaines d'applications sont nombreux : optique non linéaire, luminescence,<sup>50,51</sup> cristaux liquides<sup>52</sup>... A titre d'exemple, des matériaux moléculaires amorphes avec des propriétés d'électroluminescence ou d'électrochromisme ont pu être développés en utilisant des centres 1,3,5-tris(aryl)benzène ou 1,3,5-tris(aryl-thiényl)benzène.<sup>52</sup> De manière similaire, des dérivés 1,3,5-trisubstitués de la 2,4,6-triazine ont été utilisés dans le domaine des cristaux liquides.<sup>12</sup> Paradoxalement, aucune étude n'a été menée sur la synthèse de molécules appartenant au groupe de symétrie  $C_3$  incorporant le [2.2]paracyclophane.



**Figure 36** : Formules des molécules 1,3,5 - tris[(paracyclophanyl)]benzène et 1,3,5 - tris[(éthynylparacyclophanyl)]benzène.

Par conséquent, il nous a semblé pertinent de s'intéresser à synthèse de dérivés du PCP présentant une symétrie  $C_3$  (Figure 36). Ces derniers doivent comporter trois branches identiques, articulées les unes par rapport aux autres avec des angles de  $120^\circ$ . Deux voies de synthèse sont alors envisageables :

- ❖ Les trois branches sont synthétisées puis fixées sur un centre possédant déjà la bonne symétrie ( $C_3$ ). A titre d'exemple, la synthèse du 1,3,5-tris(ferrocényléthynyl)benzène peut être réalisée via cette méthode par un triple couplage de Sonogashira (Schéma 46).<sup>53</sup> Cette première méthode assure des rendements élevés et un protocole expérimental simple. En revanche, la formation

de plusieurs produits mono-, di- ou trisubstitués peut être observée au cours de la réaction.

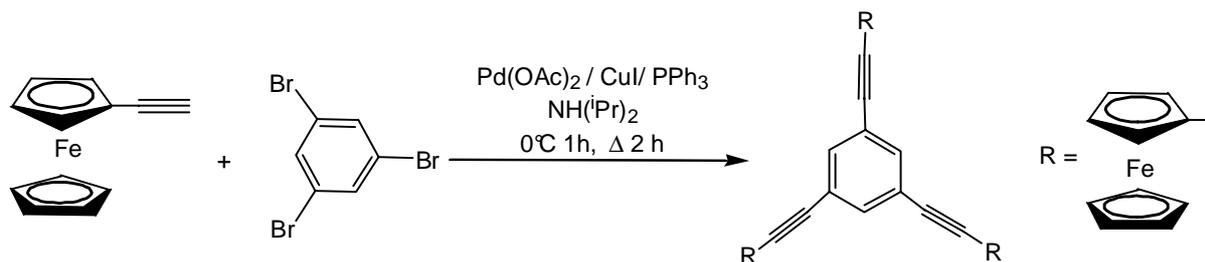


Schéma 46

- ❖ Les trois branches réagissent avec un autre réactif pour former le centre qui induit la symétrie choisie (Schéma 47). A titre d'exemple, des dérivés tris[5-(bithiényl)]méthanol **70** présentant une symétrie  $C_3$  peuvent être obtenus par l'addition nucléophile de trois équivalents d'organolithien sur le chloroformiate d'éthyl.<sup>54</sup> Cette seconde voie nécessite de trouver le chemin réactionnel et le réactif adapté pour former les composés désirés. Toutefois, aucun mélange de produits n'est obtenu comme dans la voie précédente.

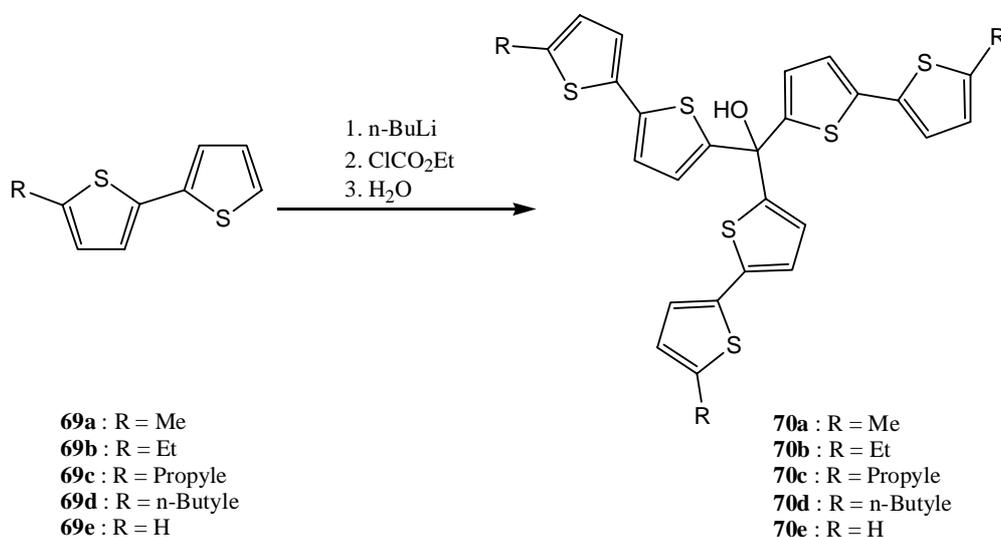


Schéma 47

### 5.1. Cyclotrimérisation de **46** :

Dans un premier temps, nous avons essayé de synthétiser **71** par réaction du 4-acétyl[2.2]paracyclophane avec un mélange de tétrachlorosilane et d'éthanol (1 :1) comme réactif, suivant une procédure décrite dans la littérature (Schéma 48).<sup>55</sup> Ce procédé basé sur une triple cétylisation et une déshydratation de trois équivalents de molécules aromatiques

acétylées conduit généralement à la formation de deux produits : un 1,3,5-tris(aryl)benzène et une  $\alpha$ -( $\beta$ )-méthylchalcone.

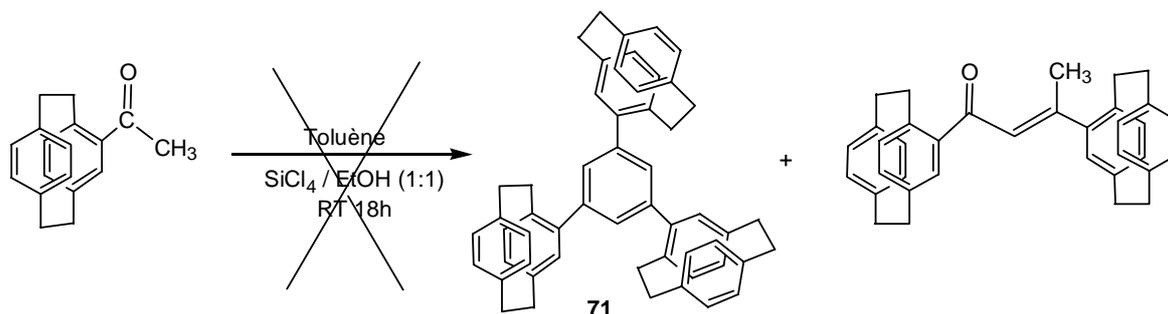


Schéma 48

Dans notre cas, aucune réaction n'a été observée : seul le produit de départ, le 4-acétyl[2.2]paracyclophane a été isolé. Il a donc été nécessaire d'envisager une autre voie de synthèse pour obtenir **71**.

Dans un deuxième temps, nous avons choisi d'utiliser une réaction de cyclisation [2+2+2] où trois molécules d'alcyne réagissent ensemble pour former un dérivé benzénique (Schéma 49). La réaction est 'pseudo' péricyclique<sup>††</sup> étant donné que cette cyclisation ne peut être réalisée sans la présence d'un catalyseur métallique. Une étude récente a notamment montré que la cyclotrimérisation de la phénylacétylène pouvait être effectuée sans difficultés par l'utilisation d'un système catalytique simple de bromure de cobalt (II) / ligand / zinc / iodure de zinc avec une régiosélectivité élevée déterminée par la nature du ligand utilisé.<sup>56</sup> Cette procédure a été utilisée pour synthétiser **71**.

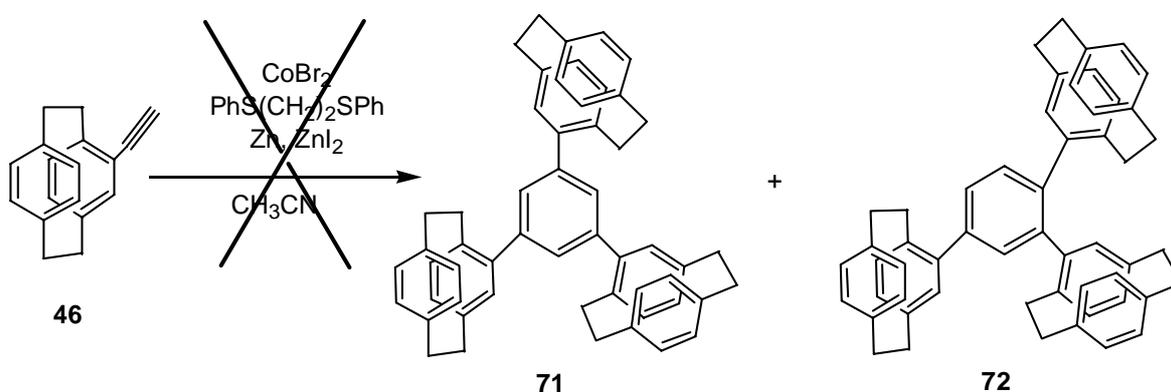


Schéma 49

<sup>††</sup> Une réaction péricyclique est une réaction chimique dans laquelle une réorganisation des liaisons passe par un ensemble cyclique d'atomes suivant un mécanisme concerté.

Toutefois, comme avec la méthode précédente, seul le produit de départ **46** a été isolé. Ces deux échecs peuvent s'expliquer par une énergie d'activation plus élevée de la réaction de trimérisation de **46** en comparaison de celle de la phénylacétylène. Cette augmentation de l'énergie d'activation peut s'expliquer par la gêne stérique élevée présente dans la molécule **71**.

### 5.2. Réaction de **46** avec le 1,3,5-tribromobenzène :

Les éthylnylbenzènes possèdent avec leur communication électronique aisée par le biais du système linéaire  $\pi$ -conjugué toutes les qualités nécessaires à leur utilisation dans des dispositifs pour l'optoélectronique. Un intérêt soutenu a notamment été porté sur la construction d'octupoles de symétrie  $C_3$  incorporant des éthylnylbenzènes en vue d'applications en ONL.<sup>57</sup> Au regard de ces résultats, il nous a semblé pertinent de remplacer les unités benzènes par des unités PCP. En effet, la présence d'interaction  $\pi$ - $\pi$  ou de  $\pi$ -stacking plus importante entre les cycles benzéniques devrait conduire à une augmentation de l'ordre à l'échelle intermoléculaire et par conséquent, à une amélioration des propriétés photophysiques (ONL, luminescence...) de ces édifices.

**73** a été synthétisé à l'aide d'un couplage de Sonogashira par réaction de **46** avec le 1,3,5-tribromobenzène suivant une procédure décrite dans la littérature (*Schéma 50*).<sup>53</sup> Après extraction au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **73** est purifié à l'aide d'une chromatographie sur gel de silice et obtenu sous la forme d'un solide légèrement jaunâtre. Le spectre IR de **73** présente à  $2191\text{ cm}^{-1}$  une bande faible  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , fortement déplacée vers les énergies plus faibles par comparaison avec l'alcyne libre. L'examen de son spectre RMN  $^1\text{H}$  permet de mettre en évidence la disparition du proton acétylénique à 3,26 ppm, compatible avec la structure proposée. Les protons aromatiques du cycle benzénique central sortent sous la forme d'un singulet à 7,71 ppm, ce qui est en parfait accord avec les valeurs rencontrées dans la littérature pour des produits similaires.<sup>55,58</sup> Les trois substituants alcynes du cycle benzénique sont équivalents, ce qui implique que les deux carbones pseudos quaternaires de la fonction alcyne sortent sous la forme de deux singulets ( $\delta = 90,6$  et  $91,7$  ppm). Quatre signaux sont uniquement obtenus pour les carbones des groupements méthylène des squelettes PCP ( $\delta = 34,5$  ;  $34,6$  ;  $35,2$  et  $35,5$  ppm).

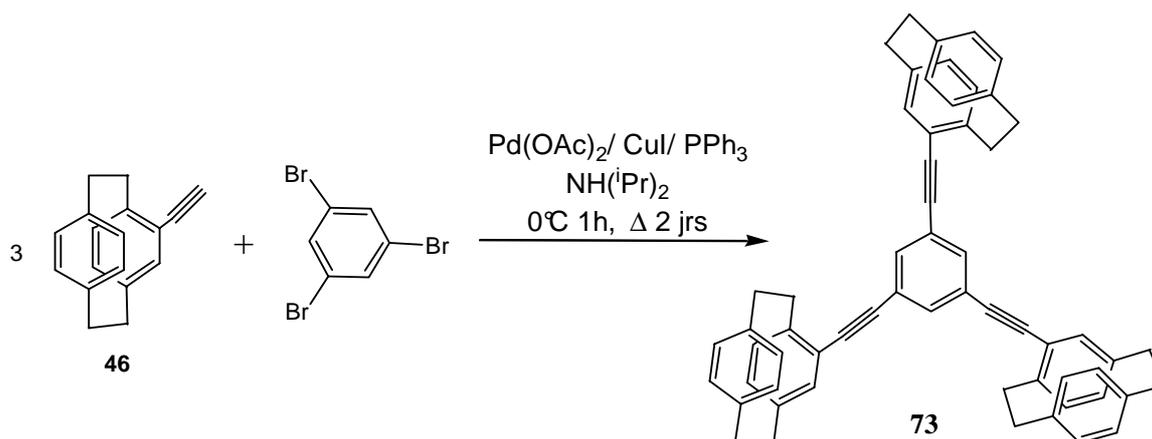
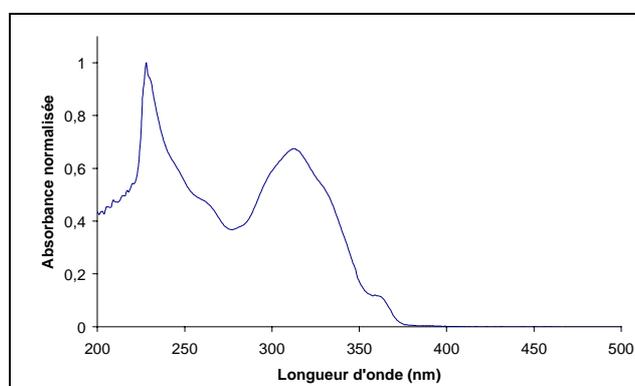
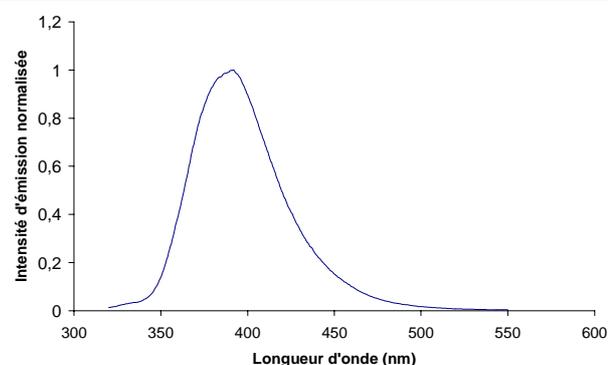


Schéma 50

L'analyse du spectre d'absorption de **73** indique la présence de plusieurs bandes d'absorption intenses ( $\epsilon \approx 3\text{-}4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dans la région de 220 à 350 nm et d'une bande d'absorption d'intensité nettement plus faible à 361 nm ( $\epsilon \approx 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Figure 37). La bande d'absorption à 228 nm peut être attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi\text{-}\pi$  des deux cycles benzéniques du [2.2]paracyclophane.<sup>43</sup> Les bandes d'absorption situées entre 250 et 400 nm sont, d'après la littérature, attribuées à des transitions de transfert de charge (CT) couplées à des transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  des unités acétyléniques.<sup>55b-d</sup>



**Figure 37** : Spectre d'absorption normalisée dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de **73** (298 K).



**Figure 38** : Spectre d'émission normalisée dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de **73** (298 K).

Sous excitation à 315 nm, **73** présente une émission intense à 390 nm (Figure 38). Cette valeur est comparable avec d'autres systèmes similaires reportés dans la littérature.<sup>55c-d</sup> L'orientation relative des systèmes  $\pi$  à l'état excité dans ce type de composés détermine les caractéristiques en fluorescence de cette molécule.<sup>55c</sup> Toutefois, d'autres études complémentaires devront être menées pour étudier de manière plus approfondie les propriétés photophysiques de **73** (durée de vie, rendement quantique...).

## 6. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane :

### 6.1. Synthèse du 4-amino[2.2]paracyclophane (74) :

De nombreuses méthodes de synthèse sont connues pour l'obtention des dérivés aminés du PCP.<sup>59</sup> La plus ancienne, développée initialement par *Cram et al.* consiste tout d'abord à synthétiser le dérivé nitreux (R-NO<sub>2</sub>) puis à le réduire en amine.<sup>59a-c</sup> Une seconde stratégie développée récemment consiste en une réaction d'amination de *Hartwig-Buchwald*, pallado-catalysée des bromures d'aryles (*Schéma 51*).<sup>59e-f</sup>

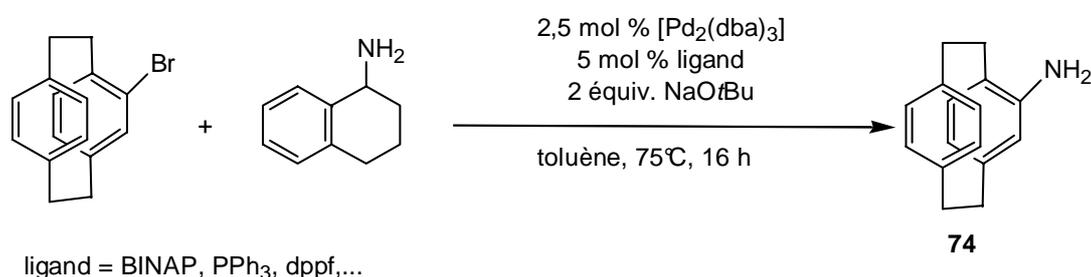


Schéma 51

Toutefois, le coût des réactifs de départ étant assez élevé, les rendements faibles et la mise en œuvre peu aisée, nous avons opté pour une autre alternative synthétique. Notre choix s'est porté sur une méthode développée par *Hasner et al.* pour la synthèse d'aniline et d'amine hétéroatomique, utilisée notamment pour l'amination du ferrocène.<sup>60</sup> Ce procédé implique la réaction du dérivé lithié avec l' $\alpha$ -azidostyrène, un réactif facilement atteignable en trois étapes simples (*Schéma 52*).

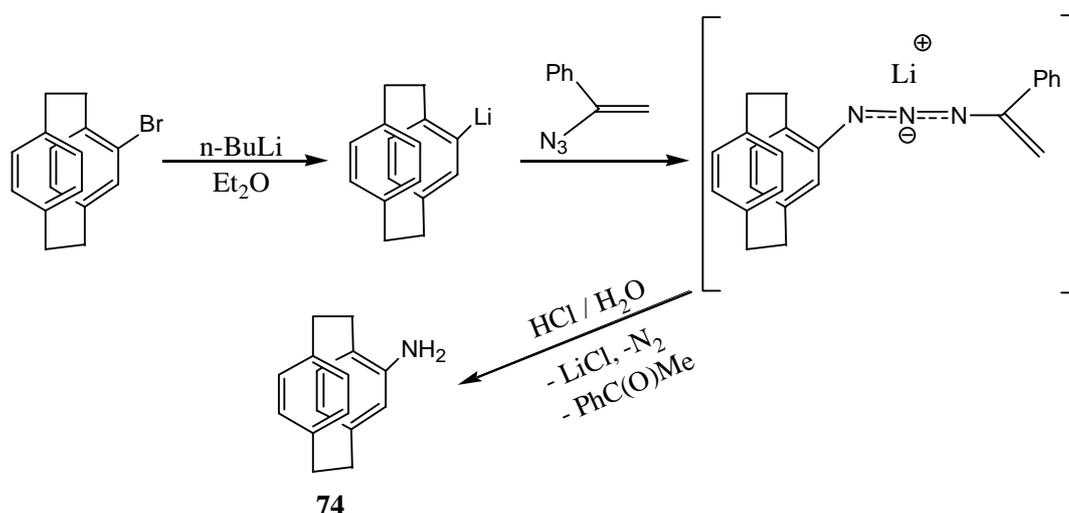


Schéma 52

La lithiation du 4-bromo[2.2]PCP avec 2.2 équivalents de *n*-butyllithium est suivie par sa réaction avec l' $\alpha$ -azidostyrène. L'extraction à l'eau, la précipitation à l'aide d'une base du dérivé aminé et enfin, sa purification sur gel de silice a permis de conduire à un solide blanc (Rdt : 40 %), dont les caractéristiques spectroscopiques sont identiques à celles de **74**.<sup>59</sup> Toutefois, l'extraction et la purification du composé se sont révélées pénible et le rendement est nettement inférieur à ceux des autres stratégies.

Cette méthode n'ayant pas eu les résultats escomptés, nous avons finalement préféré nous tourner vers la méthode décrite par *Cipiciani et al.* basée sur une réaction de *Scheverdina-Kocheskov* (RLi/MeONH<sub>2</sub>) légèrement améliorée (*Schéma 53*).<sup>59d,61</sup> Ainsi, **74** a été préparé par métallation du 4-bromo[2.2]PCP avec le *n*-BuLi et amination successive du dérivé 4-lithio résultant avec un mélange MeLi / methoxyamine.

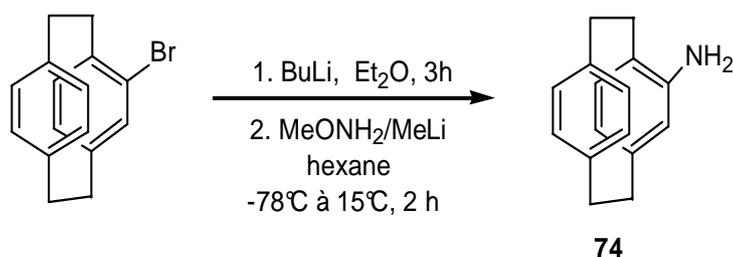
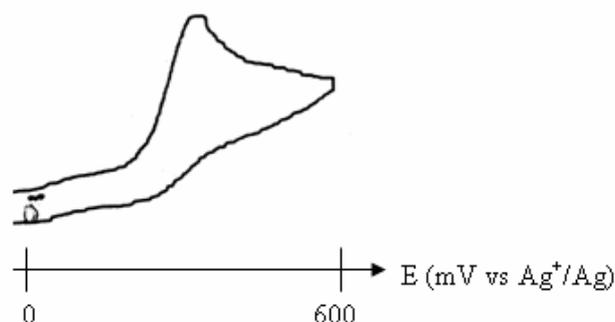


Schéma 53

Le voltammogramme de **74** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 298 K présente une vague d'oxydation à un électron irréversible située à + 0,33 V (*Figure 39*), attribuable à l'oxydation de la fonction amine (perte d'un électron du doublet libre de l'azote). Ce radical cation évolue sous la forme d'un film isolant passivant la surface de l'électrode. La nature de ce film n'a toutefois pas été déterminée.

Figure 39 : Voltammogramme de **74** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $v = 100$  mV/s).

## 6.2. Synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane :

La stratégie de synthèse du dérivé isonitrile nous a été inspirée par une méthode décrite dans la littérature.<sup>22a</sup> Dans une première étape, la formylation de l'amine **74** par le formiate d'éthyle conduit au dérivé formamide correspondant **75**. Pour ce faire, **74** est introduit dans une solution de formiate d'éthyle, et le tout est porté à reflux (Schéma 54).

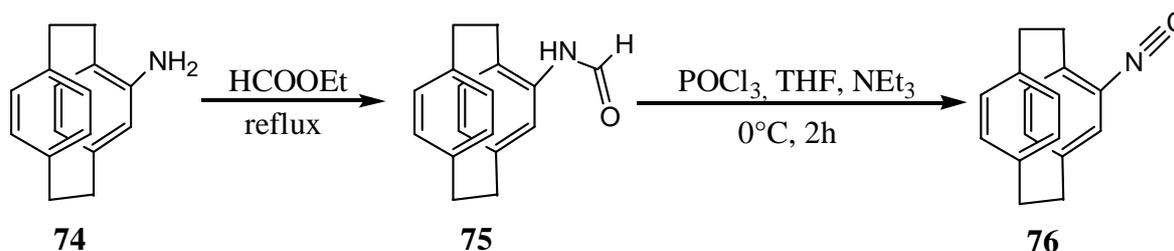


Schéma 54

Après purification sur gel de silice, **75** est isolé sous la forme d'un solide brunâtre avec un rendement de l'ordre de 83 %. L'analyse spectroscopique RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de **75** a mis en évidence la présence de deux conformères (*cis* et *trans*) due au blocage de la rotation de la liaison C-N. Ainsi, le spectre RMN <sup>1</sup>H présente deux doublets à δ 7,75 et 8,41 ppm attribué au proton lié à la fonction carbonyle. Cette hypothèse est également corroborée par l'observation en RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de signaux distincts pour les groupements méthylène du squelette paracyclophane à δ 32,4, 32,8, 33,7, 33,8 (C-1, C-2, C-9, C-10) ppm et à δ 34,9, 35,0, 35,2, 35,3 (C-1', C-2', C-9', C-10') ppm. Deux signaux sont également obtenus pour les C (C-17 et C-17') du groupement carbonyle de la fonction amide à δ = 158,4 et 163,8 ppm. Le spectre IR présente deux bandes d'absorption à 1693 et 3238 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la vibration ν<sub>C=O</sub> et ν<sub>NH</sub> d'une fonction amide. L'ensemble de ces données spectroscopiques est en accord avec la structure proposée.

Enfin, l'isonitrile **76** est préparé par déshydratation de **75** en présence de P(=O)Cl<sub>3</sub> et d'une amine tertiaire (NEt<sub>3</sub>). Après traitement et purification sur gel de silice, **76** est isolé sous la forme d'un solide brun sans odeur, chose inhabituelle pour les isonitriles. Le spectre IR de **76** révèle une forte absorption à 2114 cm<sup>-1</sup>, attribuable à la vibration ν(C≡N). Dans le spectre RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, le signal caractéristique du carbone isonitrile (C-17) est fortement déblindé et apparaît à δ 164,5 ppm. La réactivité de cet isonitrile vis-à-vis de centres métalliques sera examinée dans le chapitre 3.

## 7. Conclusion :

Une voie alternative pour la synthèse des [2.2]paracyclophanes fonctionnalisés par des groupements éthylnyles a été élaborée en utilisant une réaction de Corey-Fuchs. La dibromooléfine intermédiaire obtenue, par la présence de la liaison réactive C-Br dénote un potentiel très intéressant en chimie organométallique. Des ligands thioéthers **60** ont été notamment synthétisés permettant d'envisager leur coordination sur de nombreux centres métalliques tels que le rhénium, le mercure, le platine... De plus, l'utilisation d'un radical électrochimiquement actif (le ferrocène) dans les ligands **61-62** permettra de conduire à des édifices polymétalliques aux propriétés électrochimiques intéressantes.

Parallèlement à ces travaux, le synthon 4-éthynylPCP a été introduit comme espaceur dans des systèmes  $\pi$ -conjugués contenant des oligomères thiophéniques **64-67**, mais également dans la construction d'une molécule de symétrie  $C_3$  **73**. Cette initiative particulièrement intéressante a conduit à des systèmes hautement fluorescents. En continuité de ces travaux, des mesures de rendement quantiques ainsi que de temps de vie devront être réalisés. Dans le cas des oligomères thiophéniques **64-67**, un comportement électrochimique singulier a pu être mis en évidence ; le fragment 4-éthynyl[2.2]PCP se comportant comme un accepteur d'électrons. Une extension de ces travaux consistera à engager le dérivé bisubstitué **47** dans la synthèse de dérivés éthylnyles difonctionnalisés par des thiophènes (A, Figure 40). Cette stratégie, par analogie à nos travaux antérieurs sur cette thématique, devrait nous conduire par électropolymérisation à des polymères aux propriétés électrochimiques et fluorescentes améliorées.<sup>13b</sup> Une dimérisation des dérivés **63-66** pourra être également envisagée par similitude avec les dérivés **70**, permettant de mesurer l'influence réelle de l'espaceur acétylénique (B, Figure 40).

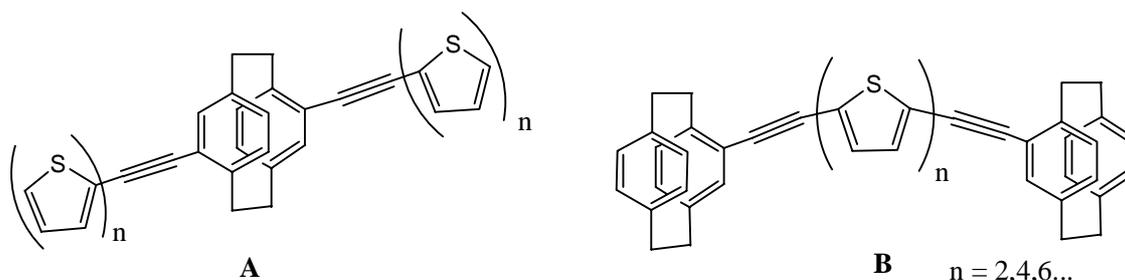
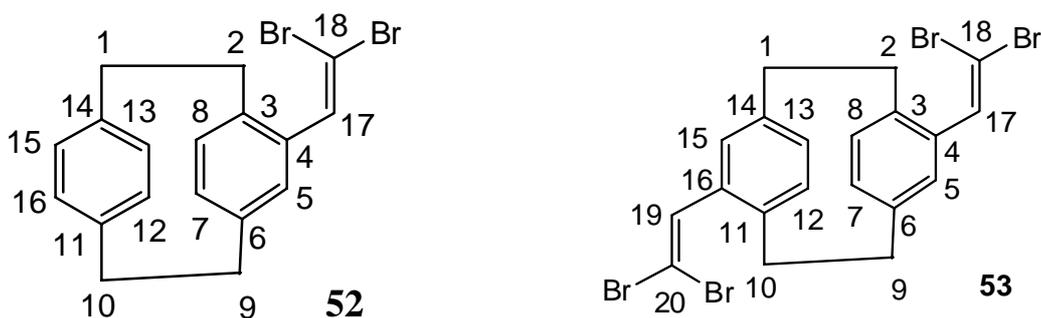


Figure 40

Enfin, dans la continuité de nos travaux sur la triple liaison, la synthèse du 4-isocyano[2.2]paracyclophane a été réalisée. Son potentiel en chimie de coordination sera évalué dans le chapitre 3.

## 8. Partie expérimentale :

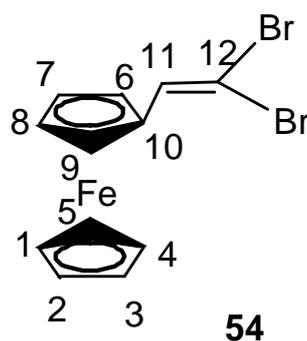
Le 4-formyl[2.2]paracyclophane (**44**), le 4,16-diformyl[2.2]paracyclophane (**45**),<sup>62</sup> le 2-bromobithiophène, le 2-bromotertiophène,<sup>63</sup> le  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ ,<sup>64</sup> le  $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ ,<sup>65</sup> le  $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$ ,<sup>66</sup> le 4-aminoPCP<sup>67</sup> **74** ont été préparés à partir de méthodes de la littérature. Les dérivés thiolates ont été préparés par déprotonation des thiols correspondants (disponibles commercialement) en présence de sodium dans le DMF. La méthoxyamine a été traitée suivant la méthode décrite dans la littérature.<sup>61</sup> Le tétrabromure de carbone ( $\text{CBr}_4$ ), le 1,3,5-tribromobenzène, la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire.



**General procedure for the syntheses of 52-53.**  $\text{PPh}_3$  (2.40 g, 8.5 mmol),  $\text{CBr}_4$  (2.80 g, 8.5 mmol) and zinc dust (0.55 g, 8.5 mmol) are placed in a Schlenk tube and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) is added slowly. The mixture is stirred at room temperature for 28 h. Then, **44** (1.00 g, 4.24 mmol), dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), is added and stirring is continued for 2 h. The reaction mixture is extracted with three 50 mL portions of pentane.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is added when the reaction mixture became too viscous for further extractions. The extracts are filtered and evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel with dichloromethane / petroleum ether (v/v = 1:4) as eluent gave 1.578 g of **52** in 95 % yield. mp 153-154°C.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.95 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (ddd, 1H,  $J_1 = 9.4$ ,  $J_2 = 7.0$ ,  $J_3 = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.45 (m, 7H<sub>aromat</sub>), 7.31 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{CBr}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  33.9, 34.7, 35.2, 35.5 (C-1, C-2, C-9, C-10), 90.1 (C-18), 130.2, 132.4, 133.2, 133.25, 133.3, 133.4, 135.0, 136.5 (C-5,

C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-17), 135.6 (C-4), 138.4, 139.3, 139.6, 139.9 (C-3, C-6, C-11, C-14). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (15900  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 289 (5700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ : C, 55.13, H, 4.11. Found: C, 55.35, H, 4.28%. Compound **53** was obtained in a similar manner from **45** with 94% yield. mp 183°C.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  3.00 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.43 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.59 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.65 (dd, 2H,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 7.43 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CBr}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  34.9, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 90.5 (C-18, C-20), 130.5, 134.0, 135.7, 135.8 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-17), 136.2 (C-4, C-16), 138.1, 139.3 (C-3, C-6, C-11, C-14). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (57600  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 266 (20500  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ : C, 41.71, H, 2.80, Found: C, 41.63, H, 2.71%.

**Typical procedure for conversion of dibromoolefins 52-53 into 46-47.** A solution of 3.5 mmol of **52** in 25 mL of dry THF is cooled to  $-78^\circ\text{C}$ . 7.0 mmol of *n*-BuLi (2.5 M) is added dropwise to the cold solution. After cooling 1h at  $-78^\circ\text{C}$ , the mixture is allowed to warm to room temperature and stirring is continued one additional hour. The mixture is poured into water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Organic layer is dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel with dichloromethane / petroleum ether (v/v = 1:4) as eluent to give **46** (90 % yield). **47** is obtained from **53** with the same yield. Spectroscopic datas for **46-47** are the same as previous describe in literature.<sup>14-16</sup>



**Preparation of 2, 2-dibromo-1-ferrocenyl ethylene (54).**  $\text{PPh}_3$  (2.4 g, 20 mmol),  $\text{CBr}_4$  (2.8 g, 20 mmol) and zinc dust (0.55 g, 20 mmol) are placed in a Schlenk tube and anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) is added slowly. The mixture is stirred at room temperature for 28 h. Then, ferrocenecarboxaldehyde (1g, 10 mmol), preliminary dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) is added

and stirring is continued for 2 h. The reaction mixture is extracted with three 100 mL portions of pentane. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> is added when the reaction mixture became too viscous for further extractions. The extracts are filtered and evaporated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel with dichloromethane / petroleum ether (v/v = 1:4) as eluent to give **54** in quantitative yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.14 (s, 1H), 4.65 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 4.29 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 4.19 (s, 5H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 135.5 (C-11), 83.5 (C-12), 79.6 (C-10), 69.3 (C-7, C-8), 69.2 (C-6, C-9), 69.0 (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 (11400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 285 (6500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 347 (2500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 467 (1800 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>FeBr<sub>2</sub> : C, 38.94, H, 2.70, Found : C, 38.92, H, 2.68.

**Preparation of trans-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdBr{C(Br)=C(H)-FeCp<sup>2</sup>}] (**57**).** **54** (185 mg, 0.5 mmol) was added to a suspension of [Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (520 mg, 0.45 mmol) in toluene (15 mL) and the mixture was warmed to 60°C for 1 d. The resulting clear, red solution was then concentrated to 8 mL, and layered with heptane. After keeping overnight in refrigerator, **57** crystallized. Yield: 76% (342 mg). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR : δ 22.65 (s, 2P) ppm. <sup>1</sup>H NMR : δ 3.72 (s, 5H, Cp), 3.81 (m, 2H, Cp), 3.93 (m, 2H, Cp), 6.09 (s, 1H<sub>éthylénic</sub>), 7.17-7.41 (m, 20H<sub>aromatic</sub>, Ph), 7.77 (m, 10H<sub>aromatic</sub>, Ph) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 (62800 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 310 (13100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 365 (13600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>Pd : C, 57.60, H, 4.03, Found : C, 57.48, H, 4.09.

**Typical procedure for conversion of dibromoolefins **52** and **54** into **60-62**.** Dibromoolefin was stirred with an excess of thiolates (10 equivalents) as nucleophile in dry DMF during 1 d at room temperature. The reaction was then poured into water (15 mL). The organic layer was extracted with ether, washed with water (5 mL), brine (2 x 5 mL) and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Solvent evaporation provided the crude products. Purification was carried out by chromatography on silica gel.

**FcCH=CH(SPh) (**60a**).** Eluent: petroleum ether (1 : 9). Yield: 52 % (166 mg), mp 50°C, <sup>1</sup>H NMR (298 K): δ = 7.25-7.52 (m, 5 H, Ph), 6.35 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 6.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 4.62 (s, br, 2 H, Cp), 4.27 (s, br, 2 H, Cp), 4.16 (s, 5 H, Cp) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 253 (8400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 306 (10500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 453 (480

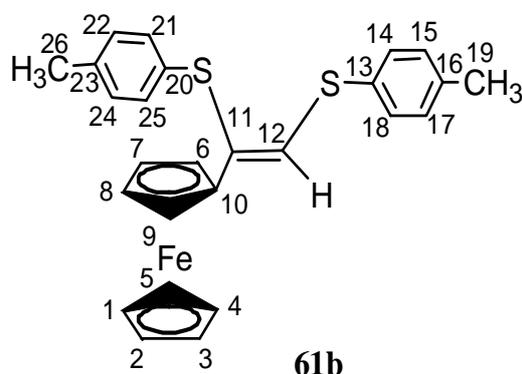
$M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{18}H_{16}FeS$ : C, 67.51, H, 5.04, S, 10.01 Found: C, 67.42, H, 5.74, S, 9.80%.

**FcCH=CH(S<sup>t</sup>Bu) (60b)**. Eluent:  $CH_2Cl_2$  / petroleum ether (1 : 9). Yield: 52 % (156 mg). mp 50-52°C.  $^1H$  NMR (298 K):  $\delta$  = 6.19 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.0 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 6.11 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.0 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 4.58 (s, br, 2 H, Cp), 4.23 (s, br, 2 H, Cp), 4.15 (s, 5 H, Cp), 1.43 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (298 K):  $\delta$  = 30.9 (CH<sub>3</sub>), 43.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.5, 69.1, 69.2, 81.9 (CpHC=), 119.5 (CH=), 124.1 (=CH(SBu<sup>t</sup>)) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ ): 251 (10500  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 298 (9100  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 351 (7100  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 452 (3900  $M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{16}H_{20}FeS$ : C, 64.00, H, 6.67, S, 10.67 Found: C, 63.98, H, 6.58, S, 10.62%.

**FeCH=CH(SEt) (60c)**. Ethynylferrocene (210 mg, 1 mmol) was added to a stirred solution of ethanethiolate (10 mmol) in DMF (10 mL). The solution was stirred for 1d at room temperature and then, poured into the water. The organic layer was extracted with ether, washed with water (5 mL), brine (2 x 5 mL) and dried over  $Na_2SO_4$ . Solvent evaporation provided the crude products. Column chromatography with petroleum ether as eluent afforded 207 mg of **60c**. Yield: 76%. mp 38-39°C,  $^1H$  NMR:  $\delta$  = 6.14 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.4 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 5.95 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.4 Hz, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 4.32 (s, br, 2 H, Cp), 4.24 (s, br, 2 H, Cp), 4.12 (s, 5 H, Cp), 2.75 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.4 Hz, 2 H,  $SCH_2CH_3$ ), 1.22 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.4 Hz, 2 H,  $SCH_2CH_3$ ) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ ): 250 (9200  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 298 (10900  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 351 (550  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 452 (350  $M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{14}H_{16}FeS$ : C, 61.76, H, 5.88, S, 11.76 Found: C, 61.68, H, 5.73, S, 11.67%.

**FeC(SPh)=CH(SPh) (61a)**. After purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent, 219 mg (51 % yield) of a mixture of isomer Z and E (Z/E = 4/1) is obtained.  $^1H$  NMR (298 K):  $\delta$  = 4.13 (s, 5 H, Cp'), 4.17 (s, 5 H, Cp), 4.23 (s, br, 2 H, Cp'), 4.33 (s, 2 H, Cp), 4.48 (s, 2 H, Cp'), 4.79 (s, br, 2 H, Cp), 7.08 (s, 1 H, 1 H<sub>vinyllic</sub>), 7.13 (s, 1 H, 1 H'<sub>vinyllic</sub>), 7.23-7.52 (m, 10 H and 10 H', Ph) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (298 K):  $\delta$  = 141.2, 135.9, 135.5, 135.0, 134.7, 132.2, 130.7, 130.1, 129.9, 129.2, 129.0, 127.4, 127.3, 127.1, 125.6, 123.5 (C-11 to C-24 and C'11 to C'-24), 86.9 (C'-10), 79.7 (C-10), 70.1, 69.8, 69.3 (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9), 69.5, 69.0, 66.9 (C'-1, C'-2, C'-3, C'-4, C'-5, C'-6, C'-7, C'-8, C'-9) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ ): 252 (14900  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 320 (12100  $M^{-1}.cm^{-1}$ ),

459 ( $850 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{FeS}_2$ : C, 67.29; H, 4.67, S, 14.95 Found: C, 67.18, H, 4.59 ; S, 14.83%.

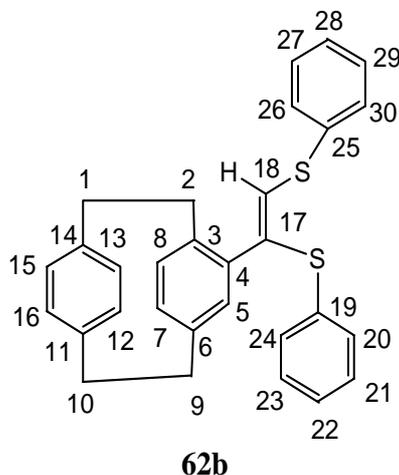


**FeC(SPhMe)=CH(SPhMe) (61b).** Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 9:1). Yield: 51 % (230 mg). mp  $135\text{-}136^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.30\text{-}7.00$  (m, 9 H, Ph +  $1\text{H}_{\text{ethylenic}}$ ), 4.40 (br, 2 H, Cp), 4.15 (br, 2 H, Cp), 4.09 (s, 5 H, Cp), 2.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta = 21.3, 21.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 67.2, 69.2, 69.9 (Cp), 87.5 ( $\text{CpHC=}$ ), 128.0, 128.1, 128.9, 130.1, 130.3, 130.9, 132.4, 132.8, 133.2, 135.8 (Ph), 137.7 ( $=\text{C}(\text{SPhCH}_3)_2$ ) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 ( $64100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 257 ( $32200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 330 ( $9100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{FeS}_2$  : C, 68.42; H, 5.30, S, 14.05 Found : C, 68.48, H, 5.38 ; S, 14.12.

**FeC(SEt)=CH(SEt) (61c).** After purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent, 134 mg (42 % yield) of a mixture of isomer Z and E (Z/E = 2/1) is obtained.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 6.79$  (s, 1 H,  $1\text{H}'_{\text{vinylic}}$ ), 6.26 (s, 1 H,  $1\text{H}_{\text{vinylic}}$ ), 4.76 (s, br, 2 H, Cp'), 4.53 (s, br, 2 H, Cp), 4.29 (s, 5 H, Cp), 4.26 (s, 2 H, Cp'), 4.13 (s, 5 H, Cp'), 4.11 (s, 5 H, Cp), 2.85 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$  and  $\text{SCH}_2'\text{CH}_3$ ), 2.77 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$  and  $\text{SCH}_2'\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 3 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$  and  $\text{SCH}_2'\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 3 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$  and  $\text{SCH}_2'\text{CH}_3$ ) ppm. Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeS}_2$  : C, 57.83, H, 6.07, S, 19.30 Found : C, 57.78, H, 5.93, S, 19.18.

**PCPC(S<sup>t</sup>Bu)=CH(S<sup>t</sup>Bu) (62a).** Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 4:1). Yield: 65 % (267 mg).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.46 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.90-3.21 (m, 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.46 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.42-6.66 (m, 7  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 6.78 (s, 1  $\text{H}_{\text{ethylenic}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 30.5, 30.8 (C-20, C-21, C-22, C-24, C-25, C-26), 33.5, 33.9, 34.2, 34.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 35.0, 35.1 (C-19, C-23), 122.7, 123.7, 130.0, 130.9, 131.9, 132.4, 132.8, 133.4, 134.3, 138.9, 139.0, 139.1, 139.3 (C-17, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-11, C-12, C-13,

C-14, C-15, C-16, C-18) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 ( $14500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 309 ( $9600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{S}_2$  : C, 76.04; H, 8.34; S, 15.62 Found : C, 75.91, H, 8.23, S, 15.47.

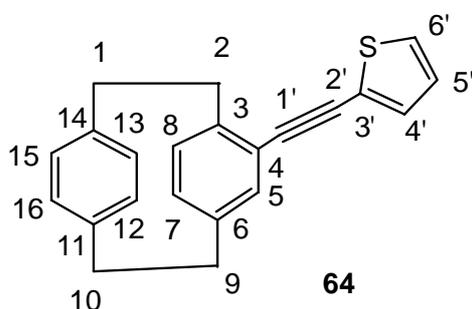


**PCPC(SPh)=CH(SPh) (62b)**. Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 4:1). Yield: 68 % (306 mg).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.70-3.34 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.34-6.61 (m, 8  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ , Ph), 6.70 (s, 1  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ , Ph), 6.96 (s, 1  $\text{H}_{\text{ethylenic}}$ ), 7.00-7.49 (m, 8  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ , Ph) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 34.1, 34.5, 35.1, 35.3 (C-1, C-2, C-9, C-10), 127.1, 128.6, 129.1, 129.3, 130.2, 131.0, 131.3, 132.4, 132.5, 132.9, 133.1, 133.7, 134.2, 134.3, 134.6, 135.6, 138.7, 139.1, 139.3, 139.5 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22, C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 ( $25500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 316 ( $11200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_2$  : C, 79.95; H, 5.82; S, 14.23 Found : C, 79.85, H, 5.97 ; S, 14.17.

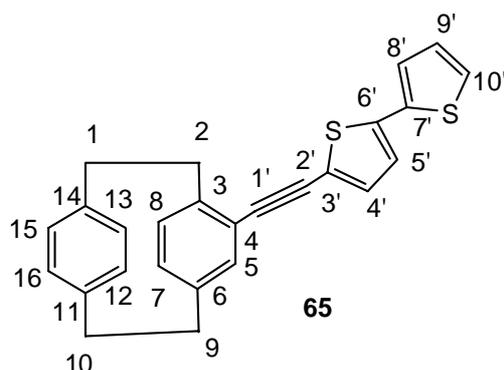
**fac- $\{[\text{ReBr}(\text{CO})_3]\text{FcC}(\text{SPhCH}_3)=\text{C}(\text{H})(\text{SPhCH}_3)\}$  (63)**. To a solution of **62b** in 5 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (136 mg, 0.3 mmol),  $[\text{Re}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_3\text{THF}]_2$  (127 mg, 0.15 mmol) was added in several portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2h and then concentrated to 3 mL under reduced pressure. Layering with petroleum ether gave after several days at  $5^\circ\text{C}$  red needles. **6**: Yield: 92 % (119 mg). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  2031 (vs), 1958 (s), 1931 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (273 K):  $\delta$  = 7.37-7.27 (m, 9 H, Ph), 7.07 (s, 1 H, 1  $\text{H}_{\text{vinyllic}}$ ), 4.82 (s, br, 2 H, Cp), 4.45 (s, br, 2 H, Cp), 4.09 (s, 5 H, Cp), 2.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 231 ( $47800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 300 ( $16100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 382 (2200

$M^{-1}.cm^{-1}$ ), 482 ( $1700 M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{29}H_{24}BrFeReO_3S_2 \cdot 0.5 CH_2Cl_2$  : C, 41.72; H, 2.95, S, 7.55 Found : C, 41.85, H, 3.00, S, 7.78.

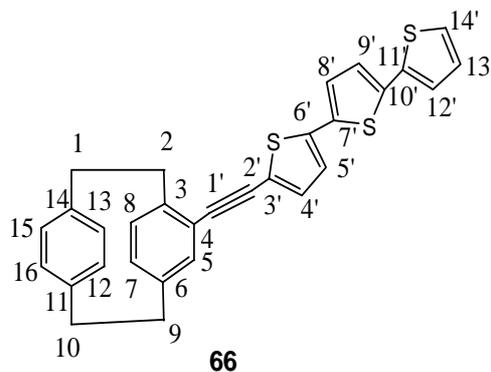
**Typical procedure for Sonogashira coupling of 46 with 2-bromooligothiophene and 3-bromothiophene (64-67).** Diethylamine (20 mL), **46** (232 mg, 1 mmol), CuI (5 mg, 0.026 mmol), 2-bromothiophene (163 mg, 1 mmol) and  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (15 mg, 0.021 mmol) are placed in a flask and degassed with Ar. The mixture is heated at  $50^\circ C$  for 48 h. The mixture is poured into water and extracted with  $CH_2Cl_2$ . The extract are dried over  $Na_2SO_4$  and evaporated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel



**64:** Eluent: petroleum ether /  $CH_2Cl_2$  (v/v = 3:7). Slow evaporation of **64** afforded colorless crystals. Yield: 85 % (267 mg). IR (KBr):  $2192(w) cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.10 (m, 7H,  $CH_2$ ), 3.60 (m, 1H,  $CH_2$ ), 6.55 (m, 7H, H-6', H-5, H-7, H-12, H-13, H-15, H-16), 7.00 (d, 1H,  $J_1 = 7.63$  Hz, H-8), 7.10 (dd, 1H,  $J_2 = 4.11$  Hz and  $J_3 = 4.69$  Hz, H-5'), 7.35 (d, 1H,  $J_3 = 4.11$  Hz, H-4') ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  34.3, 34.5, 35.1, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 85.9 (C-1'), 93.4 (C-2'), 123.8 (C-3'), 124.4 (C-4), 127.0, 127.2, 130.1, 131.4, 132.4, 132.7, 132.9, 133.3, 133.9 (C-4', C-5', C-6', C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 136.7 (C-5), 139.3, 139.5, 139.7 (C-6, C-11, C-14), 142.4 (C-3) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )]: 229 (46800  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 319 (12900  $M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{23}H_{22}S$  : C, 83.59, H, 6.70, S, 9.70 Found : C, 83.45, H, 6.62, S, 9.65.



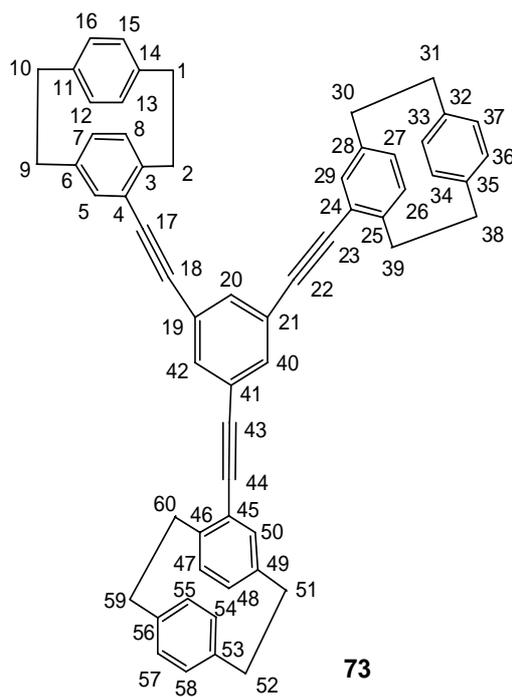
**65**: Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 1:2) and then, petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 3:7). Yield: 80 % (317 mg). IR (KBr):  $2182(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.82-3.50 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (ddd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.64 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 4.38 \text{ Hz}$  and  $J_3 = 9.66 \text{ Hz}$ ), 6.47 (m, 4  $\text{H}_{\text{aromatic}}$  + H-8', H-9', H-10'), 6.92 (dd, 3  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_4 = 3.95 \text{ Hz}$ ,  $J_5 = 8.35 \text{ Hz}$ ), 6.96 (dd, 1 H,  $J_6 = 3.51 \text{ Hz}$ , H-4'), 7.05 (d, 1H,  $J_6 = 3.51 \text{ Hz}$ , H-5') ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.3, 34.5, 35.1, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 86.1 (C-1'), 94.8 (C-2'), 123.0 (C-4), 123.8, 124.2, 130.1, 130.8, 132.2, 132.4, 132.7, 133.1, 133.3 (C-4', C-5', C-8', C-9', C-10', C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 133.5 (C-3'), 133.9(C-5), 135.2, 136.6, 137.4, 138.2, 139.4, 139.8 (C-6', C-7', C-6, C-11, C-14), 142.4 (C-3) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 231 ( $13000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 367 ( $21000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : C, 67.52, H, 5.23, S, 6.43 Found : C, 67.56, H, 5.18 S, 6.40.



**66**: Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 3:7) Yield: 60 % (287 mg). IR (KBr):  $2182(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.08 (m, 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.55 (m, 7  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 7.01 (m, 2 H, H-12', H-13'), 7.06 (m, 3 H, H-8', H-9', H-4'), 7.12 (m, 2 H,  $J_1 = 4.11 \text{ Hz}$ , H-3', H-5') ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.3, 34.5, 35.1, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 85.9 (C-1'), 93.4 (C-2'), 122.4 (C-4), 123.5, 123.9, 124.4, 124.7, 127.9, 130.1 (C-3', C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9', C-10', C-11', C-12', C-13', C-14'), 132.3, 132.4, 132.7, 133.0, 133.3,

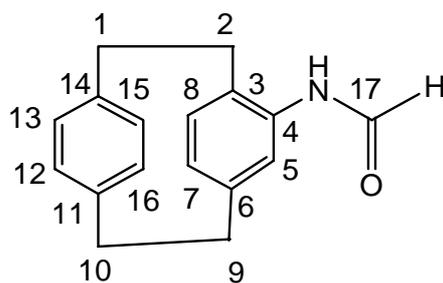
133.9 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 138.4 , 139.5, 139.8, 142.4 (C-3, C-6, C-11, C-14) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 (23400  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 392 (47500  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{S}_3$  : C, 75.26, H, 5.30, S, 19.44 Found : C, 75.15, H, 5.22, S, 19.40.

**67**: Eluent: petroleum ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v = 3:7). Yield: 82 % (258 mg). IR (KBr): 2192(w)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.90-3.06 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (ddd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.84$  Hz,  $J_2 = 4.68$  Hz and  $J_3 = 10.4$  Hz), 6.37-6.49 (m, 6 $\text{H}_{\text{aromatic}}$  + H-4', H-5', H-6'), 6.92 (dd, 1  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_4 = 1.77$  Hz and  $J_5 = 7.77$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.3, 34.5, 35.1, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 85.9 (C-1'), 93.4 (C-2'), 123.8 (C-3'), 124.4 (C-4), 127.0, 127.2, 130.1, 131.4, 132.4, 132.7, 132.9, 133.3, 133.9 (C-4', C-5', C-6', C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 136.7 (C-5), 139.3, 139.5, 139.7 (C-6, C-11, C-14), 142.4 (C-3) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 231 (18300  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 277 (8400  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{S}$  : C, 83.59, H, 6.70, S, 9.70 Found : C, 83.48, H, 6.64, S, 9.62.



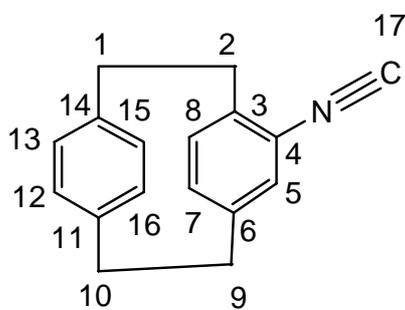
**Typical procedure to synthesize 73.** Catalytic amounts of CuI (10 mg),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (11 mg) and  $\text{PPh}_3$  (30 mg) in diisopropylamine (40 mL) were stirred at  $0^\circ\text{C}$  for 10 min. The mixture was then treated with **46** (300 mg, 1.3 mmol) and 1,3,5-tribromobenzene (136.4 mg, 0.43 mmol) and stirring continued at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h before warming to room temperature and then, heating to reflux during 2 d. After filtration and evaporation to dryness, the residue was

subjected to column chromatography on silica using a dichloromethane-petroleum ether (1:4) solvent system. Successive bands of **46** and **73** (100 mg) were subsequently obtained as colourless solid after removal of the solvent in *vacuo*. Yield: 30 %. mp: 175°C. IR (KBr): 2197(w)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.93-3.19 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (ddd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.72$  Hz;  $J_2 = 5.43$  Hz and  $J_3 = 10.4$  Hz), 3.70 (ddd, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.72$  Hz;  $J_2 = 5.43$  Hz and  $J_3 = 10.4$  Hz), 6.50-6.56 (m, 15  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 6.58 (dd, 2  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_4 = 1.83$  Hz,  $J_5 = 4.17$  Hz), 6.62 (d, 2  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_4 = 1.83$  Hz), 7.01 (dd, 2  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_6 = 1.64$  Hz and  $J_7 = 7.83$  Hz), 7.71 (s, 3 H) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.5, 34.6, 35.2, 35.5 (C-1, C-2, C-9, C-10, C-30, C-31, C-38, C-39, C-51, C-52, C-59, C-60), 90.6 (C-17, C-23, C-43), 91.7 (C-18, C-22, C-44), 122.1, 124.1, 125.9 (C-3, C-28, C-49, C-5, C-24, C-45, C-20, C-40, C-42), 130.2, 132.5, 132.8, 133.3, 133.4, 133.6, 134.1, 137.2 (C-4, C-7, C-8, C-12, C-15, C-16, C-26, C-27, C-29, C-33, C-34, C-36, C-37, C-47, C-48, C-54, C-55, C-57, C-58), 139.4, 139.5, 139.9 (C-6, C-11, C-14, C-25, C-32, C-35, C-46, C-53, C-56) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 228 ( $49200 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 313 ( $33200 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 361 ( $5800 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{48}$  : C, 93.71, H, 6.29 Found : C, 93.57, H, 6.19

**75**

**4-formamido [2.2]paracyclophane (75).** **74** (348 mg, 1.5 mmol) was dissolved in ethyl formate and refluxed for 12 h, then the excess ethyl formate was removed under reduced pressure. The resulting mixture was chromatographed on silica gel with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as eluent. **75** was obtained as a brown powder. Yield: 83% (312 mg). mp 195-196°C. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3238 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1693 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR: 2.72-2.79 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.88-3.1 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.2-3.26 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.01 (s, 1H, NH), 6.35-6.53 (m, 6 $\text{H}_{\text{aromat}}$  + NH), 6.75 (dd,  $J_1 = 1.3$  Hz,  $J_2 = 5.9$  Hz), 7.75 (d, 1H, C(=O)H,  $J_3 = 7.11$  Hz), 8.41 (d, 1H, C(=O)H',  $J_4 = 8.64$  Hz)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  32.4, 32.8, 33.7, 33.8 (C-1, C-2, C-9, C-10), 34.9, 35.0, 35.2, 35.3 (C-1', C-2', C-3', C-4'), 125.0, 126.8, 128.0, 128.2, 129.4, 129.5, 130.3, 130.8, 131.7, 132.3, 133.2, 133.3, 133.6, 135.2, 135.4, 135.7, 136.0, 138.6, 139.2, 139.3, 139.5, 141.4, 141.8 (C-5, C-5', C-7, C-7',

C-8, C-8', C-12, C-12', C-13, C-13', C-15, C-15', C-16, C-16', C-3, C-3', C-4, C-4', C-6, C-6', C-11, C-11', C-14, C-14'), 158.4 (C-17), 163.8 (C-17'). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 ( $22900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 273 ( $5300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$  : C, 81.57, H, 6.44, Found : C, 81.45, H, 6.28.

**76**

**4-isocyano [2.2]paracyclophane (76).** To a solution of **75** (251 mg, 1 mmol) and  $\text{NEt}_3$  (696  $\mu\text{L}$ , 5 mmol) in THF (4mL) was added dropwise over 10 min. at  $0^\circ\text{C}$   $\text{O}=\text{PCl}_3$  (102  $\mu\text{L}$ , 1.1 mmol) in THF (1 mL) The reaction mixture was stirred for 2h at  $0^\circ\text{C}$  and then poured into water. After extracted with ethyl acetate, the organic layer was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. Chromatography on silica gel with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / petroleum ether (v/v = 1:1) as eluent gave **76** as a brown powder. Yield: 75 % (175 mg). mp  $133\text{-}134^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1436, 1501, 1594, 2114 ( $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ ), 2854, 2894, 2926, 3038  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.85-3.28 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 6.36 (s,  $1\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.51 (m,  $4\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.62 (dd,  $1\text{H}_{\text{aromat}}$ ,  $J_1 = 1.8$ ,  $J_2 = 7.9$  Hz), 7.09 (dd,  $1\text{H}_{\text{aromat}}$ ,  $J_1 = 1.8$ ,  $J_2 = 7.9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  32.4 (C-1), 33.5 (C-2), 34.8, 35.2 (C-9, C-10), 128.5 (C-4), 131.9 (C-15), 132.4, 132.9 (C-7, C-12), 133.5 (C-13, C-16), 133.7, 134.7 (C-8), 135.0 (C-5), 136.8 (C-11), 139.2 (C-6,C-14), 141.5 (C-3), 164.5 (C-17). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )]: 229 ( $14200 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 272 ( $2400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$  : C, 87.52, H, 6.48, N, 6.00 Found : C, 87.42, H, 6.38 N, 5.92.

## Références bibliographiques

1. McCullough, R. D.; Ewbank, P. C. *Handbook of conducting polymers*; Marcel Dekker: New York, 1997.
2. Pomerantz, M. *Handbook of conducting polymers*; Marcel Dekker: New York, 1998.
3. Voir pour exemple : Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
4. (a) Nehring, J.; Amstutz, H.; Holmes, P. A.; Nevin, A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1283-1284; (b) Noll, A.; Siegfried, N.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 485-493; (c) Witteler, H.; Lieser, G.; Wegner, G.; Schulze, M. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 471-480.
5. Voir pour exemple : Bredas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Pierce, B. M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243-278.
6. Khatyr, A.; Ziessel, R. *Res. Adv. in Organic Chem.* **2000**, *1*, 71-90.
7. Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgon, T. P.; Jones II, I.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705-1707.
8. Samanta, M. P.; Tian, W.; Datta, S.; Henderson, J. I.; Kubiak, C. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 7626-7629.
9. Rubin, Y.; Knobler, C. B.; Diederich, F. *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698-700.
10. Diercks, R.; Armstrong, J. D.; Boese, R.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **1986**, *26*, 268-269.
11. Pour un résumé, voir: Hopf, H. In *Classics in Hydrocarbon Chemistry*; Wiley-VCH Ed.: Weinheim, **2000**; Chap. 15.2; pp. 457-472.
12. Feldmann, K. S.; Kraebel, C. M.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3846-3847.
13. (a) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 587-589; (b) Morisaki, Y.; Ishida, T.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7872-7877; (c) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Polym. Bull.* **2002**, *49*, 209-212; (d) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5891-5899; (e) Morisaki, Y.; Wada, N.; Chujo, Y. *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 73-80; (f) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2533-2537.
14. Bondarenko, L.; Dix, I.; Hinrichs, H.; Hopf, H. *Synthesis* **2004**, *16*, 2751-2759.
15. Morisaki, Y.; Fujimura, F.; Chujo, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 3553-3557.
16. Minuti, L.; Taticchi, A.; Marrocchi, A.; Landi, S.; E., G.-B. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5735-5737.

17. (a) Guyard, L.; An, M. N. D.; Audebert, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 133-136; (b) Guyard, L.; Audebert, P. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 164-167; (c) Guyard, L.; Audebert, P.; Dolbier Jr, W. R.; Duan, J.-X. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *537*, 189-193; (d) Guyard, L.; Dumas, C.; Miomandre, F.; Pansu, R.; Renault-Méallet, R.; Audebert, P. *New. J. Chem.* **2003**, *6*, 1000-1006.
18. Hargittai, I.; Hargittai, M. *Symmetry through the eyes of a chemist*; VCH: Weinheim, 1987.
19. (a) Ho, T.-L. *Symmetry; a basis for synthesis design*; John Wiley & Sons: New York, **1995**; (b) Nicolaou, K. C.; Sorensen, E. J. *Classics in total synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **1996**; (c) Magnuson, S. R. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2167-2213.
20. (a) Ugi, I.; Werner, B.; Dömling, A. *Molecules* **2003**, *8*, 53-66; (b) Ugi, I. *Isonitrile Chemistry*; Academic Press: New York, **1971**.
21. (a) Zhu, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1133-1144; (b) Marccini, S.; Pepino, R.; Popo, M. C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2727-2728; (c) Pirrung, M. C.; Ghorai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11772-11773; (d) Dömling, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17-89.
22. (a) Lee, Y.; Morales, G. M.; Yu, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4228-4231; (b) Henderson, J. I.; Feng, S.; Ferrence, G. M.; Bein, T.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 115-124; (c) Stapleton, J. J.; Daniel, T. A.; Uppili, S.; Cabarcos, O. M.; Naciri, J.; Shashidhar, R.; Allara, D. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 11061-11070.
23. (a) Pombeiro, A. J. L.; Fatima, M.; Da Silva, C. G.; Michelin, R. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 43-74; (b) Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650-665.
24. Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769-3772.
25. Yadav, J. S.; Prahlad, V.; Chandler, M. C. *J.C.S., hem. Commun.* **1993**, 137-138.
26. (a) Rouzaud, D.; Sinaÿ, P. *J.C.S. ; Chem. Commun.* **1983**, 1353-1354; (b) Xin, Y.-C.; Zhang, Y.-M.; Mallet, J.-M.; Glaudemans, C. P. J.; Sinaÿ, P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 471-476; (c) Leeuwenburgh, M. A.; Picasso, S.; Overkleeft, H. S.; Van der Marel, G. A.; Vogel, P.; Van Boom, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1185-1189;. (d) Streicher, H.; Geyer, A.; Schmidt, R. *R. Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 502-510.
27. (a) Sharma, R. A.; Bobek, M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 367-369; (b) Wnuk, S. F.; Yuan, C.-S.; Borchardt, R. T.; Balzarini, J.; De Clercq, E.; Robins, M. J. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3579-3587;. (c) Robins, M. J.; Wnuk, S. F.; Yang, X.; Yuan, C.-S.; Borchardt, R. T.; Balzarini, J.; De Clercq, E. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3857-3864.
28. Knorr, M.; Schmitt, G.; Kubicki, M. M.; Vigier, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 514-517.
29. (a) Jacquot-Rousseau, S.; Khatyr, A.; Schmitt, C.; Knorr, M.; Kubicki, M. M.; Blacque, O. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 610-613; (b) Jacquot-Rousseau, S.; Schmitt, G.; Khatyr, A.;

- Knorr, M.; Kubicki, M. M.; Vigier, E.; Blacque, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 1555-1562.
30. (a) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Wen, Y. S. *Organometallics* **2000**, 19, 1008-1012; (b) Zhu, Y.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10121-10125; (c) Wong, W.-Y.; Lu, G.-L.; Ng, K.-F.; Wong, C.-K.; Choi, K.-H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 159-166; (d) Tsuboya, N.; Hamasaki, R.; Ito, M.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T.; Yamamoto, Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 511-513; (e) Wong, W.-Y.; Ho, K.-Y.; Choi, K.-H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 670, 17-26.
31. (a) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Lin, K.-J. *Organometallics* **1999**, 18, 5285-5291; (b) Frantz, R.; Carré, F.; Durand, J.-O.; Lanneau, G. F. *New. J. Chem.* **2001**, 25, 188-190; (c) Koenig, B.; Zieg, H.; Bubenitschek, P.; Jones, P. G. *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 1811-1813; (d) Buchmeiser, M.; Schottenberger, H. *Organometallics* **1993**, 12, 4227-4233.
32. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2nd ed. Eds : W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, New York, **1995**, vol. 6.
33. (a) Mukhedkar, A. J.; Green, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 3023-3026; (b) Fitton, P.; McKeon, J. E. *J.C.S., Chem. Commun.* **1968**, 4-6; (c) Jutand, A.; Négri, S. *Organometallics* **2003**, 22, 4229-4237; (d) Brown, J. M.; Cooley, N. A. *J.C.S., Chem. Commun.* **1988**, 19, 1345-1347.
34. Stilie, J. K.; Lau, K. S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5841-5849.
35. Crawforth, C. M.; Burling, S.; Fairlamb, I. J. S.; A. R. Kapdi; Taylor, R. J. K.; Whitwood, A. *C. Tetrahedron* **2005**, 21, 9736-9751.
36. (a) Bland, W. J.; Kemmitt, R. D. W. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1278-1282; (b) Rajaram, J.; Pearson, R. G.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2103-2108; (c) Gassman, P. G.; Cesa, I. G. *Organometallics* **1984**, 3, 119-128.
37. Davis, J. A.; Dutremez, S. G. *Magnet. Res. Chem.* **1993**, 31, 439-443.
38. (a) Knorr, M.; Peindy, H. N.; Guyon, F.; Sachdev, H.; Strohmman, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1955-1961; (b) Peindy, H. N.; Guyon, F.; Knorr, M.; Strohmman, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2397-2400; (c) Peindy, H. N.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Knorr, M.; Schildbach, D.; Strohmman, C. *Organometallics* **2006**, 25, 1472-1479.
39. Klimova, E. I.; García, M. M.; Berestneva, T. K.; Toledano, C. A.; Toscano, R. A.; Backinowsky, L. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4755-4760.
40. (a) Shostakovski, M. F.; Trofimov, B. A.; Atavin, A. S.; Lavrov, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, 37, 907 ; (b) Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K.-I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5902-5903.
41. (a) Truce, W. E.; Boudakian, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2743-2748 ; (b) Truce, W. E.; Kassinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1916-1919.

42. Tanimoto, S.; Taniyasu, R.; Takabashi, T.; Miyake, T.; Okano, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1976**, *49*, 1931-1936.
43. Cram, D. J.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
44. (a) Murray, S.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365-414; (b) Bhargava, S. K.; Abel, E. W.; Orell, K. G. *Progress in Inorganic Chemistry*; Wiley: New York, 1984; Vol. 32; pp. 1.
45. (a) Knorr, M.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Kneifel, S.; Frenzel, J.; Strohmman, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 455-466; (b) Peindy, H. N. *Utilisation de molécules riches en carbone de soufre pour l'élaboration d'édifices mono- et polymétalliques*, Université de Franche-Comté **2006**.
46. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470.
47. Amatore, C.; Jutand, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Wiley: New York, 2002.
48. Dix, I.; Hopf, H.; Jones, P. G. *Acta Cryst.* **1999**, *55*, 756-759.
49. (a) Salhi, F.; Lee, B.; Metz, C.; Bottomley, L. A.; Collard, D. M. *Org. Lett.* **2002**, 3195-3198; (b) Salhi, F.; Collard, D. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 81-85.
50. Pang, J.; Marcotte, J.-P.; Seward, C.; Brown, R. S.; Wang, S. *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4042-4045.
51. Belser, P.; Von Zelewsky, A.; Frank, M.; Seel, C.; Vögtle, F.; Cola, L. D.; Barigelletti, F.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076-4086.
52. Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.
53. Fink, H.; Long, N. J.; Martin, A. J.; Opromolla, G.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Zanello, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 2646-2650.
54. Chérioux, F. *Synthèses, caractérisations et études des propriétés optiques non-linéaires non-résonantes de nouveaux matériaux moléculaires organiques*, Université de Franche-Comté **1999**.
55. Chérioux, F.; Guyard, L. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 305-309.
56. (a) Hilt, G.; Vogler, T.; Hess, W.; Galbiati, F. *J.C.S., Chem. Commun.* **2005**, 1474-1475; (b) Hilt, G.; Hess, W.; Vogler, T.; Hengst, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5170-5181.
57. (a) Wolff, J. J.; Siegler, F.; Matschiner, R.; Wortmann, R. *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1436-1439; (b) Traber, B.; Wolff, J. J.; Rominger, F.; Oeser, T.; Gleiter, R.; Goebel, M.; Wortmann, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227-1238; (c) Hennrich, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9871-9876; (d) Hennrich, G.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5077-5081; (e) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631-641.
58. Kotha, S.; Kashinath, D.; Lahiri, K.; Sunoj, R. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4003-4013.

59. (a) Reich, H. J.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 3527-3533; (b) Kreis, M.; J. Friedmann, C.; Bräse, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7387-7394; (c) Ciancaleoni, G.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Ricci, G.; Ruzziconi, R.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 165-173; (d) Cipiciani, A.; Fringuelli, F.; Mancini, V.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Ruzziconi, R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3744-3747; (e) Ball, P. J.; Shtoyko, T. R.; Bauer, J. A. K.; Oldham, W. J.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 622-632; (f) Kreis, M.; J. Friedmann, C.; Bräse, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7387-7394.
60. Leusen, D. V.; Hessen, B. *Organometallics* **2001**, *20*, 224-226.
61. Beak, P.; Basha, A.; Kokko, B.; Loo, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6016-6023.
62. (a) Olah, V. G. A.; Arvanaghi, M. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 925-926; (b) Blake, D. M.; Roundhill, D. M. *Org. Synth.* **1978**, *18*, 120-122.
63. Kellogg, R. M.; Schaap, A. P.; Harper, E. T.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2902-2909.
64. Coulson, D. R. *Inorg. Synth* **1972**, *13*, 121-122.
65. Joly, W. L.; Ugo, R.; Cariati, E.; La Monica, G. *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 105-106.
66. Vitali, D.; Calderazzo, F. *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 587.
67. Cipiciani, A.; Fringuelli, F.; Mancini, V.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Ruzziconi, R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3744-3747.

## ANNEXE 1

	<b>52</b>	<b>54</b>	<b>57</b>
Formule chimique	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Fe	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> Pd
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	392,13	369,87	1000,81
Température (K)	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Solvant de recristallisation	hexane	hexane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / hexane
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe spatial	P2(1)\c	Pbca	P2(1)/n
a (Å)	16,8119(16)	7,5029(5) ;	9,2286(18)
b (Å)	8,1412(8)	17,1025(11) ;	38,347(8)
c (Å)	11,1957(11)	18,1892(12)	12,075(2)
α, β, γ (°)	90 ; 105,340(2) ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 109.21(3) ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1477,8(2)	2334,0(3)	4035,4(14)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	4 ; 1.763	8 ; 2,105	4 ; 1,647
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	5,472	8,101	2,899
F(000)	776	1424	2000
Réflexions totales	29779	46927	24804
Réflexions indépendantes	2902 [R(int) = 0,0354]	2409 [R(int) = 0,0430]	7081 [R(int) = 0,0654]
θ limits (°)	1,26 -26,04	2,24 -26,43	2,39 -25,00
hkl ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -13 ≤ l ≤ 13	-9 ≤ h ≤ 9, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22	-10 ≤ h ≤ 10, -45 ≤ k ≤ 45, -14 ≤ l ≤ 14
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Données \ retirées \ paramètres	2902 / 0 / 181	2409 / 0 / 136	7081 / 0 / 487
Qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,01	1,067	1,045
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0253 ; 0,0747	0,0260 ; 0,0622	0,0517 ; 0,1296
R1 ; wR2 (total)	0,0300 ; 0,0855	0,0327 ; 0,0652	0,0726 ; 0,1412
Δρmin ; Δρmax (e.Å <sup>-3</sup> )	0,947 ; -0,456	0,663 ; -0,377	1,027 ; -1,036

Tableau 9 : Données cristallographiques de **52**, **54** et **57**.

## ANNEXE 2

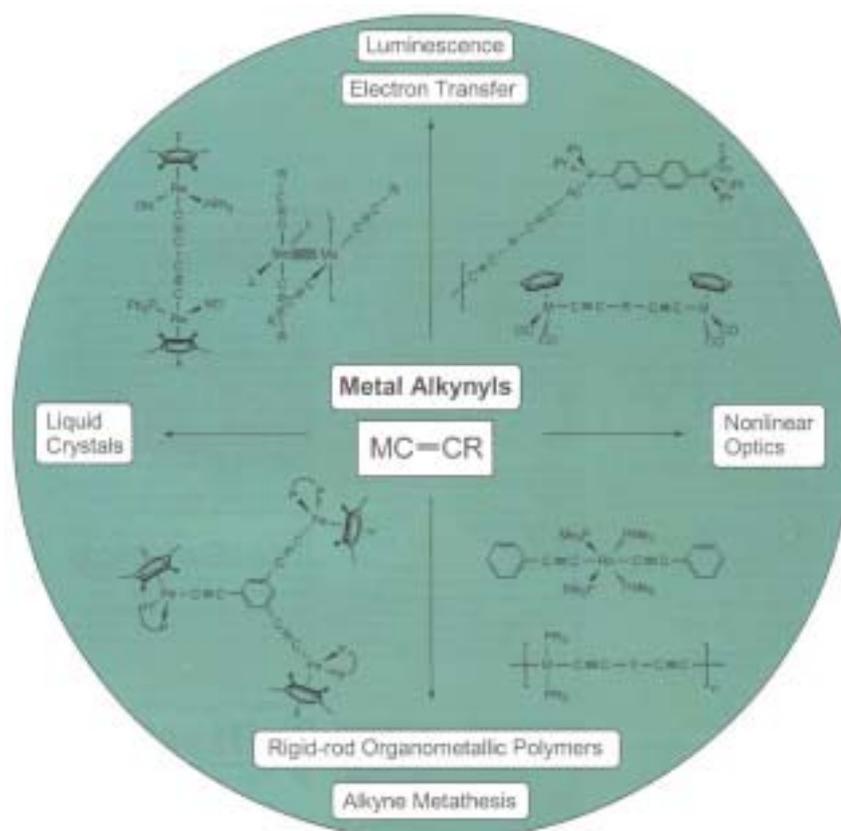
	<b>64</b>
Formule chimique	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> S
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	314,42
Température (K)	193(2) K
Solvant de recristallisation	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe spatial	Pbca
a ; b ; c (Å)	7,6035(15) ; 16,272(3) ; 26,803(5)
α, β, γ (°)	90 ; 90 ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3161,1(12)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	8 ; 1.260
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0,192
F(000)	1328
Réflexions totales	30016
Réflexions indépendantes	2910 [R(int) = 0.0826]
θ limits (°)	2.50 -25.00
hkl ranges	-9≤h≤9, -19≤k≤19, -31≤l≤31
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Données \ retirées \ paramètres	2910 / 0 / 208
Qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,063
R1 ; wR2 [I>2σ(I)]	0,0667 ; 0,1913
R1 ; wR2 (total)	0,0842 ; 0,2057
Δρmin ; Δρmax (e.Å <sup>-3</sup> )	0,484 ; -0,423

Tableau 10: Données cristallographiques de **64**.

**CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE,  
PHOTOPHYSIQUE ET  
ÉLECTROCHIMIE DE  
COMPLEXES ACÉTYLÈNIQUES  
DU [2.2]PARACYCLOPHANE**

## 1. Introduction :

La chimie organométallique des alcynes est très riche. Cette chimie des métaux de transition incorporant des ligands acétyléniques s'est considérablement développée entre la première revue écrite par *Nast* en 1982<sup>1</sup> (basée sur 200 articles) et la dernière sur ce sujet publié par *Long et Williams*,<sup>2</sup> en 2003 (basée sur 20000 articles). Une des explications à cet engouement peut être attribuée au large domaine d'applications de ces composés comme l'illustre la figure 41, ne se limitant pas au domaine traditionnel de la chimie organométallique (addition oxydante, métathèse...) mais également à la chimie des matériaux.



**Figure 41:** Domaine d'applications des complexes  $\sigma$ -acétyléniques. (Reproduction selon la référence bibliographique 2)

La géométrie linéaire de l'unité alcyne et son caractère  $\pi$ -insaturé en font un candidat idéal pour la construction de fils moléculaires,<sup>2,3</sup> de matériaux oligomères<sup>4</sup> et polymères organométalliques<sup>5-7</sup> aux propriétés structurales et électroniques prometteuses incluant l'ONL,<sup>8-10</sup> la luminescence et la photoconductivité,<sup>11-14</sup> ainsi que les cristaux liquides.<sup>15</sup> Les liaisons  $C\equiv C$  constituent également un excellent outil pour des études de réactivité, en

particulier : i) pour la formation de clusters dans lesquels le ligand acétylénique pontre plusieurs centres métalliques, ii) pour des réactions où l'alcyne est transformé en vinylidène, allénylidène, ou cumulène et iii) pour les réactions de couplage et d'insertion avec les métaux de transition des groupes IV et V.<sup>16-18</sup>

Comme nous l'avons vu précédemment (c.f. introduction générale), la chimie organométallique des dérivés du PCP est relativement peu développée. En effet, dans la littérature, de nombreux exemples de coordination  $\eta^6$  *via* les cycles benzéniques sont rencontrés<sup>19</sup> mais très peu utilisant les fonctions substituant les cycles aromatiques.<sup>20</sup> Cette carence ainsi que la richesse du synthon acétylénique nous ont naturellement conduit vers la synthèse de dérivés  $\sigma$ -acétyléniques présentés dans ce chapitre.

### 1.1. Structure et liaison :

Bon nombre de modes de coordination sont envisageables dans le cas des ligands acétyléniques à travers la combinaison des modes  $\sigma(\eta^1)$  et/ou  $\pi(\eta^2)$ ... Toutefois, dans ce paragraphe, je me focaliserai plus particulièrement sur le mode  $\sigma$  présent dans les complexes  $\sigma$ -acétyléniques  $M-C\equiv C-$ . Dans ce cas précis, le ligand acétylénique peut être vu comme étant  $[RC\equiv C^-]$ , ligand isoélectronique avec l'ion cyanure  $CN^-$ ,  $CNR$ ,  $CO$  et  $N_2$ . Ce dernier peut être également considéré comme étant un pseudohalogène au regard de son comportement lors des réactions de formation des complexes  $\sigma$ -acétyléniques et lors des réactions de précipitation.

Les ligands acétyléniques sont de bons ligands  $\sigma$  et  $\pi$  donneur et de faibles  $\pi$  accepteur. Les complexes  $\sigma$ -acétyléniques  $M-C\equiv C-$ , les complexes aréniques  $M-Ar$  et vinyliques  $M-CH=CH_2$ , possèdent des ligands qui, en terme de liaison, sont localisés entre le ligand  $\sigma$ -donneur pur (alkyl) et le ligand  $\sigma$ -donneur/ $\pi$ -accepteur ( $CO$ ,  $RNC$ ,  $R_3P$ , etc.). En principe, les alcynes étant beaucoup plus réductibles que les alcènes (orbitale LUMO  $\pi^*$  nettement plus basse), l'interaction de cette orbitale avec l'orbitale  $d$  occupée du métal est donc nettement plus marquée. Une description détaillée du mode de liaison dans les complexes  $\sigma$ -acétyléniques, basée sur des calculs d'orbitales, de la spectroscopie photoélectronique et électronique, l'étude de structures cristallographiques et des résultats de spectroscopie vibrationnelle a été présentée dans une revue écrite par *Manna et al.*<sup>21</sup> La

spectroscopie photoélectronique ainsi que les calculs effectués ont ainsi permis de mettre en évidence un recouvrement significatif entre l'orbitale  $d$  occupée du métal (HOMO) et l'orbitale  $\pi^*$  de l'alcyne (LUMO) d'environ 15 eV, valeur trop élevée pour un comportement  $\pi$ -accepteur. Ces valeurs sont seulement envisageables dans le cas où des substituants fortement  $\pi$ -accepteurs sont conjugués avec le fragment acétylénique. Néanmoins, ces résultats soulèvent d'autres interrogations au regard des données structurales des complexes présentés. La longueur de la liaison M-C dans M-R, M-CH=CH<sub>2</sub>, et M-Ar sont sensiblement les mêmes dans quelques exemples, indiquant un mode de liaison  $\pi$  moins important entre le métal M et le C. De plus, dans le cas d'une forte rétro-donation des acétylures M( $d\pi$ ) $\rightarrow$ C( $p\pi^*$ ), les longueurs de liaisons C $\equiv$ C sont beaucoup plus grandes qu'attendues.

Bien que l'alcyne soit souvent un ligand à deux électrons comme nous venons de le voir, il faut parfois y ajouter une autre possibilité. En effet, quand le métal est lacunaire, une interaction  $\pi$  (latérale) allant de l'orbitale orthogonale  $\pi$  de l'alcyne vers une orbitale  $d$  vacante du métal est envisageable. L'alcyne devient alors ligand à 4 électrons.<sup>22,23</sup> Par exemple, dans le complexe du [W(CO)(PhC $\equiv$ CPh)<sub>3</sub>], deux des trois alcynes trouvent une orbitale  $d$  vacante pour donner un doublet  $\pi$  latéralement, se comportant ainsi comme ligands à 4 électrons, ce qui amène le tungstène à 18 électrons. Les alcynes sont également d'excellents ligands pontant deux métaux, d'autant que le pontage leur procure l'occasion de donner une orbitale  $\pi$  par métal (deux liaisons  $\sigma$  orthogonales). Dans ces conditions, l'alcyne est un ligand L pour chacun des deux métaux et peut adopter deux types de modes de coordination : bidentate (Schéma 55a) et tétradentate (Schéma 55b).

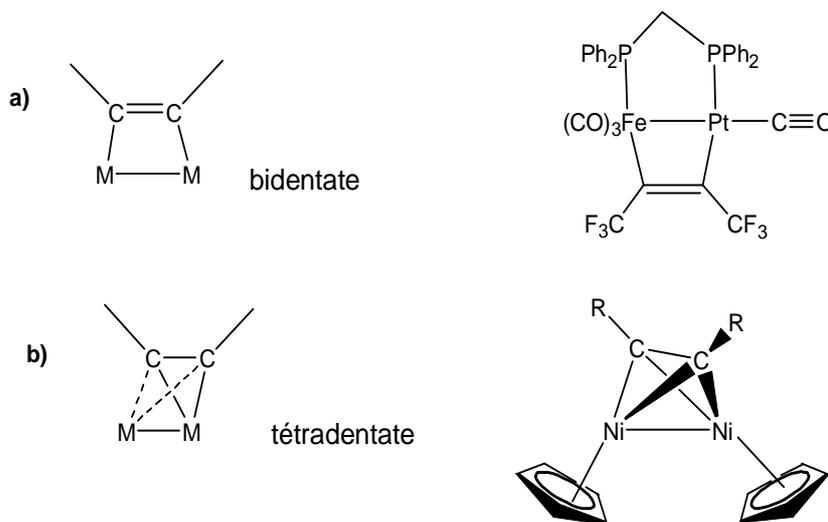


Schéma 55

### 1.2. Voies classiques d'accès aux complexes acétyléniques :

La voie conventionnelle de synthèse des complexes de métaux de transition  $\sigma$ -acétyléniques est le traitement d'un halogénure métallique avec un réactif acétylénique ionique tel qu'un métal alcalin<sup>24</sup> ou un acétylure de magnésium<sup>25,26</sup> par la méthode d'élimination des sels (Schéma 56). Dans ce cas, l'alcyne joue le rôle de nucléophile et le centre métallique celui de substrat électrophile. Toutefois, cette méthode conduit à des rendements faibles et à de nombreux sous-produits. L'addition oxydante d'halogénures d'alcyne sur les complexes métalliques constitue également une autre méthode de synthèse importante. Alternativement, la déhydrohalogénéation<sup>27</sup> est une méthode directe partant d'halogénures métalliques et d'alcyne possédant des substituants électro-attracteurs. Le cas échéant, l'utilisation du Cu(I) en tant que catalyseur est la plus souvent remarquée pour ce type de réaction, mais également pour le couplage oxydant et la métathèse d'alcyne. En comparaison avec ces approches basées sur l'alcyne terminal, la transmétallation avec l'alcyne triméthylstannyl correspondant conduit de manière générale à des rendements plus élevés et des produits plus propres.

Elimination des Sels



Addition Oxydante



Déhydrohalogénéation



Couplage Oxydant



Méthathèse d'alcyne



Transmétallation



Schéma 56

## 2. Synthèse de complexes $\sigma$ -alkynyl : Mn, Re, Au, Hg :

La synthèse des complexes  $\sigma$ -acétyléniques de ce paragraphe a été effectuée suivant la méthode d'*élimination des sels* décrite précédemment (c.f. paragraphe 1). Ainsi, l'acétylure **77**, formé *in situ* par réaction de **52** avec deux équivalents de n-butyllithium (Schéma 57), a été mis au contact du complexe du métal halogéné pour conduire aux complexes  $\sigma$ -acétyléniques désirés **78-81**.

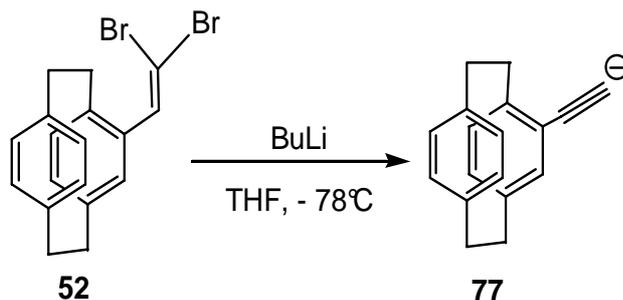


Schéma 57

### 2.1. Synthèse de complexes acétyléniques du rhénium et du manganèse :

Depuis la synthèse en 1995 par *Yam et al.* du premier complexe  $\sigma$ -acétylénique luminescent du rhénium,<sup>28</sup> un intérêt croissant a été porté à la construction d'édifices organométalliques à base de rhénium incorporant des longues chaînes carbonées acétyléniques.<sup>11,29-31</sup> Ces travaux se sont plus particulièrement focalisés sur la synthèse de complexes acétyléniques neutres du rhénium(I) incorporant des ligands diimine (bpy, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bpy, ...) [Re(diimine)(CO)<sub>3</sub>(C≡CR)] (R = aryl, alkyl) (Schéma 58).

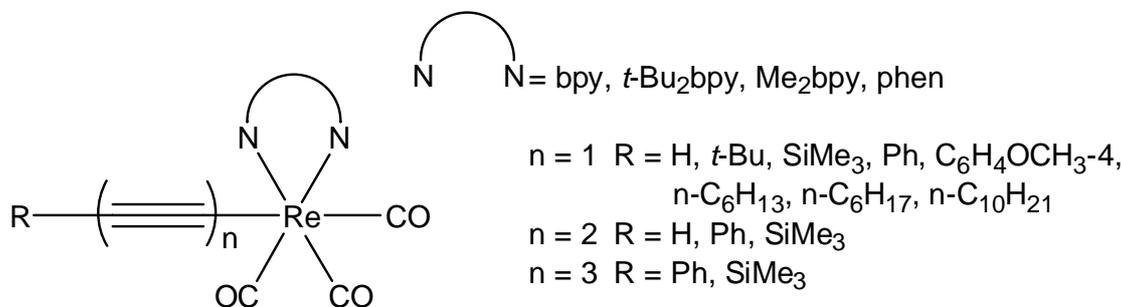


Schéma 58

Par comparaison à ces travaux, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes de rhénium (I) et de manganèse(I) incorporant le 4-éthynylPCP (Schéma 59). Les

dérivés **78-80** ont été isolés sous la forme de solides bruns stables à l'air avec des rendements allant de 65 % à 72 %.

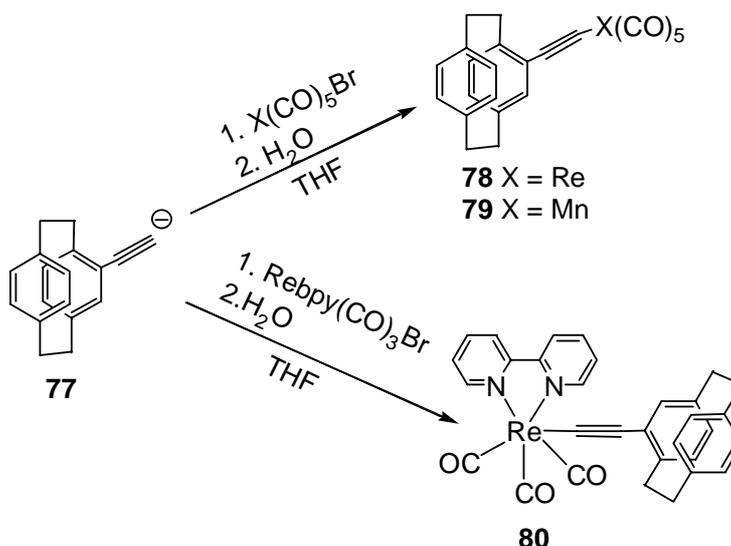


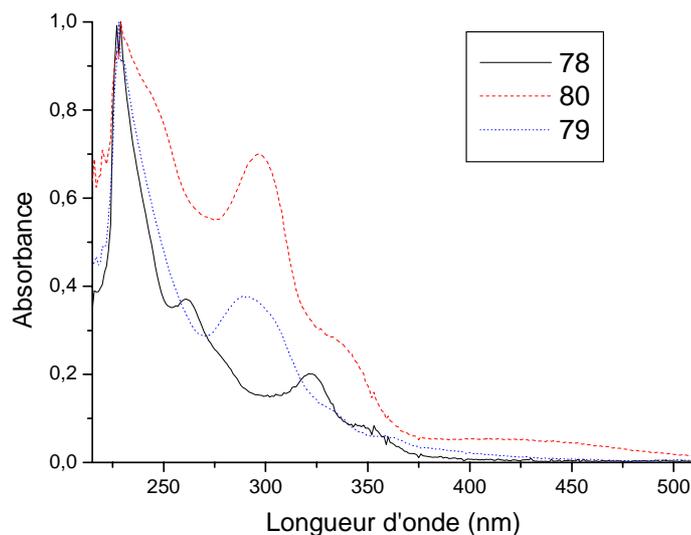
Schéma 59

Le suivi par spectroscopie IR de l'avancement de la réaction montre que les bandes de vibration  $\nu(\text{CO})$  des complexes de départ sont progressivement déplacées de manière bathochrome (Tableau 11). Malgré la substitution nucléophile du bromure par l'acétylure **77**, la géométrie *faciale* pour les dérivés **78-80** est conservée d'où un nombre de bandes de vibration  $\nu(\text{CO})$  identique entre les complexes de départ et les complexes **78-80**.

	$\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Re(CO)<sub>5</sub>Br</b>	2154 (w), 2044 (vs), 1987 (s)	<b>78</b>	2015 (vs), 1992 (s), 1956(s)
<b>Mn(CO)<sub>5</sub>Br</b>	2136 (m), 2052 (vs), 2008 (s)	<b>79</b>	2134 (w), 2038 (vs), 2010(vs)
<b>Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br</b>	2024(vs), 1923(s), 1900(s),	<b>80</b>	2006(vs), 1903(br, vs)

Tableau 11: Bandes IR dans la région des carbonyles pour les complexes de départ et **78-80**.

L'examen du spectre RMN  $^1\text{H}$  de ces composés met en évidence la disparition du proton acétylénique à 3,26 ppm, compatible avec les structures proposées. Toutefois, aucun déplacement des valeurs des  $\delta$  pour les protons du squelette PCP (aromatiques et  $\text{CH}_2$ ) n'est observé, ce qui est compatible avec la formation d'un complexe  $\sigma$ . Les déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  des ligands carbonyles pour les complexes **78** et **79** apparaissent sous la forme de deux signaux larges situés à environ 186 ppm (Mn) et 207 ppm (Re), suggérant que les ligands carbonyles s'échangent rapidement et ne sont pas distinguables à l'échelle de temps de la RMN.



**Figure 42** : Spectre d'absorption normalisée dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour les complexes **78-80** (298 K).

L'analyse des spectres d'absorption de **79** et **80** met en évidence la présence de deux bandes d'absorption intenses à environ 228 nm et 300 nm avec des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de  $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Figure 42). La bande d'absorption située à 228 nm peut être attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi$  des deux cycles benzéniques du PCP<sup>32</sup> alors que celle située à 300 nm, présente dans la bipyridine et l'alcyne libre peut être reliée à des transitions intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$  et  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ . Toutefois, dans le cas du complexe du rhénium **78**, la bande d'absorption à 300 nm est remplacée par deux autres bandes à 261 nm et 321 nm possédant des coefficients d'extinction molaire nettement plus faibles. La bande à 261 nm correspond au déplacement de la bande d'absorption de la transition intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$  tandis que celle à 321 nm peut être reliée à une transition MLCT [ $d_\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ ].<sup>33</sup> Le spectre d'absorption de **80** présente également cette bande d'absorption de basse d'énergie à 340 nm mais également une autre bande à 414 nm, qui d'après la littérature,<sup>29,31,33</sup> peut être attribuée à la transition MLCT [ $d_\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ ]. Le comportement photophysique de ce dernier est à rapprocher des dérivés précédemment synthétisés par Yam *et al.*<sup>11,29-31</sup>

## 2.2. Synthèse de complexes acétyléniques de l'or :

Durant la dernière décennie, la synthèse de complexes acétyléniques de l'or incorporant des ligands phosphines a attiré une attention croissante, en particulier, pour leurs

propriétés de luminescence<sup>34</sup> et leur habilité à construire des structures supramoléculaires.<sup>35</sup> Dans la continuité de nos travaux, il nous a donc paru également intéressant de synthétiser des complexes  $\sigma$ -acétyléniques de l'or. **81** a été préparé suivant la méthode d'*élimination des sels* (Schéma 60) décrite précédemment. **81** a été isolé sous la forme d'un solide jaune-orangé stable à l'air avec un rendement de 62 %.

Le spectre IR de **81** présente à 2291  $\text{cm}^{-1}$  une bande faible  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ , fortement déplacée vers les énergies plus faibles par comparaison avec l'alcyne libre. L'examen de son spectre RMN  $^1\text{H}$  met en évidence, comme dans le paragraphe précédent, la disparition du proton acétylénique à 3,26 ppm. Son spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente un singulet à 42,1 ppm, ce qui est en parfait accord avec d'autres exemples précédemment décrits dans la littérature.<sup>36</sup> Enfin, les deux atomes de C acétyléniques apparaissent en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  à respectivement 93,4 et 104,3 ppm. L'ensemble de ces données spectroscopiques corrobore la structure proposée.

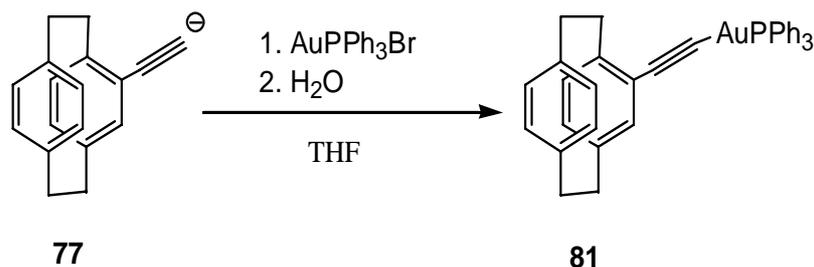
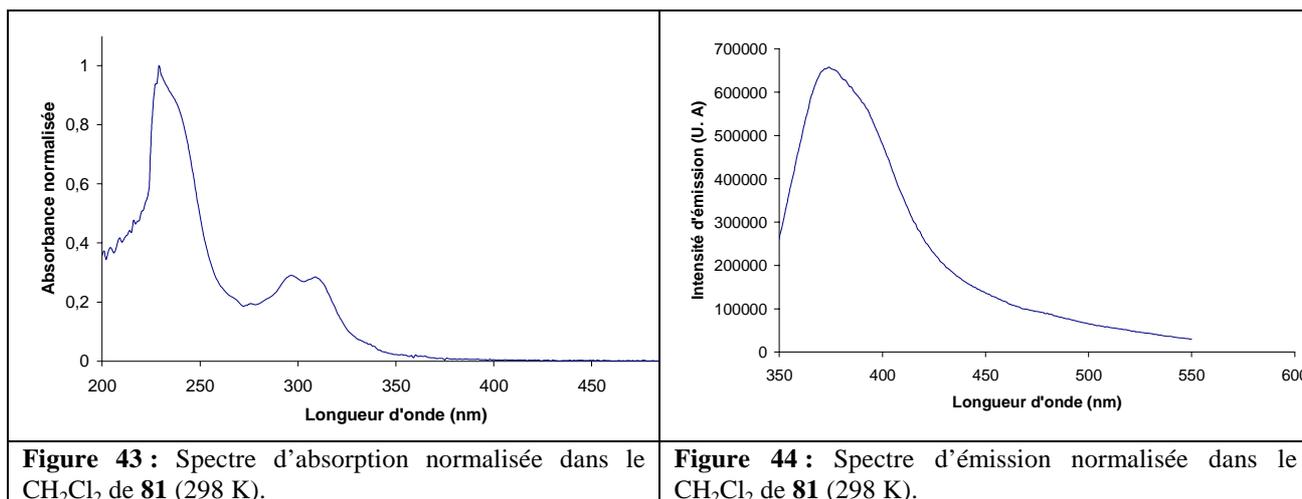


Schéma 60

Le spectre d'absorption de **81** présente trois bandes d'absorption : une, intense, située à 229 nm et deux autres, de basse énergie vers 300 nm (Figure 43). La bande d'absorption située à 229 nm peut être attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi$  des deux cycles benzéniques du PCP.<sup>32</sup> La seconde bande d'absorption à 297 nm, qui est proche du domaine d'absorption de l'alcyne **46** et de la phosphine libre est liée à la transition intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ .<sup>32,37</sup> D'après la littérature,<sup>38</sup> la dernière transition à environ 309 nm, très proche en matière d'énergie de la précédente, peut être assimilée à une transition intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$  perturbée par le métal et combinée à une transition de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) Au  $\rightarrow$  alcyne.



Après excitation à 278 ou à 300 nm, le complexe  $\sigma$ -acétylénique de l'or **81** présente, à température ambiante, une émission intense à 374 nm (*Figure 44*). Ce faible déplacement de Stokes ( $\Delta = 65$  nm) laisse suggérer qu'il s'agit d'une émission de fluorescence  $S_1-S_0$  due à une transition intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$  perturbée par le métal et combinée à une transition de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)  $\text{Au} \rightarrow \text{alcyne}$ .<sup>38,39</sup>

### 2.3. Synthèse de complexes acétyléniques à base de mercure :

Les complexes  $\sigma$ -acétyléniques du mercure (II) étant isoélectroniques à ceux de l'or (I) et de l'argent (I), ses domaines d'application sont identiques à ces derniers.<sup>40</sup> Les complexes acétyléniques du mercure (II) possèdent une force d'agrégation élevée à l'état solide, due aux attractions  $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$  et  $\text{Hg}\cdots\text{C}\equiv\text{C}$ ,<sup>40</sup> ce qui en fait un candidat idéal pour la luminescence.<sup>13,41,42</sup>

La réaction de deux équivalents de **46** avec l'acétate de mercure conduit de manière quantitative à **82** sous la forme d'un solide blanc, stable à l'air (*Schéma 61*). L'analyse de son spectre IR a mis en évidence la présence d'une bande d'intensité moyenne,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  à  $2135\text{ cm}^{-1}$ , qui comme attendu, est légèrement déplacée vers des énergies plus faibles par comparaison avec l'alcyne libre. Le spectre RMN  $^1\text{H}$ , comme dans le cas des complexes précédents, indique la disparition du proton alcyne terminal. L'ensemble des données spectroscopiques est en accord avec d'autres exemples précédemment décrits dans la littérature.<sup>6,13,43</sup>

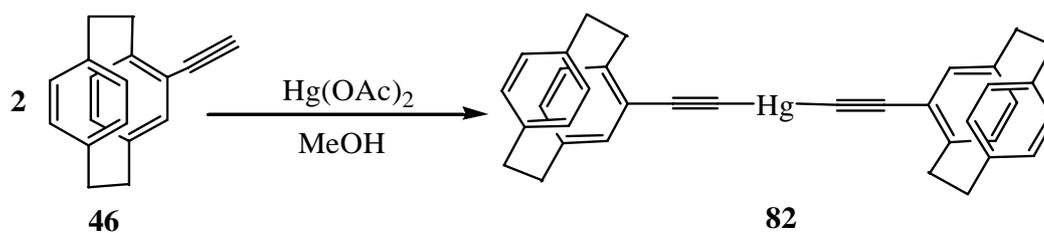
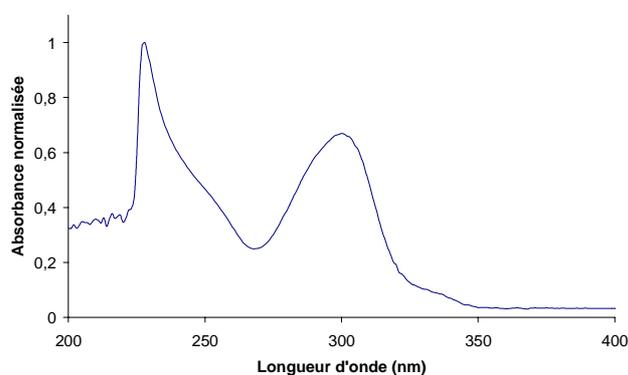


Schéma 61

Le spectre d'absorption de **82** présente deux bandes d'absorption intenses à 228 nm et 302 nm (Figure 45) attribuées respectivement au recouvrement des orbitales  $\pi$  des deux cycles benzéniques du PCP<sup>44</sup> et à une transition intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$ . Toutefois, par comparaison avec l'alcyne libre, la seconde bande d'absorption est déplacée vers des longueurs d'ondes plus élevées. Ce déplacement bathochrome témoigne de la coordination  $\sigma$  du fragment  $\text{Hg}(\text{II})$  sur le groupement alcyne, révélant une délocalisation  $\pi$  des électrons à travers le Hg vers l'orbitale  $\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$  (rétrodonation métal-ligand). En conclusion, bien que le spectre de **82** soit dominé par des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , une légère contribution du métal est observée dans les orbitales LUMO et HOMO de la molécule.

Figure 45 : Spectre d'absorption normalisée dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de **82** (298 K).

La synthèse du polymère **83** a été effectuée par réaction du chlorure de mercure (II) avec **47** en présence de méthanol basique suivant une procédure décrite dans la littérature (Schéma 62).<sup>6,13</sup>

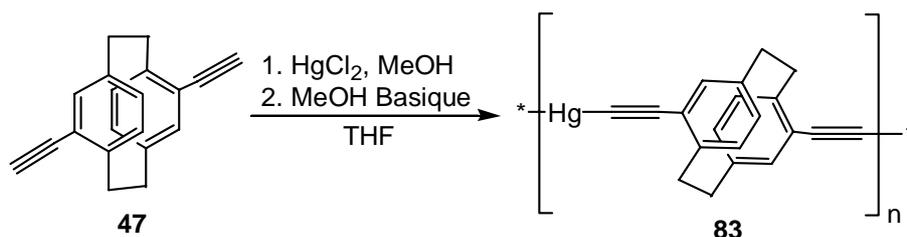


Schéma 62

Après quelques minutes de réaction, une suspension blanche est obtenue. Le solide est ensuite collecté par filtration et lavé avec du MeOH et du THF pour conduire à une poudre blanche, stable à l'air. Toutefois, son caractère insoluble ne nous a pas permis de le caractériser par les voies spectroscopiques classiques. Malgré tout, son spectre IR indique la présence d'une bande d'intensité moyenne  $\nu_{C\equiv C}$  à  $2135\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse élémentaire semble également compatible avec ce type de structure. Toutefois, afin de confirmer cette structure, d'autres analyses complémentaires telles que la spectroscopie RMN-MAS (notamment,  $^{199}\text{Hg}$ ), RAMAN devront être réalisées. Ses propriétés thermiques (stabilité, transitions de phases...) devront également être étudiées en utilisant la DSC, l'ATG. Enfin, les polymères acétyléniques du mercure présentant de manière générale des propriétés de luminescence intéressantes (fluorescence, gap proche de celui des polymères organiques...),<sup>6,13,43</sup> des mesures de fluorescence devront également être mises en œuvre afin de pouvoir comparer l'influence de l'éthynylPCP vis-à-vis d'autres alcynes dans les propriétés d'émission de ces polymères organométalliques.

### 3. Synthèse, structure et électrochimie de complexes du cobalt incorporant le 4-éthynyl[2.2]paracyclophane :

Depuis ces dernières années, un regain d'intérêt a été observé dans la synthèse de complexes acétyléniques du cobalt. Cet engouement peut s'expliquer par tout d'abord, l'utilisation de ces derniers dans la réaction de *Pauson-Khand* (Schéma 63).<sup>45</sup> Ce procédé impliquant généralement le dicobalt hexacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  consiste en une cycloaddition [2+2+1] d'un alcyne, d'un alcène et du monoxyde de carbone et conduit à une cyclopentènone.

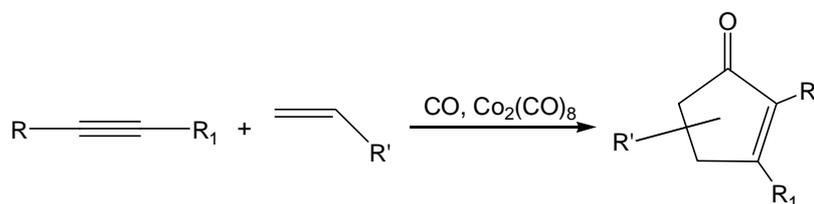


Schéma 63

Un autre domaine d'études important de ces complexes consiste à élaborer des polymères organométalliques ou des systèmes multi-métalliques présentant différents états de valence et susceptibles d'offrir une bonne conductivité.<sup>46</sup> Ces travaux sont basés sur les propriétés électrochimiques des complexes acétyléniques du cobalt. Sur ce point, l'électrochimie des

complexes acétyléniques du  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et du  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P})_n$  ( $\text{P} = \text{dppa}, \text{dppm}, \text{PR}_3\dots$ ) est relativement bien connu et leurs propriétés peuvent être modifiées en introduisant des ligands phosphines sur le fragment  $\text{Co}_2$  et/ou en changeant le ligand acétylénique. Au regard de ces travaux, il nous semblait pertinent de synthétiser des complexes du cobalt incorporant le 4-éthynylPCP afin d'examiner leurs propriétés électrochimiques et de les comparer à d'autres exemples de la littérature afin de connaître l'influence du squelette PCP.

### 3.1. Synthèse :

La réaction du 4-éthynylPCP avec le  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , le  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ , le  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppa})$  et le  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  conduit à la formation des complexes acétyléniques **84-87** dans lequel le ligand alcyne est coordonné aux deux atomes de cobalt (Schéma 64). Parallèlement, deux ligands carbonyles sont éliminés ce qui implique que l'alcyne se comporte comme un donneur de quatre électrons et que ses deux doublets électroniques  $\pi$  sont impliqués dans la liaison. Toutefois, dans le cas du  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dcpm})$ , aucune coordination n'a été observée. Ce résultat peut être attribué au caractère fortement électro-donneur de la dcpm vis-à-vis des autres ligands phosphorés qui, en augmentant la densité électronique sur les centres métalliques, défavorise la coordination de l'alcyne. Les complexes **84-87** ont été isolés sous la forme de solides bruns-noirs, stables à l'air.

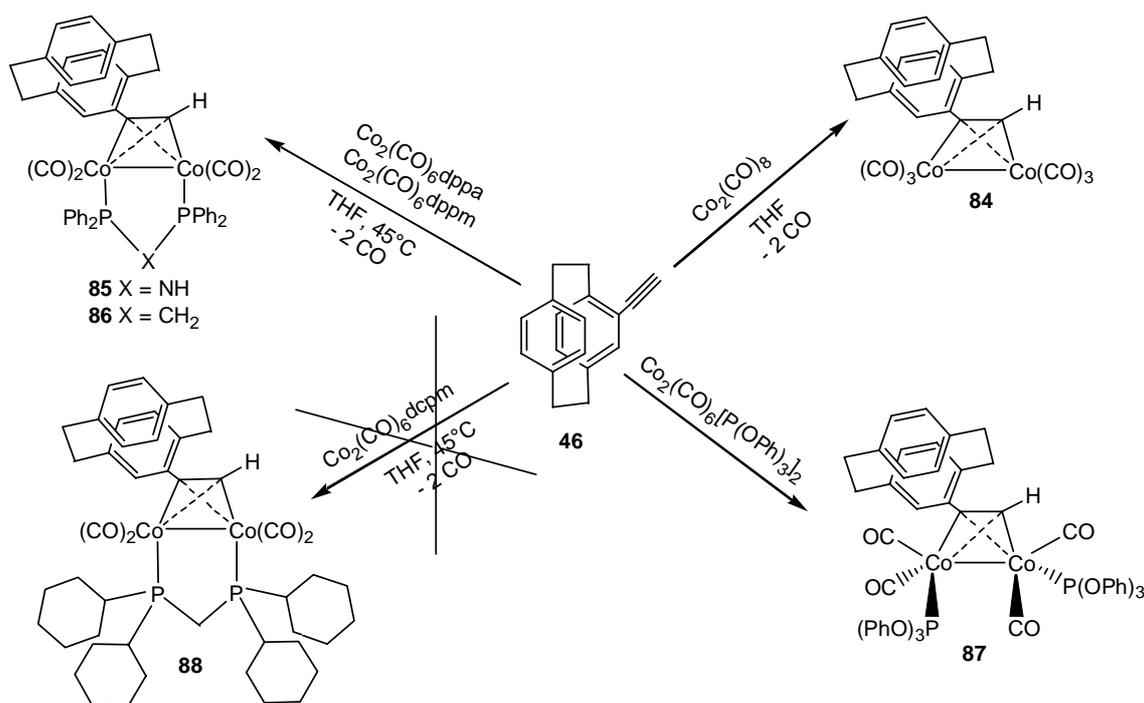


Schéma 64

Les composés **84-87** ont été purifiés par chromatographie sur colonne et caractérisés par IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En I.R, les ligands carbonyles des dérivés **84-87** (Tableau 12) apparaissent dans la région de  $1960\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$ .

	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2072 (m), 2041 (vs), 2021 (vs), 1847 (s)	<b>84</b>	2088(vs), 2054(vs), 2028(vs).
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppa})^{47}$	2050(vs), 2016(vs), 1990(vs), 1984 (sh), 1826 (m), 1798 (s)	<b>85</b>	2022(s), 1993(vs), 1966(vs)
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})^{48}$	2040(m), 2000(s), 1984(vs), 1820 (m), 1795 (m)	<b>86</b>	2019(vs), 1989(vs), 1963(vs)
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	2087 (w), 2050 (sh), 2001 (s), 1977 (s)	<b>87</b>	2034(s), 2002(vs), 1979(vs)
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dcpm})$	2034 (vs), 1998 (vs), 1971 (vs), 1808 (m), 1772 (s)		

**Tableau 12 :** Bandes IR des complexes **84-87** dans le dichlorométhane comparées aux complexes de départ dans la région des carbonyles.

Les données IR de ces complexes montrent une chute caractéristique de l'énergie des bandes  $\nu_{\text{CO}}$  avec la nature du ligand substituant les carbonyles présents dans le dicobalthexacarbonyl. Ainsi, plus le substituant est électro-donneur ( $\text{dcpm} > \text{dppm} > \text{dppa} > \text{P}(\text{OPh})_3 > \text{CO}$ ), plus les fréquences de vibration des ligands carbonyles seront faibles. Les signaux obtenus en RMN  $^1\text{H}$  sont larges ce qui peut s'expliquer par le moment quadripolaire du cobalt. L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  montre que le déplacement chimique du signal relatif au proton acétylénique est sensible à la complexation du cobalt sur la liaison alcyne adjacente. En effet, ce dernier est déplacé d'environ 3,2 à 4 ppm (zone des protons aromatiques) par rapport au signal de départ (3,26 ppm), ce qui est compatible avec la perte du caractère de triple liaison.

L'examen des spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permet de mettre en évidence la formation d'un système AB plus ou moins bien résolu dû à la non-équivalence des phosphores présents dans les complexes **85-86**. Ainsi, dans le cas de **85**, un signal mal résolu et très élargi (largeur à mi-

hauteur  $\approx 1$  ppm  $\approx 120$  Hz) est observé pour les deux phosphores alors que pour **86**, chaque phosphore sort sous la forme d'un doublet ( $\delta = 42,8$  et  $40,3$  ppm) avec une constante de couplage  $^2J_{P-P}$  de  $126$  Hz. Les deux phosphites de **87** sont également non équivalentes et sont couplées entre elles. Chaque phosphore sort sous la forme d'un signal mal résolu et élargi à  $156,4$  et  $153,1$  ppm (largeur à mi-hauteur  $\approx 1-1,5$  ppm). Ce couplage non résolu entre eux laisse à penser que les deux ligands phosphites sont situés sur des positions équatoriales différentes (*Schéma 64*).

Les déplacements chimiques en RMN  $^{13}C\{^1H\}$  des ligands carbonyles pour les complexes **84-87** apparaissent sous la forme d'un ou deux signaux dans la gamme de  $151$  à  $214,5$  ppm, suggérant qu'ils s'échangent rapidement à l'échelle de temps la RMN et ne sont pas distinguables (*Tableau 13*). Les signaux correspondant aux carbones acétyléniques coordonnés sont aisément observables et leurs déplacements chimiques (*Tableau 13*) sont dans l'ordre de grandeur de ceux rencontrés dans la littérature.<sup>47,49</sup>

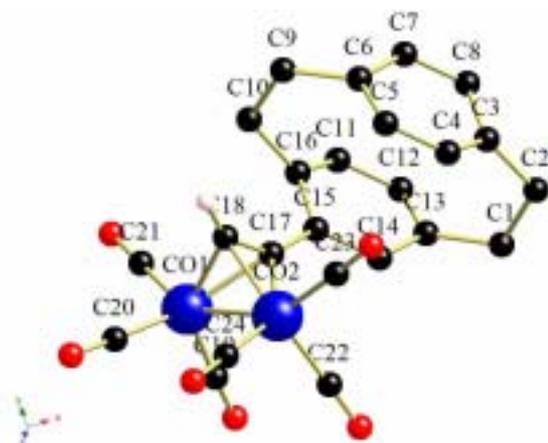
	$\delta_{C_{acétylénique}}$ (ppm)	$\delta_{CO}$ (ppm)
<b>84</b>	75,9; 90,7	199,6
<b>85</b>	97,1; 97,3	203,5; 206,3
<b>86</b>	78,1; 80,2	214,5
<b>87</b>	74,4; 83,5	151,0; 151,4

**Tableau 13** : Déplacements chimiques (ppm) des carbonyles et des carbones acétyléniques pour les complexes **84-87** en RMN  $^{13}C\{^1H\}$  dans  $CDCl_3$  (298 K).

### 3.2. Etude radiocristallographique de **84** et **85** :

Des études radiocristallographiques ont permis de confirmer la structure des complexes **84** et **85** présentés dans le schéma 64. Les données cristallographiques pour **84** et **85** sont présentées dans le tableau 18 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre. La figure 46 présente la structure cristallographique de la molécule **84**.<sup>‡‡</sup>

<sup>‡‡</sup> Seul l'atome d'hydrogène lié à C-18 est représenté.



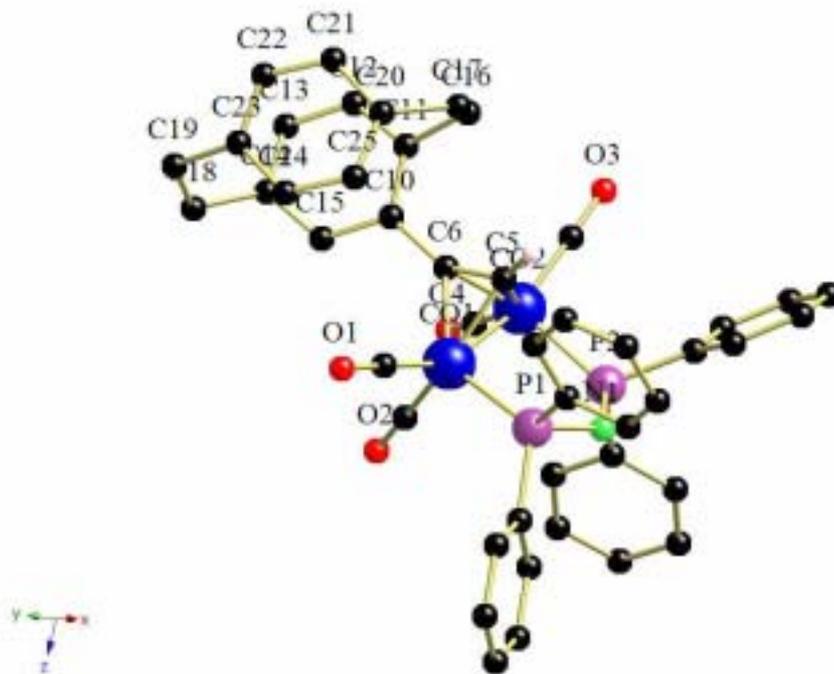
**Figure 46 :** Vue du complexe **84** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

Comme le montre la figure 46, une unité  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  est coordonnée au groupement alcyne du PCP et chaque atome de cobalt est lié à trois ligands carbonyles terminaux. Le tableau 14 présente des angles ainsi que des longueurs de liaisons sélectionnés pour la molécule **84**. Le fragment  $\text{C}_2\text{Co}_2$  adopte une géométrie pseudo-tétraédrique. La longueur de la liaison Co-Co est de 2,4800(9) Å, liaison plus courte que celle présente dans le  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (2,52 Å).<sup>49</sup> Les distances Co-C<sub>acétyléniques</sub> dans le fragment  $\text{C}_2\text{Co}_2$  varient de 1,964(3) Å à 2,014(2) Å. Le diméallotétraèdre peut être toutefois considéré comme étant symétrique. Ces valeurs sont comparables à d'autres exemples de complexes acétyléniques précédemment décrits dans la littérature.<sup>49,50</sup> La distance entre C(17) et C(18) est de 1,339(4) Å, valeur plus longue que celle d'une liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  d'un alcyne terminal (1,20(2) Å) mais dans la gamme attendue de valeurs pour les composés acétyléniques du dicobalt hexacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ .<sup>49,50</sup> Cette variation de longueur résulte de la délocalisation de la densité électronique le long de l'unité  $\text{Co}_2$ . Cette disparition de l'hybridation *sp* après complexation est également corroborée par la valeur de l'angle C(18)-C(17)-C(15) : 146,0(3)° qui dévie de manière significative de la planéarité.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
C(17)-C(18)	1,339(4)	Co(2)-C(17)-Co(1)	76,79(9)
Co(1)-C(17)	2,014(2)	C(17)-C(18)-Co(1)	72,34(16)
Co(1)-C(18)	1,964(3)	C(17)-C(18)-Co(2)	70,42(17)
Co(2)-C(17)	1,979(3)	Co(1)-C(18)-Co(2)	78,07(10)
Co(2)-C(18)	1,974(3)	C(18)-C(17)-C(15)	146,0(3)
Co(1)-Co(2)	2,4800(9)		

**Tableau 14 :** Longueur de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **84**.

Comparée à la dibromooléfine du PCP **52** présentée dans le chapitre précédent, la distance moyenne séparant les atomes de carbones *ipso* du squelette PCP est identique (2,772 contre 2,782 Å). La figure 47 présente la structure cristallographique de **85**.<sup>§§</sup> Ce complexe bimétallique contient deux ligands carbonyles sur chaque atome de cobalt, un ligand pontant acétylénique (4-éthynylPCP) et un ligand pontant phosphine, la dppa.



**Figure 47** : Vue du complexe **85** avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.

La géométrie de coordination de chaque cobalt est similaire à une pyramide avec une base pentagonale où l'atome de cobalt est le centre de la pyramide. La distorsion de la pyramide est due au pseudo-tétraèdre formé par le fragment  $C_2CO_2$  ainsi qu'au ligand pontant dppa. Les ligands carbonyles sont coordonnés sur les atomes de Co dans des positions stériquement favorisées. Le sommet de la pyramide est formé par l'un des groupements carbonyles et la base est constituée d'un atome de phosphore de la dppa, de deux carbones acétyléniques, de l'autre groupement carbonyle et enfin, de l'autre atome de cobalt. La distance du sommet à l'atome de Co (Co(1)-C(1)) est de 1,774(3) Å, valeur relativement comparable à celle séparant le ligand CO de la base de l'atome de Co (Co(1)-C(2) = 1,770(3) Å). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature.<sup>46b,d,51</sup> La longueur de la liaison C(5)-C(6) de l'alcyne pontant (1,337(4) Å), la distance moyenne séparant les atomes de carbones *ipso* du squelette PCP (2,766 Å), l'angle C(5)-C(6)-C(10) (145,8°) ont des valeurs similaires à celles

<sup>§§</sup> Seul l'atome d'hydrogène lié à C-5 est représenté.

obtenues pour le complexe **84**. Toutefois, la distance séparant les deux atomes de Co (2,4627(5) Å) ainsi que les distances Co-C<sub>acétyléniques</sub> (Co(1)-C(5) 1,947(2) Å, Co(1)-C(6) 1,952(2) Å, Co(2)-C(5) 1,958(3) Å, Co(2)-C(6) 1,986(2) Å) sont plus courtes que celles trouvées dans le cas de **84**, compatible avec la substitution des deux ligands carbonyles par la dppa.<sup>\*\*\*</sup> L'ensemble des valeurs trouvées pour les distances Co-Co, C≡C, Co-C<sub>acétyléniques</sub> est en parfait accord avec celles reportées dans la littérature pour les complexes acétyléniques du cobalt incorporant la dppa.<sup>46b,d,51</sup> Le tableau 15 présente des angles ainsi que des longueurs de liaisons sélectionnés pour **85**.

Liaisons		Angles	
C(5)-C(6)	1,337(4)	Co(2)-C(17)-Co(1)	76,79(9)
Co(1)-C(5)	1,947(2)	C(5)-C(6)-Co(1)	69,73(15)
Co(1)-C(6)	1,952(2)	C(5)-C(6)-Co(2)	69,07(15)
Co(2)-C(5)	1,958(3)	Co(1)-C(5)-Co(2)	78,19(9)
Co(2)-C(6)	1,986(2)	C(5)-C(6)-C(10)	145,8(2)
Co(1)-Co(2)	2,4627(5)	P(1)-N(1)-P(2)	122,51(12)
N(1)-P(1)	1,691(2)		
N(1)-P(2)	1,692(2)		
Co(1)-P(1)	2,1904(7)		
Co(2)-P(2)	2,2051(7)		
Co(1)-C(1)	1,774(3)		
Co(1)-C(2)	1,770(3)		

**Tableau 15** : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de **85**.

Les longueurs de liaisons Co-P sont légèrement différentes, respectivement de 2,1904(7) et de 2,2051(7) pour Co(1)-P(1) et Co(2)-P(2). De plus, l'angle dièdre P(1)-Co(1)-Co(2)-P(2) est de 16,95° indiquant une légère déviation du plan pour l'un des phosphores. Les distances P-N (P(1)-N(1) et P(2)-N(2)) dans le ligand dppa sont respectivement de 1,691(2) et 1,692(2) Å indiquant que les liaisons P-N sont statistiquement équivalentes. L'angle P(1)-N-P(2) est de 122,51°. Ces valeurs sont comparables avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les complexes acétyléniques du cobalt incorporant la dppa.<sup>46b,d,51</sup>

<sup>\*\*\*</sup> La dppa est une agrafe moléculaire permettant de rapprocher les deux centres métalliques Co.

### 3.3. Etude électrochimique :

Les mesures électrochimiques effectuées dans ce paragraphe ont été réalisées en utilisant une électrode de référence en argent (Ag/AgCl). Toutefois, les potentiels rédox de nombreux complexes acétyléniques du cobalt rencontrés dans la littérature sont référencés vis-à-vis du couple ( $\text{Fe}^{*+}/\text{Fe}^*$ ) où  $\text{Fe}^*$  est le décaméthylferrocène. Afin de pouvoir comparer nos valeurs à celles de la littérature, il était nécessaire de connaître la correspondance entre ces deux systèmes pris pour référence. Pour plus de commodités, les couples mis en jeu sont représentés sur une échelle (Schéma 65).

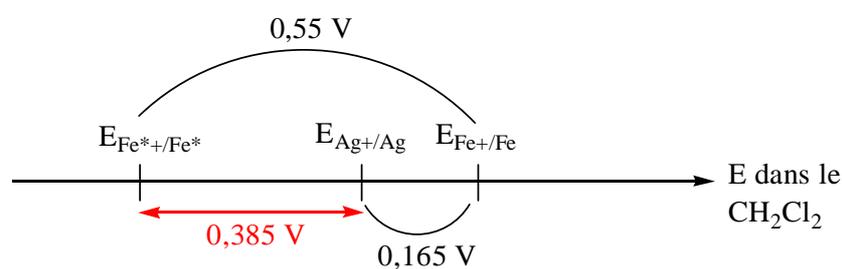


Schéma 65

En utilisant le standard décaméthylferrocène ( $\text{Fe}^*$ ), les références bibliographiques utilisées pour les comparaisons ont montré que sous ces conditions expérimentales, le potentiel standard du couple ferrocénium/ferrocène était de + 0,44 V dans le THF et de + 0,55 V dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En utilisant notre électrode de référence en argent, nous avons trouvé + 0,165 V dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme valeur du potentiel standard pour ce même couple. Ainsi, d'après notre échelle des potentiels,  $E_{\text{Fe}^{*+}/\text{Fe}^*} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,385 \text{ V}$ . Le tableau 16 résume les  $E_{1/2}$  pour les réactions d'oxydation et de réduction des composés **84-86**. Le ligand 4-éthynylPCP **46**, la dppm et la dppa ne présentent pas de pics d'oxydation ou de réduction dans le domaine de potentiel de notre étude que ce soit dans le THF ou le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

	$E_{1/2}$ pour réduction (V) <sup>a</sup>	$E_{1/2}$ pour réduction (V) <sup>b</sup>	$E_{1/2}$ pour oxydation (V) <sup>a</sup>	$E_{1/2}$ pour oxydation (V) <sup>b</sup>
<b>84</b>	- 1,38	- 0,99	0,68	1,06
<b>85</b>	- 1,98	- 1,59	0,22 (1 <sup>er</sup> stade) 0,98 (2 <sup>ème</sup> stade)	0,59 (1 <sup>er</sup> stade) 1,36 (2 <sup>ème</sup> stade)
<b>86</b>	- 2,04	- 1,65	0,21 (1 <sup>er</sup> stade) 0,86 (2 <sup>ème</sup> stade)	0,60 (1 <sup>er</sup> stade) 1,24 (2 <sup>ème</sup> stade)

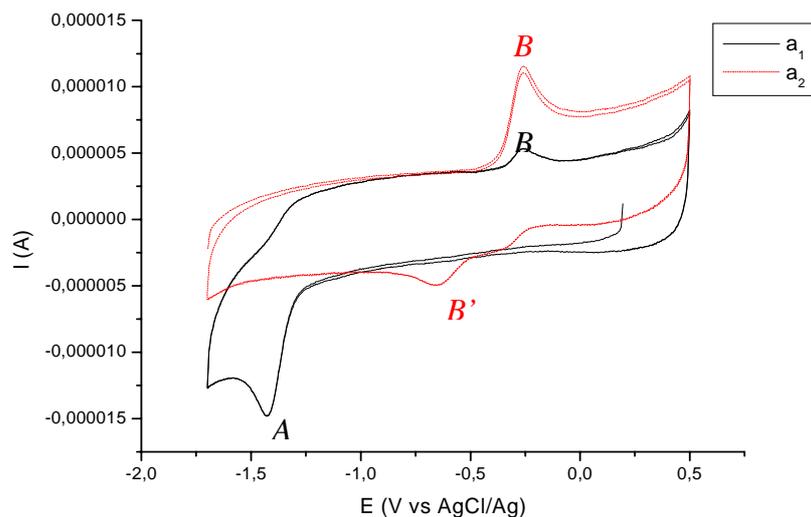
<sup>a</sup> E(V) vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Les données sont prises à partir des voltammogrammes à température ambiante.

<sup>b</sup> E(V) vs  $\text{Fe}^{*+}/\text{Fe}^*$

**Tableau 16** : Données électrochimiques pour les composés **84-86**.

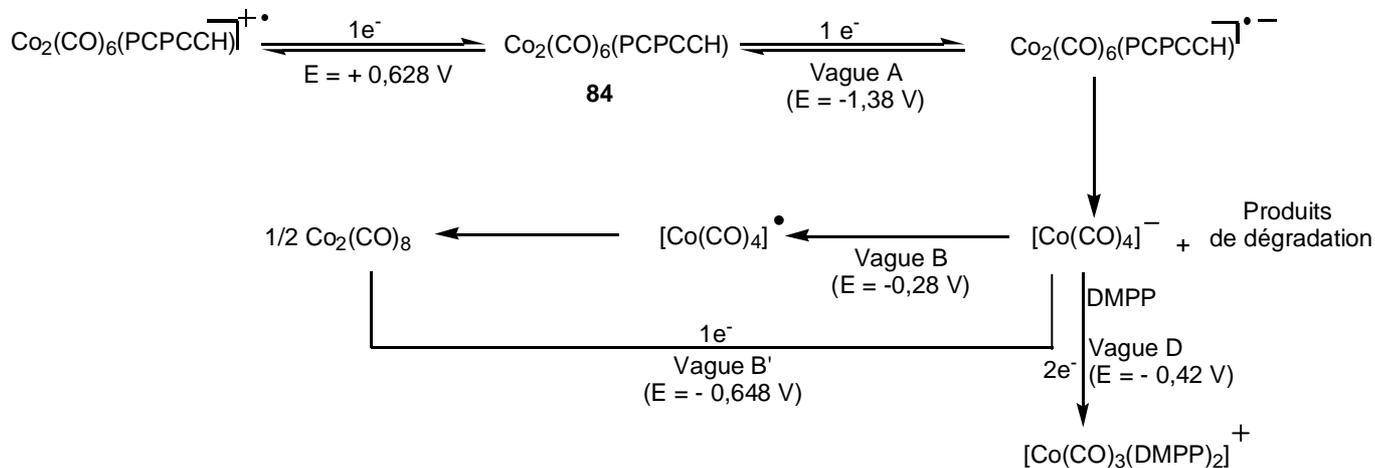
### 3.3.1. Electrochimie de **84** :

La voltamétrie cyclique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  du dérivé du  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PCPCCH})$  **84** montre à température ambiante la présence d'un pic de réduction irréversible *A* à un électron à  $E = -1,38 \text{ V} / \text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $v = 50 \text{ mV/s}$ ) et au balayage retour, la présence d'un pic d'oxydation *B* à  $-0,28 \text{ V} / \text{Ag}^+/\text{Ag}$  (Figure 48, tracé  $a_1$ ).



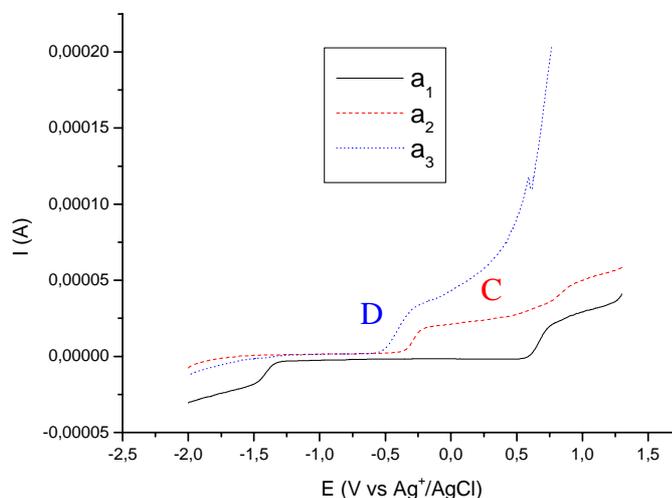
**Figure 48** : Voltammogramme cyclique de **84** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec 0,2 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  comme électrolyte support.  $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . ( $a_1$ ) **84** seul; ( $a_2$ ) **84** après électrolyse à -1,5 V (1 F).

Ce comportement ressemble à celui reporté dans la littérature pour les complexes du type  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alcyne})$  et indique que la réduction monoélectronique de **84** est suivie d'une décomposition rapide du radical anion  $\text{84}^{\cdot-}$  en une variété de fragments (mécanisme EC) incluant l'anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  (Figure 49).



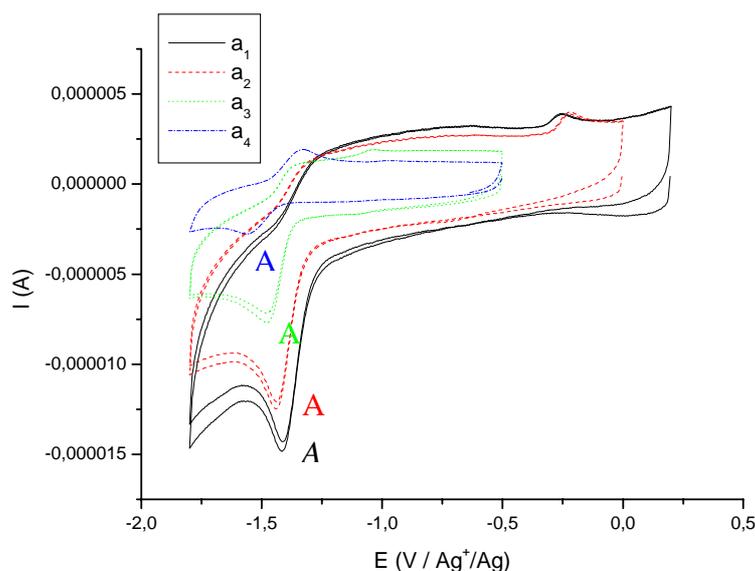
**Figure 49** : Diagramme récapitulatif des réactions électrochimiques pour **84**.

La nature de l'espèce responsable du pic d'oxydation *B* peut être confirmée en utilisant la démarche suivante. Tout d'abord, une électrolyse à -1,5 V (1 F) est effectuée permettant de transformer **84** en **84**<sup>•-</sup>. D'après la figure 49, ce dernier évolue rapidement en l'anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ . Cette hypothèse est confirmée en voltamétrie cyclique par l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation *B* mais également, par l'observation d'un pic de réduction *B'* à -0,65 V (Figure 48, tracé *a*<sub>2</sub>) correspondant à la réduction du dérivé  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  obtenu par dimérisation du radical  $\text{Co}(\text{CO})_4^{\bullet}$  (Figure 49). En RDE, une vague d'oxydation monoélectronique *C* correspondant à ce même processus *B* (Figure 50, tracé *a*<sub>2</sub>) est également obtenu. L'ajout de diméthylphénylphosphine (DMPP) après l'électrolyse à -1,5 V conduit à une vague *D* biélectronique à 0,42 V (Figure 50, tracé *a*<sub>3</sub>).



**Figure 50:** Voltammogramme RDE de **84** dans le THF en présence de 0,2 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .  $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , vitesse de rotation = 370 tours/mn. (*a*<sub>1</sub>) **84** seul; (*a*<sub>2</sub>) **84** après électrolyse à -1,5 V (1F); (*a*<sub>3</sub>) après ajout de DMPP.

*Mugnier et al.* ont rationalisé l'apparition de cette vague *D* par la formation du complexe  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{DMPP})_2]^+$  généré *in situ* par la réaction du  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  avec la DMPP (Figure 49).<sup>52</sup> Ce complexe  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{DMPP})_2]^+$  a été caractérisé par les techniques spectroscopiques usuelles (RMN, IR...).<sup>52</sup> Par comparaison avec ces travaux, l'allure de la courbe (biélectronique...) et les valeurs des potentiels rédox mis en jeu permettent de confirmer sans ambiguïté la nature de l'espèce responsable de la vague *B*, comme étant l'anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ .

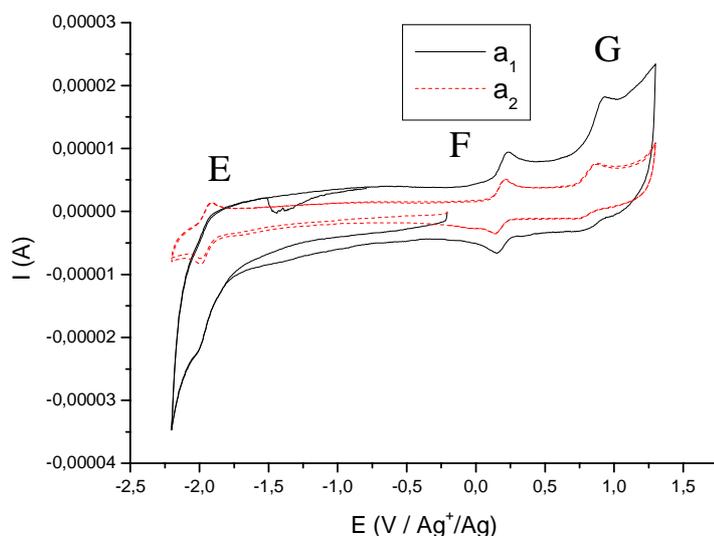


**Figure 51 :** Voltammogramme cyclique de **84** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 0,2 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  comme électrolyte support.  $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . ( $a_1$ ) à température ambiante; ( $a_2$ ) à  $0^\circ\text{C}$ , ( $a_3$ ) à  $-20^\circ\text{C}$ , ( $a_4$ ) à  $-40^\circ\text{C}$ .

A des températures plus basses (de l'ordre de  $-40^\circ\text{C}$ ), le processus A devient quasi réversible ( $i_{pc}/i_{pa} \approx 0,93$ ) (Figure 51, tracé  $a_4$ ). Le radical anion  $\mathbf{84}^{\bullet-}$  devient donc stable à l'échelle de temps de la voltamétrie cyclique. En oxydation, une vague irréversible à un électron est observée à  $E = +0,628 \text{ V}$ , correspondant à la formation du composé  $\mathbf{84}^{\bullet+}$  (Figure 49). Ce comportement est similaire à celui reporté pour d'autres exemples de la littérature.<sup>46b-d</sup>

### 3.3.2. Electrochimie de **85** et **86** :

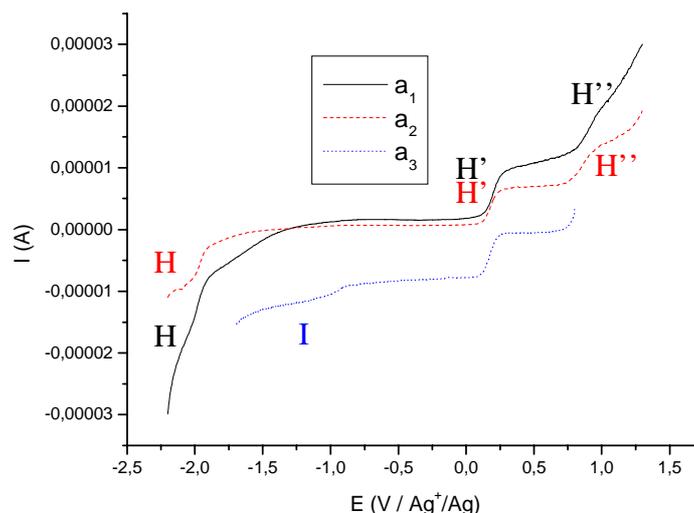
La substitution des ligands carbonyles par des ligands phosphorés permet d'augmenter la densité électronique sur le fragment  $\text{Co}_2\text{C}_2$  et de ce fait, rend la réduction plus difficile et l'oxydation plus facile. Les potentiels d'oxydation de **85** (Figure 52, tracé  $a_1$ , pic d'oxydation F) et de **86** sont respectivement de  $+0,21$  et  $+0,22 \text{ V} / \text{Ag}^+/\text{Ag}$ , soit d'environ  $0,4 \text{ V}$  moins positifs que celui du complexe **84**. Les potentiels de réduction mais également d'oxydation varient ainsi suivant le caractère électro-donneur de la phosphine utilisée ( $\text{dppm} > \text{dppa}$ ). Ainsi, pour **86**, le caractère électro-donneur de la  $\text{dppm}$  rend l'oxydation plus aisée, notamment pour le second stade d'oxydation, et la réduction plus difficile vis-à-vis de celles de **85**. Ces phosphines chélatantes ( $\text{dppa}$  ou  $\text{dppm}$ ) permettent également de stabiliser la liaison Co-Co, augmentant la durée de vie des radicaux anions et cations.



**Figure 52 :** Voltammogramme cyclique de **85** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 0,2 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  comme électrolyte support.  $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . ( $a_1$ ) à température ambiante; ( $a_2$ ) à  $-30^\circ\text{C}$ .

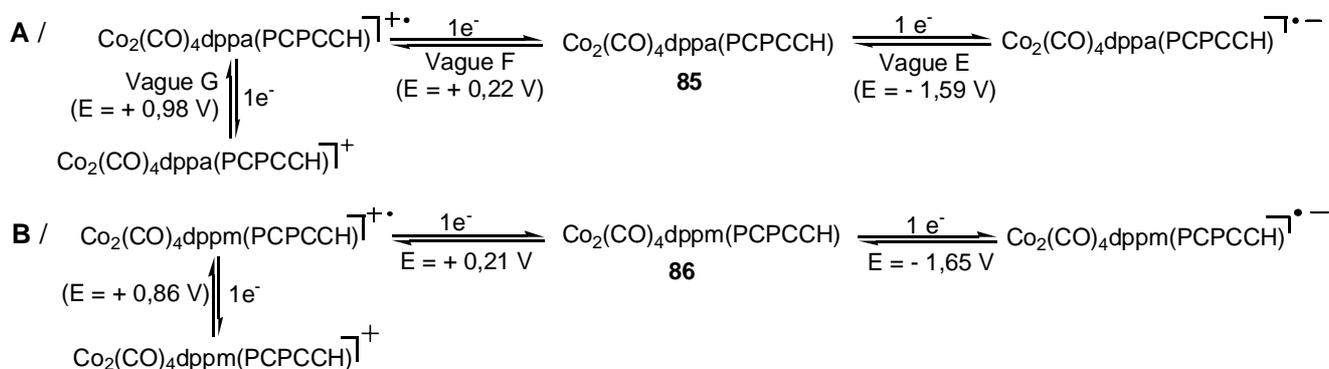
Les vagues d'oxydation de **85** (vague *F*, *Figure 52*, tracé  $a_1$ ) et **86** sont respectivement quasiment réversibles et réversibles à température ambiante (**85** :  $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} \approx 0,93$ , **86** :  $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} \approx 1$ ). Il est également intéressant de remarquer que dans le cas des complexes acétyléniques  $\text{Co}_2\text{P}(\text{CO})_4(\text{PCPCCH})$  (**85** :  $\text{P} = \text{dppa}$ , **86** :  $\text{P} = \text{dppm}$ ), la présence d'un second pic d'oxydation quasi-irréversible *G* est mis en évidence correspondant au second stade d'oxydation (*Figure 52*). De manière analogue à **84**, la réduction des composés **85** (vague *E*, *Figure 52*, tracé  $a_1$ ) et **86** est irréversible à température ambiante à  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces dernières s'effectuent respectivement à des potentiels de  $-1,59$  et  $-1,65 \text{ V} / \text{Ag}^+/\text{Ag}$ , soit environ  $0,65 \text{ V}$  plus négatifs que celle de **84**. Cependant, dès que l'on descend à des températures plus basses ( $-30^\circ\text{C}$ ), le processus *E* devient réversible (**85** :  $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = 1$ , **86** :  $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = 1$ ) (*Figure 52*, tracé  $a_2$ ).

En RDE, le voltammogramme présente une vague de réduction *H* et deux vagues d'oxydation *H'* et *H''* (*Figure 53*, tracé  $a_1$  et  $a_2$ ) confirmant les résultats obtenus pour ces complexes en voltamétrie cyclique. Les radicaux cationiques **85**<sup>•+</sup> et **86**<sup>•+</sup> sont stables à l'échelle de temps de l'électrolyse ( $0,5 \text{ V}$ ) comme l'illustre le tracé  $a_3$  de la figure 53. Les valeurs de potentiel, l'allure des courbes pour **85-86** sont comparables à celles des complexes acétyléniques du cobalt incorporant des ligands dppa ou dppm.<sup>46c-e</sup>



**Figure 53:** Voltammogramme RDE de **85** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de 0,2 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .  $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , vitesse de rotation = 370 tours/min. ( $a_1$ ) à température ambiante, ( $a_2$ ) à  $-30^\circ\text{C}$ , ( $a_3$ ) après électrolyse à 0,5 V (1F) à température ambiante.

Un récapitulatif des réactions électrochimiques pour les complexes acétyléniques **85-86** est présenté dans la figure ci-dessous.

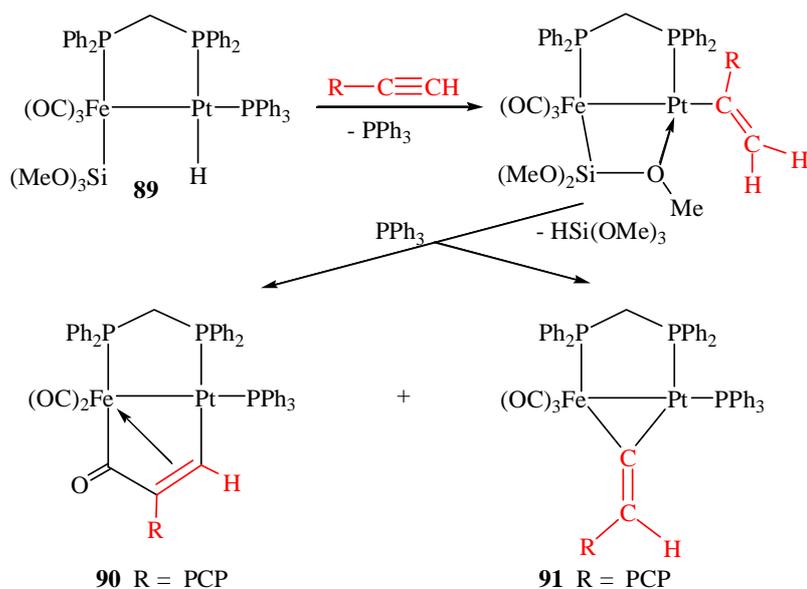


**Figure 54 :** Diagramme récapitulatif des réactions électrochimiques pour **85-86**.

#### 4. Réactivité du 4-éthynylPCP vis-à-vis du complexe hétérobimétallique Fe-Pt-H :

L'insertion de petites molécules telles que CO,  $\text{CO}_2$ , CNR, les oléfines et les alcynes dans la liaison métal-hydrure constitue une réaction fondamentale en chimie organométallique, notamment en catalyse homogène.<sup>53</sup> En effet, les réactions d'isomérisation ou de couplage carbone-carbone via des multi-insertions étant fréquemment rencontrées, la réaction d'insertion continue de susciter un vif intérêt.<sup>54</sup> Notre équipe s'est plus particulièrement

intéressée au cours de ces dernières années à la réactivité des complexes hétérobimétalliques vis-à-vis d'alcynes. La coopération entre les deux centres métalliques adjacents permet l'activation du substrat organique.<sup>55-57</sup> Dans la continuité de ces travaux sur l'insertion et l'addition d'alcynes sur la liaison Pt-H du complexe hétérobimétallique  $[(OC)_3Fe\{Si(OMe)_3\}(\mu\text{-dppm})Pt(H)(PPh_3)]$  (**89**), nous avons étudié la réactivité du 4-éthynylPCP vis-à-vis de ce complexe (*Schéma 66*).



D'un point de vue mécanistique,<sup>57</sup> la première étape consiste en une insertion du dérivé éthyne dans la liaison Pt-H. Le site de coordination vacant sur le centre métallique Pt est électroniquement saturé par l'interaction dative du groupement méthoxy du ligand triméthoxysilyl, formant un cycle à quatre chaînons Fe-Si-O→Pt. Dans un deuxième temps, le complexe ainsi formé se transforme *in situ* en un complexe  $\mu$ -vinylidène après réaction avec la triphénylphosphine ou en dimétalocyclopenténone, par réaction de couplage C-C du ligand carbonyl avec le groupement vinylique de l'intermédiaire  $\sigma$ -alcényl. Ainsi, dans le cas des alcynes aromatiques (*p*-tolylacétylène, phénylacétylène), le composé  $\mu$ -vinylidène est exclusivement obtenu alors que dans le cas d'alcynes activés par des groupements électroattracteurs CF<sub>3</sub>, la réaction conduit au complexe dimétalocyclobutène.<sup>56</sup> Fort de ces résultats, notre équipe s'est intéressée à l'insertion des alcynes terminaux aliphatiques dans ces complexes.<sup>58</sup> L'étude a permis de mettre en évidence la formation d'un mélange d'isomères contenant le complexe  $\mu$ -vinylidène et le complexe dimétalocyclopenténone. Au regard de ces travaux, nous étions curieux de connaître le comportement du 4-éthynylPCP vis-à-vis de **89**.

La réaction du 4-éthynylPCP avec **89** a été initialement réalisée à température ambiante dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Toutefois, l'insertion étant trop lente, la réaction a été ensuite conduite à 65°C dans le toluène. Par comparaison avec les travaux précédents, il semblait naturel de penser que, comme dans le cas des dérivés acétyléniques aromatiques, le complexe  $\mu$ -vinylidène était le seul produit formé. Toutefois, les données spectroscopiques du résidu obtenu ont permis de mettre en évidence la formation de deux isomères en quantité équimolaire.

Ainsi, le spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Figure 55) confirme la présence de ces deux espèces. Chacune d'elle présente trois signaux différents ce qui est dû à l'inéquivalence des trois phosphores. La première partie des signaux à 63,6, 43,7 et 22,1 ppm peut être attribuée à la formation du complexe  $\mu$ -vinylidène [(OC)<sub>3</sub>Fe{ $\mu$ -C=C(H)PCP}( $\mu$ -dppm)Pt(PPh<sub>3</sub>)] **91**. La seconde partie correspond quant à elle, au complexe dimétalocyclopentènone [(OC)<sub>3</sub>Fe{ $\mu$ -C=C(H)PCP}( $\mu$ -dppm)Pt(PPh<sub>3</sub>)] **90**.

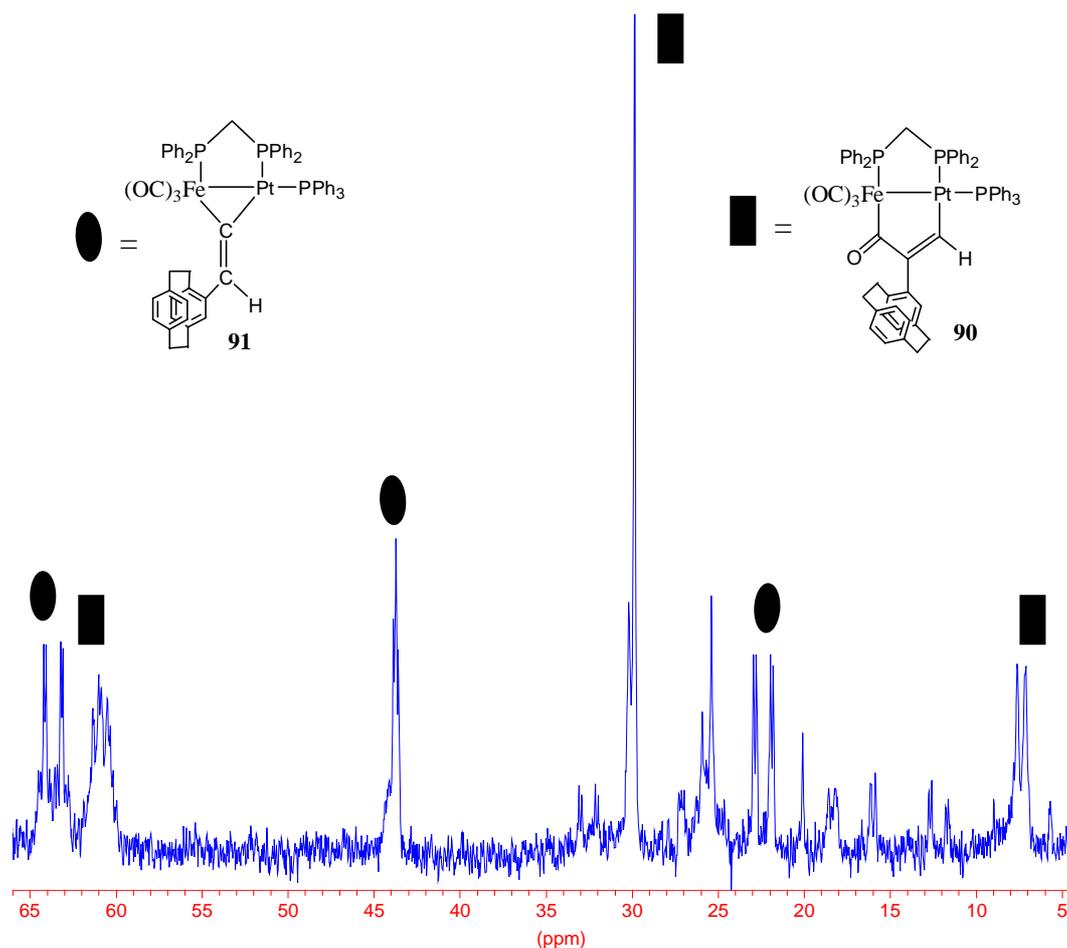
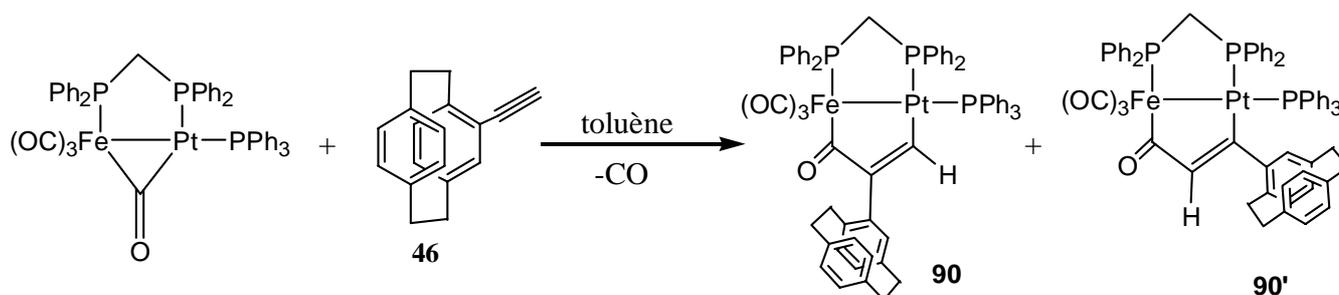
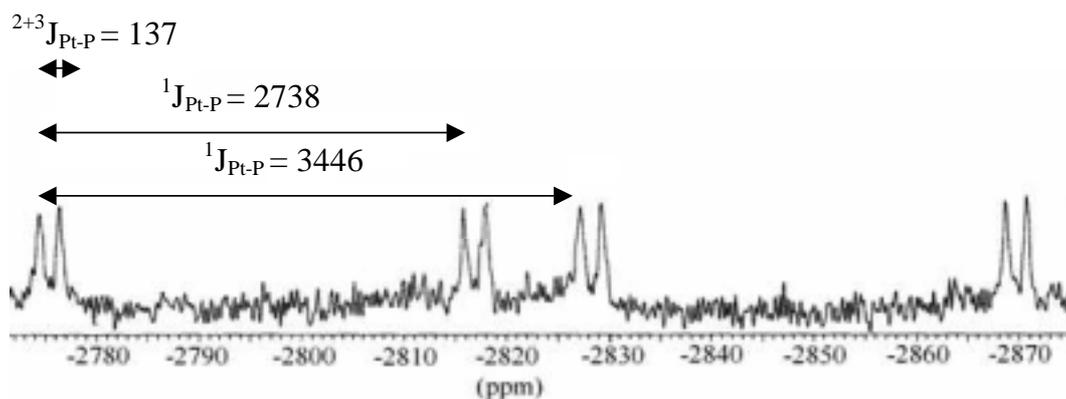


Figure 55 : Spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} des isomères **90** et **91**.

De manière alternative, **90** peut être préparé par chauffage dans une solution de toluène du complexe  $[(OC)_3Fe(\mu-dppm)(\mu-CO)Pt(PPh_3)]$  contenant un ligand carbonyl pontant avec un excès de **46** (Schéma 67). A priori, deux isomères **90** et **90'** peuvent être envisagés lors de cette réaction. Toutefois, l'encombrement stérique entre le PCP et la triphénylphosphine défavorise l'obtention de **90'**. Ainsi, il paraît rationnel de penser que dans notre cas, seul l'isomère **90** est obtenu.



Le complexe  $[(OC)_2Fe\{\mu-C(=O)C(PCP)CH\}(\mu-dppm)Pt(PPh_3)]$  **90** est alors isolé sous la forme d'un solide orange, stable à l'air avec un rendement d'environ 78 %. Le spectre IR de **90** dans la région carbonyle indique la présence de deux ligands carbonyles terminaux ( $1959$  et  $1910\text{ cm}^{-1}$ ) et d'une bande carbonyle cétonique ( $1686\text{ cm}^{-1}$ ). Les données RMN recueillies pour ce complexe sont compatibles avec la formation d'un complexe dimétallocyclopentène.



**Figure 56 :** Spectre RMN  $^{195}Pt\{^1H\}$  de **90** enregistré dans  $CDCl_3$  à température ambiante (constantes de couplage en Hz, référence par rapport à  $K_2PtCl_4$  dans  $H_2O$ ).

Les valeurs des déplacements chimiques, des constantes de couplage ainsi que la multiplicité des signaux dans les spectres RMN  $^{31}P\{^1H\}$  et  $^1H$  de **90** sont très similaires à celles reportées par Shaw pour des complexes dimétallocyclopentènes.<sup>59</sup> La structure de **90**

a été également corroborée par RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  présenté dans la figure 56 montre un doublet dédoublé dédoublé centré à  $\delta$  -2823 ppm, dû au couplage des trois noyaux phosphores avec le centre métallique Pt.

En conclusion, **89** possède une réactivité intéressante vis-à-vis des alcynes mais difficile à prédire. En outre, cette différence de réactivité semble dépendre à la fois de la gêne *stérique* et des propriétés *électroniques* du dérivé acétylénique considéré. Ainsi, dans le cas du 4-éthynylPCP, la gêne stérique supérieure à celle de la phénylacétylène devrait favoriser la formation du complexe  $\mu$ -vinylidène. Or la réaction conduit à un mélange d'isomères ce qui permet de souligner les propriétés électroniques singulières du PCP, notamment la présence de l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique, responsable sans aucun doute de ce comportement singulier.

### 5. Réactivité du 4-éthynyl[2.2]paracyclophane vis-à-vis de complexes bimétalliques $[\text{C}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}'\text{Cl}]$ ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ et $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) :

L'étude des propriétés spectroscopiques et du comportement en luminescence des complexes dinucléaires  $d^8$ - $d^8$  et  $d^9$ - $d^9$ , en particulier les dérivés acétyléniques a attiré une grande attention durant la dernière décennie.<sup>60</sup> Cet engouement peut s'expliquer par la présence dans ces édifices de faibles interactions métal-métal. De plus, les groupements alcynes, avec leur géométrie linéaire, leur rigidité structurale, leur délocalisation électronique  $\pi$ -étendue ainsi que leur capacité à réagir avec des centres métalliques via un recouvrement  $p\pi$ - $d\pi$  constituent des précurseurs efficaces du transfert d'énergie et d'électrons induits par la lumière. Par conséquent, des applications en ONL ou en électronique moléculaire peuvent être envisagées pour ces complexes. Dans cette optique, *Yam et al.* se sont plus particulièrement intéressés à la synthèse de complexes acétyléniques dinucléaires du Pt (Schéma 68).<sup>60e-g</sup>

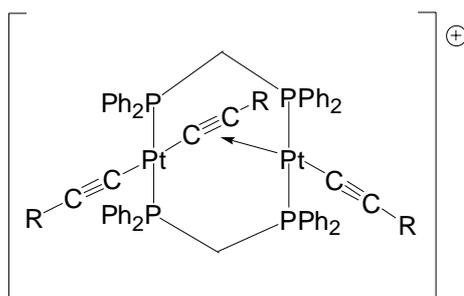
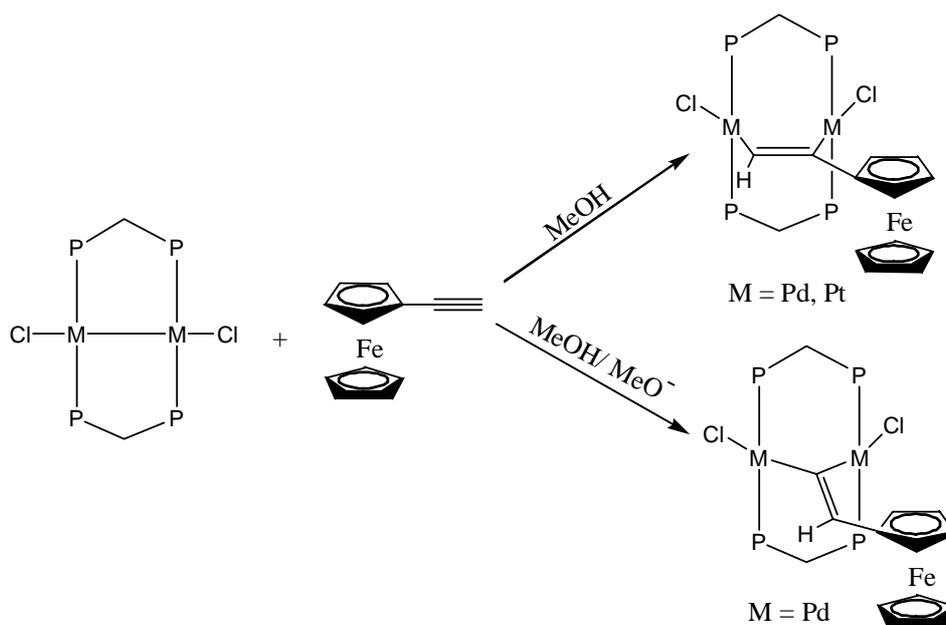


Schéma 68

Ces derniers présentent une luminescence intense à l'état solide et en solution à température ambiante dans la région du jaune-orange. L'émission est attribuée à une transition de transfert de charge métal-métal vers les ligands alcynes (MMLCT)  $[d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})]$ . Cette hypothèse est corroborée par l'augmentation de l'énergie d'émission suivant l'ordre :  $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ph} < \text{Ph} < 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe} \leq 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt} \approx 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Et} < \text{}^t\text{Bu}$  en relation avec l'augmentation de l'énergie de l'orbitale  $\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$ .<sup>60f</sup>

Par conséquent, par analogie avec ces travaux il nous a semblé pertinent de synthétiser des complexes dinucléaires  $d^8\text{-}d^8$   $[\text{ClM}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-HC=CPCP})\text{M}'\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) et  $d^9\text{-}d^9$   $[(\text{PCPC}\equiv\text{C})\text{M}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}'(\text{C}\equiv\text{CPCP})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) incorporant le ligand 4-éthynylPCP. Toutefois, malgré de nombreux essais, ces dérivés n'ont pas pu être synthétisés. Ce résultat est d'autant plus surprenant que dans les mêmes conditions, *Yip et al.* ont synthétisé des complexes homobinucléaires A-frame du Pt et du Pd incorporant l'éthynylferrocène (Schéma 69).<sup>60d</sup>



Ainsi, bien que le PCP et le ferrocène possèdent de profondes similitudes structurales (interaction  $\pi\text{-}\pi$ , chiralité planaire...), une différence de comportement est notée entre ces deux dérivés, comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre 1. L'origine d'un tel comportement pour le PCP doit être sans doute attribuée à l'interaction transannulaire entre les cycles benzéniques. Les complexes dinucléaires acétyléniques du thiophène **92** et de la phénylacétylène **93** préparés en vue d'éventuelle comparaison avec ceux du PCP seront présentés dans ce paragraphe.

### 5.1. Synthèse du $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-HC=CCC}_6\text{H}_4\text{S})\text{PdCl}]$ :

Comme les autres complexes acétyléniques A-frame dipalladium, **92** a été synthétisé à partir du  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PdCl}]$  et du 2-éthynylthiophène (Schéma 70).<sup>60d</sup> Cette insertion d'alcynes dans la liaison métal-métal peut être considérée comme une addition oxydante dans lesquels les deux centres métalliques d<sup>9</sup> Pd<sup>I</sup> sont formellement oxydés en d<sup>8</sup> Pd<sup>II</sup>, le tout étant accompagné par la perte de la liaison métal-métal.

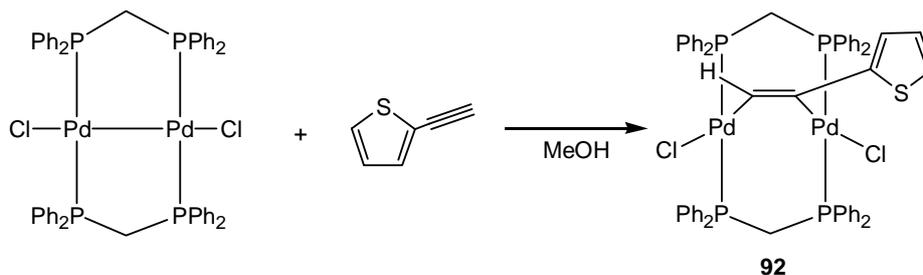
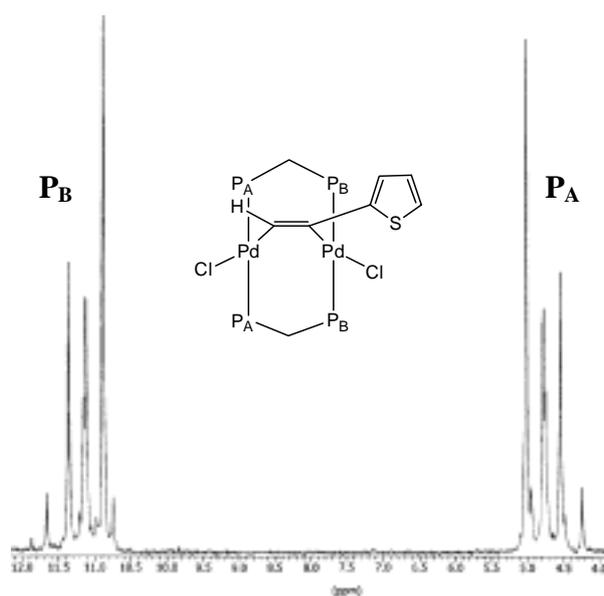


Schéma 70

**92** a été isolé sous la forme d'un solide jaune orangé, stable à l'air avec un excellent rendement (84 %). **92** présente un spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de type AA'BB' où les valeurs des deux déplacements chimiques des phosphores non équivalents P<sub>A</sub> et P<sub>B</sub> (respectivement,  $\delta$  4,6 et 11,1 ppm) sont comparables à celles rencontrées dans la littérature pour ce type de système (Figure 57).<sup>61b,d</sup> Le proton éthylénique de **92** sort sous la forme d'un triplet détriplé à  $\delta$  5,53 ppm avec  $^3J_{\text{P-H}} = 11,1$  et  $^4J_{\text{P-H}} = 10,6$  Hz en RMN  $^1\text{H}$ . Shaw *et al.* ont obtenu des valeurs similaires pour le  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-HC=CPh})\text{PdCl}]$ .<sup>61</sup>

Figure 57 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **92** ( $\text{CDCl}_3$ ) à 298 K.

### 5.2. Synthèse du $[ClPd(\mu-dppm)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-HC=CPh)PtCl]$ :

**93** a été synthétisé suivant la même méthode que décrite dans le paragraphe précédent par réaction du  $[ClPd(\mu-dppm)_2PtCl]$  avec la phénylacétylène (*Schéma 71*). Deux isomères **93a** et **93b** peuvent *a priori* être obtenus, différant l'un de l'autre par la position du groupement phényle.

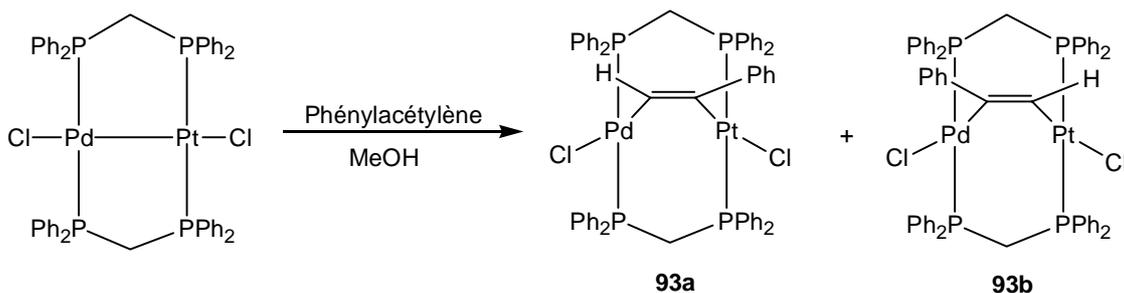
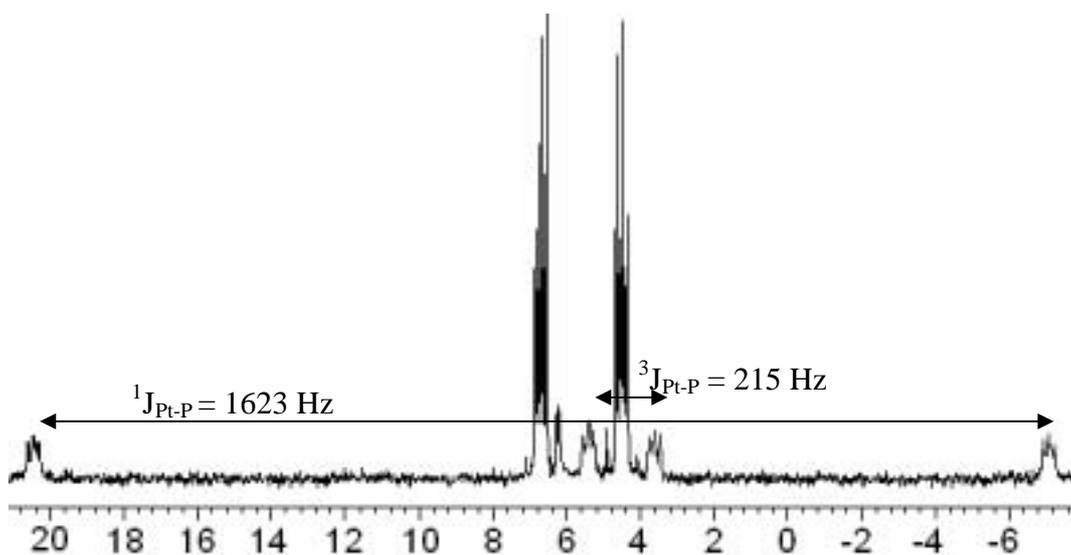


Schéma 71

**93** a été isolé sous la forme d'un solide brun, stable à l'air. De la même manière que **92**, les deux types de phosphores  $P_A$  et  $P_B$  forment un système  $AA'BB'$  matérialisé par deux multiplets à  $\delta$  4,5 et 6,7 ppm. D'après l'analyse du spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  du mélange réactionnel, un seul isomère est obtenu (*Figure 58*).

Figure 58 : Spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  de **93** dans  $CDCl_3$  à 298 K.

La coordination du phénylacétylène semble s'effectuer suivant l'isomère **93b**. Cette régiochimie de la coordination du ligand acétylénique est démontrée par le déplacement d'environ 7-8 ppm du signal  $^{31}\text{P}$ -Pd allant de -2,7 ppm à 4,6 ppm pour **93b** par rapport au  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$  de départ. D'un autre côté, le signal attribué au  $^{31}\text{P}$ -Pt varie très peu, se déplaçant de 5,8 ppm à 6,7 ppm pour **93b** par rapport au complexe hétérodinucléaire de départ. D'après cette hypothèse, un couplage Pt-H doit être observé pour **93b** en RMN  $^1\text{H}$ . Malheureusement, le signal du proton éthylénique est confondu avec les signaux correspondants aux groupements phényles ce qui ne permet pas de conclure.

Après recristallisation de ce produit dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ , des monocristaux bruns de **93** ont pu être analysés par diffraction aux rayons X. Les centres métalliques Pt et Pd sont indiscernables l'un de l'autre. Pour la suite de la discussion des données cristallographiques, je considérerais que l'isomère obtenu est le **93b** ce qui semble le plus raisonnable à la vue des données en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La structure cristallographique de cette oléfine dimétallée **93b** est présentée dans la figure 59.<sup>†††</sup>

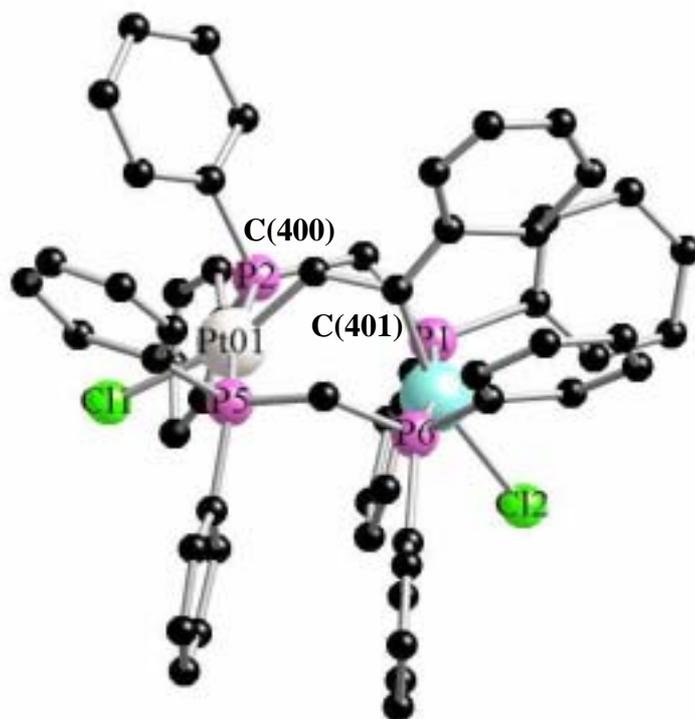


Figure 59 : Structure cristallographique de **93**.

<sup>†††</sup> Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

De manière similaire à de nombreux autres complexes binucléaires pontés par la dppm, l'orientation des deux groupements méthylène donne une conformation bateau au métallocycle Pd(P-C-P)<sub>2</sub>Pt. Les atomes de Pd et Pt sont tétracoordinés et reliés l'un à l'autre par deux ligands dppm en position *trans* et par la phénylacétylène. Le quatrième ligand de ces centres métalliques est le chlore. Les deux centres métalliques Pt et Pd adoptent une géométrie quasiment carré plan [C(400)-Pt(1)-Cl(1) 163,3(5)° et P(2)-Pt(1)-P(5) 170,16(17)°, C(401)-Pd(1)-Cl(2) 161,5(7)° et P(1)-Pd(1)-P(6) 167,87(16)°] avec une distorsion beaucoup plus marquée dans le cas du Pd. Ce comportement est caractéristique des métaux de type d<sup>8</sup>. La distance Pd-Pt s'élevant à 3,498 Å, une liaison métal-métal est exclue. Cette remarque est en accord avec l'idée que la réaction est une addition oxydante de la phénylacétylène sur le [ClPd(μ-dppm)<sub>2</sub>PtCl]. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que la liaison C-C dans l'alcyne pontant est de 1,43(3) Å, plus proche de la longueur d'une double liaison (1,34 Å) que de celle d'une triple (1,20 Å). De plus, les angles Pd(1)-C(401)-C(400) et Pt(1)-C(400)-C(401) sont proches de 120°, angle idéal pour un carbone sp<sup>2</sup>. A partir de ces données structurales, **93b** peut être considéré comme un dimétallocyclobutène où les deux centres métalliques Pd et Pt sont pontés par un éthylène dianionique [H-C=C-Ph]<sup>2-</sup>. Les angles et longueurs sélectionnés pour **93b** sont présentés dans le tableau 17. Les données cristallographiques sont consignées dans le tableau 19 de l'Annexe 2 situé à la fin du chapitre.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
C(401)-C(400)	1,43(3)	C(400)-Pt(1)-Cl(1)	163,3(5)
Pt(1)-C(400)	1,972(16)	P(2)-Pt(1)-P(5)	170,16(17)
Pd(1)-C(401)	2,049(19)	C(401)-Pd(1)-Cl(2)	161,5(7)
Pd(1)-Cl(2)	2,445(5)	P(1)-Pd(1)-P(6)	167,87(16)
Pt(1)-Cl(1)	2,395(16)	Pd(1)-C(401)-C(400)	118,5(15)
Pt(1)-P(2)	2,283(5)	Pd(1)-C(401)-C(913)	125,0(18)
Pt(1)-P(5)	2,316(5)	Pt(1)-C(400)-C(401)	123,5(14)
Pd(1)-P(1)	2,328(5)		
Pd(1)-P(6)	2,294(5)		

Tableau 17 : Angles et longueurs sélectionnés pour **93b**.

## 6. Conclusion :

Afin d'étudier la capacité du 4-éthynyl[2.2]paracyclophane à chélater des centres métalliques et les propriétés physico-chimiques associés aux complexes résultants, nous avons préparé une série de complexes  $\sigma$ -acétyléniques du Re (**78** et **80**), du Mn (**79**), de l'Au (**81**) et du Hg (**82-83**). Nous nous sommes également intéressés dans un deuxième temps, à l'étude électrochimique de complexes acétyléniques du cobalt (**84-87**) afin d'examiner l'influence du 4-éthynylPCP vis-à-vis d'autres alcynes. Enfin, dans la continuité des études sur la réactivité d'alcynes vis-à-vis du complexe hétérobimétallique **89**, nous avons obtenu les deux isomères **90** et **91**.

Les complexes  $\sigma$ -acétyléniques **78-83** ont permis de mettre en évidence un comportement structural, spectroscopique et physico-chimique similaire aux exemples du même type rencontrés dans la littérature. Sur ce dernier point, l'arrivée tardive du spectrofluorimètre au sein du laboratoire ne nous a pas permis d'examiner le comportement en luminescence de tous ces composés. Cependant, dans le cas du complexe de l'or **91**, une émission intense à 374 nm a été observée confirmant le potentiel du paracyclophane comme chromophore. Des mesures plus approfondies (temps de vie, rendement quantique...) devront être effectuées afin d'examiner de manière plus précise le potentiel des complexes **78-83** en luminescence.

L'étude électrochimique des complexes acétyléniques du cobalt **84-86** a révélé de profondes similitudes avec d'autres exemples de la littérature. En effet, les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces **84-86** sont tout à fait comparables. Cette étude a également mis en évidence la stabilité des dérivés cationiques **85<sup>•+</sup>** et **86<sup>•+</sup>** à l'échelle de temps de l'électrolyse.

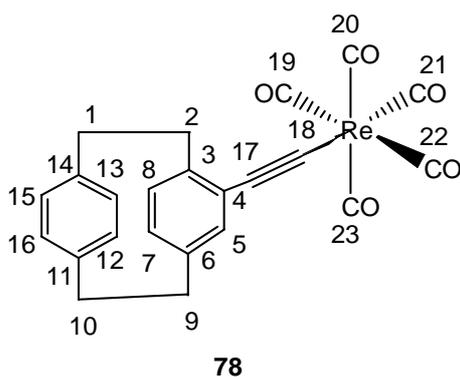
Enfin, la réaction du 4-éthynylPCP **46** avec le complexe hétérobimétallique **89** a conduit à deux isomères : le complexe  $\mu$ -vinylidène **91** et le complexe dimétallocyclopentènone **90**, soulignant encore une fois, la réactivité difficilement prédictible de ce complexe vis-à-vis des alcynes et les propriétés électroniques singulières du PCP.

Une extension de ce travail serait de continuer ces études en incorporant le 4,16-diéthynyl[2.2]paracyclophane **47**. Ceci permettrait d'examiner la communication électronique entre les deux centres métalliques via le squelette PCP, mais également de synthétiser des polymères organométalliques tels que **83** aux propriétés certainement prometteuses. En effet, de nombreuses études ont été menées par *Morisaki et al.* sur la synthèse de polymères organiques incorporant **47**.<sup>62</sup> Dans ce cas, l'incorporation du squelette PCP avec son interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique, permet de conduire à des polymères stables, possédant une photoluminescence et électroluminescence intense.

## 7. Partie expérimentale:

Les complexes  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,<sup>63</sup>  $\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Br}$ ,<sup>64</sup>  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,<sup>65</sup>  $\text{AuBrPPh}_3$ ,<sup>66</sup>  $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)]$  (**89**),<sup>58</sup>  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PdCl}]$  et  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$ <sup>67</sup> ont été synthétisés à partir de procédures décrites dans la littérature. Le 2-éthynylthiophène a été synthétisé suivant une méthode reportée dans la littérature pour le 2-éthynylbithiophène.<sup>68</sup> Le chlorure de mercure (II), l'acétate de mercure (II), le cobalt dioctacarbonyl sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

**General procedure for the syntheses of 78-81.** A solution of 2,2-dibromo-1-paracyclophanylene (**52**) (392 mg, 1 mmol) in 8 mL of dry THF is cooled to  $-78^\circ\text{C}$ . 2.0 mmol of n-butyllithium (2,5 M) is added dropwise to the cold solution. After stirring 1h at  $-78^\circ\text{C}$ , the metal halide (0.5 mmol) dissolved in 5 mL of THF was added. The reaction was stirring for 1h at this temperature and then for 12 h at room temperature. The reaction was quenched by addition of  $\text{H}_2\text{O}$  and the reaction product was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layer was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , then evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel.

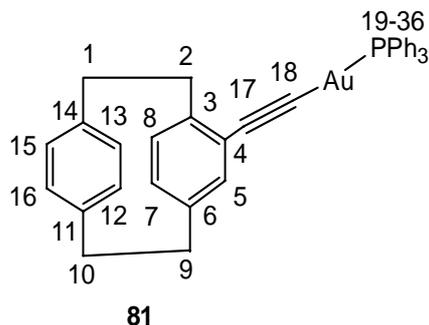


**[Re(CO)<sub>5</sub>(CC-PCP)] (78).** Eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1). Yield: 68 % (189 mg). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  2096(m),  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2015(vs), 1992(s), 1956 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.72-3.18 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>), 3.51 (ddd, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J_1 = 2.8$  Hz,  $J_2 = 10.3$  Hz,  $J_3 = 13.1$  Hz), 6.37-6.49 (m, 7 H<sub>aromatic</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  34.1, 34.2, 35.1, 35.4, (C-1, C-2, C-9, C-10), 80.3 (C-18), 83.9 (C-17), 123.7, 129.7, 132.8, 133.0, 133.3, 133.4, 133.9, (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 137.7 (C-4), 139.3 (C-6), 139.5, 139.6 (C-11, C-14), 142.9 (C-3), 186.1, 184.8 (C-19, C-20, C-21, C-22, C-23). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (12300 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 261 (3900 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 321 (2700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ReO<sub>5</sub>: C, 49.54, H, 2.71, Found : C, 49.48, H, 2.69.

**[Mn(CO)<sub>5</sub>(CC-PCP)] (79).** Eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1). Yield: 65 % (138 mg). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2134(vs), 2038(vs), 2010(vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.04 (m, br, 7 H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (m, br, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J_1 = 2.8$  Hz,  $J_2 = 10.3$  Hz,  $J_3 = 13.1$  Hz), 6.46-7.09 (m, br, 7 H<sub>aromatic</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  34.2, 34.9, 35.3, 35.6, (C-1, C-2, C-9, C-10), 85.3 (C-18), 90.9 (C-17), 128.8, 129.5, 132.4, 132.8, 133.4, 133.6, 134.1, (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 137.1 (C-4), 139.3 (C-6), 139.4, 139.7 (C-11, C-14), 141.9 (C-3), 206.9, 207.1 (C-19, C-20, C-21, C-22, C-23). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (25100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 289 (9500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>MnO<sub>5</sub> • 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : C, 60.15, H, 3.41, Found : C, 60.18, H, 3.39.

**[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CC-PCP)] (80).** Eluent: petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:4) and then, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (99:1). Yield: 72 % (237 mg) IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2024(vs), 1903(vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.98 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (ddd, 1 H, CH<sub>2</sub>,  $J_1 = 2.8$  Hz,  $J_2 = 10.3$  Hz,  $J_3 = 13$  Hz), 6.10-6.12 (m, 2 H), 6.17 (dd, 1 H<sub>aromatic</sub>,  $J_4 = 1.8$  Hz,  $J_5 = 7.8$  Hz), 6.26 (dd, 1 H<sub>aromatic</sub>,  $J_4 = 1.8$  Hz,  $J_5 = 7.8$  Hz), 6.43-6.58 (m, 3 H<sub>aromatic</sub>), 7.50-7.58 (m, 2 H), 8.03-8.09 (m, 2 H), 8.25

(dd, 1 H,  $J_6 = 2.9$  Hz,  $J_7 = 5.2$  Hz), 9.19-9.26 (m, 3 H) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (37700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 302 (24800  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 340 (5400  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 414 (2700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

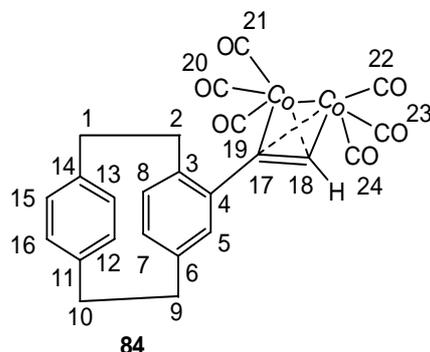


**[AuPPh<sub>3</sub>(CC-PCP)] (81)**. Eluent: petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7:3). Yield: 62 % (213 mg). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  2297(w).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.98 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.41 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.77 (ddd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.7$  Hz,  $J_2 = 9.9$  Hz,  $J_3 = 12.7$  Hz), 6.51 (m, 7  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 7.51 (m, 15 H,  $\text{PPh}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.4, 34.8, 35.3, 35.8, (C-1, C-2, C-9, C-10), 93.4 (C-18), 104.3 (C-17), 126.7, 128.6, 128.9, 129.3, 129.5, 130.2, 130.7, 131.6-132.3, 132.5, 132.6, 132.9, 133.1, 133.4, 133.6, 133.8, 134.1, 134.5, 134.7, 137.4, 138.1, 139.2, 139.4, 139.6, 139.7, 140.2, 140.3 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-20, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30, C-32, C-33, C-34, C-35, C-36, C-4, C-6, C-11, C-14, C-3, C-19, C-25, C-31).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 42.6 (s, P,  $\text{PPh}_3$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (17700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 297 (5200  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 309 (5100  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{AuP} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 59.75, H, 4.23, Found: C, 59.78, H, 4.19.

**[Hg(CC-PCP)<sub>2</sub>] (82)**. 4-ethynylPCP (116 mg, 0.5 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of mercury(II) acetate (75 mg, 0.235 mmol) in ethanol (10 mL). The reaction was complete after stirring for 1d, and the solid was collected by filtration, washed with MeOH (2 x 10 mL) and air-dried to furnish **82** in 84 % yield (131 mg). IR (KBr):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  2137 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta$  3.08 (m, 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67 (ddd, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 2.9$  Hz,  $J_2 = 10.4$  Hz,  $J_3 = 13.5$  Hz), 6.52 (m, 6  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 7.12 (d, 6  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ,  $J_4 = 7.6$  Hz). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (37700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 302 (24800  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Hg}$ : C, 65.20, H, 4.56, Found: C, 65.18, H, 4.59.

**[Hg(CC-PCP-CC)]<sub>n</sub> (83)**. A solution of  $\text{HgCl}_2$  (135 mg, 0.5 mmol) in MeOH was mixed with 4,16-diethynylPCP (128 mg, 0.5 mmol) in THF (5 mL). To this mixture, 12.5 mL of 0.4 M basic MeOH (prepared by dissolving 0.8 g of NaOH in 50 mL of MeOH) was added. Within several minutes, an off-white solid precipitated from the homogeneous solution. The reaction

was complete after stirring for 1d, and the solid was collected by filtration, washed with MeOH (2 x 20 mL), THF (10 mL), and air-dried to furnish the polymer in 80 % yield. IR (KBr):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  2135 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calcd for **83** : C, 52.79, H, 3.08, Found : C, 52.64, H, 2.87.



**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ -PCP-CCH)] (84).** **46** (116 mg, 0.5 mmol) is added in small portions to a THF solution (7 mL) of dicobalt octacarbonyl (171 mg, 0.5 mmol). The mixture is stirred for 2 h at room temperature. The solvent is removed under vacuum and the dark residue is extracted with hot hexane. After several days at 5°C, **84** is isolated from the hexane extract in the form of dark crystals (192 mg, 74% yield). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2088(vs), 2054(vs), 2028(vs). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.10 (m, 7H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.35 (d, 1 H,  $J = 7.6$  Hz, H<sub>aromatic</sub>), 6.40 (d, 1 H,  $J = 7.6$  Hz, H<sub>aromatic</sub>), 6.45 (s, 1 H, H<sub>acetylenic</sub>), 6.50 (s, 1 H, H<sub>aromatic</sub>), 6.55 (s, 1 H, H<sub>aromatic</sub>), 6.65 (s, 3 H, H<sub>aromatic</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  34.3, 35.1(X 2), 35.3, (C-1, C-2, C-9, C-10), 75.9 (C-18), 90.7 (C-17), 130.0, 132.4, 132.7, 132.9, 133.3, 135.1, 135.7, (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 136.2 (C-4), 137.5 (C-6), 139.3, 139.6 (C-11, C-14), 140.7 (C-3), 199.6 (C-19, C-20, C-21, C-22, C-23, C-24) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 (18700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 318 (17000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : C, 55.62, H, 3.11, Found : C, 55.48, H, 3.09.

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>dppa( $\mu$ - $\eta^2$ -PCP-CCH)] (85).** **46** (116 mg, 0.5 mmol) is added to a THF solution (5 mL) of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>dppa (335 mg, 0.5 mmol), in small portions. The mixture is stirred 2 h at 50°C. The solvent is removed under vacuum. The residue is dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and then layered with hexane. After several days at 5°C, it afforded 253 mg of **85** as dark crystals. Yield: 56 % (237 mg). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2022(s), 1993(vs), 1966(vs),  $\nu_{(\text{NH})}$  3323(w)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.98 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.54 (t, 1 H, -NH,  $J_{\text{PH}} = 6.4$  Hz), 6.33 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>,  $J_I = 7.05$  Hz), 6.39 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>,  $J_I = 7.05$  Hz), 6.60 (s, 2H<sub>aromatic</sub>), 6.66 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>,  $J_I = 7.05$  Hz), 6.75 (s, 1 H<sub>acetylenic</sub>), 7.38-7.52 (m, 20 H, Ph) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  34.3, 35.1, 35.2, 35.4, (C-1, C-2, C-9, C-10), 97.1 (C-18), 97.3 (C-17), 128.5, 129.8-130.5, 131.6,

132.5, 132.6, 132.8, 134.5, 136.7, 139.5-140.7, 141.3 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-30, C-31, C-32, C-33, C-34, C-36, C-37, C-38, C-39, C-40, C-42, C-43, C-44, C-45, C-46, C-4, C-6, C-11, C-14, C-3, C-23, C-41, C-29, C-35) 203.5, 206.3 (C-19, C-20, C-21, C-22).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 97.6 (s, br, 2P, dppa). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (72800  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 342 (15300  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 558 (1500  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{NO}_4\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 60.41, H 4.28, Found : C 60.38, H 4.29.

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>dppm( $\mu$ - $\eta^2$ -PCP-CCH)] (86). 46** (116 mg, 0.5 mmol) is added to a THF solution (5 mL) of  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{dppm}$  (335 mg, 0.5 mmol), in small portions. The mixture is stirred 2 h at 50°C. The solvent is removed under vacuum and the dark residue is purified by column chromatography on silica gel with hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:2 as eluent and afforded 203 mg of **86** (45 % yield) as a brown powder. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2019(vs), 1989(vs), 1963(vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.08 (m, 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.34-6.71 (m, 7  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 6.99-7.51 (m, 21 H, Ph +  $1\text{H}_{\text{acetylenic}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34.1, 34.4, 35.1, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 39.9 (C-35), 78.1 (C-18), 80.2 (C-17), 128.2, 128.5, 129.3, 129.5, 129.6, 130.3, 131.4, 131.8, 132.5, 132.7, 132.8, 133.2, 133.8, 134.7, 136.5, 136.9, 137.6 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-30, C-31, C-32, C-33, C-34, C-37, C-38, C-39, C-40, C-41, C-43, C-44, C-45, C-46, C-47, C-4), 139.4 (C-6), 139.5 (C-11, C-14), 140.0 (C-3), 141.5 (C-23, C-42), 143.0 (C-29, C-36), 214.5 (C-19, C-20, C-21, C-22) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 42.8 (d, P1,  $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 126.4$  Hz, dppm), 40.3 (d, P2,  $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 126.4$  Hz, dppm) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (72400  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 269 (24500  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 333 (14300  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 561 (900  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 64.11, H 4.39, Found : C 63.97, H 4.29.

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ -PCP-CCH)] (87). 46** (116 mg, 0.5 mmol) is added to a THF solution (5 mL) of  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  (453 mg, 0.5 mmol), in small portions. The mixture is stirred 2 h at 50°C. The solvent is removed under vacuum. The residue is purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:4 as eluent and afforded 354 mg of **87** (65 % yield) as a brown powder. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$  2034(s), 2002(vs), 1979(vs).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.83-3.50 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.24 (m, 3  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 6.46 (s,  $1\text{H}_{\text{acetylenic}}$ ), 6.64 (m, 4  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 7.20-7.33 (m, 30 H, Ph) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 156.4 (s, P1), 153.1 (s, P2) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  31.6, 33.2, 34.9, 35.2, (C-1, C-2, C-9, C-10), 74.4 (C-18),

83.5 (C-17), 120.1, 121.4, 124.6, 124.7, 125.6, 129.4, 129.6, 129.8, 130.2, 131.8, 132.4, 133.0, 134.5, 136.8 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-30, C-31, C-32, C-33, C-34, C-36, C-37, C-38, C-39, C-40, C-42, C-43, C-44, C-45, C-46, C-48, C-49, C-50, C-51, C-52, C-54, C-55, C-56, C-57, C-58, C-4, C-6, C-11, C-14, C-3, C-23, C-42, C-29, C-35, C-41, C-47, C-53) 151.0, 151.4 (C-19, C-20, C-21, C-22). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (41500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 260 (24500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 334 (10600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 445 (2700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 558 (1600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub> • 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 62.38, H 4.18, Found : C 62.28, H 4.19.

**[(OC)<sub>2</sub>Fe{ $\mu$ -C(=O)C(PCP)CH}{ $\mu$ -dppm}Pt(PPh<sub>3</sub>)] (90).** To a solution of [(OC)<sub>3</sub>Fe( $\mu$ -dppm)( $\mu$ -CO)Pt(PPh<sub>3</sub>)] (151 mg, 0.15 mmol) in toluene (7 mL), 1.5 equiv. of **46** (53 mg) were added. After stirring for 2-3 h at 60°C, all volatiles were removed in vacuo. The orange residue washed with hexane and dried in vacuo. Yield: 142 mg (78 %). IR (KBr): 1958(vs), 1910(vs)  $\nu$ (C≡O), 1686(s) ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  9.5 (P<sub>2</sub>, dd, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>, <sup>2+3</sup>J<sub>P<sub>2</sub>-P<sub>1</sub> = 57 Hz), 32.0 (P<sub>3</sub>, dd, <sup>2</sup>J<sub>(P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>) = 5, <sup>3+4</sup>J<sub>(P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub>) = 36 Hz), 62.7 (P<sub>1</sub>, dd, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub> = 36, <sup>2+3</sup>J<sub>P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> = 57 Hz). <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR :  $\delta$  -2823 (ddd, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P<sub>1</sub> = 137, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P<sub>2</sub> = 2738, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P<sub>3</sub> = 3446 Hz). Anal. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>53</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Pt: C, 63.32, H, 4.40. Found: C, 63.22, H, 4.38%.</sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub>

**[(OC)<sub>3</sub>Fe{ $\mu$ -C=C(H)PCP}{ $\mu$ -dppm}Pt(PPh<sub>3</sub>)] (91).** To a solution of [(OC)<sub>3</sub>Fe{Si(OMe)<sub>3</sub>}( $\mu$ -dppm)Pt(H)(PPh<sub>3</sub>)] (221 mg, 0.2 mmol) in toluene (10 mL), 5 equiv. of **46** (232 mg) were added. After stirring for 1 week at 50°C, the color of the solution had changed to red-brown. All volatiles were removed in vacuo, washed with hexane and dried in vacuo. IR (KBr):  $\nu_{\text{(C=O)}}$  1994(m), 1962(s), 1916(vs). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.49-3.28 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>P), 6.47-6.53 (m, 7 H<sub>aromatic</sub>), 7.09-7.46 (m, 35 H, Ph and vinylidene proton) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 63.6 [dd, P<sub>1</sub>(Fe), <sup>2+3</sup>J<sub>P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> = 118.2 Hz, <sup>3+4</sup>J<sub>P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub> = 14.5 Hz], 43.7 [t, P<sub>3</sub>(Pt), <sup>2</sup>J<sub>P<sub>3</sub>-P<sub>2</sub> = 18.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 4106.8 Hz], 22.1 [dd, P<sub>2</sub>(Pt), <sup>2+3</sup>J<sub>P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> = 118.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub> = 8.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2472.8 Hz] ppm.</sub></sub></sub></sub></sub>

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -HC=CC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)PdCl] (92).** A mixture of [ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>PdCl] (105 mg, 0.1 mmol) and 2-ethynylthiophene (108 mg, 1 mmol) in methanol (5 mL) was stirred at room temperature overnight. The initially orange suspension became brown. The precipitate was collected by filtration, washed with MeOH and dried. The residue was

dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and then layered with diethyl ether. After several days, the yellow precipitate obtained was filtered, washed with diethyl ether and dried. Yield: 84 % (97 mg).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.1 (m, 2 P,  $\text{P}_\text{B}$ ), 4.6 (m, 2 P,  $\text{P}_\text{A}$ ) ppm.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.95-6.91 (m, 42 H, Ph + 2H of thiophene), 5.85 (dd,  $J_1 = 3.5$  Hz,  $J_2 = 17.6$  Hz), 5.53 (tt,  $1\text{H}_{\text{ethylenic}}$ ,  $J_{\text{P-H}} = 11.1$  Hz and 10.6 Hz), 3.28 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ); 2.72 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (63100  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 303 (16600  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 412 (3700  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 54.94; H 4.02; S 2.57 Found C 54.82; H 3.95, S 2.42.

**[ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -HC=CPh)PtCl] (93).** A mixture of [ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ PtCl] (228 mg, 0.2 mmol) and phenylacetylene (205 mg, 2 mmol) in methanol (10 mL) was stirred at room temperature overnight. The initially orange suspension became brown. The precipitate was collected by filtration, washed with MeOH and dried. The residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and then layered with diethyl ether. After several days, brown needles of **93** were formed. Yield: 85 % (207 mg). FT-Raman (solid): 1586  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.5 (m, 2 P, Pd-P,  $^3J_{\text{Pt-P}} = 215$  Hz), 6.7 (m, 2 P, Pt-P,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 1623$  Hz,  $N = 35$  Hz) ppm.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.6-8.4 (m, 46H, Ph and  $\text{PhC}=\text{CH}$ ); 3.78 (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ); 3.05 (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ) ppm. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 229 (63100  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 266 (29600  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 304 (16600  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{PdPt}$ : C 56.03; H, 4.05; Found C 55.94; H 3.95.

## Références bibliographiques

1. Nast, R. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89-124.
2. Long, N. J.; Williams, C. K. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2003**, *42*, 2586-2617.
3. (a) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91-119; (b) Stahl, J.; Bohling, J. C.; Bauer, E. B.; Peters, T. B.; Mohr, W.; Martin-Alvarez, J. M.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1871-1876; (c) Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 810-822; (d) Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555-563. (e) Yam, V. W.-W. *J. C. S., Chem. Commun.* **2001**, 789-796.
4. La Groia, A.; Ricci, A.; Bassetti, M.; Masi, D.; Bianchini, C.; Lo Sterzo, C. *J. Organometal. Chem.* **2003**, *670*, 406-420.
5. Chawdhury, N.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Younus, M.; Long, N. J.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 722-727.
6. Wong, W.-Y.; Liu, L.; Poon, S.-Y.; Choi, K.-H.; Cheah, K.-W.; Shi, J.-X. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4496-4504.
7. Fyfe, H. B.; Mlekuz, M.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *Inorganic and organometallic polymers with special properties*; Laine, R. M. Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1992**; pp. 331.
8. Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3968-3981.
9. Hurst, S. K.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P. L.; Lucas, N. T.; Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Willis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, Nr 22, 4664-4675.
10. Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; McDonagh, A. M.; Hurst, S. K.; Lucas, N. T.; Delfs, C. D.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Hockless, D. C. R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 9-18.
11. Yam, V. W.-W. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1194-1203.
12. Yam, V. W.-W. *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 1393-1401.
13. Wong, W.-Y.; Liu, L.; Shi, J.-X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4064-4068.
14. Irwin, M. J.; Vittal, J. J.; Puddephat, R. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3541-3547.
15. Bruce, D. W. In *Inorganic Materials*; Bruce, D. W.; O'Hare, D. Eds.; Wiley: Chichester, 1996; pp. 429.
16. Lang, H.; Weinmann, M. *Synlett* **1996**, 1-10.
17. Choukroun, R.; Cassoux, P. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 494-502.
18. Rosenthal, U.; Pellny, P.-M.; Kircbauer, F. G.; Burlakov, V. V. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119-129.

19. (a) Frontera, A.; Quinonero, D.; Garau, C.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M.; Pichierri, F. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 371-377; (b) Maekawa, M.; Hashimoto, N.; Kuroda-Sowa, T.; Suenaga, Y.; Munakata, M. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 254-258; (c) Petrukhina, M. A.; Filatov, A. S.; Sevryugina, Y.; Andreini, K. W.; S., T. *Organometallics* **2006**, *25*, 2135-2142; (d) Hopf, H.; Gleiter, R. *Modern cyclophane chemistry*, Wiley-VCH ed.: Weinheim, **2004**.
20. (a) Dyer, P. W.; Dyson, P. J.; James, S. L.; Martin, C. M.; Suman, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 4344-4346; (b) Ciancaleoni, G.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Ricci, G.; Ruzziconi, R.; Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 165-173; (c) Ball, P. J.; Shtoyko, T. R.; Bauer, J. A. K.; Oldham, W. J.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 622-632; (d) Hopf, H.; Sankararaman, S.; Dix, I.; Jones, P. G.; Alt, H. G.; Licht, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 123-131.
21. Manna, J.; John, K. D.; Hopkins, M. D. *Ad. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79-154.
22. Ricard, L.; Weiss, R.; Newton, W. E.; Chen, G. J. J.; McDonald, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1318-1320.
23. Seyferth, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.
24. Green, M. L. H. *Organometallic compounds*: Methuen, London, 1968.
25. Bruce, M. I.; Clark, R.; Howard, J.; Woodward, P. *J. Organometal. Chem.* **1972**, *42*, C107-C109.
26. Abu Salah, O. M.; Bruce, M. I. *J. Chem. Soc. ; Dalton Trans.* **1974**, 2302-2304.
27. Kim, P. J.; Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 181-185.
28. Yam, V. W.-W.; Lau, V. C.-Y.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **1995**, *14*, 2749-2753.
29. Chong, S. H.-F.; Lam, S. C.-F.; Yam, V. W.-W.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2004**, *23*, 4924-4933.
30. Yam, V. W.-W. *J. C. S., Chem. Commun.* **2001**, 789-796.
31. Yam, V. W.-W.; Chong, S. H.-F.; Ko, C.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2000**, *19*, 5092-5097.
32. Li, D.; Hong, X.; Che, C. M.; Lo, W. C.; Peng, S. M. *J. C. S., Dalton Trans* **1993**, 2929-2932.
33. Wong, K. M.-C.; Lam, S. C.-F.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Roué, S.; Lapinte, C.; Fathallah, S.; Costuas, K.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7086-7097.
34. (a) Müller, T.; Choi, S.-W. K.; Mingos, D. M. P.; Murphy, D.; Williams, D. J.; Yam, V. W.-W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 209-224; (b) Yam, V. W.-W.; Choi, S.-W. K. *J. C. S., Dalton Trans.* **1996**, 4227-4232; (c) Che, C.-M.; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y.; Cheung, K.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985-4991; (d) Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343-2346; (e) Yam, V. W.-W.; Cheung, K.-L.; Cheng, C.-C.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *J. C. S., Dalton Trans.* **2003**, 1830-1835.

35. (a) Mingos, D. M. P.; Vilar, R.; Rais, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 126-133; (b) Yam, V. W.-W.; Cheung, K.-L.; Yuan, L.-H.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *J. C. S., Chem. Commun.* **2000**, *16*, 1513-1514; (c) Hunks, W. J.; MacDonald, M.-A.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 5063-5070. (d) McArdle, C. P.; Van, S.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3959-3965.
36. Vicente, J.; Chicote, M.-T.; Abrisqueta, M.-D.; Jones, P. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5628-5636.
37. Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Wong, K. M.-C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3-30.
38. Yam, V. W.-W.; Cheung, K.-L.; Yip, S.-K.; Cheung, K.-K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 196-209.
39. Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 11-16.
40. Faville, S. J.; Henderson, W.; Mathieson, T. J.; Nicholson, B. K. *J. Organometal. Chem.* **1999**, *580*, 363-369.
41. Boletta, F.; Fabbri, D.; Lombardo, M.; Prodi, L.; Trombini, C.; Zaccheroni, N. *Organometallics* **1996**, *15*, 2415-2417.
42. Liao, Y.; Feng, J.-K.; Yang, L.; Ren, A.-M.; Zhang, H.-X. *Organometallics* **2005**, *24*, 385-394.
43. Liu, L.; Wong, W.-Y.; Shi, J.-X.; Cheah, K.-W.; Lee, T.-H.; Leung, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4028-4041.
44. Cram, D. J.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
45. (a) Fischer, S. *Synlett.* **2002**, *9*, 1558-1559; (b) Shibata, T.; Yamashita, K.; Takagi, K.; Ohta, T.; Soai, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9259-9267; (c) Derdau, V.; Laschat, S.; Dix, I. *Organometallics* **1999**, *18*, 3859-3864; (d) Chung, Y. K. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 297-341.
46. (a) Dana, B. H.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 251-269; (b) Moreno, C.; Gomez, J. L.; Medina, R.-M.; Macazaga, M.-J.; Arnanz, A.; Lough, A.; Farrar, D. H.; Delgado, S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 63-74; (c) Marcos, M. L.; Macazaga, M. J.; Medina, R. M.; Moreno, C.; Castro, J. A.; Gomez, J. L.; Delgado, S.; Gonzalez-Velasco, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 249-255; (d) Arnanz, A.; Marcos, M.-L.; Moreno, C.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Yu, J. O.; Delgado, S.; Gonzalez-Velasco, J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3218-3231; (e) Macazaga, M. J.; Marcos, M. L.; Moreno, C.; Benito-Lopez, F.; Gomez-Gonzalez, J.; Gonzalez-Velasco, J.; Medina, R. M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 138-149; (f) Osella, D.; Milone, L.; Nervi, C.; Ravera, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1473-1477.
47. Moreno, C.; Macazaga, M. J.; Delgado, S. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *182*, 55-58.
48. Lisic, E. C.; Hanson, B. E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 812-815.
49. Champeil, E.; Draper, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2001**, 1440-1447.

50. Zhang, Y.-H.; Chen, Z.; Zhang, W.-Q.; Yin, Y.-Q.; Zhou, Z.-Y.; Chan, A. S. C. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry* **2002**, *32*, 1013-1021.
51. Pohl, D.; Ellermann, J.; Moll, M.; Knoch, F. A.; Bauer, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 283-291.
52. Mugnier, Y.; Reeb, P.; Moise, C.; Laviron, E. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 111-117.
53. (a) Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*; B. G. Teubner: Stuttgart, **1988**; (b) Dedieu, A. *Transition Metal Hydrides*; VCH Publishers: Weinheim, **1992**; (c) Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *Acetylene chemistry*, Wiley-VCH ed.: Weinheim, **2005**.
54. Li, X.; Vogel, T.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 62-76.
55. Braunstein, P.; Knorr, M.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1361-1363.
56. Knorr, M.; Jourdain, I.; Villafane, F.; Strohmman, C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *690*, 1456-1466.
57. Knorr, M.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 241-252.
58. Jourdain, I.; Vieille-Petit, L.; Clément, S.; Knorr, M.; Villafane, F.; Strohmman, C. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 127-131.
59. Fontaine, X. L. R.; Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 741-750.
60. (a) Irwin, M. J.; Jia, G.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1996**, 5321 - 5329; (b) Yip, J. H. K.; Wu, J.; Wong, K.-Y.; Yeung, K.-W.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1612-1621; (c) Yip, J. H. K.; Wu, J.; Wong, K.-Y.; Ho, K. P.; Pun, C. S.-N.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5292-5300; (d) Yip, J. H. K.; Wu, J.; Wong, K.-Y.; Ho, K. P.; Koh, L. L.; Vittal, J. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1056-1062; (e) Yam, V. W.-W.; Yeung, P. K.-Y.; Chan, L.-P.; Kwok, W. M.; Phillips, D. L.; Yu, K.-L.; Wong, R. W.-K.; Yan, H.; Meng, Q.-J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2590-2596; (f) Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555-563 ; (g) Yam, V. W.-W.; Hui, C.-K.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2002**, *21*, 4326-4334, (h) Yin, G.-Q.; Wei, Q.-H.; Zhang, L.-Z.; Chen, Z.-N. *Organometallics* **2006**, *25*, 580-587.
61. Higgins, S. J.; Shaw, B. L. *J. C. S., Dalton Trans.* **1988**, 457-459.
62. (a) Morisaki, Y.; Fujimura, F.; Chujo, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 3553-3557; (b) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2533-2537; (c) Morisaki, Y.; Wada, N.; Chujo, Y. *Polymer Bulletin* **2005**, *53*, 73-80; (d) Morisaki, Y.; Chen, H.; Chujo, Y. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2684-2689.
63. Vitali, D.; Calderazzo, F. *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 587.
64. (a) Wrighton, M. S.; Morse, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998-1003; (b) Wrighton, M. S.; Morse, D. L.; Pdungsap, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2073-2079.

65. Abel, E. W.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1501 - 1505.
66. Gregory, B. J.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 276-289.
67. Pringle, P. G.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 5, 889-897.
68. Kagan, J.; Arora, S. K. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4317-4320.

## ANNEXE 1

	<b>84</b>	<b>85 • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	518,23	933,50
Température (K)	193(2) K	173(2) K
Solvant de recristallisation	hexane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /hexane
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe spatial	C2/c	P2(1)/n
a ; b ; c (Å)	20,385(5) ; 7,6128(12) ; 29,280(5)	11,2364(7) ; 29,7306(19) ; 13,0502(8)
α, β, γ (°)	90 ; 108,59(2) ; 90	90 ; 102,0560(10) ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4306,9(14)	4263,5(5)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	8 ; 1,598	4 ; 1,454
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1,579	1,024
F(000)	2096	1916
Réflexions totales	30116	91633
Réflexions indépendantes	4193 [R(int) = 0.0658]	8762 [R(int) = 0.0504]
θ limits (°)	2,11 – 26,00	1,37 – 26,43
hkl ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -9 ≤ k ≤ 9, - 35 ≤ l ≤ 35	-14 ≤ h ≤ 14, -37 ≤ k ≤ 37, - 16 ≤ l ≤ 16
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Données \ retirées \ paramètres	4193 / 0 / 293	8762 / 0 / 523
Qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,062	1,081
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0516 ; 0,1432	0,0435 ; 0,1079
R1 ; wR2 (total)	0,0593 ; 0,1517	0,0501 ; 0,1114
Δρmin ; Δρmax (e.Å <sup>-3</sup> )	0,565 ; -0,882	0,747 ; -0,786

Tableau 18 : Données cristallographiques de **84** et **85**.

## ANNEXE 2

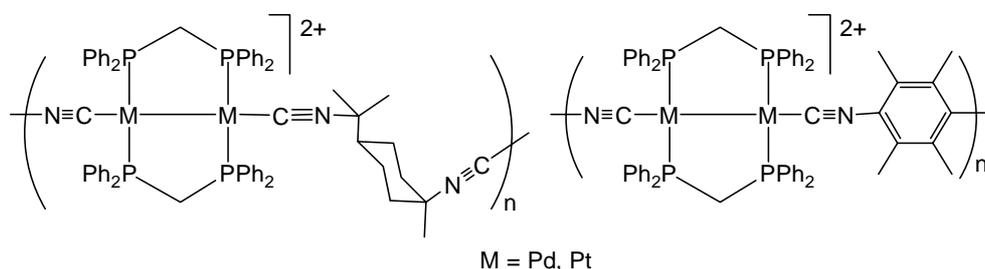
	<b>93</b>
Formule chimique	$C_{60}H_{60}Cl_2P_2PdPt$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	1215,41
Température (K)	193(2) K
Solvant de recristallisation	$CH_2Cl_2 / Et_2O$
Longueur d'onde ( $\text{Å}$ )	0,71073
Système cristallin	Quadratique
Groupe spatial	
a ; b ; c ( $\text{Å}$ )	21,446(3) ; 21,446(3) ; 14,217(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ ( $^\circ$ )	90 ; 90 ; 90
Volume ( $\text{Å}^3$ )	6539,0(18)
Z ; densité calculée ( $mg \cdot m^{-3}$ )	4 ; 1,235
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	2,573
F(000)	2432
Réflexions totales	25938
Réflexions indépendantes	10095 [R(int) = 0.0981]
$\theta$ limits ( $^\circ$ )	2,12 – 25,00
hkl ranges	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 23, -12 \leq l \leq 16$
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur $F^2$
Données \ retirées \ paramètres	10095 / 1 / 640
Qualité de fit sur $F^2$	0,993
R1 ; wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0861 ; 0,2194
R1 ; wR2 (total)	0,1183 ; 0,2461
$\Delta\rho_{min} ; \Delta\rho_{max}$ ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	2,810 ; -1,371

Tableau 19 : Données cristallographiques de 93.

**CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE,  
RÉACTIVITÉ ET  
PHOTOPHYSIQUE DE  
COMPLEXES BIMÉTALLIQUES  
RENFERMANT DES LIGANDS  
ISONITRILES**

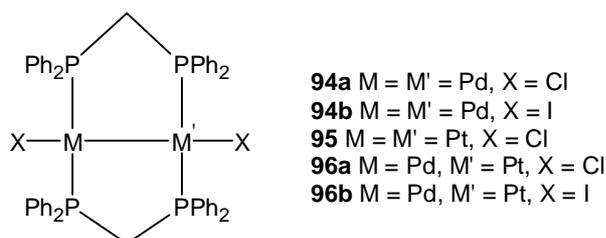
## 1. Introduction :

Le domaine des macromolécules contenant des métaux (polymères de coordination et organométalliques) a connu un essor important ces dernières années comme l'atteste le nombre de revues sur le sujet. Des applications importantes de ces métallopolyères dans le domaine des semi- et photoconducteurs, dans l'optique, dans la catalyse ou encore dans les nanomatériaux ont été reportées.<sup>1,2</sup> La plupart de ces matériaux basés sur des édifices métalligands sont construits à partir de liaisons M-N, M-O ou M-S.<sup>1,2,3</sup> Paradoxalement, les macromolécules contenant des liaisons M-P et M-CN (isonitrile) dans le squelette ont relativement été peu exploitées alors que les travaux les plus récents sur ce sujet ont montré des applications potentielles de ces systèmes dans les matériaux photoniques.<sup>4,5</sup> Récemment, *Harvey et al.* ont reporté les propriétés physiques à l'état solide et en solution de polymères de coordination et organométalliques Pd-Pd et Pt-Pt conjugués et non-conjugués incorporant des ligands diisonitriles (*Figure 60*).<sup>6</sup> Ces travaux ont permis de mettre en évidence une communication électronique le long de la chaîne dans les polymères conjugués.



**Figure 60** : Exemples de métallopolyères contenant une liaison M-CN (isonitrile).

La coordination et l'activation de petites molécules telles que les isonitriles sur les complexes dinucléaires du Pt(I) et du Pd(I) liés par une liaison métal-métal (*Schéma 72*) sont bien connues. Dans ce contexte, les dérivés hétérobimétalliques  $[XPd(\mu\text{-dppm})_2PtX]$  (**96a** X = Cl, **96b** X = I) présentent un grand intérêt dû à la présence de deux centres métalliques différents.<sup>7</sup>



**Schéma 72**

Bien que le comportement chimique entre le Pt et le Pd soit similaire, ce système d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> présente une sélectivité du site de coordination accrue vis-à-vis des attaques nucléophiles et électrophiles, comme nous le verrons dans le paragraphe 2.<sup>8</sup> Une telle réactivité a déjà été soulignée pour d'autres complexes hétérobimétalliques. Ainsi, la protonation des complexes [Cp(OC)<sub>2</sub>M(μ-PPh<sub>2</sub>)Pt(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (M = Mo, W) présente une sélectivité de site liée à la nature du métal M : la protonation s'effectue par insertion dans la liaison métal-métal dans le cas du Mo conduisant à [Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(μ-PPh<sub>2</sub>)(μ-H)Pt(CO)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, tandis que dans le cas du tungstène, le sel cationique avec l'hydrure en position terminal [Cp(OC)<sub>2</sub>(H)W(μ-PPh<sub>2</sub>)Pt(CO)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> est obtenu (Schéma 73).<sup>9</sup>

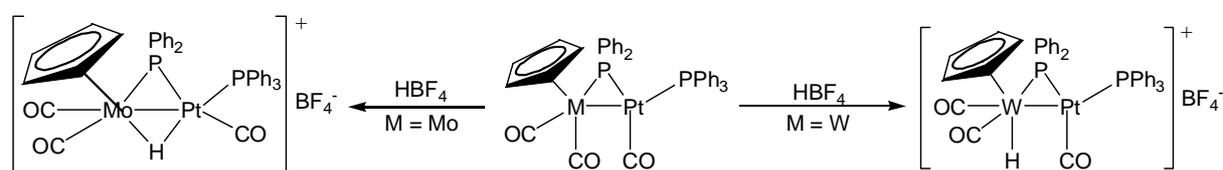
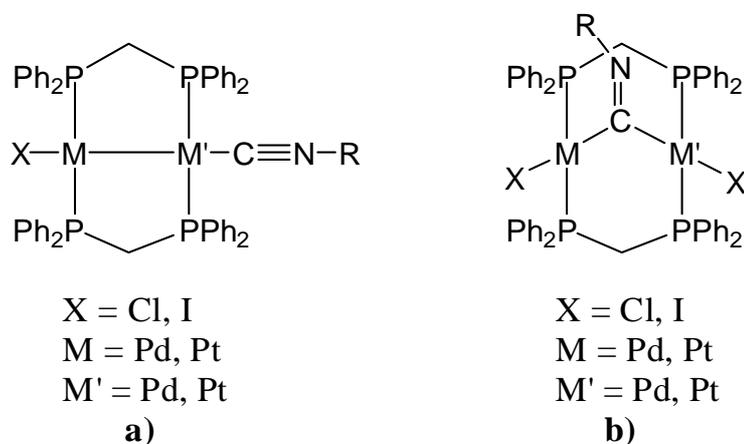


Schéma 73

Un autre exemple récent de ce phénomène est l'activation d'alcynes par le complexe trinucéaire [Pt<sub>2</sub>Pd(μ-dpmp)<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] dans lequel la présence du Pd altère sa réactivité en comparaison de celle de l'analogue Pt-Pt-Pt.<sup>10</sup> Lors de l'addition d'un équivalent du ligand isonitrile, différents cas de figure peuvent être observés. Le ligand isonitrile peut adopter soit un mode de coordination terminale (Figure 61a) soit un mode pontant ou A-frame, littéralement « squelette en forme de A » (Figure 61b) ou bien encore, coexister en solution sous ces deux formes.<sup>8</sup>



**Figure 61** : Complexes homo- et hétérobimétalliques incorporant des ligands isonitriles présentant une structure a) terminale et b) A-frame (pontante).

Afin de mieux comprendre les paramètres influençant le mode de coordination (pontant contre terminal), nous avons synthétisé un large choix de complexes homo- et hétérobimétalliques liés à un ou deux ligands isonitriles aux propriétés stériques et électroniques variées. Une variation systématique de R = PCP, xylyl, o-anisyl, ..., du contre-ion ainsi que des centres métalliques M et M' a été nécessaire pour permettre une étude correcte du mode de coordination. Les propriétés photophysiques d'un certain nombre de ces dérivés sont également décrites dans ce chapitre.<sup>11</sup>

Enfin, la sélectivité de l'atome de Pt dans la coordination des ligands isonitriles sur les complexes hétérobimétalliques [XPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>PtX] (**96a** X = Cl, **96b** X = I) a été exploitée pour la construction de polymères de coordination/organométalliques présentant une structure A-frame. Des travaux préliminaires sur les propriétés physico-chimiques de ces polymères sont également présentés.<sup>12</sup>

## 2. Présentation des complexes homo et hétérobimétalliques [XM( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>M'X]

(M = Pd, Pt, M' = Pd, Pt et X = Cl, I) :

### 2.1. Origine de la liaison métal-métal :

Ces complexes riches en électrons sont constitués de liaisons simples métal-métal, comme le montre le schéma ci-dessous.<sup>13</sup>

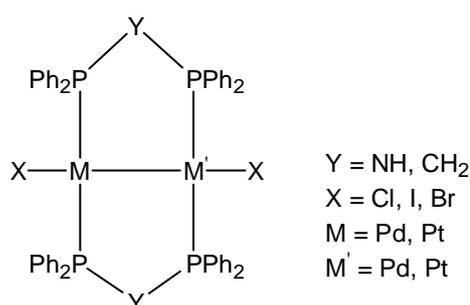
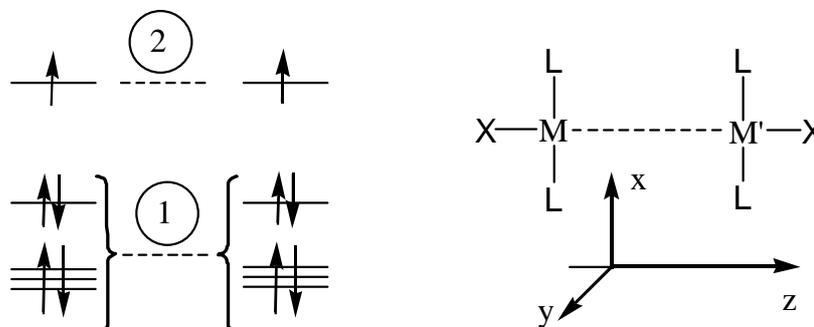


Schéma 74

En dépit de la simplicité de la géométrie, le remplissage électronique des niveaux *d* du dimère reste difficile à examiner. Une approche simplifiée permettant d'examiner le remplissage électronique de ces dimères consiste à diviser ces complexes homo- et hétérobimétalliques en deux fragments X(PR<sub>3</sub>)M (*d*<sup>9</sup>) (M = Pd, Pt). Les OM de chaque motif X(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M sont décrites dans la figure 62. A basse énergie, on trouve trois OM, *d*<sub>xy</sub>, *d*<sub>xz</sub> et *d*<sub>yz</sub>,

peu perturbées par les ligands, puis une combinaison de  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$ , toutes étant doublement occupées. Située à plus haute énergie, on trouve une OM simplement occupée. Il s'agit d'une orbitale hybride pointant vers l'extérieur et mettant en jeu principalement les orbitales  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $p_z$  (Figure 62).<sup>†††</sup>



**Figure 62** : Diagramme d'énergie simplifié des complexes homo- et hétérobimétalliques  $[XM(\mu\text{-dppm})_2M'X]$ .

Les OM résultant de la fusion de ces deux motifs sont complexes. Qualitativement, l'ensemble des niveaux doublement occupés, noté **1** dans la figure ne conduit à aucune liaison formelle car toutes les interactions mettent en jeu quatre électrons. Seule la combinaison en phase des deux OM de haute énergie, notée **2**, conduit à la formation d'une OM doublement occupée sans contrepartie antiliante, d'où le schéma global avec une seule liaison formelle. La stabilité de l'ensemble est largement assurée par les ligands pontants.

## 2.2. Réactivité du $[CIPd(\mu\text{-dppm})_2PtCl]$ vis-à-vis des phosphines, de protons et d'hydrures :

Dans ce paragraphe, ne seront repris qu'une partie des résultats publiés dans l'article rédigé en collaboration avec l'équipe du Pr. Yves Mugnier de l'Université de Bourgogne.<sup>8</sup> Les complexes **97b** et **98** initialement synthétisés lors de la thèse de David Evrard ont été repréparés en vue d'analyses supplémentaires.<sup>14</sup>

### 2.2.1. Synthèse du précurseur $[CIPd(\mu\text{-dppm})_2Pt(\eta^1\text{-dppm=O})][BF_4]$ (**97b**) :

La réaction du  $[CIPd(\mu\text{-dppm})_2PtCl]$  **96a** avec la dppm ou la dppm=O en présence de  $NaBF_4$  conduit respectivement au produit **97a** et **97b**.  $BF_4^-$  joue le rôle de contre-ion. **97b** peut être également obtenu par une exposition à l'air de **97a** en solution (Schéma 75).

<sup>†††</sup> Mathey, F.; Sevin, A. *Chimie moléculaire des éléments de transition*; Les éditions de l'école polytechnique, 2000.

Comme le montre le schéma ci-dessous, la réaction de déplacement de  $\text{Cl}^-$  par la  $\text{dppm}$  ou la  $\text{dppm}=\text{O}$  se fait exclusivement sur l'atome de Pt. Il est intéressant de noter qu'aucune substitution n'est observée dans le cas du  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PdCl}]$  **94a** alors que pour le  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$  **95**, une réactivité similaire est reportée.<sup>15</sup> Cette sélectivité est confirmée par l'analyse spectroscopique de ces systèmes.

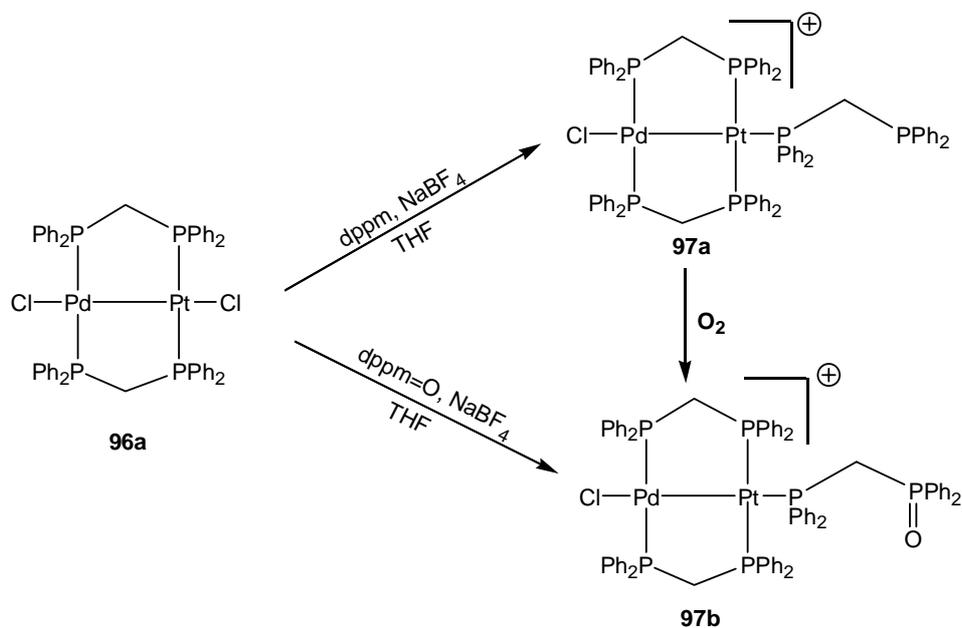


Schéma 75

Ainsi, le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de type AA'BB' de **97b** présente quatre signaux à  $\delta$  23,4 ( $\text{PCH}_2\text{P}=\text{O}$ ), 4,0 ( $\text{Pt}-\text{P}(\eta^1\text{-dppm})$ ), -3,9 ( $\text{Pt}-\text{P}(\mu\text{-dppm})$ ) et -5,8 ( $\text{Pd}-\text{P}(\mu\text{-dppm})$ ) ppm, attribués aux quatre types de phosphores présents dans le complexe. Les constantes de couplage ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 2242$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2944$  Hz) de **97b** sont similaires à celles de **97a** ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 2121$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2930$  Hz) mais également à d'autres espèces telles que  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}(\eta^1\text{-dppm})]^+$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 2155$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2885$  Hz),  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 2207$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2856$  Hz).<sup>13</sup> La valeur du signal pour la phosphine oxyde non coordonnée est de  $\delta$  23,8 ppm, valeur proche de la triphénylphosphine oxyde. La structure de **97b** a été également confirmée par diffraction aux rayons X sur des monocristaux (*Figure 63*), indiquant sans ambiguïté la coordination de la  $\text{dppm}=\text{O}$  sur le Pt.<sup>14,§§§</sup>

§§§ Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

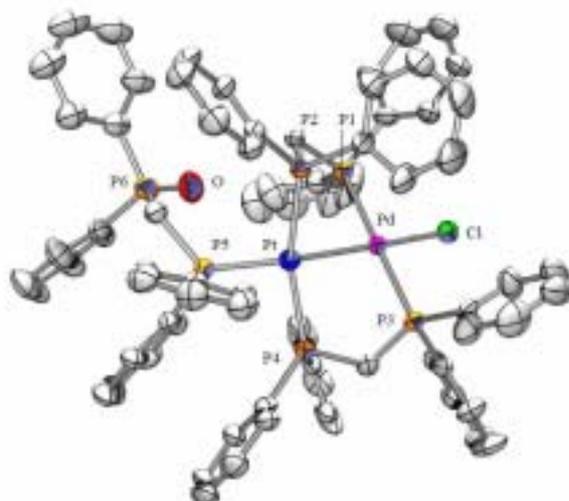


Figure 63 : Vue ORTEP de la structure cristallographique de **97b**.

Au regard de ces résultats, on peut toutefois se poser la question de savoir pourquoi le déplacement du ligand chloré au profit de la dppm ou de la dppm=O a lieu plutôt sur le Pt que sur le Pd. Les réactions de substitutions sont connues pour être plus rapides dans le cas du Pd par rapport au Pt. Cependant, la charge positive générée par l'échange du chlore par la dppm ou la dppm=O est certainement mieux compensée par le centre le plus riche en électrons, le Pt. De plus, la formation d'une liaison Pt-P dont la stabilité est supérieure à celle Pd-P, est favorisée thermodynamiquement. *Braunstein et al.* ont montré qu'une migration du phosphore de la dppm liée au Pd vers l'atome de Pt se produit lors des réactions de substitution de la liaison M-Cl par des ligands métallates  $[L_nM]^-$ .<sup>16</sup>

### 2.2.2. Réactivité du $[ClPd(\mu\text{-dppm})_2PtCl]$ vis-à-vis de protons :

Cette sélectivité du site de coordination a également été observée lors de l'addition de protons ou d'hydrures.<sup>8</sup> Ainsi, la protonation de **96a** à l'aide d' $HBF_4$  ou d' $HPF_6$  dans le dichlorométhane conduit à la formation du complexe cationique **98** (Schéma 76).

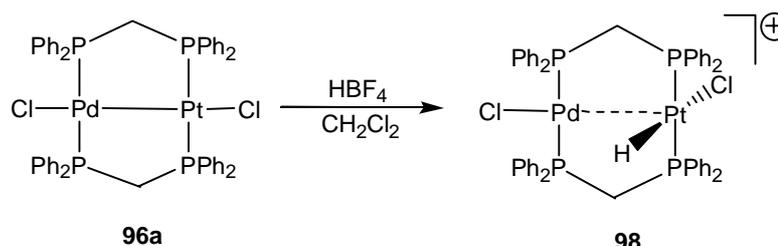


Schéma 76

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **98** présente deux signaux centrés à  $\delta$  13,6 (Pd-P) et 12,1 (Pt-P) ppm (Figure 64). Les constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  sont respectivement de 2336 et 166 Hz.

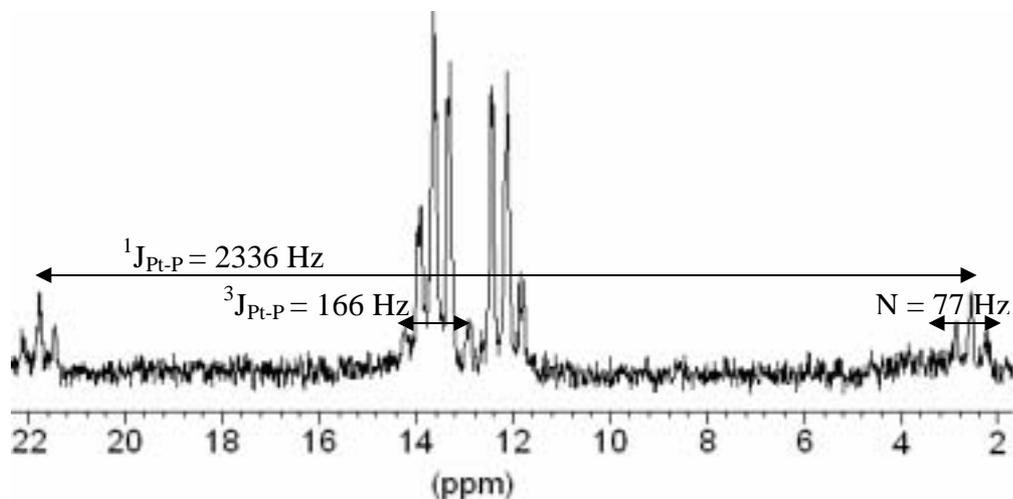


Figure 64 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **98** dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K. ( $N = |^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) + ^4J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})|$ )

Son spectre RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  présente un quintuplet large à -15,56 ppm avec des constantes de couplage  $^2J_{\text{P-H}}$  et  $^1J_{\text{Pt-H}}$  de respectivement 8 et 888 Hz (Figure 65).

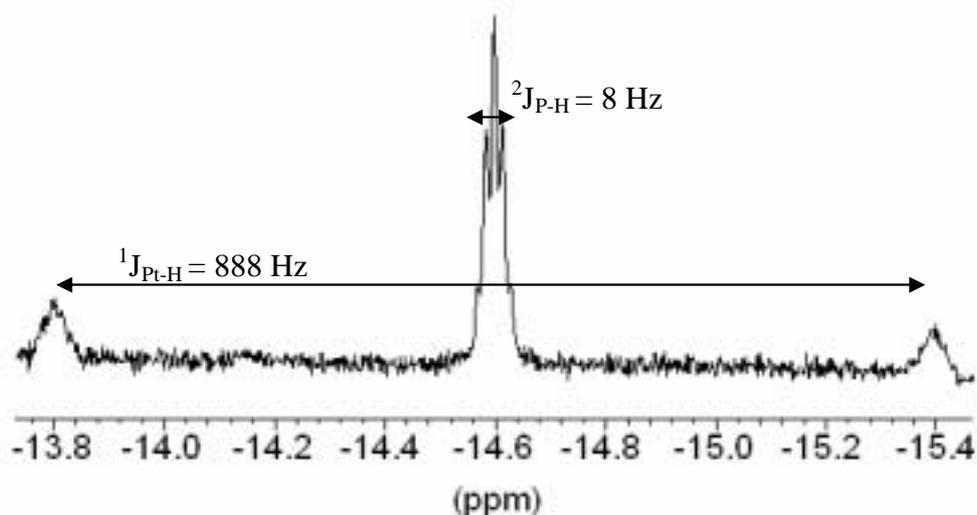


Figure 65 : Spectre RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  de **98** dans  $\text{CDCl}_3$  dans la région hydrure.

Trois isomères peuvent être envisagés pour décrire la structure de **98** incorporant un ligand hydrure (Figure 66). Une de ces descriptions structurales de **98** consiste à priori à penser que l'hydrure pontre les deux métaux (Isomère A, Figure 66). Ce mode pontant a été proposé par *Brown et al.* pour le complexe homobinucléaire  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-H})\text{PtCl}][\text{PF}_6]$ ,

( $\delta_{\text{H}} = -16,60$  ppm (quintuplet);  $^1J_{\text{Pt-H}} = 810$  Hz). Les déplacements chimiques et la valeur de la constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-H}}$  (888 Hz) de **98** sont en accord avec cette hypothèse.

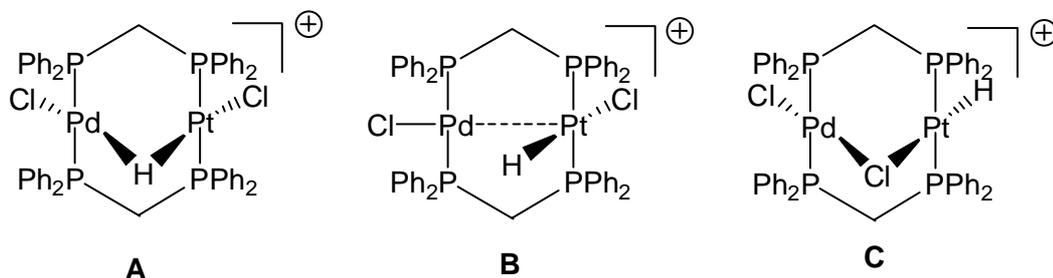


Figure 66 : Modes de coordination envisageables pour **98**.

Cependant, une telle valeur de la constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-H}}$  reste éloignée des valeurs typiques de 300-600 Hz rencontrées pour les hydrures pontants dans les systèmes hétérobimétalliques. Cette dernière est beaucoup plus proche de celles reportées pour de nombreux complexes du Pt mononucléaires et hétérodinucléaires avec un ligand hydrure terminal (770–1200 Hz) :  $[\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_2(\text{H})\text{Cl}]$  (1260 Hz),  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})]^+$  (771 Hz),<sup>17</sup>  $[\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_3(\text{H})]^+$  (840 Hz),<sup>18</sup>  $[(\text{OC})_3\text{W}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}]$  (1102 Hz),<sup>19</sup>  $[(\text{OC})_2\text{ClFe}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ , ( $\delta_{\text{H}} = -17,0$  ppm, quintuplet apparent;  $^1J_{\text{Pt-H}} = 860$  Hz)<sup>20</sup> et  $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)]$  ( $^1J_{\text{Pt-H}} = 980$  Hz).<sup>21</sup> Par opposition, les complexes homobimétalliques alkyles et aryales du type  $[\text{RPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-H})\text{PtR}][\text{PF}_6]$ , pour lesquels l'existence d'un pont  $\mu$ -hydrure a été confirmée par des études radiocristallographiques, présentent tous des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-H}}$  dans la gamme attendue, c'est-à-dire, 500 Hz.<sup>22</sup> De plus, *Brown et al.* ont également reporté une constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-H}}$  de 540 Hz pour l'hydrure pontant  $[\text{HPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-H})\text{PtH}][\text{PF}_6]$ , alors que les deux hydrures terminaux donnent lieu à une constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-H}}$  de 1138 Hz.<sup>23</sup> En tenant compte de ces remarques, il semble plus judicieux de penser que le mode terminal pour le ligand hydrure dans **98** est le mode de coordination retenu (Isomères B ou C, Figure 66).

### 3. Synthèse de complexes homo- et hétérobimétalliques incorporant des ligands isonitriles :

En parallèle à des études sur la sélectivité de site dans les complexes hétérobimétalliques Pd-Pt vis-à-vis de phosphines, de protons et d'hydrures, nous nous sommes également intéressés à l'examen de la réactivité de ces complexes vis-à-vis de ligands isonitriles. Cette

étude a rapidement montré une compétition entre le mode de coordination terminal et pontant du ligand isonitrile nécessitant une étude plus approfondie des paramètres susceptibles d'influencer tel ou tel mode. Pour ce faire, une large gamme de complexes homo- et hétérobimétalliques contenant des ligands isonitriles variés ont été synthétisés. Les propriétés photophysiques d'un certain nombre de ces dérivés sont également décrites dans ce chapitre.<sup>11</sup>

### 3.1. Les ligands isonitriles CNR :

Le groupement NR est isoélectronique de l'atome d'oxygène, mais moins électro-négatif. Les ligands CNR sont des ligands L à deux électrons isoélectroniques de CO conduisant à des complexes binaires neutres, analogues aux métaux carbonyles, tels que  $[M(CNR)_6]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ),  $[M(CNR)_5]$  ( $M = Fe, Ru$ ) ou  $[M(CNR)_4]$  ( $M = Ni$ ). Contrairement à CO, les isonitriles ne donnent guère de complexes anioniques, mais beaucoup de complexes mono- et dicationiques qui, tels  $[M(CNR)_4]^+$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) et  $[Pt(CNR)_4]^{2+}$ , n'ont pas d'équivalents dans les métaux carbonyles. L'aptitude de ces derniers à ponter deux métaux est plus faible qu'avec CO.

Le doublet non liant du carbone est anti-liant pour la liaison C-N. Lors de la coordination, il est donné par liaison  $\sigma$  au métal. Le caractère anti-liant est alors supprimé, ce qui conduit au renforcement de la liaison C-N (dans CO, ce doublet n'est pas anti-liant pour la liaison C=O). La liaison  $\pi$  en retour existe comme dans les métaux carbonyles et diminue la force de la liaison C-N. Ces deux effets  $\sigma$  et  $\pi$  sont contraires. La liaison C-N est donc tantôt plus forte, tantôt plus faible que dans CNR non coordonné selon l'effet dominant, alors que la liaison C-O est toujours plus faible dans les métaux carbonyles que dans CO libre. La fréquence d'absorption d'infrarouge se trouve donc tantôt plus basse tantôt plus élevée que celle de l'isonitrile libre.

L'enchaînement M-C-N-R est généralement linéaire, ce qui montre bien la délocalisation du doublet non liant de l'azote et le poids essentiel de la forme mésomère zwitterionique (*Figure 67a*). Cependant, quand la rétrodonation  $\pi$  est très prononcée avec un métal très basique, on peut trouver un ligand isonitrile coudé, c'est-à-dire pour lequel le doublet de l'azote n'est pas délocalisé (*Figure 67b*) comme dans le  $[NbCl(CO)(CNR)(dmpe)_2]$ .<sup>24</sup> L'influence de ces deux effets  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur revêt un caractère important dans la

détermination du mode de coordination du ligand isonitrile sur les complexes  $[XM(\mu\text{-dppm})_2M'X]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $M' = \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.

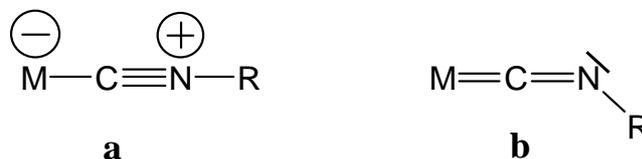


Figure 67 : Types de géométries rencontrés pour la coordination du ligand isonitrile sur un centre métallique.

### 3.2. Réactivité du 4-isocyanoPCP vis-à-vis du complexe hétérobimétallique $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}_2]$ :

Dans la continuité des travaux de notre équipe sur la réactivité d'alcynes et d'isonitriles vis-à-vis de complexes hétérobimétalliques Fe-Pt,<sup>25</sup> il était naturel d'envisager la réaction du 4-isocyanoPCP sur le complexe hétérobimétallique  $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{PtCl}_2]$  **99**, possédant un ligand carbonyle semi-pontant. Ainsi, sous l'addition d'un équivalent de cet isonitrile à température ambiante, l'ouverture de la liaison dative fer→platine est obtenue conduisant à **100** (Schéma 77).<sup>25c</sup>

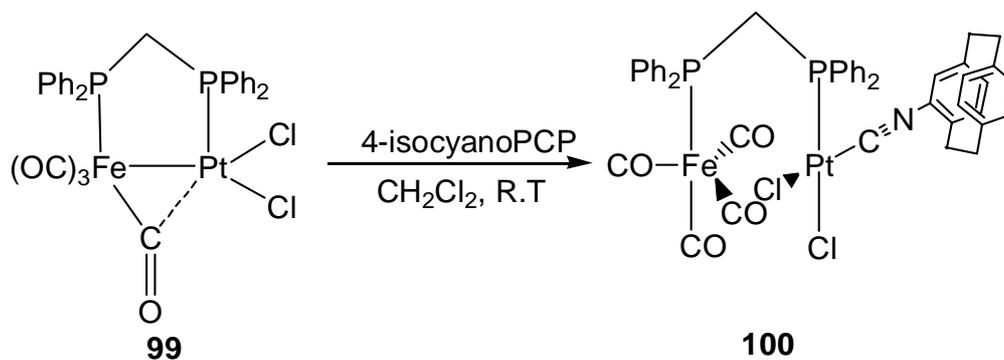


Schéma 77

Ce complexe  $[(\text{OC})_4\text{Fe}\{\mu\text{-dppm}\}\text{PtCl}_2(\text{CN-PCP})]$  **100** a été isolé sous la forme d'un solide brun avec un rendement quantitatif. Celui-ci est peu soluble dans l'hexane ou l'éther diéthylique, mais l'est beaucoup dans le THF ou le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'analyse des spectres IR et RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permettent de confirmer la rupture de la liaison Fe-Pt. L'intensité ainsi que la position des quatre bandes d'absorption  $\nu(\text{CO})$  à 2052, 1976, 1941 et  $1931\text{ cm}^{-1}$  sont très similaires à

celles du complexe  $[(OC)_4Fe(\eta^1\text{-dppm})]$ . De plus, une vibration intense  $\nu(C\equiv N)$  à  $2204\text{ cm}^{-1}$  est observée, confirmant la coordination en position terminale du ligand isonitrile sur le platine.

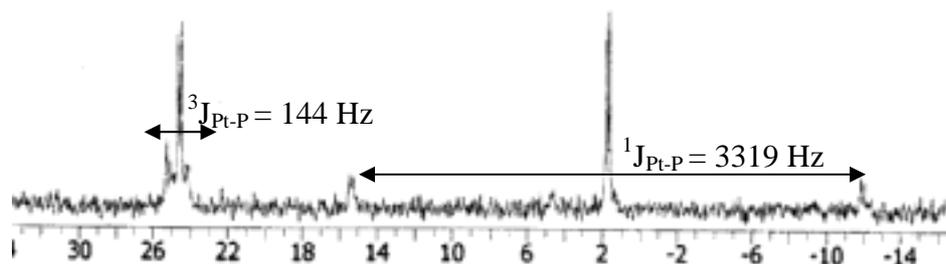


Figure 68 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **100** dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente deux doublets à  $\delta$  24,9 ( $\text{P}_{\text{Fe}}$ ) et à 1,7 ( $\text{P}_{\text{Pt}}$ ) ppm avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  respectivement de 3319 et 144 Hz (Figure 68). L'absence de la liaison métal-métal conduit à une diminution de la constante de couplage  $^2J_{\text{P-P}}$  à 20 Hz par rapport au 51 Hz reporté dans la littérature pour **99**.<sup>25c</sup>

### 3.3. Synthèse de complexes homo- et hétérobiméalliques $d^9\text{-}d^9$ contenant des ligands isonitriles :

#### 3.3.1. Réactivité d'isonitriles vis-à-vis de complexes homobiméalliques $[\text{ClM}(\mu\text{-dppm})_2\text{MCl}]$ ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) :

Grundy *et al.* ont démontré que le traitement du  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$  **95** avec le *p*-tolyl isonitrile dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  conduit à son insertion dans la liaison Pt-Pt, générant ainsi le dérivé A-frame  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{N-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{PtCl}]$  **101a** (Schéma 78). De la même manière, la réaction de **95** avec un équivalent de tosylméthyl isonitrile conduit à la formation du complexe A-frame  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{N-CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{PtCl}]$  **101b**. Ce mode pontant est confirmé par l'examen du spectre IR, qui présente une bande d'absorption large et d'intensité faible  $\nu(C\equiv N)$  dans KBr à  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

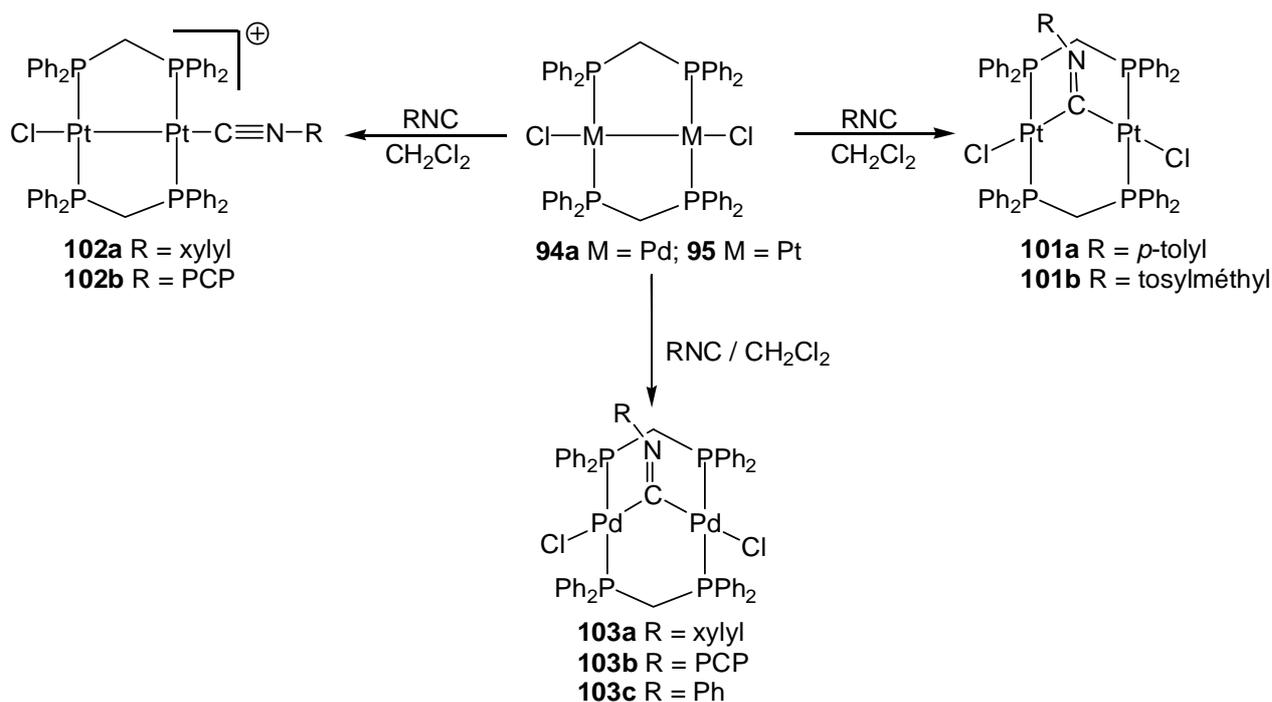
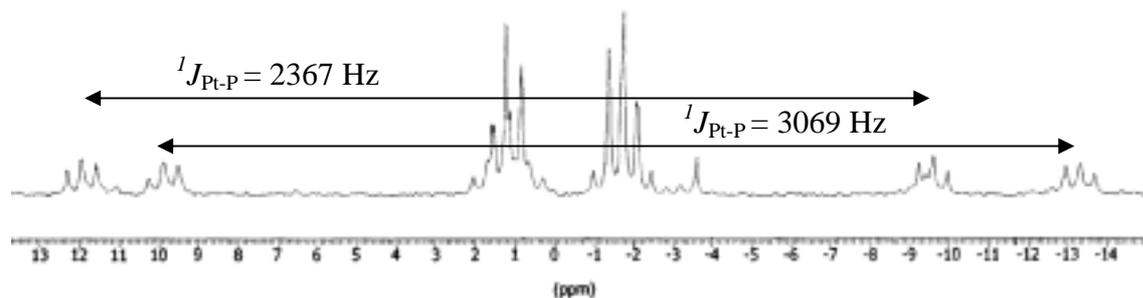


Schéma 78

De manière surprenante, le traitement de **95** avec un équivalent de xylyl isonitrile (xylyl = 2,5-diméthylphényl) dans des conditions similaires donne exclusivement l'espèce cationique  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\text{CNxylyl})]\text{Cl}$  **102a** portant un ligand isonitrile terminal. Ce mode terminal peut être vérifié par l'examen du spectre IR, qui présente une forte bande d'absorption  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  dans KBr à  $2157\text{ cm}^{-1}$ . La dissymétrie de **102a** conduit en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à l'obtention d'un spectre de type AA'BB' constitué de deux multiplets centrés à  $\delta$  1,2 et -1,7 ppm. Les constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  de **102a** sont respectivement de 2367 et 3069 Hz (Figure 69).

Figure 69 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **102a** dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K.

$[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\text{CNxylyl})][\text{BF}_4]$  **102a** est préparé par métathèse du contre-ion  $\text{Cl}^-$  avec  $\text{NaBF}_4$ . Après recristallisation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ , des monocristaux de **102a** sont obtenus. Malheureusement, la faible qualité du cristal ne nous a pas permis d'obtenir

des données cristallographiques exploitables pour permettre une discussion détaillée de la structure. Néanmoins, la conservation de la liaison métal-métal ( $\approx 2,654 \text{ \AA}$ ) ainsi que le mode de coordination terminal de l'isonitrile linéaire [ $R-N(1)-C(1) \approx 175,4^\circ$ ,  $d(Pt(1)-C(49)) \approx 1,93 \text{ \AA}$ ] sur l'atome de Pt(1) peuvent être observés sans ambiguïté (Figure 70).\*\*\*\* Ces valeurs sont proches de celles récemment reportées pour le sel dicationique  $[(^iPrC_6H_4NC)Pt(\mu-dppm)_2Pt(CNC_6H_4Pr^i)][(BF_4)_2]$  où les deux ligands isonitriles sont terminaux : les distances Pt-Pt et Pt-C sont respectivement de  $2,6453(3)$  et de  $1,991(7) \text{ \AA}$ .<sup>6</sup>



Figure 70 : Structure radiocristallographique de **102a** avec la numérotation des atomes.

Des résultats analogues ont également été obtenus en faisant réagir un équivalent de 4-isocyanoPCP sur **95**. La structure du complexe résultant  $[ClPt(\mu-dppm)_2Pt(CNCP)]Cl$  **102b** a été corroborée par des analyses spectroscopiques IR, RMN  $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$  et analyse élémentaire. Le mode de liaison terminal du ligand isonitrile est facilement déduit du spectre IR, qui présente une vibration intense  $\nu(C\equiv N)$  à  $2147 \text{ cm}^{-1}$ . Les signaux du spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  de **102b** sont larges et mal résolus à température ambiante excluant une analyse détaillée de ce système de type  $AA'XX'$ . Cependant, les constantes de couplage  $^1J_{Pt-P}$  sont du même ordre de grandeur que celles de **102a** (voir partie expérimentale).

Par opposition, la réaction du 4-isocyanoPCP ou du xylyl isonitrile avec le complexe homobimétallique  $d^8-d^8$  Pd-Pd **94a** conduit pour tous deux aux complexes A-frame correspondants. La synthèse et la caractérisation du  $[ClPd(\mu-C=N-xylyl)PdCl]$  **103a** a été décrite dans des travaux antérieurs.<sup>8</sup> Le mode de coordination pontant du 4-isocyanoPCP dans

\*\*\*\* Les atomes d'hydrogène et le contre-ion sont omis pour des raisons de clarté.

**103b** est confirmé par la présence dans son spectre IR d'une bande d'absorption faible  $\nu(\text{C}=\text{N})$  à  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du complexe  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}=\text{N-PCP})\text{PdCl}]$  **103b** présente un singulet large à  $\delta$  17,4 ppm. L'observation d'un singulet nécessite toutefois un commentaire : dans un article de *Neve et al.*, la réaction de **94a** avec des sels de diazonium aromatiques  $[\text{N}_2\text{-Ar}][\text{BF}_4]$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , *p*-tolyl, *p*-anisyl...) a conduit à la formation de complexes A-frame.<sup>26</sup> L'analyse des spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a révélé la présence de deux types de phosphores non équivalents donnant lieu à un spectre du type AA'BB'. Cette anisotropie structurale peut s'expliquer par l'inclinaison du groupement R du sel de diazonium vers un fragment  $\text{PdP}_2\text{Cl}$  (Schéma 79).

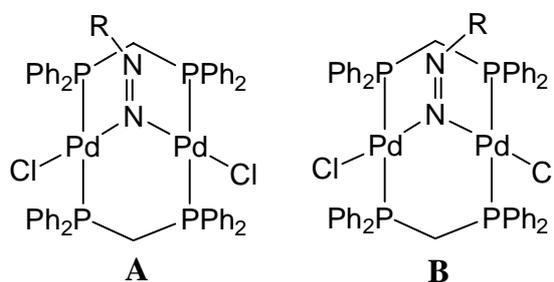


Schéma 79

Dans le cas de **103b**, un rapide échange entre les deux inclinaisons A et B, aussi appelé "*windscreen-wiper motion*" est sans aucun doute à privilégier pour expliquer l'équivalence des phosphores.

### 3.3.2. Réactivité du xyllyisonitrile vis-à-vis du complexe hétérodinucléaire $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\eta^1\text{-dppm}=\text{O})][\text{BF}_4]$ :

Le complexe hétérodinucléaire  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\eta^1\text{-dppm}=\text{O})][\text{BF}_4]$  **97b**, lié avec un ligand diphosphine oxyde pendant, réagit avec un équivalent de xylly isonitrile conduisant au sel dicationique  $[(\text{xyllyNC})\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\eta^1\text{-dppm}=\text{O})][(\text{BF}_4)_2]$  **104** (Schéma 80).

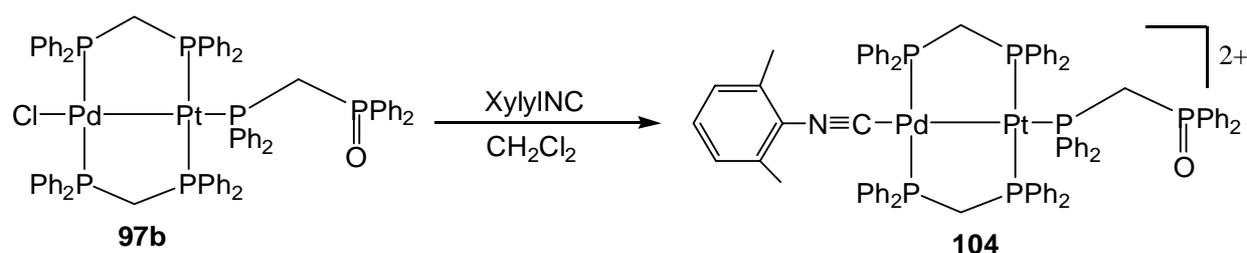


Schéma 80

Le mode de coordination terminal de l'isonitrile est confirmé par la présence dans son spectre IR dans KBr d'une bande d'absorption intense  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  à  $2167\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **104** est similaire à celui de son précurseur **97b** (Figure 71).

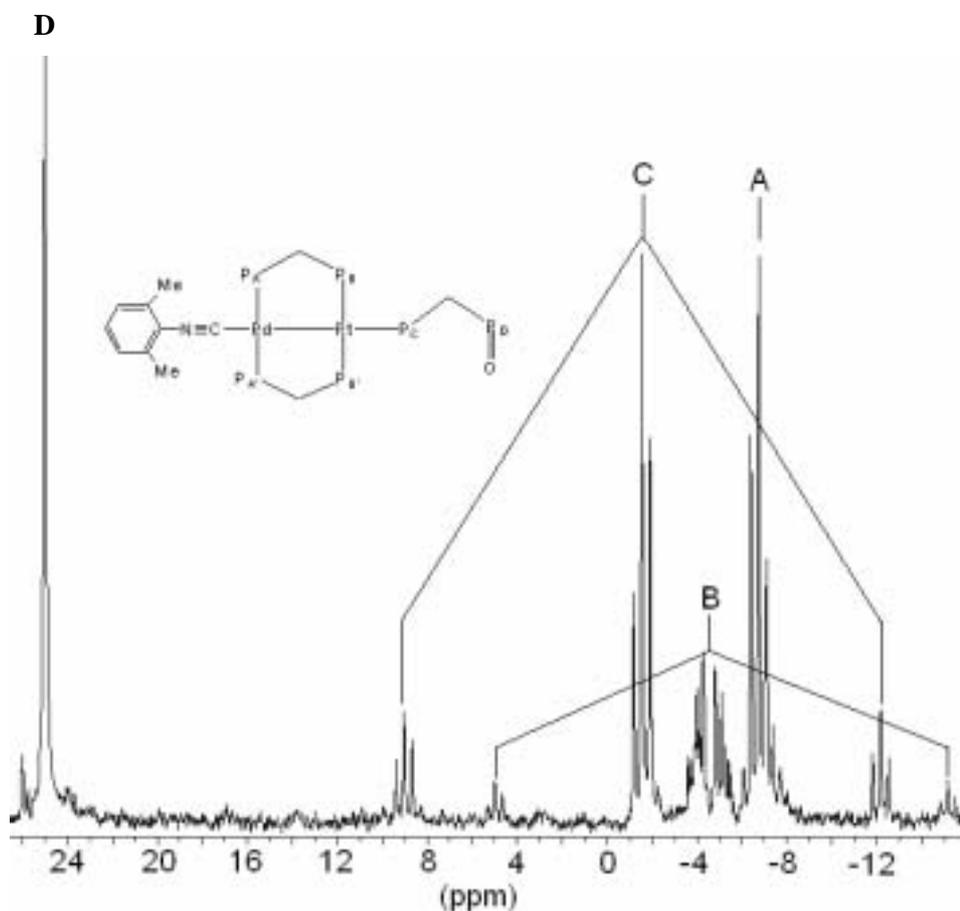


Figure 71 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **104** dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K.

En effet, **104** présente quatre signaux à  $\delta$  25,6 ( $\text{PCH}_2\text{P}=\text{O}$ ), -0,98 ( $\text{Pt}-\text{P}(\eta^1\text{-dppm})$ ), -3,98 ( $\text{Pt}-\text{P}(\mu\text{-dppm})$ ) et -6,18 ( $\text{Pd}-\text{P}(\mu\text{-dppm})$ ) ppm attribués aux quatre types de phosphores présents dans le complexe. Le phosphore oxydé  $\text{P}_\text{D}$  sort sous la forme d'un doublet mal résolu. La coordination de la  $\text{dppm}=\text{O}$  sur le Pt est confirmée par l'observation des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2576\text{ Hz}$  et  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2449\text{ Hz}$ .

### 3.3.3. Réactivité d'isonitriles vis-à-vis du complexe hétérodinucléaire $[\text{XPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtX}]$ (96a X = Cl et 96b X = I) :

L'addition d'un équivalent de cyclohexyl ou xylol isocyanure sur **96a** conduit aux complexes cationiques  $[\text{CIPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\text{CNR})]\text{Cl}$  (**105** R = xylol et **106** R = cyclohexyl)

(Schéma 81).<sup>7</sup> Le mode de coordination terminal pour ces ligands isonitriles est confirmé par l'observation d'une vibration intense  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  à  $2197\text{ cm}^{-1}$ . Ce mode de coordination est similaire à celui reporté pour leurs analogues Pt-Pt (c.f. 3.3.1) mais contraste avec le mode pontant obtenu pour les complexes Pd-Pd.<sup>8,27</sup>

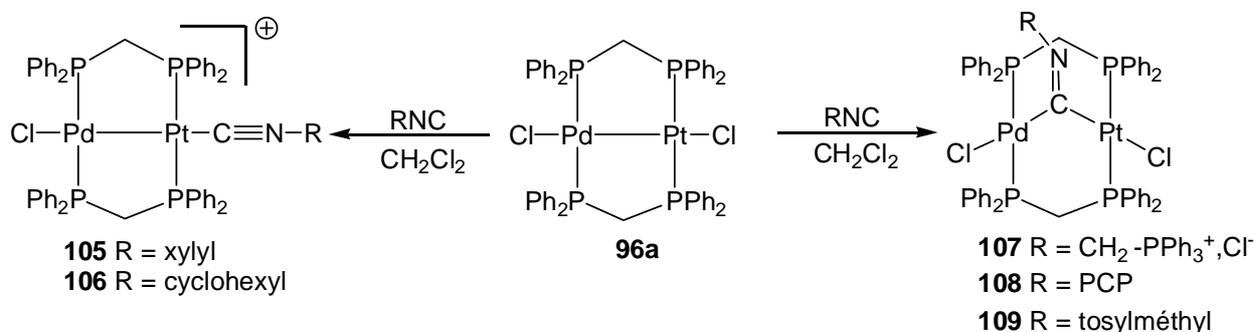
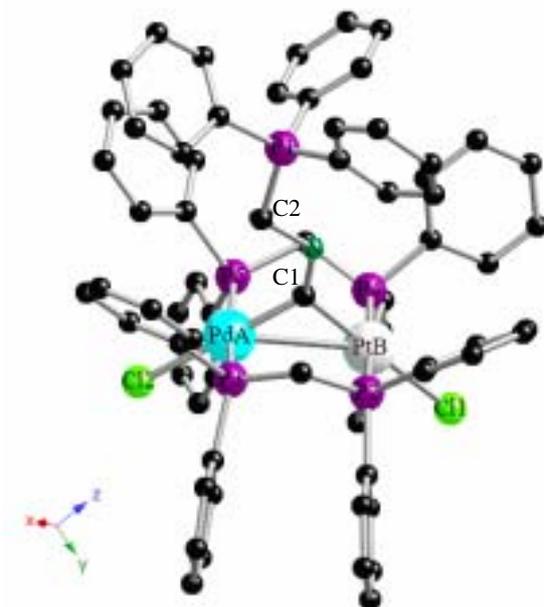


Schéma 81

La réaction d'un équivalent de  $[\text{C}\equiv\text{NCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$  conduit à la formation du complexe A-frame  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CNCH}_2\text{PPh}_3)\text{PtCl}]$  **107**. Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de ce dernier donne lieu à un triplet détriplé centré à  $\delta$  -2306 ppm. Comparées aux constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^{2+3}J_{\text{Pt-P}}$  de **105** (respectivement, 2590 et 126 Hz), celles de **107** ont considérablement augmenté jusqu'à 3383 ( $^1J_{\text{Pt-P}}$ ) et 423 Hz ( $^3J_{\text{Pt-P}}$ ). Cette dernière est une pure  $^3J_{\text{Pt-P}}$ .

De plus, en complément des signaux des phosphores de la dppm (système AA'XX'), un singulet à  $\delta$  15,9 ppm est observé. Il est attribué au groupement phosphonium de l'isonitrile. L'observation d'une seule espèce en solution peut être rationalisée par un échange rapide entre les deux inclinaisons possibles du groupement phosphonium de l'isonitrile (c.f. 3.3.1) ou par l'obtention d'un seul isomère. L'insertion du ligand isonitrile  $[\text{C}\equiv\text{NCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$  dans la liaison Pd-Pt a été également confirmée par diffraction aux rayons X (Figure 72).<sup>††††</sup> Les données cristallographiques de **107** sont présentées dans le tableau 24 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.

<sup>††††</sup> Les atomes d'hydrogène et le contre-ion sont omis pour des raisons de clarté.


**Figure 72** : Structure moléculaire de **107** avec la numérotation.

Les angles et longueurs sélectionnés pour **107** sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
Pt(B)-C(1)	2,004(11)	Cl(1)-Pt(B)-C(1)	179,2(4)
Pd(A)-C(1)	1,993(13)	Cl(2)-Pd(A)-C(1)	178,5(5)
C(1)-N	1,252(12)	P(4)-Pt(B)-P(2)	172,1(2)
Pd(A)-Cl(2)	2,419(8)	P(5)-Pd(A)-P(3)	171,6(4)
Pt(B)-Cl(1)	2,399(4)	Pd(A)-C(1)-Pt(B)	107,7(5)
Pt(B)-P(4)	2,294(5)	P(4)-C(58)-P(5)	116,6(6)
Pd(A)-P(3)	2,321(8)	P(2)-Pt(B)-Cl(1)	94,2(2)
Pd(A)-P(5)	2,332(6)	P(4)-Pt(B)-Cl(1)	92,1(2)
Pt(B)-P(2)	2,338(5)	P(5)-Pd(A)-Cl(2)	91,7(3)
C(2)-N	1,474(14)	P(3)-Pd(A)-Cl(2)	94,8(3)
		P(3)-C(33)-P(2)	115,2(4)
		N-C(2)-P(1)	109,7(7)
		C(1)-N-C(2)	117,0(9)

**Tableau 20** : Angles et longueurs sélectionnés pour **107**.

La structure cristallographique de **107** ressemble à celle du complexe Pd<sub>2</sub> A-frame [ClPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=NPh)PdCl] **103c**.<sup>28</sup> L'insertion du ligand isocyanile conduit à une

élongation considérable de l'interaction métal-métal ( $d(\text{Pd}\cdots\text{Pt})$  3,228(8) Å contre  $d(\text{Pd}\cdots\text{Pd})$  3,188(1) Å). Toutefois, l'angle C=N-R de **107** est moins prononcé que dans le cas de **103c** (C(1)-N-C(2) 117,0(9)° contre 129,3(9)°). L'isonitrile ponté de manière symétrique les deux centres métalliques Pd ( $d(\text{Pd}(\text{A})-\text{C}(1))$  1,993(13) Å) et Pt ( $d(\text{Pt}(\text{B})-\text{C}(1))$  2,004(11) Å). Les sphères de coordination autour du Pd et du Pt sont quasiment carré plan. L'orientation des deux groupements méthylènes donne une conformation bateau au métallocycle Pd(P-C-P)<sub>2</sub>Pt.

De manière similaire, le traitement de **96a** avec le 4-isocyanoPCP et le tosylméthyl isonitrile dans un ratio 1:1 fournit les composés A-frame [ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=NR)PtCl] (**108** R = PCP, **109** R = tosylméthyl) (Schéma 81). Le mode pontant de ces ligands isonitriles est aisément déduit du spectre IR de **108** et **109**, présentant respectivement une vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  à 1609 et 1583 cm<sup>-1</sup>. Ces fréquences sont situées au milieu de celles reportées pour les dérivés A-frame homobimétalliques [ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-*p*-tolyl)PdCl] (1627 cm<sup>-1</sup>) et [ClPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-*p*-tolyl)PtCl] (1531 cm<sup>-1</sup>).<sup>7a,24</sup> Toutefois, comme son homologue homobimétallique Pt-Pt, les signaux du spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de **108** sont larges à température ambiante ne permettant pas une analyse détaillée de ce système de type AA'XX'. Les déplacements chimiques et la constante de couplage <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> correspondent malgré tout, aux valeurs attendues pour ce type de système (voir partie expérimentale).<sup>8</sup>

Un cas limite très intéressant entre le mode de coordination terminal dans les complexes bimétalliques d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> avec une liaison métal-métal et pontant donnant lieu à des complexes A-frame bimétalliques d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> (Schéma 82), est le composé **110b**, qui existe sous la forme de deux isomères. Ce complexe diiodé a été obtenu par traitement du [IPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>PtI] **96b** avec un équivalent d'*o*-anisyl isonitrile dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou par une métathèse d'halogénure avec NaI en utilisant [ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-*o*-anisyl)PtCl] **110a** comme précurseur. Ce composé jaune existe exclusivement sous sa forme A-frame [IPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-*o*-anisyl)PtI] **110b** à l'état solide, comme l'atteste la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  à 1611 cm<sup>-1</sup> dans son spectre IR réalisé dans KBr. Cependant, si le même spectre est enregistré dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, un pourcentage appréciable de la forme ionique [IPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(CN-*o*-anisyl)]I **110b'** où l'isonitrile est en position terminale, est obtenu. Cet équilibre est entièrement déplacé dans un mélange MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En effet, celui-ci favorise la forme ionique **110b'** dont la bande d'absorption  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  est observée à 2175 cm<sup>-1</sup> en IR. La dissociation du ligand iodure est facilitée par la polarité du solvant.

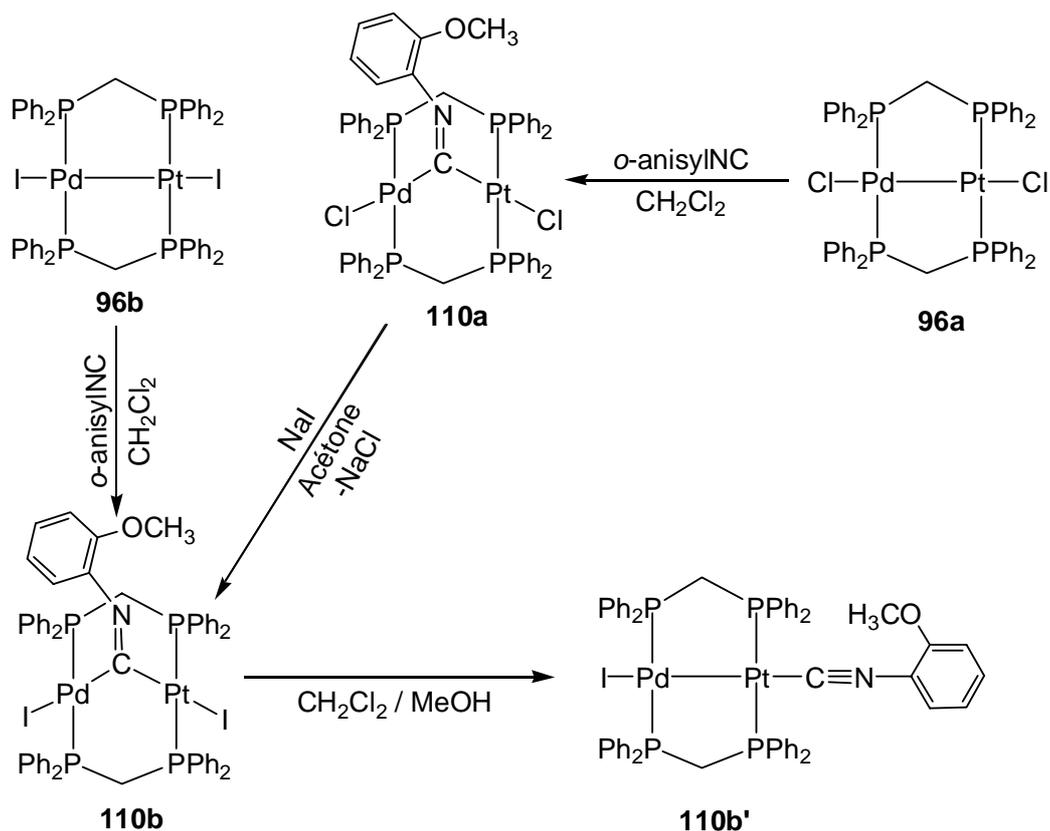
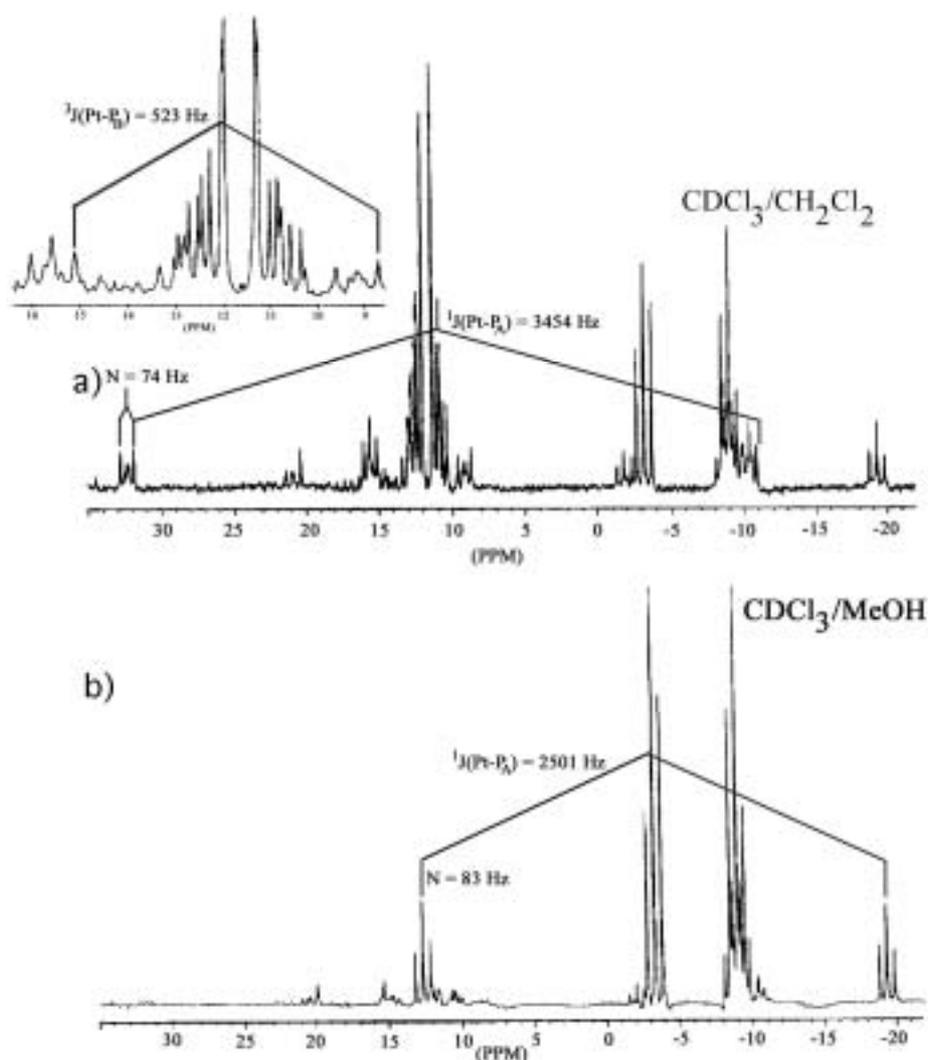


Schéma 82

Outre ces études IR, la spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  constitue un outil très utile pour l'interprétation et le suivi de cet équilibre en solution. Celle-ci permet ainsi de déterminer une distribution approximative 50 : 50 entre **110b** et **110b'** dans un mélange CDCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Figure 73a). Cependant, dans le solvant MeOH/CDCl<sub>3</sub>, seule une faible proportion de l'isomère **110b** est observée (Figure 73b). Les signaux du type AA'XX' de **110b'** sont très blindés ( $\delta \text{P(Pt)} = -3,1$ ,  $\delta \text{P(Pd)} = -8,9$ ) par rapport à ceux de type AA'BB' de l'isomère A-frame **110b** ( $\delta \text{P(Pt)} = 10,8$ ,  $\delta \text{P(Pd)} = 12,3$ ). De plus, la rupture de la liaison Pd-Pt provoque une augmentation considérable de la constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  passant de 2591 à 3464 Hz. Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de **110b'** consiste en un triplet détriplé large, centré à  $\delta -2758$  ppm avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  de 2591 Hz et  $^{2+3}J_{\text{Pt-P}}$  de 53 Hz.



**Figure 73 :** (a) Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du mélange d'isomères **110b** et **110b'** enregistré dans  $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (b) Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **110b'** enregistré dans  $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  ( $N = |^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) + ^4J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}')|$ ).

L'observation d'un équilibre entre les deux isomères dans un solvant moins polaire tel que  $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  laisse penser que la différence énergétique entre les modes de coordination pontant et terminal pour **110b** est très faible. Ce passage d'un mode de coordination pontant à terminal en fonction de la polarité du solvant a déjà été noté dans la littérature par d'autres.<sup>29</sup> Ces derniers ont constaté que l'adduit du *p*-tolyl isonitrile sur le  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2\text{PdC}_6\text{F}_5]$  existe dans le benzène, sous une forme A-frame  $[\text{ClPt}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}=\text{N-}p\text{-tolyl})\text{PdC}_6\text{F}_5]$  mais s'isomérisse rapidement dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour donner la forme ionique  $[(p\text{-tolyl-NC})\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{PdC}_6\text{F}_5]\text{Cl}$ . D'ailleurs, la faible conductivité de ce système dans l'acétone est attribuée à la présence de cet équilibre entre les formes A-frame et terminale.

L'homologue chloré (**110a**) a été préparé suivant la même procédure que **110b**. Contrairement à **110b**, un seul isomère est observé (même en changeant la nature du solvant) : il s'agit du complexe A-frame  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{N-}o\text{-anisyl})\text{PtCl}]$ . Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **110a** présente un spectre de type AA'BB' où les signaux sortent sous la forme d'un multiplet élargi à  $\delta$  12,1 ppm. Les constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  sont respectivement de 3558 et 494 Hz, comparables à celles trouvées pour **110b**.

### 3.3.4. Paramètres déterminant le mode de coordination (terminal contre pontant) :

A travers les composés précédents, la question peut se poser de savoir quels sont les paramètres pouvant déterminer le mode de coordination (terminal contre pontant) d'un ligand isonitrile sur ces complexes homo- et hétérobimétalliques. D'après nos observations, il semble qu'aucun paramètre particulier n'ait un caractère primordial. C'est la réunion de l'ensemble des facteurs ci-dessous qui détermine le mode de coordination.

- *Les effets stériques :*

A première vue, il serait raisonnable de penser que la gêne stérique joue un rôle important dans la détermination du mode de coordination du ligand isonitrile. Cependant, nous avons vu que les ligands 4-isocyanoPCP et xylyl isonitrile peuvent tous deux adopter des modes de coordination pontant dans le cas des complexes  $d^8\text{-}d^8$  Pd-Pd sans que l'on puisse observer une répulsion stérique. De plus, un exemple a montré, dans le cas du complexe homobimétallique  $[(\text{py})\text{Pd}(\mu\text{-CN-xylyl})_2\text{PdCl}(\text{py})]$  comportant deux ligands isonitriles pontant avec des angles C-N-C de 175,2(13) et 157,9° que le ligand isonitrile pontant le plus incliné l'est du côté le plus encombré.<sup>30</sup> En conclusion, les effets stériques ne constituent pas un paramètre permettant d'explicitier le mode de coordination de l'isonitrile.

- *Le métal :*

Lorsque le ligand isonitrile est coordonné sur un centre métallique riche en électrons avec une fort pouvoir  $\pi$ -donneur tel que le  $\text{Re}^I$ , la structure coudée pour le ligand isonitrile (*Figure 67b*) est favorisée par rapport à la structure linéaire (*Figure 67a*).<sup>31</sup> La

rétrodonation  $\pi$  joue alors un rôle important. Ainsi, la liaison triple  $N\equiv C$  s'allonge lors de la coordination et celle-ci acquiert alors, tout comme la liaison métal-cabone, un caractère de double liaison. L'isonitrile prend une structure coudée et un doublet non liant est présent sur l'atome d'azote. Dès lors que le centre métallique est oxydé, son caractère  $\pi$ -donneur est affaibli et la structure linéaire (Figure 67a) devient la forme la plus stable.

▪ *Les effets électroniques :*

D'un autre côté, les effets électroniques des substituants des groupements isonitriles doivent certainement jouer un rôle dans le mode de liaison des ligands isonitriles sur ces complexes. De nombreuses études ont été menées durant la dernière décennie sur la liaison métal-isonitrile. Csonka *et al.* ont ainsi évalué par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS) et spectroscopie à photoélectrons dans l'ultraviolet, les propriétés donneur-accepteur des ligands isonitriles.<sup>32</sup> L'examen de l'énergie des photoélectrons émis ou des pertes d'énergie subies par les électrons à la traversée de l'échantillon en EELS ont permis de mettre en évidence que les ligands isonitriles peuvent être divisés en deux catégories : ceux avec un groupement aliphatique et ceux avec un groupement aromatique. Les isonitriles aliphatiques ( $R = CH_3$ , 2-propyl,  $t$ Bu,...) constituent d'excellents  $\sigma$ -donneurs, de bons  $\pi$ -donneurs mais de piètres  $\pi$ -accepteurs. Par opposition, leurs homologues aromatiques sont également d'excellents  $\sigma$ -donneurs mais sont surtout d'exceptionnels  $\pi$ -donneurs et accepteurs.

D'autres études théoriques basées sur l'effet des substituants sur l'énergie des orbitales frontières MO dans les dérivés  $ArNC$  substitués en *ortho* ou *para* ont permis de souligner différents points.<sup>33</sup> La substitution *ortho* par rapport à *para* conduit à trois effets sur le fragment isonitrile : (i) l'énergie de l'orbitale  $\sigma$ -donneur ( $\sigma^*$ ) du groupement isonitrile est plus élevée dans le cas des substitutions en *ortho* qu'en *para*, (ii) les arylisonitriles substitués en *ortho* constituent de manière générale de plus faibles  $\pi$ -accepteur que ceux substitués en *para*, exceptés pour les substituants  $CH_3$  et  $F$  et (iii) la conjugaison plus importante avec les substituants en position *para* conduit à des modifications structurales et orbitales notables.<sup>33</sup> De manière générale, un substituant électro-attracteur conduit à une diminution de l'énergie de l'orbitale  $\sigma$ -donneur et donc à la capacité de l'isonitrile à agir en tant que  $\sigma$ -donneur. Toutefois, l'effet de ces substitutions se révèle nettement inférieur à celui exercé sur le pouvoir  $\pi$ -accepteur. La variation d'énergie des orbitales  $\pi$ -accepteur ( $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$ ) liée à ces substitutions

est exclusivement observée dans les orbitales  $\pi_y^*$ . Les variations d'énergie de cette dernière sont liées à une combinaison des effets inductifs et de résonance des substituants ; l'effet inductif ayant une contribution mineure dans la variation d'énergie de l'orbitale  $\pi$ -accepteur  $\pi_y^*$ . Ces remarques ont permis de constater que le pouvoir  $\pi$ -accepteur des ligands isonitriles augmentent dans l'ordre suivant : *o*-, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC, *o*-, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC, *o*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NC, *o*-, *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC, *o*-, *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC, *o*-, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC, *o*-, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC alors que le pouvoir  $\sigma$ -donneur diminue dans ce même ordre.<sup>33</sup>

Une forte inclinaison de l'angle  $\mu$ -C=N-R (123-135°) a été reportée dans un grand nombre de dérivés homo- et hétérodinucléaires A-frame. Bien que le mode pontant soit souvent associé avec l'inclinaison de l'isonitrile, cette caractéristique structurale n'est pas forcément obligatoire. Il existe quelques exemples dans la littérature de clusters di- et polynucléaires présentant des ligands  $\mu$ -CNR ayant une structure linéaire. Comme nous l'avons vu dans ce paragraphe, cette déformation n'est pas liée à une gêne stérique. Une explication donnée par *Howell et al.* consiste à penser que cette inclinaison du ligand isonitrile permet de contrôler son pouvoir  $\pi$ -accepteur.<sup>34</sup> Basés sur des calculs *ab-initio* sur les propriétés de liaisons de MeNC, ces travaux ont mis en évidence que le caractère  $\sigma$ -donneur du ligand CNR était pratiquement constant quelque soit la géométrie de l'isonitrile alors que son pouvoir  $\pi$ -accepteur était directement lié à l'angle C=N-R et pouvait même atteindre celui du monoxyde de carbone. *Howell et al.* ont également souligné que l'angle  $\mu$ -CNR devait être inférieur à 140° pour conduire à un meilleur pouvoir  $\pi$ -accepteur. Tous les dérivés A-frame du type [XM( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -CNR)M'X] (M = Pd, Pt et M' = Pd, Pt) possèdent 4 ligands phosphores électrodonneurs. Ce don en électrons peut être au moins, partiellement compensé par la rétrodonation des orbitales  $\pi$  du ligand  $\mu$ -CNR.

Sur la base de ces travaux, il paraît donc envisageable de classer les ligands isonitriles utilisés dans nos expériences suivant leur pouvoir  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ -donneur. A titre d'exemple, les ligands *p*-tolyl et xylyl isonitrile présentent tous deux des substituants méthyles. En s'appuyant sur l'étude théorique présentée plus haut, l'effet inductif +I du second groupement méthyle du xylyl isonitrile permet de renforcer son pouvoir  $\sigma$ -donneur et conduit à priori à un basculement du mode de coordination pontant vers terminal. Par conséquent, plus un ligand est  $\pi$ -accepteur, plus celui-ci aura tendance à se coordiner sur ces complexes homo- et

hétérodinucléaires de manière pontante. Le pouvoir  $\pi$ -accepteur de nos ligands isonitriles utilisés dans ces expériences augmentent dans l'ordre suivant : xylylNC  $\approx$  cyclohexylNC, PCPNC, *p*-tolylNC  $\approx$  *o*-anisylNC, tosylméthylNC,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{NC}$  alors que le pouvoir  $\sigma$ -donneur diminue dans ce même ordre. Il est bien entendu que ce classement empirique devra être confirmé par des calculs plus précis des orbitales de ces dérivés isonitriles.

- *Le solvant et la nature de l'halogène :*

Le complexe hétérodinucléaire  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-}o\text{-anisyl})\text{PtCl}]$  **110a** résulte comme nous l'avons vu dans le schéma 82, de l'insertion de l'*o*-anisyl isonitrile dans la liaison Pd-Pt du  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$  **96a**. Par contraste avec l'analogie iodé **110b**, **110a** existe en solution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  exclusivement sous la forme A-frame. Cette différence de comportement permet de démontrer que la nature de l'halogène joue également un rôle important dans les paramètres subtils influençant un mode de coordination terminal ou pontant en permettant une meilleure dissociation de la liaison M-X. Dans cette optique, le solvant a également une grande importance. En effet, un solvant polaire facilitera la dissociation de la liaison M-X et stabilisera le complexe cationique obtenu après coordination éventuelle en position terminale de l'isonitrile.

### 3.3.5. Réactivité vis-à-vis de complexes $d^8$ - $d^8$ A-frame hétérobimétalliques :

Les dérivés chlorés et iodé **110a** et **110b** peuvent être utilisés comme précurseurs pour la préparation de complexes hétérobimétalliques bis(isonitrile) (Schéma 83). Cette étude va permettre d'examiner encore une fois la sélectivité du site de coordination. En d'autres mots, est-ce que la coordination s'effectue préférentiellement sur le Pt ou sur le Pd ?

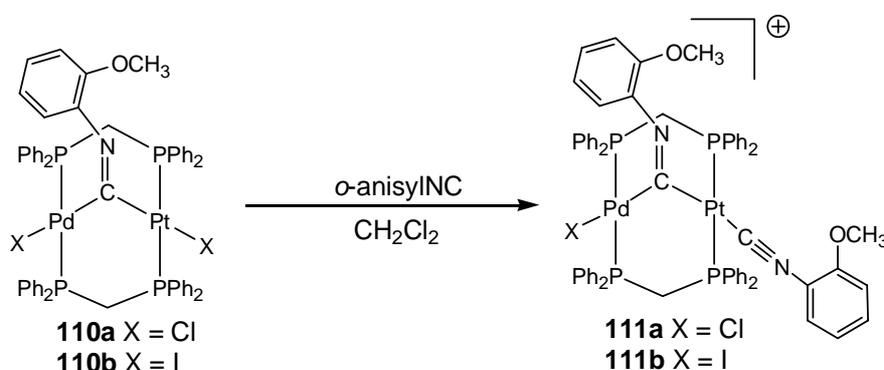
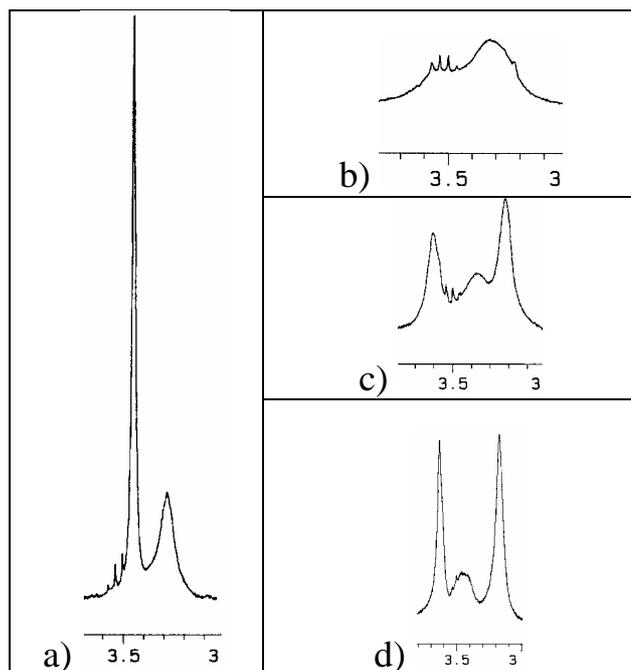


Schéma 83

Sous l'addition d'un équivalent d'*o*-anisyl isonitrile, la formation du complexe  $[\text{IPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-}o\text{-anisyl})\text{Pt}(\text{CN-}o\text{-anisyl})]\text{I}$  **111b** possédant à la fois un ligand isonitrile pontant et un ligand isonitrile terminal lié au Pt est observée. Ce dérivé rouge-orangé stable à l'air a été étudié par spectroscopie IR, RMN multinoyaux et par des études radiocristallographiques. Les modes de coordination terminal et pontant ont bien été notés par l'observation de deux bandes d'absorption en IR : l'une forte, à  $2175\text{ cm}^{-1}$  et l'autre plus faible et plus large, à  $1627\text{ cm}^{-1}$ .

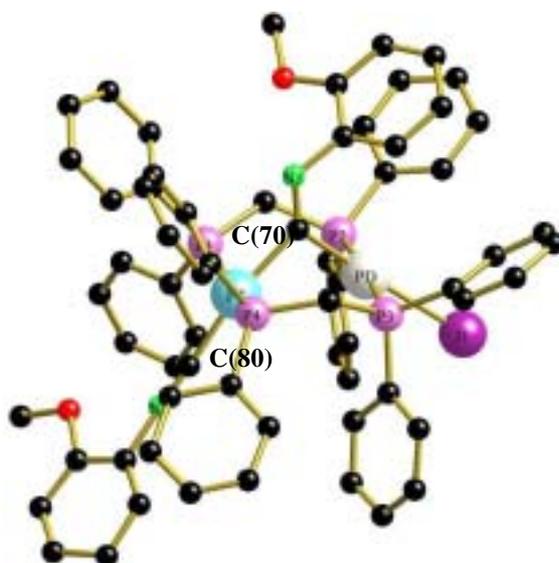
Comparés au précurseur **110b**, les signaux de son spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sont beaucoup plus déblindés à  $\delta\text{ P(Pt)} = 15,0$  et  $\delta\text{ P(Pd)} = 20,8$  ppm. Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de **111b** consiste en un triplet détriplé bien résolu centré à  $\delta -2825$  ppm avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  de respectivement, 3224 et 303 Hz. Malgré la non-équivalence des groupements méthoxy, un singulet large est obtenu à  $\delta 55,9$  ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  enregistré à 298 K.

Le même comportement est observé en RMN  $^1\text{H}$  à 273 K. Les deux groupements méthoxy sortent sous la forme d'un seul singulet à 3,45 ppm tandis que les signaux attribués aux  $\text{CH}_2$  de la dppm et aux protons aromatiques sont relativement larges (*Figure 74a*). Ces résultats singuliers peuvent s'expliquer par un échange rapide des deux ligands isonitriles à l'échelle de temps de la RMN. La coalescence est observée à environ 243 K. A cette température, les groupements  $\text{CH}_2$  de la dppm et les groupements méthoxy sont confondus et sortent sous la forme d'un signal très large dans la région de 3,15 à 3,65 ppm (*Figure 74b*). A 233 K, deux signaux distincts pour les deux groupements méthoxy émergent à nouveau à  $\delta 3,60$  et 3,21 ppm (*Figure 74c*). Un refroidissement progressif à 213 K de l'échantillon conduit à un affinement des singulets des deux  $\text{OCH}_3$  alors que les protons  $\text{CH}_2$  de la dppm apparaissent toujours sous la forme d'un signal large non résolu (*Figure 74d*).



**Figure 74 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **111b** dans  $\text{CDCl}_3$  dans la région des méthoxy à (a) 273 K, (b) 243 K, (c) 233 K et (d) 213 K.

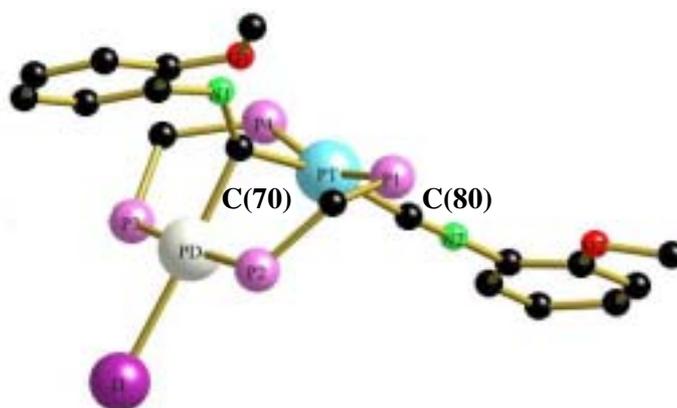
La structure cristallographique de **111b** réalisée à basse température confirme la structure supposée de ce complexe (*Figure 75*).<sup>††††</sup>



**Figure 75 :** Structure moléculaire de **111b**.

<sup>††††</sup> Les atomes d'hydrogène et le contre-ion sont omis pour des raisons de clarté.

Les sphères de coordination autour du palladium et du platine sont quasiment carré-plans. Ces deux dernières sont connectées l'une à l'autre par l'intermédiaire du ligand isonitrile pontant (*Figure 76*). Les données cristallographiques de **111b** sont consignées dans le tableau 24 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.



**Figure 76** : Vue de la structure du squelette de **111b**.

Les autres sites de coordination dans la position *trans* par rapport à l'atome  $\mu$ -C de l'isonitrile sont occupés par un second ligand isonitrile lié au Pt et par un atome d'iode lié au Pd. L'insertion du ligand isonitrile dans la liaison métal-métal conduit à une élongation considérable de l'interaction  $M\cdots M$  ( $d(\text{Pd}\cdots\text{Pt})$  3,0273(9) Å). L'*o*-anisyl isonitrile est très incliné (C(70)-N(1)-C(2) 122,8(8)°) vers le fragment PdP<sub>2</sub>I afin comme nous l'avons expliqué précédemment, de contrôler plus efficacement l'électrodonation des deux ligands dppm. L'*o*-anisyl isonitrile pontant de manière symétrique les deux centres métalliques ( $d(\text{Pt}-\text{C}(1))$  2,014(12) Å et  $d(\text{Pd}-\text{C}(1))$  2,013(10) Å).

Paradoxalement, le ligand *o*-anisyl isonitrile terminal est quasiment linéaire (C(80)-N(2)-C(81) 174,1(5)°). La distance C(70)-N(1) est nettement plus élevée que celle d'une triple liaison C(80)-N(2) (1,2614(12) contre 1,124(14) Å), compatible avec la réduction en une double liaison. De manière similaire à de nombreux autres complexes binucléaires pontés par la dppm, l'orientation des deux groupements méthylènes donne une conformation bateau au métallocycle Pd(P-C-P)<sub>2</sub>Pt. Les angles et les longueurs sélectionnés pour **111b** sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
Pt-C(70)	2,014(10)	C(80)-Pt-C(70)	168,6(4)
Pd-C(70)	2,013(10)	I(1)-Pd-C(1)	178,4(4)
C(70)-N(1)	1,264(12)	P(1)-Pt-C(80)	97,6(3)
Pd-I(1)	2,7213(11)	P(4)-Pt-P(1)	158,87(9)
Pt-C(80)	1,986(12)	P(2)-Pd-P(3)	175,56(9)
Pt•••Pd	3,0273(9)	Pd-C(70)-Pt	97,5(4)
Pt-P(4)	2,323(3)	C(70)-N(1)-C(2)	122,8(8)
Pd-P(3)	2,340(3)	P(2)-C(1)-P(1)	117,4(5)
Pd-P(2)	2,336(3)	P(1)-Pt-C(70)	83,9(3)
Pt-P(1)	2,323(3)	P(4)-Pt-C(70)	88,8(3)
C(80)-N(2)	1,124(14)	P(4)-Pt-C(80)	93,5(3)
C(81)-N(2)	1,462(16)	P(2)-Pd-I(1)	95,61(7)
		P(3)-Pd-I(1)	88,47(7)
		Pt-C(80)-N(2)	175,2(10)
		C(80)-N(2)-C(81)	174,1(15)
		P(3)-C(2)-P(4)	115,8(5)

Tableau 21 : Angles et longueurs sélectionnés pour **111b**.

Son homologue chloré  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-}o\text{-anisyl})\text{Pt}(\text{CN-}o\text{-anisyl})]\text{Cl}$  (**111a**) a également été préparé (Schéma 84). Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de ce dernier présente un triplet détriplé à  $\delta$  -2855 ppm, avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  de respectivement 3208 et 304 Hz. La RMN  $^1\text{H}$  à température variable de **111a** montre également un comportement fluxionnel en solution à des températures un peu plus élevées ; la coalescence se produisant à 313K.

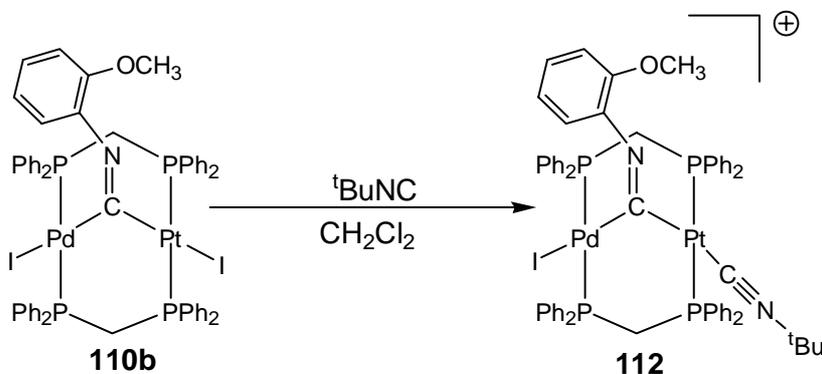


Schéma 84

Après addition d'un équivalent de  ${}^t\text{BuNC}$  sur **110b** (Schéma 84), le sel  $[\text{IPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-}o\text{-anisyl})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{NBu}^t)]\text{I}$  **112** est isolé sous la forme d'un solide orange stable à l'air. L'obtention de monocristaux de **112** nous a permis de confirmer par des études radiocristallographiques la coordination du ligand isonitrile additionnel sur le Pt ; l'*o*-anisylisonitrile occupant la position pontante. L'*o*-anisylisonitrile étant un meilleur  $\pi$ -accepteur comparé au  ${}^t\text{BuNC}$ , il peut compenser plus efficacement l'électrodonation exercée par les deux ligands dppm (Figure 77).<sup>§§§§</sup> Les données cristallographiques de **112** sont présentées dans le tableau 24 de l'Annexe 1 situé à la fin du chapitre.

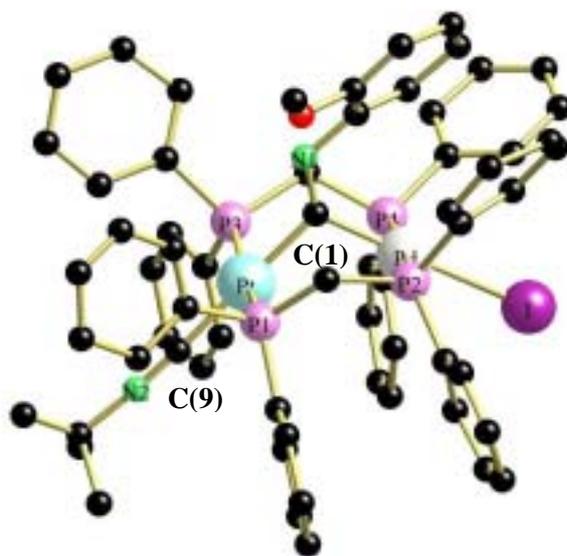


Figure 77 : Structure moléculaire de **112** avec la numérotation.

Comparé à **111b**, la distance entre les deux centres métalliques Pd et Pt a augmenté de 3,0273(9) à 3,0287(12) Å. Comme pour **111b**, le ligand isonitrile pontant est fortement déformé ( $123,8(11)^\circ$ ) et est incliné vers le fragment  $\text{PdP}_2\text{I}$ . L'*o*-anisylisonitrile pontant de manière symétrique les deux centres métalliques ( $d(\text{Pt-C}(1))$  2,011(12) Å et  $d(\text{Pd-C}(1))$  2,012(12) Å). La distance entre le Pt et le ligand terminal  ${}^t\text{BuNC}$  ( $d(\text{Pt-C}(9))$  1,983(19) Å) est identique à celle rencontrée dans  $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{CN-}{}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{Me}\}]$  (1,989(8) Å). Comme **111b**, le métallocycle  $\text{Pd}(\text{P-C-P})_2\text{Pt}$  de **112** adopte une conformation bateau. Les angles et les longueurs sélectionnés pour **112** sont présentés dans le tableau ci-dessous.

<sup>§§§§</sup> Les atomes d'hydrogène et le contre-ion sont omis pour des raisons de clarté.

Liaisons (Å)		Angles (°)	
Pt-C(1)	2,011(12)	C(9)-Pt-C(1)	179,7(6)
Pd-C(1)	2,012(12)	I(1)-Pd-C(1)	178,4(4)
C(1)-N(1)	1,278(16)	P(1)-Pt-C(9)	93,4(4)
Pd-I(1)	2,7121(18)	P(1)-Pt-P(3)	167,49(14)
Pt-C(9)	1,983(19)	P(2)-Pd-P(4)	170,62(11)
Pt•••Pd	3,2087(12)	Pd-C(1)-Pt	105,8(5)
Pt-P(3)	2,299(3)	C(1)-N(1)-C(2)	123,8(11)
Pd-P(4)	2,365(3)	P(2)-C(26)-P(1)	114,9(6)
Pd-P(2)	2,337(3)	P(1)-Pt-C(1)	86,4(3)
Pt-P(1)	2,321(3)	P(3)-Pt-C(1)	85,3(3)
C(9)-N(2)	1,16(2)	P(3)-Pt-C(9)	94,9(4)
C(10)-N(2)	1,51(2)	P(2)-Pd-I(1)	95,25(8)
		P(4)-Pd-I(2)	93,75(8)
		Pt-C(9)-N(2)	178,6(16)
		C(9)-N(2)-C(10)	175(2)
		P(3)-C(51)-P(4)	114,9(6)

Tableau 22 : Angles et longueurs sélectionnés pour **112**.

A notre connaissance, **112** est le premier exemple de système A-frame du groupe du Ni portant deux isonitriles différents. Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  ainsi que les constantes de couplage sont similaires à ceux précédemment obtenus pour **111b**. Le signal obtenu en RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  est légèrement plus blindé apparaissant à  $\delta$  -2860 ppm avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  de respectivement, 3220 et 325 Hz. Les groupements méthoxy et *tert*-butyles sortent sous la forme de deux singulets bien résolus à  $\delta$  3,43 et 0,86 ppm. Toutefois, les groupements méthylènes de la dppm apparaissent à  $\delta$  3,16 ppm sous la forme d'un signal très large.

De la même manière que les exemples précédents, les dérivés bis(isonitriles) **113** et **114** peuvent être obtenus par addition d'un équivalent de l'isonitrile correspondant sur les dérivés **105** et **108** conduisant respectivement à des complexes cationiques du type  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-R})\text{Pt}(\text{CN-R})]\text{Cl}$  (**113** R = xylyl, **114** R = PCP) (Schéma 85). La présence dans **113** et **114** à la fois d'un ligand isonitrile pontant et terminal est aisément mis en évidence par la présence d'une vibration  $\nu(\text{C=N})$  d'intensité moyenne à 1619 (**113**) et 1611 (**114**)  $\text{cm}^{-1}$  et



Il existe cependant quelques différences entre les systèmes Ni-Pt et Pd-Pt : (i) dans **115** (*Schéma 86*), les deux centres métalliques sont connectés par le biais d'une liaison Ni-Pt courte de 2,5892(9) Å, (ii) le ligand isonitrile dans **115** est lié au Ni, alors que le ligand chlorure est lié au Pt et (iii) l'ajout d'un équivalent supplémentaire de MeNC conduit au dérivé tris(isonitrile) **116** présentant un Ni pentacoordiné. Par opposition, l'ajout d'un excès d'*o*-anisyl isonitrile sur **111b** conduit au complexe A-frame dicationique **117**. En comparaison de **110b** et **111b**, les signaux du spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sont encore plus déblindés à  $\delta$  19,0 ppm ((P(Pt)) et 24,8 (P(Pd)) ppm avec des constantes de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  et  $^3J_{\text{Pt-P}}$  respectivement de 3096 et 393 Hz. Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  présente un triplet détriplé large centré à  $\delta$  -2924 ppm. Toutefois, **117** n'a pu être isolé sous forme de cristaux car après recristallisation, seul **111b** est obtenu. Cette dissociation du troisième ligand isonitrile a été également notée pour les complexes dicationiques  $[(\text{Ar-NC})\text{Pt}(\mu\text{-C=N-Ar})\text{Pt}(\text{CN-Ar})]^{2+}$ .<sup>7a</sup>

### 3.3.6. Etude préliminaire des propriétés photophysiques des complexes homobimétallique (102a) et hétérobimétalliques (104, 111b) :

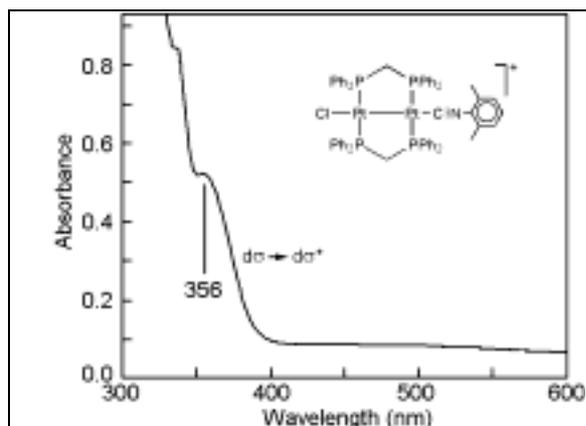
#### 3.3.6.1. Propriétés de luminescence des dérivés d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> homobimétallique (102a) et hétérobimétallique (104) :

Très récemment, *Harvey et al.* ont décrit des complexes homobimétalliques d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> contenant des ligands isonitriles et présentant des propriétés de luminescence à température ambiante à l'état solide et en solution à 77 K alors que les précurseurs binucléaires **94-96** n'en présentent pas (*Figure 60*).<sup>6,37</sup> Au regard de ces travaux et dans le cadre d'une collaboration avec le Pr *Pierre Harvey* initié lors de l'étude de la réactivité du complexe hétérobimétallique  $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{PtCl}]$ , il était pertinent d'examiner également les propriétés photophysiques des complexes hétérobimétalliques Pd-Pt incorporant un ligand isonitrile qui, à ce jour, n'avait jamais été réalisé.

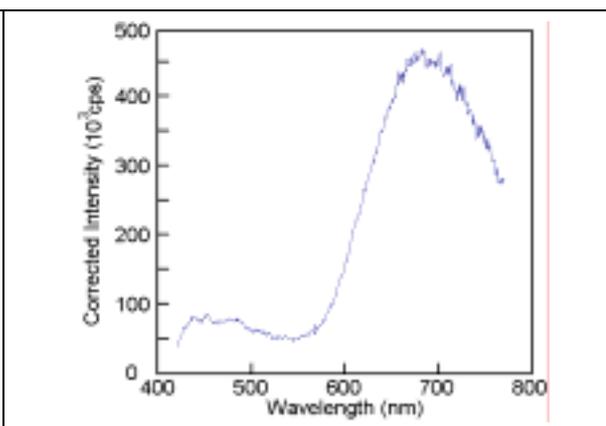
Le spectre d'absorption de **102a** (*Figure 78*) présente une faible bande d'absorption à environ 350 nm (dans MeCN,  $\epsilon = 4500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) s'affinant sensiblement en refroidissant la solution. La sensibilité élevée du  $\lambda_{\text{max}}$  (déplacement vers le bleu) et la diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en diminuant la température de 298 K à 77 K sont en accord avec une transition  $d\sigma \rightarrow d\sigma^*$ . Un tel comportement a

précédemment été souligné par *Harvey et al.* dans le cas de complexes  $d^9-d^9 M_2(\mu\text{-dppm})_2L_2^{2+}$  ( $M = Pd, Pt$ ) contenant des ligands isonitriles et est à relier à la disparition des bandes vibroniques « chaudes » au fur et à mesure que l'échantillon est refroidi.<sup>6,37</sup>

Sous excitation à  $\lambda_{\text{max}} > 350$  nm, le complexe dissymétrique **102a**, contenant un ligand xylil isonitrile en position axiale, présente une faible luminescence à 77 K (*Figure 79*). A température ambiante, la luminescence pour **102a** n'est pas détectable en solution (PrCN) et est faible à l'état solide (trop faible pour extraire  $\tau_e$ )<sup>\*\*\*\*\*</sup>. Toutefois, le même maximum d'émission est observé. Le spectre d'excitation de **102a** se superpose sur celui d'absorption indiquant que l'origine de la fluorescence vient effectivement de **102a** et non d'une impureté. Les caractéristiques spectrales et photophysiques de **102a** sont les suivantes :  $\lambda_{\text{max}} = 690$  nm,  $\tau_e = 5,7 \pm 0,5$   $\mu\text{s}$ ,  $\phi = 0,0033$ .<sup>†††††</sup> Ces valeurs sont comparables à celles reportées par *Harvey et al* pour les dérivés  $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CNR})_2]^{2+}$  ( $R = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-iPr, } ^t\text{Bu}$ ).<sup>6,37</sup>



**Figure 78** : Spectre d'absorption dans le PrCN (77 K) de **102a**.



**Figure 79** : Spectre d'émission dans le PrCN (77 K) de **102a**.

A notre connaissance, seuls deux autres exemples de complexes du  $Pt_2$  dissymétriques  $[Pt_2(\mu\text{-dppm})_2Cl(L)]^+$  ( $L = (4\text{-chlorophényl})(4\text{-pyridyl})\text{acétylène}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 420$  nm,  $\tau_e = 0,21$   $\mu\text{s}$  et  $L = 2,4,6\text{-triméthylpyridine}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 591$  nm,  $\tau_e = 3,2$   $\mu\text{s}$ ) ont été reportés.<sup>38</sup> La nature de l'état excité responsable de l'émission a été attribuée pour le premier à un état intraligand  $^3\pi\pi^*$ ,<sup>39</sup> tandis que pour le second, elle a été attribuée à un état triplet  $^3d\sigma d\sigma^*$ . Au regard de ces travaux et des grandes similitudes photophysiques avec les complexes  $M_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CNR})_2^{2+}$  ( $M = Pd, Pt$ ) (grand déplacement de Stokes (différence d'énergie entre la

\*\*\*\*\*  $\tau_e$  : durée de vie.

†††††  $\phi$  : rendement quantique de fluorescence.

bande d'absorption de plus basse énergie et l'émission) d'environ  $13600\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de **102a** et grande durée de vie de la luminescence), l'émission de **102a**, qui ne présente pas de structure vibronique, est attribuée à l'état triplet  $^3d\sigma d\sigma^*$ .

Par comparaison, le complexe hétérobimétallique  $[(\text{xylylNC})\text{Pd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Pt}(\eta^1\text{-dppm}=\text{O})][\text{BF}_4]$  **104** présente un spectre d'absorption similaire à celui de **102a** où une bande d'absorption  $d\sigma \rightarrow d\sigma^*$  est également observée à 364 nm (Figure 80).

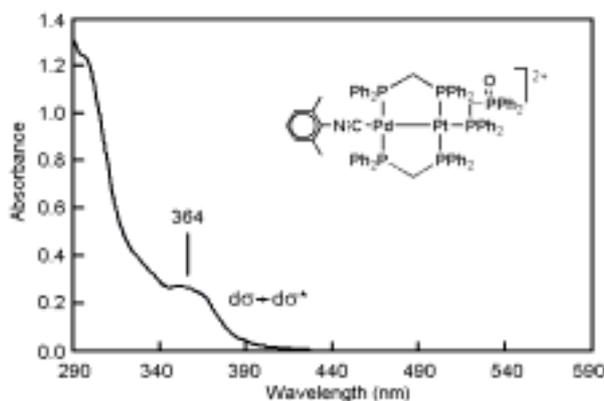


Figure 80 : Spectre UV-visible de **104** dans PrCN à 77 K.

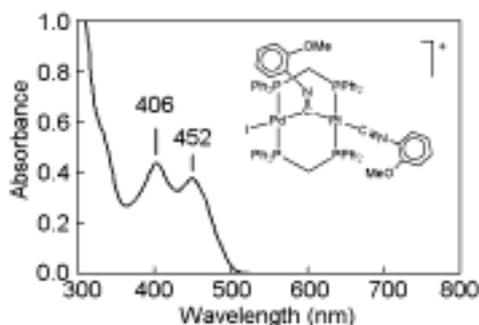
**104** est également luminescent à 77 K comme c'était le cas pour le complexe **102a**. Il présente des caractéristiques similaires à celles du complexe homobinucléaire **102a** (bande large à environ 730 nm). Malheureusement, l'harmonique de longueur d'onde d'excitation masque cette bande d'émission empêchant de déterminer les caractéristiques photophysiques de **104** (i.e le rendement quantique). Le fait qu'aucune structure vibronique n'est observée en émission laisse suggérer que l'émission ne s'effectue pas à partir d'un état intraligand  $\pi\pi^*$ . Au vue des caractéristiques similaires à celles des complexes  $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CNR})_2^{2+}$  ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu, xylyl}$ ) (déplacement de Stokes ( $\sim 13700\text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , et forme de la bande), la bande d'émission peut être également attribuée à un état triplet  $^3d\sigma d\sigma^*$ . Aucune émission à température ambiante n'a été observée pour **104** en solution. Ce comportement peut s'expliquer par une rupture aisée photoinduite de la liaison M-M' couramment constatée dans les espèces d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup>.<sup>40</sup> A l'état solide, une émission analogue à celle à 77 K est observée mais celle-ci s'est révélée trop faible pour être exploitée.

### 3.3.6.2. Propriétés de luminescence du dérivé hétérobimétallique d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>

#### A-frame 111b :

Les complexes A-frame luminescents sont extrêmement rares. Le peu d'exemples connus dans la littérature sont les espèces d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> contenant des ligands éthylnyles<sup>41</sup> et des clusters A-frame triangulaires Pt<sub>2</sub>Au.<sup>42</sup> Au regard des résultats prometteurs obtenus en luminescence pour les complexes homo- et hétérobimétalliques d<sup>9</sup>-d<sup>9</sup> M-M' (M = Pd, Pt et M' = Pd, Pt) incorporant des ligands isonitriles terminaux,<sup>6,37</sup> il était naturel d'examiner les propriétés en luminescence des complexes hétérobimétalliques d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> Pd-Pt présentant un ligand isonitrile pontant. Ce travail constitue la première étude sur le sujet.

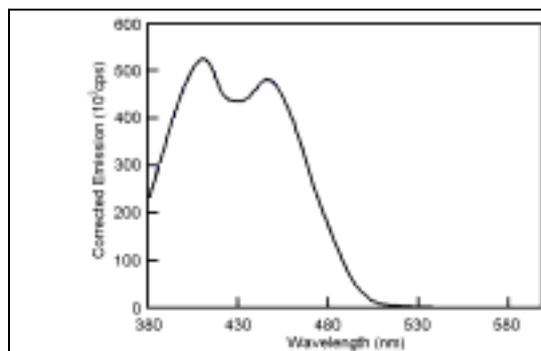
Le spectre d'absorption de [IPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=N-o-anisyl)Pt(CN-o-anisyl)]I **111b** dans PrCN à 77 K présente deux bandes de basses énergies ( $\epsilon \approx 4000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dans la région de 400-500 nm (*Figure 81*). L'insertion du ligand isonitrile dans la liaison métal-métal conduit à une rupture de la liaison métal-métal et par conséquent, à une élongation considérable de l'interaction M•••M (d(Pd•••Pt) 3,0273(9) Å) dans **111b** permettant donc d'exclure une transition dσ\*→dσ. Des études réalisées sur des complexes binucléaires d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup> ont montré que ces bandes d'absorption de basses énergies sont attribuées à des transitions dσ\*→pσ dont la valeur du maxima est liée à la distance métal-métal<sup>37d,43-45</sup> et à la nature des substituants liés aux centres métalliques.<sup>46</sup>



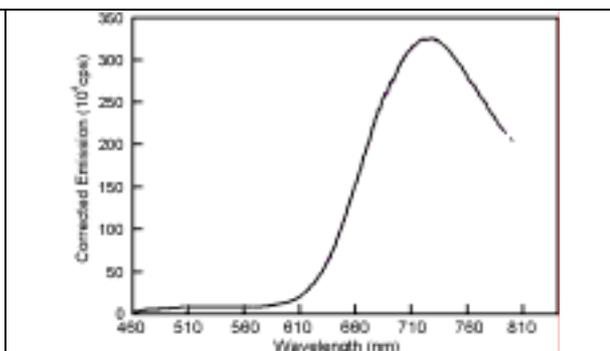
**Figure 81** : Spectre d'absorption de **111b** dans PrCN à 77 K.

Alors que le dérivé mono isonitrile [CIPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=N-o-anisyl)PtCl] **110a** n'est pas luminescent, le dérivé bis(isonitrile) [IPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=N-o-anisyl)Pt(CN-o-anisyl)]I **111b** l'est à 77K dans PrCN (*Figure 83*). Le spectre d'excitation de **111b** se superpose sur celui d'absorption indiquant que l'origine de la fluorescence vient

effectivement de **111b** (Figure 82). Le spectre émission en solution à 77K conduit à une bande d'émission large à  $\lambda_{\text{max}} = 725 \text{ nm}$  ( $\tau_e = 1,6 \pm 0,1 \mu\text{s}$ ,  $\phi = 0,0043$ ), qui ne peut pas être attribuée à une transition vers des états excités  $d\sigma^* \rightarrow d\sigma$ , car il n'y a pas de liaison métal-métal. Cette valeur du maxima d'émission est comparable à celle d'autres systèmes A-frame  $d^8-d^8$  d'iridium et de platine.<sup>43,46</sup>



**Figure 82** : Spectre d'excitation dans PrCN à 77 K de **111b**.



**Figure 83** : Spectre d'émission dans PrCN à 77 K de **111b**.

Selon des calculs *DFT* effectués par le *Pr Harvey* sur les orbitales frontières, il semblerait que la nature des états singulets et triplets excités de plus basse énergie seraient des états de transfert de charge allant du fragment I-Pd-( $\mu$ -C=N)-Pt au fragment Pt-(C $\equiv$ N).

#### 4. Elaboration de métallopolymères présentant une structure A-frame:

Les résultats présentés dans ce paragraphe constituent des résultats préliminaires. Récemment, *Harvey et al.* ont développé une famille de métallopolymères contenant des liaisons M-isonitrile (Figure 60).<sup>6,37</sup> Ces métallopolymères rigides, conjugués/non conjugués basés sur des fragments homobimétalliques  $d^9-d^9 M_2(\mu\text{-dppm})_2^{2+}$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) et reliés entre eux par des ligands diisonitriles présentent des propriétés de luminescence en solution et à l'état solide.<sup>6,37</sup> Dans ces derniers, le ligand bis-isonitrile est coordiné au centre métallique en position terminale et les deux centres métalliques sont reliés l'un à l'autre par une liaison métal-métal. En comparaison à ces travaux, il paraissait pertinent d'examiner les propriétés photophysiques de métallopolymères incorporant des ligands isonitriles où la liaison métal-métal est absente, c'est-à-dire, possédant une structure A-frame. Dans cette optique, il était nécessaire de trouver un ligand capable de conduire naturellement à ce type de conformation. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser le 1,2-bis-(2-isocyanophénoxy)éthane (Schéma 87).

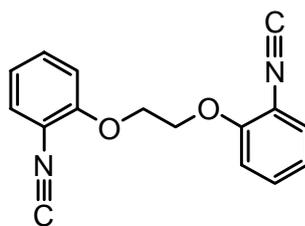


Schéma 87

Dans le passé, ce diisonitrile a été exclusivement utilisé comme ligand chélatant sur des complexes mononucléaires. Cependant, des simulations effectuées par le *Pr Pierre Harvey* de la coordination effective de ce ligand diisonitrile sur les fragments homo- et hétérobimétalliques  $MM'(\mu\text{-dppm})_2^{2+}$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $M' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) ont montré que le modèle pontant était le seul rationalisable compte tenu des contraintes stériques pour des systèmes carré-plans. Le changement de la nature de l'halogène jouant également un rôle important dans les caractéristiques photophysiques de ces polymères organométalliques, une variation systématique de l'halogénure dans la liaison  $M\text{-X}$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) a été réalisée. Les études préliminaires en luminescence des complexes présentés dans les paragraphes précédents indiquent que la présence d'un ligand iodé constitue un paramètre primordial dans l'obtention de bonnes propriétés en luminescence. Ainsi, les polymères chlorés et iodés **118-119** ont été synthétisés par réaction du 1,2-bis-(2-isocyanophénoxy)éthane (diNC) avec les complexes **94** et **96**. (Schéma 88).

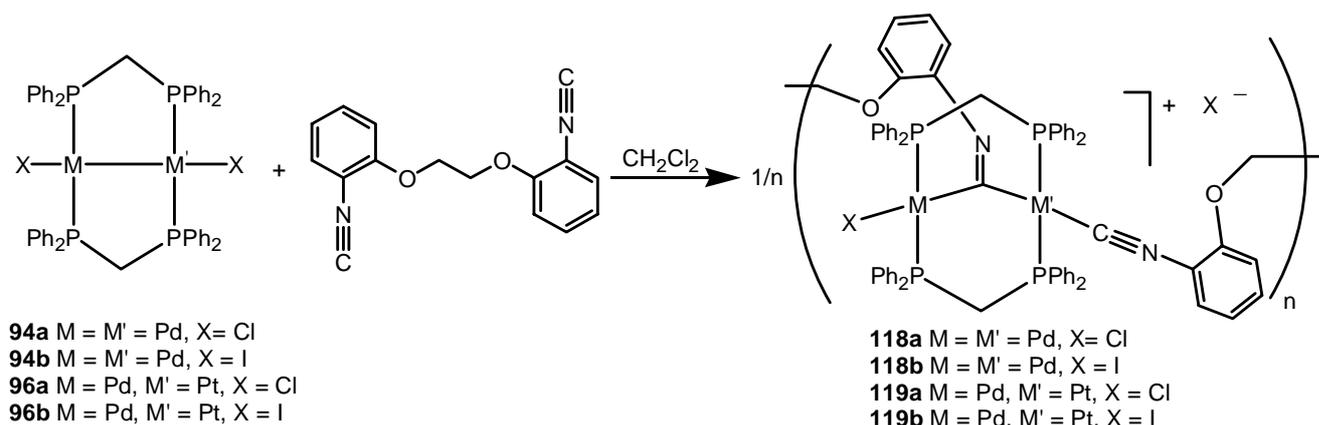


Schéma 88

Les résultats *ab-initio* de la modélisation de **118-119** ont été confirmés par l'étude des spectres IR de ces métallopolymères. Ainsi, deux bandes d'absorption distinctes pour l'isonitrile coordonné de manière pontante  $\nu(\text{C}=\text{N})$  et terminale  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  sont observées à des positions habituelles (Tableau 23).

Complexe	$\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>118a</b>	1620 ; 2166
<b>118b</b>	1625 ; 2173
<b>119a</b>	1630 ; 2170
<b>119b</b>	1634 ; 2177

**Tableau 23** : Bandes d'absorption IR(KBr) de **118-119** illustrant le mode pontant et terminal.

Les dérivés chlorés, stables à l'air **118a** et **119a** sont relativement peu solubles et précipitent rapidement sous la forme d'un solide jaune au fur et à mesure de l'ajout du ligand diisonitrile diNC. Malgré la faible solubilité de **118a**, son spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a pu être réalisé. Deux signaux distincts ont ainsi été observés à 15,2 ( $^{31}\text{P}\text{-Pt}$ ) et 17,5 ppm ( $^{31}\text{P}\text{-Pd}$ ) (proche de ceux du composé **111a**). **111a**, par la présence des deux ligands *o*-anisyl isonitrile dont la structure est proche de celle du ligand diNC peut être considéré comme un composé modèle pour réaliser des comparaisons avec notre polymère. La constante de couplage  $^1J_{\text{Pt-P}}$  de **118a** est du même ordre de grandeur que celle de **111a** (3520 contre 3208 Hz). Les signaux obtenus en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sont légèrement élargis par rapport à ceux du composé modèle suggérant la présence d'oligomères (plutôt que de polymères) en solution et attestent d'une coordination sélective du ligand isonitrile sur le centre métallique Pt. Malheureusement, la spectrométrie MALDI-TOF de **118a** ne nous a pas donné d'informations sur la taille du polymère. En effet, dans ce cas, seul le fragment  $\text{PdPt}(\text{dppm})_2$  est observé par cette technique. Afin de dissoudre un maximum du produit **118a**, un bain ultrason a été utilisé. En se servant de cette méthode, une certaine quantité a pu être dissoute (le résidu est filtré pour obtenir une solution claire) mais après quelques heures, un précipité apparaît à nouveau. Ce dernier peut être ensuite redissout suivant la même procédure. Ce procédé est cyclique et reproductible. Afin d'expliquer un tel comportement, un équilibre polymère (solide)-oligomère (solution) est proposé ; comportement largement démontré pour le complexe binucléaire  $\text{Pd}_2(\text{dmb})_2\text{Cl}_2$  (dmb = 1,8-diisocyno-*p*-méthane)<sup>37</sup> et les autres polymères de type  $\text{d}^8 \text{Pd}(\text{diphos})(\text{isonitrile})$ .<sup>47</sup> Les mesures préliminaires réalisées en solution par mesures  $T_1/\text{NOE}$ <sup>48</sup> ont permis de montrer que l'oligomère en solution devrait être le dimère, ce qui est compatible avec les données spectroscopiques présentées plus haut.

Les métallopolymères iodés **118b** et **119b** ont été isolés sous la forme de solides oranges de couleur vive, stables à l'air. Comparée à **118a** et **119a**, leur solubilité est accrue, ce qui peut

s'expliquer par la plus grande facilité de dissociation de la liaison M-I. Des études sont actuellement en cours pour confirmer ces résultats et étudier la stabilité, les propriétés photophysiques ainsi que les conformations possibles des polymères **118-119**.

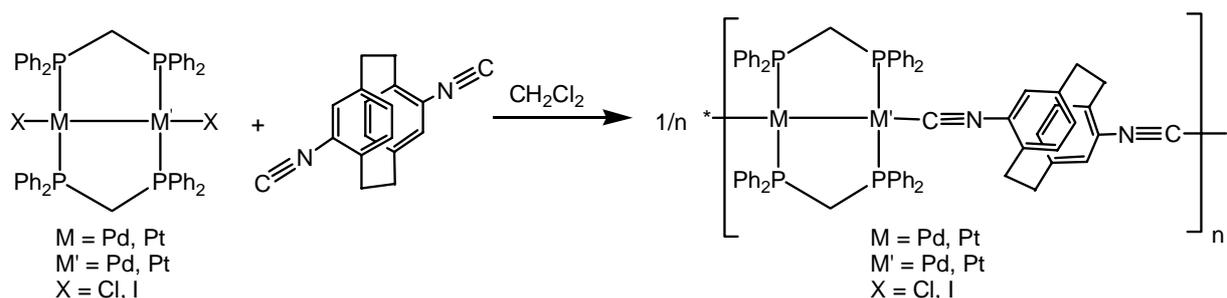
## 5. Conclusion :

Les complexes homo- et hétérobimétalliques contenant des ligands isonitriles variés, synthétisés dans ce chapitre, ont permis d'examiner l'ensemble des paramètres déterminant le mode de coordination du ligand isonitrile (terminal contre pontant) d'une manière empirique. Ainsi, nous avons pu conclure que l'obtention de tel ou tel mode de coordination était liée à une somme de différents facteurs subtils : (i) le pouvoir  $\pi$ -accepteur du ligand isonitrile, (ii) la richesse en électrons du centre métallique, (iii) la nature de la liaison M-X et enfin, (iv) la polarité du solvant utilisé. Dans le cas d'un mode de coordination pontant, la densité électronique sur les centres métalliques est contrôlée par l'inclinaison du groupement R de l'isonitrile. Plus l'angle R-C=N est inférieur à  $140^\circ$ , plus le pouvoir  $\pi$ -accepteur de l'isonitrile est élevé.<sup>34</sup>

Un autre aspect de cette étude a été d'étudier la réactivité du 4-isocynoPCP vis-à-vis de ces complexes homo et hétérobimétalliques. Au regard des paramètres déterminant le mode de coordination d'un ligand isonitrile présentés plus haut, nous avons pu classer le pouvoir  $\pi$ -accepteur de ce dernier vis-à-vis d'autres ligands isonitriles. Le pouvoir  $\pi$ -accepteur de nos ligands isonitriles utilisés dans ces expériences augmentent dans l'ordre suivant : xylylNC  $\approx$  cyclohexylNC, PCPNC, *p*-tolylNC  $\approx$  *o*-anisylNC, tosylméthylNC,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{NC}$  alors que le pouvoir  $\sigma$ -donneur diminue dans ce même ordre. De plus, l'analyse des propriétés photophysiques de ces complexes a présenté des résultats intéressants : obtention de luminescence, caractéristique qui n'est pas forcément systématique pour les dérivés de type  $d^8-d^8$  et  $d^9-d^9$ . Toutefois, une modélisation des orbitales moléculaires mises en jeu dans ces transitions électroniques et une étude systématique des autres complexes homo- et hétérobimétalliques contenant les ligands isonitriles, plus particulièrement le 4-isocynoPCP sont actuellement en cours afin de compléter ces mesures préliminaires. Les complexes homo- et hétérobimétalliques du 4-isocynoPCP devraient posséder des propriétés singulières dues à la présence de l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$ .

Ces travaux nous ont également permis d'examiner la sélectivité du site de coordination (Pd contre Pt) dans les complexes hétérobimétalliques  $[XPd(\mu\text{-dppm})_2PtX]$  (**96a** X = Cl, **96b** X = I) vis-à-vis d'attaques nucléophiles et électrophiles. Une préférence exclusive dans ces réactions pour l'atome de Pt a ainsi été notée. A titre d'exemple, la coordination des ligands isonitriles terminaux sur les complexes hétérobimétalliques  $[XPd(\mu\text{-dppm})_2PtX]$  (**96a** X = Cl, **96b** X = I) est exclusivement observée sur l'atome de Pt.

Enfin, dans une dernière partie, le choix d'un ligand diisonitrile approprié nous a permis d'élaborer les premiers exemples de métalpolymères incorporant des ligands diisonitriles avec une structure A-frame. Des calculs *ab-initio*, des mesures de fluorescence, l'étude du comportement des polymères organométalliques **118-119** vis-à-vis de la température sont actuellement en cours afin de compléter ces résultats préliminaires. Une extension éventuelle de ce travail consistera à synthétiser le ligand 4,16-diisocynoPCP et de l'utiliser comme brique de construction pour l'élaboration de métalpolymères (Schéma 89).



## 6. Partie expérimentale :

Les complexes  $ClPd(\mu\text{-dppm})_2PdCl$  (**94a**),<sup>49</sup>  $IPd(\mu\text{-dppm})_2PdI$  (**94b**),<sup>49</sup>  $ClPt(\mu\text{-dppm})_2PtCl$  (**95**),<sup>50</sup>  $ClPd(\mu\text{-dppm})_2PtCl$  (**96a**),<sup>49</sup>  $IPd(\mu\text{-dppm})_2PtI$  (**96b**),<sup>49</sup>  $[ClPd(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-C=N-Ph})PdCl]$  (**103c**)<sup>28</sup> ont été préparés à partir de méthodes décrites dans la littérature. La synthèse du 4-isocynoPCP a été présentée dans le chapitre 1. L'*o*-anisyl isonitrile a été synthétisé suivant une procédure identique à celle décrite pour le *p*-anisyl isonitrile.<sup>51</sup> Le 1,2-bis-(2-isocyanophénoxy)éthane a été préparé suivant une méthode décrite dans la littérature.<sup>52</sup> Le xylol isonitrile, le *t*-butyl isonitrile, le tosylméthyl isonitrile sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt( $\eta^1$ -dppm=O)][BF<sub>4</sub>] (97b)**: To a suspension of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in THF (50 mL) were added dppm=O (121 mg, 0.3 mmol) and 44 mg (0.4 mmol) of NaBF<sub>4</sub>. The mixture, which became gradually clear, was stirred for 1 d at 298 K, filtered and evaporated to dryness. The orange solid was extracted with 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Layering of the extract with Et<sub>2</sub>O afforded orange crystals of **97b**, solvated with 1 molecule of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, in 66% yield (111 mg). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.78-6.52 (m, 60 H, Ph); 6.60 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 4.25 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 120.0 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 23.4 (d, Pt-PCH<sub>2</sub>P=O, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 7 Hz), 4.0 (Pt-P( $\eta^1$ -dppm), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2242 Hz), -3.9 (m, Pt-P( $\mu$ -dppm), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2944 Hz), -5.8 (m, Pd-P( $\mu$ -dppm)); Mass FAB (rel. int.): 1505.5 (6%) PdPt(dppm)<sub>3</sub>ClO, 1489.9 (12%), PdPt(dppm)<sub>3</sub>O, 1454.0 (9%) PdPt(dppm)<sub>3</sub>, 1104.9 (100%) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl, 1070.0 (79 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>. Anal. Calcd for C<sub>75</sub>H<sub>66</sub>BClF<sub>4</sub>OP<sub>6</sub>PdPt • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 54.40; H, 4.09. Found: C, 54.46; H, 4.44%.

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(H)Cl][BF<sub>4</sub>] (98)**: 17.5  $\mu$ L (0.106 mmol) of HBF<sub>4</sub> (54 % wt) in diethyl ether were added to a 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution containing 100 mg (0.088 mmol) of **96a**. The solution was stirred for 30 min, and then evaporated to dryness. The yellow residue was rinsed with diethyl ether and dried. Yield 90 % (90 mg). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.76-7.12 (m, 40 H, Ph); 4.48 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 53 Hz), -15.56 (qt, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 888, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 8Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  13.6 (m, Pd-P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 166 Hz), 12.1 (m, Pt-P, *N* = 77 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2335 Hz). The PF<sub>6</sub> salt [ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(H)Cl][PF<sub>6</sub>] was prepared in a similar manner: LSIMS (rel. int.): 1142.5 (16%) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H, 1141.5 (18 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1105.8 (56%) PdPt(dppm)<sub>2</sub>ClH, 1103.8 (100 %) PdPt(dppm)<sub>2</sub>Cl. UV-visible (THF):  $\lambda_{\max}$  = 383 nm ( $\epsilon$  = 10030 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>50</sub>H<sub>45</sub>BCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>P<sub>4</sub>PdPt • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 46.65; H, 3.61. Found: C, 46.62; H, 3.79 %.

**[(OC)<sub>4</sub>Fe( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(CN-PCP)] (100)**. To a suspension of [(OC)<sub>3</sub>Fe{ $\mu$ -CO}{ $\mu$ -dppm}<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] (62 mg, 0.075 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL), the equivalent amount of 4-isocyanoPCP (17 mg, 0.075 mmol) dissolved in 1 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added (over 5 min). The resulting clear solution was stirred for a further 10 min. Then, the solvent was removed affording **100** in quantitative yield. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2204(s), cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C $\equiv$ N); 2052(s), 1976(s), 1941(vs), 1931 (vs)  $\nu$ (CO) cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR:  $\delta$  1.70 (d, P<sub>Pt</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 20 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3319 Hz), 24.88 (d, P<sub>Fe</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 20 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 144 Hz) ppm. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  2.78-3.25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.12-6.83 (m, 7H<sub>aromatic</sub>), 7.43-7.96 (m, 20H, Ph) ppm. Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>FeNO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : C, 49.6, H, 3.43, N, 1.23 Found : C, 49.52, H, 3.38, N, 1.21.

**[ClPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)PtCl] (101b).** Tosylmethyl isocyanide (19.5 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 15 min to a stirred solution of **95** (123 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The yellowish solution was stirred for 1 d and then, evaporated to dryness. The yellow residue, obtained in quantitative yield, was washed with 3 mL of Et<sub>2</sub>O and dried in vacuum. Yield: 84 % (112 mg). IR (KBr): 1640 (w)  $\nu$ (C=N) cm<sup>-1</sup>.

**[ClPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(CNxylyl)](BF<sub>4</sub>) (3').** Xylyl isocyanide (13 mg, 0.10 mmol), diluted in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **95** (114 mg, 0.10 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After one day, NaBF<sub>4</sub> (110 mg, 10 equivalents) was added and stirring was continued during one week. After filtration, the volume of the yellowish solution was reduced under vacuum and layered with diethyl ether. After several days, yellow needles were formed. Yield: 113 mg (80 %) IR (KBr): 2157 (s) ( $\nu_{\text{CN}}$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  8.00-6.76 (m, 43H, Ph), 4.59 (m, br, 4H, PCH<sub>2</sub>P), <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 60.4), 1.70 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  1.2 (m, 2P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2367, *N* = 89), -1.7 (m, 2P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3069, *N* = 90). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 226 (62700), 348 (2330). Anal. Calc. for C<sub>59</sub>H<sub>53</sub>BClNP<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 48.09; H, 3.67; Found C 47.84; H 3.55.

**[ClPt( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(CNPCP)]Cl (102b).** 4-isocyananPCP (23.3 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **95** (123 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The yellowish solution was stirred for 2 h and then, evaporated to dryness. The yellow residue, obtained in quantitative yield, was washed with 3 mL of Et<sub>2</sub>O and dried in vacuum. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2147(s) cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.59-6.26 (m, 47 H, Ph + 7H<sub>aromatic</sub>), 4.61 (m, br, 4 H, PCH<sub>2</sub>P), 3.15-2.47 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.3 (m, 2 P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2023 Hz), 2.7 (m, 2 P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2925 Hz) ppm. UV-vis (MeCN) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ): 231 (47700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 273 (15400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 314 (6100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 363 (1200 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>67</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 52.71; H, 3.94; N 1.05 Found C 52.66; H 3.83.

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>( $\mu$ -C=N-PCP)PdCl] (103b).** 4-isocyananPCP (23.3 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **94a** (105 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The reddish solution was stirred for 2 h and then, evaporated to dryness. The red residue, obtained in quantitative yield, was washed with 3 mL of Et<sub>2</sub>O and dried in vacuum. IR (KBr): 1616(w) cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C=N); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  17.4 (s, br) ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.10-2.52 (m, 8 H), 2.79 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>P), 5.62 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>, *J*<sub>I</sub> = 7.9 Hz), 5.70 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>, *J*<sub>I</sub> = 7.9 Hz), 6.01 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>, *J*<sub>I</sub> = 7.9 Hz), 6.09 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>, *J*<sub>I</sub> = 7.9 Hz), 6.28

(d, 1 H<sub>aromatic</sub>,  $J_1 = 7.9$  Hz), 6.33 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>,  $J_1 = 7.9$  Hz), 6.36 (s, 1 H), 7.01-8.30 (m, 40 H, Ph) ppm. UV-vis (MeCN) [ $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ): 228 (65800 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 287 (20600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 447 (18775 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>67</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> • 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 60.97; H 4.52; N 1.05. Found: C 60.87; H 4.48; N 0.98.

**[(xylylNC)Pd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt( $\eta^1$ -dppm=O)][(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (104).** Xylyl isocyanide (11 mg, 0.084 mmol), diluted in 1 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **97b** (120 mg, 0.076 mmol) in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After one day, NaBF<sub>4</sub> (84 mg, 10 equivalents) was added and stirring was continued during one week. The mixture was filtered and evaporated to dryness. The resulting orange residue was washed with diethyl ether and dried. Yield: 160 mg (90%). IR(KBr): 2167(s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.77-6.99 (m, 63H, Ph), 6.80 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>P), 4.56 (m, br, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 1.76 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: 25.6 (s, Pt-PCH<sub>2</sub>P=O), -0.98 (Pt-P( $\eta^1$ -dppm)), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2576,  $N = 87$ ), -3.98 (m, Pt-P( $\mu$ -dppm)), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2449 Hz,  $N = 77$ ), -6.18 (m, Pd-P( $\mu$ -dppm)). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ( $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$ ): 227 (57500), 270 (22400), 307 (13500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 375 (3100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>88</sub>H<sub>87</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>NOP<sub>6</sub>PdPt • 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 54.65; H, 4.61; N, 0.71; Found C 54.58; H 4.55, N 0.69.

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(CNxylyl)]Cl (105):** Xylyl isocyanide (13 mg, 0.1 mmol), diluted in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **94a** (114 mg, 0.1 mmol) in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The yellowish solution was concentrated and yellow **106** was precipitated by addition of hexane. The yellow powder obtained after filtration was washed with diethyl ether and dried. Yield: 89 % (120 mg). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2197(s) cm<sup>-1</sup> (v(CN)); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74-6.77 (m, 43H, Ph); 4.65 (m, br, 4H, PCH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 68.6 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): -6.2 (Pd-P,  $N = 88$  Hz, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 76 Hz), -1.3 (m, Pt-P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2590). <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): -2407 (tt, br, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2590, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 76 Hz). Anal. Calcd For C<sub>59</sub>H<sub>53</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>4</sub>PdPt • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 53.01; H, 4.08; N, 1.03. Found: C, 53.48; H, 4.22; N, 1.22 %.

**[ClPd( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>Pt(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)]Cl (106):** A solution of cyclohexyl isocyanide (12.5  $\mu$ L, 0.1 mmol), diluted in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The yellowish solution was concentrated and yellow **106** was precipitated by addition of hexane. Yield: 72 % (97 mg). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2197s, cm<sup>-1</sup> (v(CN)); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): -6.1 (Pd-P,  $N = 86$  Hz, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 78 Hz), -1.2 (m, Pt-P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>

= 2599 Hz). Anal. Calcd For  $C_{57}H_{55}Cl_2NP_4PdPt \cdot CH_2Cl_2$ : C, 52.17; H, 4.30; N, 1.05. Found: C, 51.98; H, 4.12; N, 1.01%.

**[ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ -C=N-CH $_2$ PPh $_3$ )PtCl]Cl (107).** [C $\equiv$ N-CH $_2$ PPh $_3$ ]Cl (34 mg, 0.1 mmol), diluted in 3 mL of CH $_2$ Cl $_2$ , was added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 5 mL of CH $_2$ Cl $_2$ . The clear solution was reduced in volume and then layered with diethyl ether. Yellow crystals of **107**, solvated with 1 molecule of CH $_2$ Cl $_2$ , were formed in 93% yield (146 mg). IR (KBr): 1536w, cm $^{-1}$  ( $\nu$ (C=N));  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta$  15.9 (s, PPh $_3$ CH $_2$ ), 14.9 (Pt-P,  $^1J_{Pt-P}$  = 3383 Hz), 7.2 (m, Pd-P,  $^3J_{Pt-P}$  = 423 Hz) ppm.  $^{195}Pt\{^1H\}$  NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta$  -2306 (tt,  $^1J_{Pt-P}$  = 3383,  $^3J_{Pt-P}$  = 423Hz) ppm. Anal. Calcd for  $C_{70}H_{61}Cl_3NP_5PdPt \cdot CH_2Cl_2$ : C 54.53; H 4.06; N 0.90. Found: C 54.87; H 4.38; N 0.95%.

**[ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ Pt(CNPCP)]Cl (108).** 4-isocyanoPCP (23 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL of CH $_2$ Cl $_2$ , were added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH $_2$ Cl $_2$ . The reddish solution was stirred for 1d and then evaporated to dryness. The orange residue, obtained in almost quantitative yield, was washed with 5 mL of Et $_2$ O and dried in vacuum. IR (KBr): 1609(w) cm $^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR:  $\delta$  15.5 (m, unresolved, P $_{Pt}$ ,  $^1J_{Pt-P}$  = 3523 Hz), 13.1 (m, unresolved, P $_{Pd}$ ).  $^1H$  NMR:  $\delta$  2.31-2.62 (m, 8 H, CH $_2$ ), 4.25 (m, 4 H, PCH $_2$ P), 5.64 (s, 1 H $_{aromat}$ ), 5.75 (d, 1 H $_{aromat}$ ,  $J_1$  = 6.4 Hz), 6.01 (m, 2 H $_{aromat}$ ), 6.30 (d, 3 H $_{aromat}$ ), 7.04-8.30 (m, 40 H, Ph). UV-vis (CH $_2$ Cl $_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 228 (55900 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ), 273 (59600 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ), 396 (4300 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{67}H_{59}Cl_2NP_4PdPt \cdot CH_2Cl_2$ : C 55.89; H 4.18; N 0.96. Found: C 55.87; H 4.08; N 0.95 %.

**[ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ -C=N-CH $_2$ SO $_2$ C $_6$ H $_4$ Me)PtCl] (109).** Tosylmethyl isocyanide (19.5 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL mL of CH $_2$ Cl $_2$ , was added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH $_2$ Cl $_2$ . The brownish solution was stirred for 1d and then evaporated to dryness. The brown residue, obtained in almost quantitative yield, was washed with 5 mL of Et $_2$ O and dried in vacuum. IR (KBr): 1583(w) cm $^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ). UV-vis (CH $_2$ Cl $_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 230 (68000 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ), 258 (33700 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ), 379 (8700 M $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ).

**[ClPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ -C=N-C $_6$ H $_4$ -OCH $_3$ )PtCl] (110a).** *o*-anisylisocyanide (13.3 mg, 0.10 mmol) in 2 mL of CH $_2$ Cl $_2$ , was added slowly over a period of 30 min to a stirred solution of **96a** (114

mg, 0.1 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After 1h, the yellowish solution was layered with 3 mL of Et<sub>2</sub>O. Yellow needle shaped crystals were formed, which were filtered off and dried in vacuum. Yield: 90 % (115.0 mg). IR (KBr): 1616 (w, C=N) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.02-6.52 (m, 44H, Ph), 3.54 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.28 (m, br, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 2.82 (m, br, 2H, PCH<sub>2</sub>P). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 12.1 (m, 4P, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3558, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 494). UV (MeCN) λ<sub>max</sub> (ε) = 227 (51850), 267 (18850), 389 nm (2700 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calc. for C<sub>58</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>2</sub>NOP<sub>4</sub>PdPt: C 54.67; H, 4.03; N, 1.10; Found C 54.49; H 4.42, N 1.00

**[IPd(μ-dppm)<sub>2</sub>Pt(CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)I] (110b')** and **[IPd(μ-dppm)<sub>2</sub>Pt(μ-C=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)I] (110b)**. *o*-anisyl isocyanide (13.3 mg, 0.10 mmol) in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added to a stirred solution of **96b** (132 mg, 0.10 mmol) in 3 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> over a period of 30 min. The reddish solution was stirred for 1 h and evaporated to dryness. The orange residue was washed with 5 mL of Et<sub>2</sub>O and dried in vacuum. Yield: 134 mg (86 %). **110b'**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH): 2173 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CN</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>/MeOH): δ -8.9 (m, 2P, Pd-*P*, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 52), -3.1 (m, 2P, Pt-*P*, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2591, *N* = 83). <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>/MeOH): δ -2785 (tt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2591, <sup>2+3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 52). **110b**: IR (KBr): 1611 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=N</sub>). <sup>1</sup>H NMR: δ 3.53 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.77 (t, 4H, PCH<sub>2</sub>P), 6.99-7.77 (m, 44H, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: δ 10.8 (t, 2P, Pt-*P*, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3464, *N* = 74), 12.3 (t, 2P, Pd-*P*, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 523). Anal. Calc. for C<sub>58</sub>H<sub>51</sub>I<sub>2</sub>NOP<sub>4</sub>PdPt : C 47.80; H, 3.53; N 1.05; Found C 47.56; H 3.53; N 0.96.

**General procedure for the preparation of [ClPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)Pt(CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)Cl] (111a) and [IPd(μ-dppm)<sub>2</sub>(μ-C=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)Pt(CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)I] (111b)**. *o*-anisyl isocyanide (13.3 mg, 0.1 mmol), diluted in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was added within 30 min to a stirred solution of **110a** (127 mg, 0.1 mmol) in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The redish solution was reduced in volume and then layered with diethyl ether. After several days, an yellow-orange powder precipitated. The solution was filtered and the residue was washed with Et<sub>2</sub>O and dried in vacuum. **111a** : Yield : 83 % (118 mg) IR (KBr): 2171 (s, C≡N), 1621 (w, C=N) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.95-5.98 (m, 48H, Ph), 3.51 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.39 (m, br, 4H, PCH<sub>2</sub>P), 3.14 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 16.1 (m, 2P, Pt-*P*(μ-dppm), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3208, *N* = 80), 18.3 (m, 2P, Pd-*P*(μ-dppm), <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 152). <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -2856 (tt, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3208, <sup>3</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 152). UV (MeCN): λ<sub>max</sub> (ε) = 224 (65800), 289 (36200), 384 (4100), 459 nm (2050 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>66</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>PdPt • CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 53.92; H, 4.03; N 1.88; Found C 53.69; H 4.09; N 1.84. **111b** was obtained from **110b** by the same procedure.

However, layering of the concentrated solution furnished red needles of **111b**. Yield: 135 mg (80 %). IR (KBr): 2174 (s) ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1630 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (213 K):  $\delta$  7.90-6.10 (m, 48H, Ph), 3.63 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.46 (m, br, 4H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 3.17 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: 20.3 (2C,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 55.9 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 112.0, 120.6 (Ph), 122.2 (2C, CN), 128.3 – 134.6 (Ph), 153 (=C-OMe).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  15.0 (m, 2P, Pt-*P*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3224$ ,  $N = 84$ ), 20.8 (m, 2P, Pd-*P*,  $^3J_{\text{Pt-P}} = 303$ ).  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  -2825 (tt,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3224$ ,  $^3J_{\text{Pt-P}} = 303$ ). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )): 245 (54200), 292 (20400), 406 (3560), 450 (4150). Anal. Calc. for  $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{PdPt} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 48.87; H, 3.61; N 1.71; Found C 48.91; H 3.65; N 1.72.

**[IPd( $\mu$ -dppm) $_2$ Pt( $\mu$ -C=N-C $_6$ H $_4$ -OCH $_3$ )(CN- $^t$ Bu)]I (15)**. *Tert*-butylisocyanide (8.3 mg, 0.10 mmol) dissolved in 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added to a stirred solution of **9** (156 mg, 0.10 mmol) in 3 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  over a period of 30 min. The orange solution was stirred for 1 h. Its volume was reduced under vacuum and layered with  $\text{Et}_2\text{O}$  to afford X-ray suitable orange crystals. Yield: 136 mg (83 %).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7.90-6.10 (m, 44 H, Ph), 3.43 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.16 (m, br, 4H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 0.86 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  14.9 (m, 2P, Pt-*P*( $\mu$ -dppm),  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3222$ ,  $N = 81$ ), 19.9 (m, 2P, Pd-*P*( $\mu$ -dppm),  $^3J_{\text{Pt-P}} = 325$ ).  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  -2860 (tt,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3222$ ,  $^3J_{\text{Pt-P}} = 325$ ). Mass FAB (NBA-matrix) (rel. int.): 1328 (6%) PdPt(dppm) $_2$ I(CN-C $_6$ H $_4$ -OMe), 1196 (100%), PdPt(dppm) $_2$ I, 1068.0 (40%) PdPt(dppm) $_2$ . Anal. Calc. for  $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{PdPt}$  C 49.12; H, 3.92; N 1.82; Found C 49.06; H 4.15; N 1.83.

**[CIPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ -C=Nxylyl)Pt(CNxylyl)]Cl (113)**. Xylyl isocyanide (26 mg, 0.2 mmol), diluted in 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The reddish solution was stirred for 1d and then evaporated to dryness. The orange residue, obtained in almost quantitative yield, was washed with 5 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  and dried in vacuum. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1619(m)  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=N})$ , 2150(s)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**[CIPd( $\mu$ -dppm) $_2$ ( $\mu$ -C=N-PCP)Pt(CNPCP)]Cl (114)**. 4-isocyanoPCP (46 mg, 0.2 mmol), diluted in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , were added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.1 mmol) in 3 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The reddish solution was stirred for 1d and then evaporated to dryness. The orange residue, obtained in almost quantitative yield, was washed with 5 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  and dried in vacuum. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1611(m)  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=N})$ , 2160(s)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  18.8 (m, unresolved,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3740$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.31 (m, br, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 2.44-2.94 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 5.95 (s, 1  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.23 (m, br, 4  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ), 6.98-8.23 (m, 49H, Ph +  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ).

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ )] : 228 ( $62900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 273 ( $31100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 395 ( $6650 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 468 ( $4250 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{84}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{PdPt}$ : C 62.75; H 4.64; N 1.74. Found: C 62.87; H 4.68; N 1.75 %.

**([XPd( $\mu$ -dppm) $_2$ Pd( $\mu$ -CN- $\text{C}_6\text{H}_4$ -2-OCH $_2$ CH $_2$ O-2- $\text{C}_6\text{H}_4$ -NC)]X) $_n$  (118a X = Cl et 118b X = I).** 1,2-bis(2-isocyanophenoxy)ethane (39.6 mg, 0.15 mmol), diluted in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added over 30 min to a stirred solution of **94a** (114 mg, 0.15 mmol) in 3 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Within a few minutes, an orange solid started to precipitate. The solution stirred for 1d. The solid was then collected by filtration, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 mL),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) and dried under vacuum. Spectroscopic datas for **118a**: IR (KBr): 2170 (m) ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1630 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). ( $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $_n$  (1400) $_n$ : C 57.43; H, 4.14; N, 2.00; Found C 57.40; H 3.97; N 2.18. **118b** was obtained from **94b**. Spectroscopic datas for **118b**: IR (KBr): 2177 (s) ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1634 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Anal. Calc. for ( $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $_n$  (1583) $_n$ : C 50.79; H, 3.66; N, 1.77; Found C 50.61; H 3.48; N 1.80.

**([XPd( $\mu$ -dppm) $_2$ Pt( $\mu$ -CN- $\text{C}_6\text{H}_4$ -2-OCH $_2$ CH $_2$ O-2- $\text{C}_6\text{H}_4$ -NC)]X) $_n$  (119a X = Cl et 119b X = I).** 1,2-bis(2-isocyanophenoxy)ethane (39.6 mg, 0.15 mmol), diluted in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was added within 30 min to a stirred solution of **96a** (114 mg, 0.15 mmol) in 3 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Within a few minutes, an orange solid precipitated. The solution is continuous stirring for 1d. The solid was then collected by filtration, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 mL),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) and dried under vacuum. Spectroscopic datas for **119a**: IR (KBr): 2166 (s,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1620 (w,  $\text{C}=\text{N}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.2 (s, Pt- $P(\mu$ -dppm),  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3520$ ), 17.5 (w br, Pd- $P(\mu$ -dppm)). UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 233, 393$  nm. Anal. Calc. for ( $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{PdPt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $_n$  (1489) $_n$ : C 54.00; H, 3.93; N, 1.89; Found C 53.85; H 4.00; N 1.80. **119b** was obtained from **96b**. Spectroscopic datas for **119b**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2173 (s) ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1625 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Anal. Calc. for ( $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{PdPt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $_n$  (1672) $_n$ : C 48.08; H, 3.47; N, 1.67; Found C 48.05; H 3.40; N 1.62

## Références bibliographiques

1. Pour des revues récentes sur le sujet, voir : (a) Han, L.; Hong, M. *Inorg. Chem. Com.* **2005**, *8*, 406-419; (b) Ye, Q.; Wang, X.-S.; Zhao, H.; Xiong, R.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 208-225; (c) Uemura, T.; Kitagawa, S. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 132-137; (d) Ye, B.-H.; Tong, M.-L.; Chen, X.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545-565; (e) Kitagawa, S.; Uemura, K. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109-119; (f) Abd-El-Aziz, A. S.; Okasha, R. M.; Todd, E. K.; Afifi, T. H.; Shipman, P. O.; Copping, K. M. D. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 185-194; (g) Knapp, R.; Kelch, S.; Schmelz, O.; Rehahn, M. *Macromol. Symp.* **2003**, *204*, 267-286; (h) Kesanli, B.; Lin, W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 305-326; (i) Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247-289; (j) Erxleben, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 203-228.
2. (a) Liu, Y.; Li, Y.; Schan, K. S. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* **2002**, *3*, 1-23; (b) Andres, P. R.; Schubert, U. S. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 1043-1068; (c) Tyler, D. R.; Chen, R. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 231-251; (d) Tomita, I.; Ueda, M. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 217-230; (e) Moorlag, C.; Clot, O.; Zhu, Y.; Wolf, M. O. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 133-140; (f) Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 291-303.
3. Hameau, A.; Guyon, F.; Knorr, M.; Enescu, M.; Strohmman, C. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **2006**, *137*, 545-555.
4. (a) Puddephatt, R. J. *Macromol. Symp.* **2003**, *196*, 137-144; (b) James, S. L.; Xu, X.; Law, R. V. *Macromol. Symp.* **2003**, *196*, 187-199; (c) James, S. L. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 119-132; (d) Tanase, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2002**, *75*, 1407-1422; (e) Fong, S.-W. A.; Hor, T. S. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 351-392.
5. (a) Harvey, P. D. *Macromol. Symp.* **2003**, *196*, 173-186; (b) Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2004**, *14*, 211-226; (c) Harvey, P. D. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 17-52; (d) Harvey, P. D. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 81-96.
6. Bérubé, J.-F.; Gagnon, K.; Fortin, D.; Decken, A.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2812-2823.
7. (a) Grundy, K. R.; Robertson, K. N. *Organometallics* **1983**, *2*, 1736-1742; (b) Pringle, P. G.; Shaw, B. L. *J. C. S., Dalton Trans.* **1983**, *5*, 889-897; (c) Murahashi, T.; Kurosawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 207-228; (d) Jain, V. K.; Jain, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3075-3197.
8. Evrard, D.; Clément, S.; Lucas, D.; Hanquet, B.; Knorr, M.; Strohmman, C.; Decken, A.; Mugnier, Y.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1305-1315.
9. Powell, J.; Sawyer, J. F.; Smith, S. S. *J. C. S.; Chem. Commun.* **1985**, 1312-1313.
10. Tanase, T.; Begum, R. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 106-114.

11. Clément, S.; Bérubé, J.-F.; Fortin, D.; Brisach, F.; Strohmman, C.; Knorr, M.; Harvey, P. D. *En préparation pour une soumission à Inorganic Chemistry*.
12. Clément, S.; Mohammed, S.; Gagnon, K.; Fortin, D.; S., A.-E.-A. A.; Knorr, M.; Harvey, P. D. *En préparation, pour une soumission à Macromolécules*.
13. Balch, A. L.; Benner, L. S.; Olmstead, M. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2996-3003.
14. Evrard, D. *Complexes bi- et polymétalliques à base de palladium : synthèse, électrosynthèse et applications en catalyse*, Université de Bourgogne 2003.
15. (a) Krevor, J. V. Z.; Yee, L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4305-4310; (b) Krevor, J. V. Z.; Simonis, U.; Richter, J. A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2409-2414.
16. (a) Braunstein, P.; Demericdebellefon, C.; Ries, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1338-1346; (b) Grossel, R. P.; Moulding, R. P.; Seddon, K. R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, C50-C54.
17. Chinakov, V. D.; Il'inich, G. N.; Zudin, V. N.; Likholobov, V. A.; Nekipelov, V. M. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 421-425.
18. Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-432.
19. Blagg, A.; Shaw, B. L. *J. C. S. Dalton* **1987**, *1*, 221-226.
20. Braunstein, P.; Faure, T.; Knorr, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 1791-1794.
21. Powell, J.; Gregg, M. R.; Sawyer, J. F. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4451-4460.
22. Stockland Jr., R. A.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300-302*, 395-405.
23. (a) Brown, M. P.; Puddephatt, R. J.; Rashidi, M.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 516-522. (b) Brown, M. P.; Fisher, J. R.; Franklin, S. J.; Puddephatt, R. J.; Seddon, K. R. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C46-C48.
24. Aharonian, G.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Zaki, A.; Le Borgne, G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3105-3107.
25. (a) Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, *12*, 3079-3083; (b) Knorr, M.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 241-252; (c) Knorr, M.; Jourdain, I.; Crini, G.; Frank, K.; Sachdev, H.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2419-2416; (d) Knorr, M.; Jourdain, I.; Villafane, F.; Strohmman, C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *690*, 1456-1466; (e) Jourdain, I.; Vieille-Petit, L.; Clément, S.; Knorr, M.; Villafane, F.; Strohmman, C. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 127-131.
26. Neve, F.; Longeri, M.; Ghedini, M.; Crispini, A. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 15-22.
27. Benner, L. S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6099-6106.
28. Khan, M. A.; Mcalees, A. J. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 109-114.
29. (a) Uson, R.; Fornies, J.; Espinet, P.; Fortunato, C. *J. C. S., Dalton Trans.* **1986**, *9*, 1849-1855; (b) Fornies, J.; Martinez, F.; Navarro, R.; Redondo, A.; Tomas, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 351-366.
30. Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3327-3329.

31. Kuznetsov, M. L.; Pombeiro, A. J. L. *J. C. S., Dalton Trans.* **2003**, 738-747.
32. Csonka, I. P.; Szepes, L.; Modelli, A. *J. Mass. Spectrom.* **2004**, 39, 1456-1466.
33. Johnston, R. F.; Cooper, J. C. *J. Molecular Structure (theochem)* **1991**, 236, 297-307.
34. Howell, J. A.; Saillard, J. Y.; Beuze, A. L.; Jaouen, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2533-2537.
35. Bradford, A. M.; Kristof, E.; Rashidi, M.; Yang, D.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2355-2363.
36. Ratliff, K. S.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *Polyhedron* **1990**, 9, 2651-2653.
37. Sicard, S.; Bérubé, J.-F.; Samar, D.; Messaoudi, A.; Fortin, D.; Lebrun, F.; Fortin, J.-F.; Decken, A.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5321-5334.
38. Yip, H. K.; Che, C. M.; Peng, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1, 179-187.
39. Hong, X.; Yip, H. K.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 5, 815-815.
40. Perreault, D.; Drouin, M.; Michel, A.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2740-2746.
41. (a) Yam, V. W.-W.; Chan, L.-P.; Lai, T.-F. *Organometallics* **1993**, 12, 2197-2202; (b) Yam, V. W.-W.; Yeung, P. K.-Y.; Chan, L.-P.; Kwok, W. M.; Phillips, D. L.; Yu, K.-L.; Wong, R. W.-K.; Yan, H.; Meng, Q.-J. *Organometallics* **1998**, 17, 2590-2596; (c) Yam, V. W.-W.; Hui, C.-K.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2002**, 21, 4326-4334; (d) Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 555-563.
42. Toronto, D. V.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6132-6139.
43. Marshall, J. L.; Hopkins, M. D.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5034-5040.
44. Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8049-8054.
45. Che, C. M.; Yam, V. W. W.; Wong, W. T.; Lai, T. F. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2908-2910.
46. Sacksteder, L.; Baralt, E.; DeGraff, B. A.; Lukehart, C. M.; Demas, J. N. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3957-3960.
47. Samar, D.; Fortin, J.-F.; Fortin, D.; Decken, A.; Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, 411-429.
48. Turcotte, M.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2971-2974.
49. Pringle, P. G.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 5, 889-897.
50. Grossel, M. C.; Batson, J. R.; Moulding, R. P.; Seddon, K. R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 391-423.
51. Wagner, N. L.; Murphy, K. L.; Haworth, D. T.; Bennett, D. W. In *Inorganic Syntheses*; Wiley-VCH, 2004; Vol. 34; pp. 24-29.
52. Angelici, R. J.; Quick, M. H.; Kraus, G. A.; Plummer, D. T. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2178 - 2184.

## ANNEXE 1

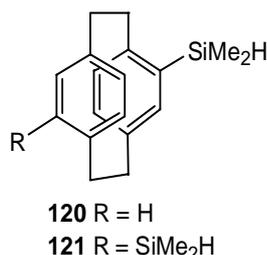
	<b>107</b> • 3.25 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> • C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<b>111b</b> • 0,5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>112</b> • CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formule chimique	C <sub>75,75</sub> H <sub>72,50</sub> Cl <sub>10,50</sub> NP <sub>5</sub> PdPt	C <sub>66,50</sub> H <sub>59</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> PdPt	C <sub>64</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>4</sub> PdPt
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1825,41	1632,78	1625,23
Température (K)	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Solvant de recristallisation	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Et <sub>2</sub> O
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/c	Pbca	P2(1)/c
a ; b ; c (Å)	22,008(3) 16,076(2) ; 24,385(4)	15,658(2) ; 24,377(4) ; 32,281(5)	21,703(4) ; 13,373(3) ; 24,493(5)
α, β, γ (°)	90 ; 106,956(17) ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 115,04(3) ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	8253(2)	12321(3)	6441(2)
Z ; densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	4, 1,469	8 ; 1,760	4 ; 1,676
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	2,388	3,756	3,631
F(000)	3646	6360	3168
Réflexions totales	25542	229876	41644
Réflexions indépendantes	11804 [R(int) = 0,0722]	10851 [R(int) = 0,11762]	11321 [R(int) = 0,0973]
θ limits (°)	2,20 – 25,00	1,26 – 25,00	2,24 – 25,00
hkl ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -9 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 27	-18 ≤ h ≤ 18, -28 ≤ k ≤ 28, -38 ≤ l ≤ 38	-24 ≤ h ≤ 25, -15 ≤ k ≤ 15, -29 ≤ l ≤ 29
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Méthode des moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Données \ retirées \ paramètres	11804 / 0 / 884	10851 / 2 / 727	11321 / 0 / 693
Qualité de fit sur F <sup>2</sup>	1,018	1,081	1,049
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0661 ; 0,1594	0,0620 ; 0,1466	0,0863 ; 0,2518
R1 ; wR2 (total)	0,1077 ; 0,1764	0,0842 ; 0,1550	0,1022 ; 0,2652
Δρmin ; Δρmax (e.Å <sup>-3</sup> )	1,261 ; -2,109	2,748 ; -2,340	2,295 ; -5,709

Tableau 24 : Données cristallographiques de **107**, **111b** et **112**.

**CHAPITRE 4 : CHIMIE DES  
[2.2]PARACYCLOPHANES  
SILYLÉS ET GREFFAGE SUR DES  
SURFACES**

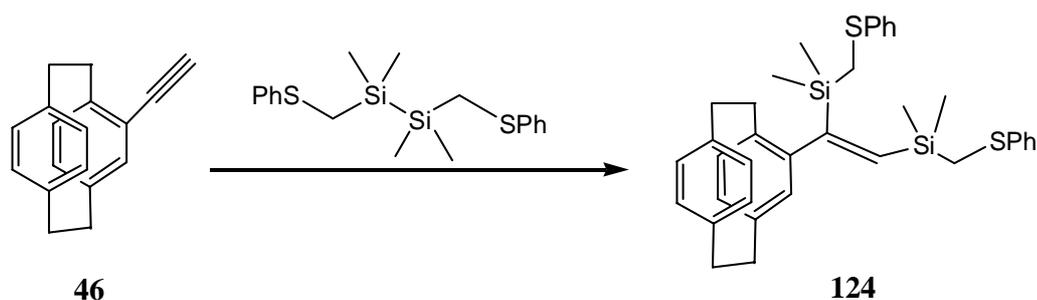
## 1. Introduction :

Les organosilanes constituent une classe de composés polyvalents ce qui leur permet d'être utilisés comme photorésistances, semi-conducteurs, précéramiques, réactifs en synthèse organique (hydrosilylation, substitution électrophile, cyclisation...), substituants bioactifs.<sup>1-3</sup> Ces dérivés sont également rencontrés dans l'industrie en tant qu'adhésifs, liants et agents de couplage.<sup>4</sup> Bien que de nombreux groupes fonctionnels aient été introduits sur le squelette PCP, relativement peu sont connus où le substituant fixé sur le cycle aromatique est un fragment métalloïde. A notre connaissance, seuls les dérivés du PCP fonctionnalisés par le triméthylsilyl, le triméthylgermyl et le triméthylstannyl ont été reportés dans la littérature.<sup>5</sup> Dans la continuité des travaux de notre équipe sur les organosilanes,<sup>6</sup> il nous a semblé prometteur de synthétiser le dérivé monosilylé 4-diméthylsilylPCP **120** et le dérivé bis-silylé 4,16-bis(diméthylsilyl)PCP **121** possédant une fonction *Si-H* très réactive (*Figure 84*).

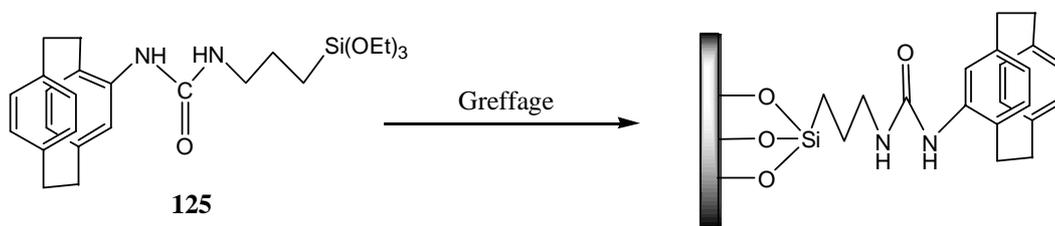


**Figure 84:** Dérivés silanes **120** et **121**.

L'addition oxydante de la liaison Si-H de **120** sur des métaux de basse valence a été ensuite examinée pour la construction de complexes de métaux de transition du type  $L_nMH(SiMe_2PCP)$ . Dans un deuxième temps, l'organosilane **120** a été engagé dans l'hydrosilylation d'alcynes. Notre choix s'est porté sur l'éthynylferrocène. L'hydrosilylation de ce dernier, catalysée par un métal de transition, devrait conduire à un vinylsilane  $\pi$ -conjugué électrochimiquement actif, dont la stéréochimie est déterminée par le choix du catalyseur. Enfin, au regard des travaux de notre équipe sur la réaction de bis-silylation d'alcynes en utilisant le ligand 1,1,2,2-tétraméthyl-1,2-bis(diphénylthiométhyl)disilane  $[(PhS)(H_3C)_2Si(CH_3)_2(SPh)]$  comme agent silylant,<sup>7</sup> la réaction de bis-silylation de **46** a été réalisée. Elle conduit à l'oléfine *cis* bis-silylée **124** (*Figure 85*).

Figure 85 : Oléfine bis-silylée **124**.

Outre leurs applications en tant que ligands en catalyse asymétrique ou en tant que ligands en chimie organométallique (c.f Introduction), les dérivés substitués du PCP constituent une classe de monomères particulièrement intéressants pour la polymérisation par CVD (Chemical Vapor Deposition).<sup>8</sup> Cette stratégie constitue une approche élégante pour l'obtention de films de poly(*p*-xylylènes). Bien que ce procédé soit connu depuis environ une trentaine d'années, la construction de surfaces fonctionnalisées à partir de PCP ne s'est fait que récemment, trouvant notamment son application dans le domaine biomédical.<sup>9,10</sup> A part cette méthode de dépôts, peu d'exemples de monocouches auto-assemblées (SAMs) de dérivés du PCP ont été reportés dans la littérature.<sup>11,12</sup> La conception de SAMs sur des surfaces de substrats permet d'immobiliser de tels systèmes organiques sur un substrat solide sans détruire le squelette PCP et par conséquent, l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  entre les deux cycles benzéniques. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'élaborer de nouveaux matériaux moléculaires à base de PCP susceptibles d'être immobilisés sur des surfaces par auto-assemblage. Ainsi, un système de reconnaissance moléculaire d'anions halogénures **125**, obtenu après fonctionnalisation judicieuse du PCP par des groupements urée, a été tout d'abord synthétisé. L'introduction dans cet édifice de la fonction trialkoxysilyle permettra de le greffer sur une surface de verre via la fonction  $\text{Si}(\text{OEt})_3$  (Figure 86).

Figure 86 : SAMs de **125** sur une surface de verre.

La fonctionnalisation du PCP par des ponts disulfures a conduit à des systèmes susceptibles d'être immobilisés sur des surfaces d'or. Les atomes de soufre possèdent une

forte affinité électronique avec la surface des métaux de transition. Ce phénomène est dû à la possibilité de ces derniers de former des liaisons multiples avec les clusters métalliques de la surface.<sup>13</sup> La construction de SAMs de dérivés soufrés sur des substrats métalliques peut conduire à des propriétés intéressantes. A titre d'exemple, les monocouches d'octadécane-thiol constituent une excellente protection contre l'oxydation de la surface métallique de cuivre.<sup>14</sup> Par conséquent, il nous a semblé pertinent d'examiner le greffage de **126** sur une surface d'or (Figure 87).

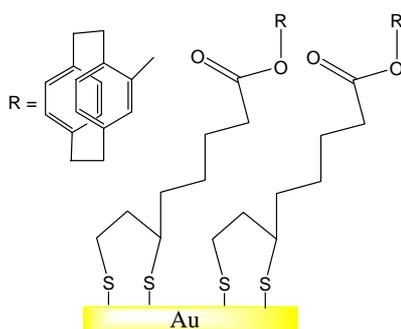


Figure 87 : SAMs de **126** sur une surface d'or.

## 2. Synthèse et complexation des dérivés silylés **120** et **121** :

### 2.1. Synthèse et caractérisation de **120-121** :

Les dérivés silanes présentés dans le schéma ci-dessous ont été obtenus par analogie avec une procédure décrite par *Hopf et al.* pour les dérivés PCP-SiMe<sub>3</sub>.<sup>15</sup> Ainsi, la métallation des dérivés bromés **48** et **49** suivi de l'ajout lent de chlorodiméthylsilane conduit à la formation des dérivés **120** et **121**, sous la forme de solides blancs.

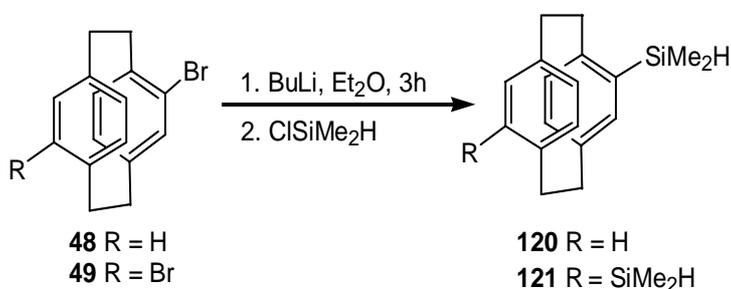
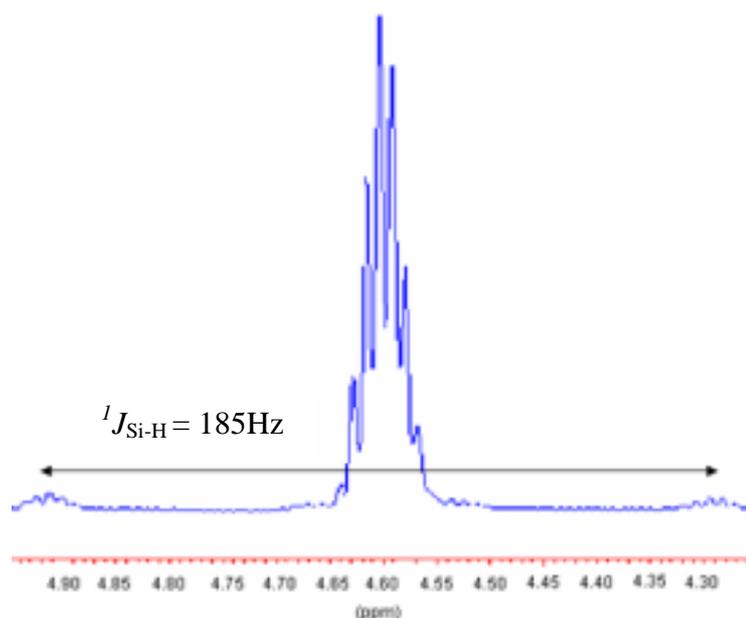


Schéma 90

**120** et **121** ont ensuite été caractérisés par IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} et RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}. Le spectre IR en phase solide de **120** et **121** présente une bande d'absorption large et intense à

respectivement 2117 et 2115  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable à la vibration  $\nu(\text{Si-H})$ . La chiralité planaire du squelette PCP induit au sein de la molécule une anisotropie structurale. Ainsi, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **120** présente deux doublets centrés à 0,23 et 0,41 ppm, correspondant au couplage de chaque groupement méthyle avec le proton lié au silicium. Cette hypothèse est corroborée en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  par l'obtention de deux signaux différents pour ces groupements à  $\delta$  -3,64 et -5,34 ppm. Toutefois, les deux constantes de couplage entre ces groupements méthyles diastéréotopiques et le proton lié au silicium sont égales ( $J_1 = J_2 = 3,7$  Hz). Celui-ci sort sous la forme d'un heptuplet. Enfin, un couplage entre cet atome d'hydrogène et l'atome de silicium ( $^1J_{\text{Si-H}} = 185$  Hz) est observé par la présence de pics satellites centrés sur le signal principal. Le  $^{29}\text{Si}$  a une abondance naturelle de 4,7 % et possède un spin  $\frac{1}{2}$  (Figure 88).



**Figure 88** : Agrandissement du signal du proton lié au silicium de **120** en RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K.

L'atome de silicium du groupement diméthylsilyl apparaît en RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  sous la forme d'un singulet à  $\delta$  -21,34 ppm. Des données spectroscopiques comparables ont été obtenues dans le cas de **121**.

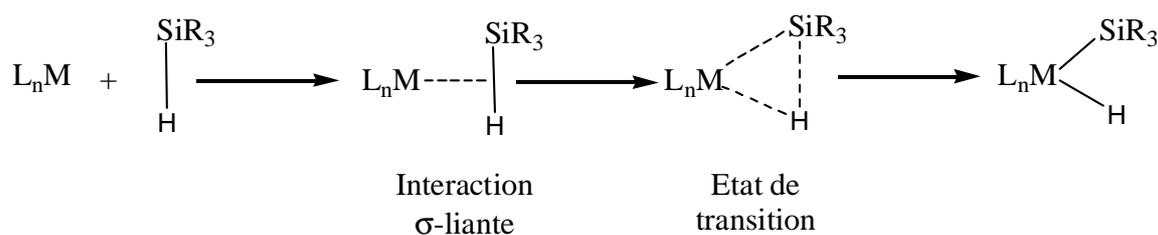
## 2.2. Addition oxydante sur la liaison Si-H de **120** :

### 2.2.1. Généralités :

La chimie de métaux de transition silylés a connu un essor important. Cet intérêt peut s'expliquer par le large domaine d'applications de ces derniers notamment dans

l'hydrosilylation des oléfines. Une revue écrite par Corey et Braddock-Wilking couvrant les travaux les plus récents sur ce domaine est d'ailleurs parue en 1999.<sup>16</sup>

Une variété de méthodes synthétiques est disponible pour la préparation de complexes contenant une liaison métal-silicium et les recherches dans ce domaine continuent de prospérer. La plus commune et aisée consiste à réaliser l'addition oxydante de la liaison Si-H de l'hydrosilane sur un centre métallique (*Schéma 91*).

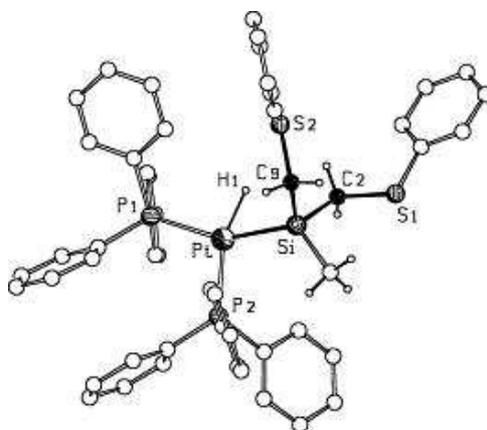


Ainsi, l'addition oxydante ou la métathèse de la liaison Si-H dans un hydrosilane (incluant SiH<sub>4</sub>, RSiH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, et R<sub>3</sub>SiH) sur un centre métallique est bien connue pour la plupart des métaux de transition et conduit à la formation de complexes stables contenant la liaison M-Si (*Schéma 91*). L'interaction de l'hydrosilane avec les métaux est aisée et se produit généralement dans des conditions douces. La comparaison des énergies de liaisons impliquées dans l'activation de la liaison Si-H et C-H sur le Pt indique que la force motrice, dans le cas de l'addition de Si-H sur le métal, est (i) la formation de la liaison forte Pt-Si par rapport à celle plus faible Pt-C et (ii) la rupture aisée de la liaison Si-H vis-à-vis de celle C-H. Cette addition est exothermique avec une faible barrière d'activation.<sup>17</sup> La réaction d'un hydrosilane avec un centre métallique peut conduire à une interaction "classique" (deux centres, deux électrons) ou "non classique" (trois centres, deux électrons) lors de l'addition oxydante (*Schéma 91*). Cette interaction "non classique" induit une addition partielle ou arrêtée de la liaison Si-H sur le centre métallique.<sup>18</sup>

### 2.2.2. Réactivité de 120 vis-à-vis du Pt<sup>0</sup>:

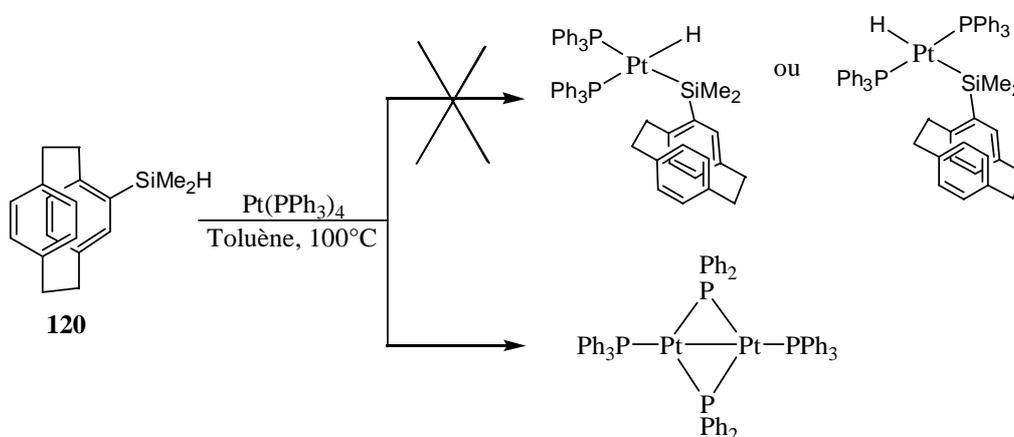
De nombreux exemples ont été rencontrés dans la littérature sur l'addition oxydante d'hydrosilanes sur le platine.<sup>6a,19</sup> Les premiers travaux dans ce domaine de *Eaborn* ont notamment montré qu'une grande variété d'hydrosilanes tertiaires (HSiR<sub>3</sub>) pouvaient s'ajouter oxydativement sur le Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> conduisant à des complexes

hydrosilylés de configuration *cis*-[Pt(H) (SiR<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>20</sup> Plus récemment, notre équipe a obtenu la structure radiocristallographique du complexe [Pt(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>2</sub>SPh)<sub>2</sub>Me)] résultant de la réaction du Pt<sup>0</sup>[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] avec le (PhSCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiHMe (*Figure 89*).



**Figure 89** : Structure radiocristallographique du [Pt(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>2</sub>SPh)<sub>2</sub>Me)].

Dans la continuité de ces travaux sur la réactivité de la liaison Si-H vis-à-vis du Pt, **120** a été mis au contact du Pt<sup>0</sup>[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] dans le toluène à 100°C (*Schéma 92*). Après quelques heures de réaction, le mélange initialement jaune est devenu progressivement rouge.



**Schéma 92**

Le suivi de l'avancement de la réaction par spectroscopie IR permet d'examiner l'évolution de la bande Si-H. Une fois la synthèse terminée, la solution est concentrée et une couche d'hexane est ajoutée. Après quelques jours, des cristaux rouges apparaissent. Toutefois, quelle ne fut pas notre surprise en constatant que le produit obtenu était en fait un dérivé bimétallique du Pt, [Pt<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dont la formule chimique est présentée dans le schéma 92. Des études bibliographiques ont montré que le chauffage du [Pt<sup>0</sup>(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] dans le benzène pouvait conduire à ce type de résultats.<sup>21</sup> Taylor *et al.* ont ainsi synthétisé et caractérisé par radiocristallographie ce dimère [Pt<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>22d</sup> La

présence de ces deux ponts diphénylphosphines implique lors de la réaction d'addition oxydante, une coupure de la liaison P-C. De nombreux autres exemples de rupture aisée de la liaison P-C sont également rencontrés dans la réaction de phosphines avec des métaux de basse valence,<sup>22</sup> la plus notable étant la synthèse de complexes d'osmium renfermant des ligands phényles à partir de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  et de  $\text{PPh}_3$ .<sup>23</sup> Des résultats similaires ont malheureusement été obtenus en utilisant le  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  au lieu du  $[\text{Pt}^0(\text{Ph}_3)_4]$  dans le toluène à 60°C. D'autres études complémentaires devront être menées pour élucider le mécanisme de cette réaction.

### 3. Réaction d'hydrosilylation et de bis-silylation de dérivés du [2.2]paracyclophane :

#### 3.1. Réaction d'hydrosilylation :

##### 3.1.1. Généralités :

En général, le terme « hydrosilylation » est utilisé pour décrire une réaction d'addition d'hydrosilanes sur des liaisons insaturées telles que  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Cette méthode constitue une stratégie particulièrement pertinente pour la synthèse d'organosilanes. L'hydrosilylation peut être effectuée par l'utilisation d'UV, de rayons  $\gamma$ , de décharges électriques et surtout, par l'emploi de catalyseurs. Les catalyseurs les plus couramment employés sont l'acide hexachloroplatinique ou catalyseur de Speier ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) et celui de Karstedt  $[\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ . Une des difficultés principales de cette réaction concerne la régio- et la stéréosélectivité de la synthèse. En effet, l'hydrosilylation d'alcynes peut fournir trois principaux produits : les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ -E et  $\beta$ -Z présentés dans la figure 90.

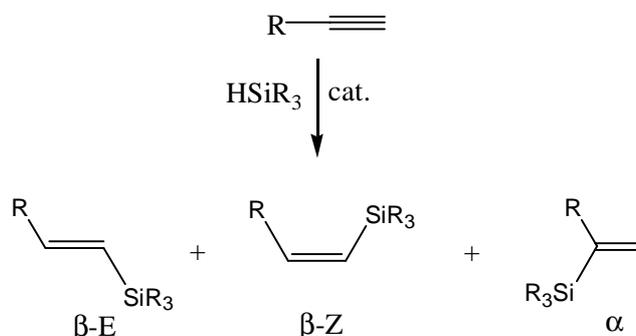


Figure 90 : Hydrosilylation d'alcynes.

Une variété de facteurs incluant le choix du substrat,<sup>24</sup> du solvant et de la température affecte la régio- et stéréosélectivité de l'hydrosilylation d'alcynes. Dans ce lot de paramètres, le choix du catalyseur influence significativement le devenir de la réaction. Ainsi, l'isomère E étant le plus stable, il est aisément accessible en utilisant par exemple, des catalyseurs de rhodium.<sup>25</sup> L'isomère Z peut être obtenu stéréosélectivement à partir de catalyseurs de ruthénium<sup>26</sup> et d'iridium.<sup>27</sup> Enfin, l'emploi entre autres de catalyseurs de platine<sup>28</sup> peut permettre la formation sélective de l'isomère  $\alpha$ .

### 3.1.2. Mécanisme :

Les vinylsilanes sont des intermédiaires particulièrement utiles en synthèse organique. Ainsi, l'obtention de l'isomère Z dans une réaction d'hydrosilylation constitue un choix avantageux étant donné que cet isomère est le moins stable thermodynamiquement. L'emploi de catalyseurs de rhodium permet de générer à la fois les vinylsilanes Z et E.<sup>26,29</sup> Plus particulièrement, il a été démontré que les complexes de rhodium cationiques permettent de générer les  $\beta$ -(E)-vinylsilanes comme produits majoritaires alors que les complexes neutres de rhodium donnent de manière prédominante les  $\beta$ -(Z)-vinylsilanes. Afin de générer des  $\beta$ -(Z)-vinylsilanes du PCP, notre choix s'est donc porté sur le catalyseur de rhodium neutre  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  dont les réactions d'hydrosilylation catalysées par ce dernier ont montré, dans la littérature, une stéréosélectivité Z.<sup>29</sup>

Par analogie avec le mécanisme proposé par *Faller et al.*,<sup>29</sup> l'espèce active est générée par le complexe  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_2\text{PCP})_2]$ . Ce dernier doit être obtenu par addition de **120**, élimination des chlorures sous la forme de  $\text{PCPSiMe}_2\text{Cl}$ , dégagement de  $\text{H}_2$  suivi par une addition oxydante de deux molécules de **120** (Schéma 93).

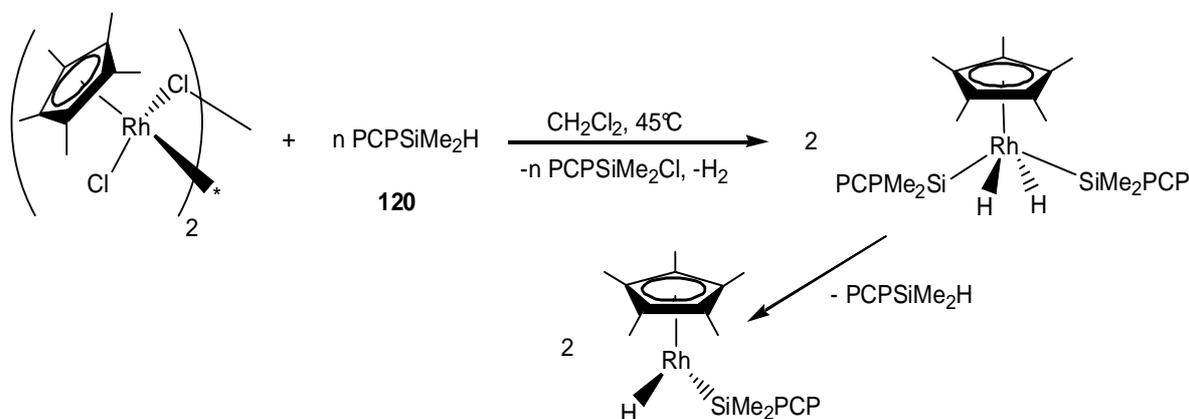


Schéma 93

La perte d'une molécule de **120** sur  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_2\text{PCP})_2]$  conduit à une espèce catalytique extrêmement réactive à 16 électrons, capable d'interagir avec l'alcyne (Schéma 93). Ensuite, bien que les détails du mécanisme de l'hydrosilylation soient encore controversés, une approche généralement admise consiste à penser que l'hydrosilane s'additionne oxydativement sur le métal. Cette opération est suivie par la coordination  $\pi$  de l'alcyne, puis par son insertion dans la liaison Si-M et enfin, par l'élimination réductrice de l'oléfine. L'insertion de l'alcyne dans la liaison métal-silicium suivie de l'isomérisation *trans* du métal vis-à-vis du silicium (plus favorable stériquement) et enfin, de l'élimination réductrice conduit au  $\beta$ -Z-vinylsilane. *Crabtree et al.* ont suggéré que cette isomérisation s'effectue par l'intermédiaire d'un groupement  $\eta^2$ -vinyl.<sup>27b-c</sup> Le mécanisme de l'addition anti est présenté dans la figure ci-dessous.

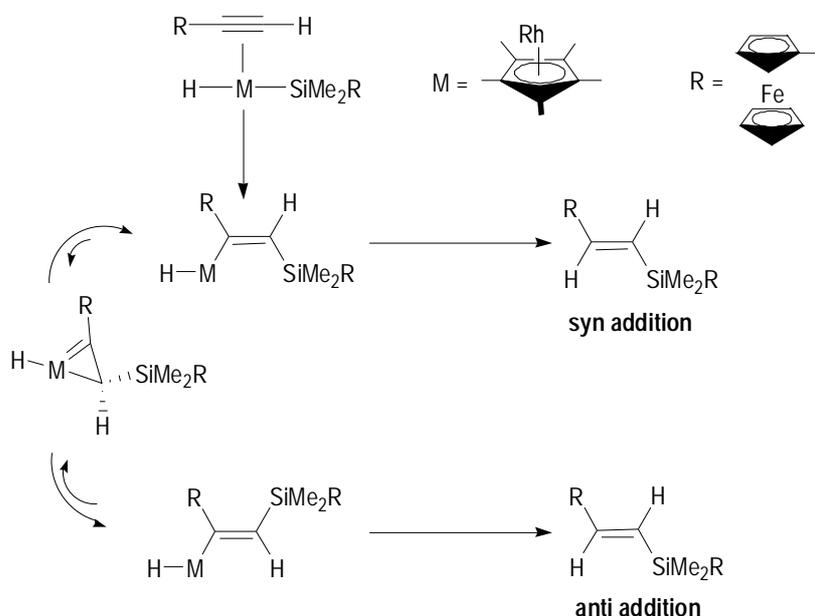


Figure 91 : Mécanisme selon Crabtree rationalisant l'addition *anti*.

### 3.1.3. Synthèse et caractérisation de **122** :

La procédure utilisée pour l'hydrosilylation de l'éthynylferrocène (Schéma 94) à partir de **120** est basée sur une méthode décrite par *Faller et al.*<sup>29</sup> Cette méthode consiste à agiter le silane avec le catalyseur  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  pendant 15 min à 45°C avant l'ajout de l'alcyne. Dans le cas de l'éthynylferrocène, l'utilisation de ce catalyseur m'a permis d'obtenir majoritairement l'isomère *cis* **122** (90 %) ; le reste étant de l'isomère *trans* **123** (10 %).

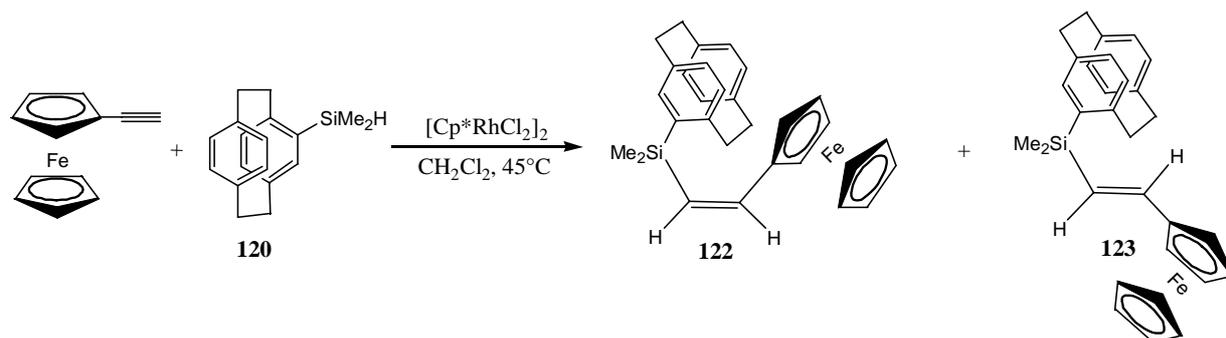


Schéma 94

Un suivi IR de l'avancement de la réaction permet d'examiner son évolution en se focalisant sur la bande d'absorption  $\nu(\text{Si-H})$ . Une fois que cette bande a disparu, la réaction d'hydrosilylation est achevée. Les deux groupements méthyles liés au silicium de **122** sont non équivalents et apparaissent sous la forme de deux singulets à  $\delta$  0,41 et 0,47 ppm. Cette non-équivalence des groupements CH<sub>3</sub> est confirmée en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  par l'obtention de deux signaux différents à  $\delta$  -0,86 et -1,00 ppm. Les protons des cycles cyclopentadiényles du ferrocène sont observés entre  $\delta$  4,15 et 4,46 ppm en RMN  $^1\text{H}$  et entre 66,8 et 69,1 ppm en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Ces valeurs sont caractéristiques du système ferrocényle. Deux doublets sont obtenus à 5,69 ppm et 7,12 ppm, correspondant aux protons éthyléniques de **122** avec  $^2J_{\text{H-H,cis}} = 15,1$  Hz. Ces valeurs sont similaires à celles rencontrées dans la littérature pour des  $\beta$ -Z-vinylsilanes.<sup>26-27,29</sup> L'attribution des signaux pour les C<sub>éthyléniques</sub> est plus difficile. Bien que le premier soit facilement identifiable à  $\delta$  84,7 ppm (=CHSi), le second est confondu avec les signaux des C<sub>aromatiques</sub> du squelette PCP.

L'isomère *trans* **123** présente un comportement spectroscopique similaire à celui de **122**. En effet, les deux groupements méthyles liés au silicium de **123** sont diastéréotopiques et apparaissent sous la forme de deux signaux en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Deux doublets sont également obtenus à 6,25 ppm et 6,80 ppm, correspondant aux protons éthyléniques de **123** avec  $^2J_{\text{H-H,trans}} = 18,6$  Hz, valeurs compatibles avec une stéréochimie E. Les données spectroscopiques recueillies de **122** et **123** sont comparables à celles d'autres ferrocényléthylène silane décrits dans la littérature.<sup>30</sup> Toutefois, d'autres expériences devront être également réalisées (COSY, électrochimie, fluorescence) afin de permettre une exploitation complète des données spectroscopiques et de décrire les propriétés physico-chimiques de ces systèmes.

### 3.2. Réaction de bis-silylation :

La rupture catalytique de la liaison Si-Si par des métaux de transition constitue une voie élégante pour des réactions de bis-silylation d'alcynes, d'oléfines, d'isonitriles ou bien encore d'aldéhydes.<sup>31,32,33,34-38</sup> Afin de faciliter cette rupture, l'ajout d'un catalyseur tel que Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(CNR)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> est employé, permettant l'activation du disilane. Une étude récente de la bis-silylation d'acétylènes catalysée par du palladium, basée sur des calculs DFT, a ainsi mis en évidence la facilité de rupture de la liaison  $\sigma$  Si-Si par addition oxydante.<sup>39</sup> L'isolation d'intermédiaires réactionnels tels que des complexes bis-silylés ou encore de complexes alcényl bis-silylé permet d'envisager un processus catalytique en trois étapes (Figure 92) : (i) addition oxydante de la liaison Si-Si sur un centre métallique, (ii) insertion du substrat insaturé dans la liaison M-Si et enfin, (iii) élimination réductrice du substrat bis-silylé.<sup>40,41</sup>

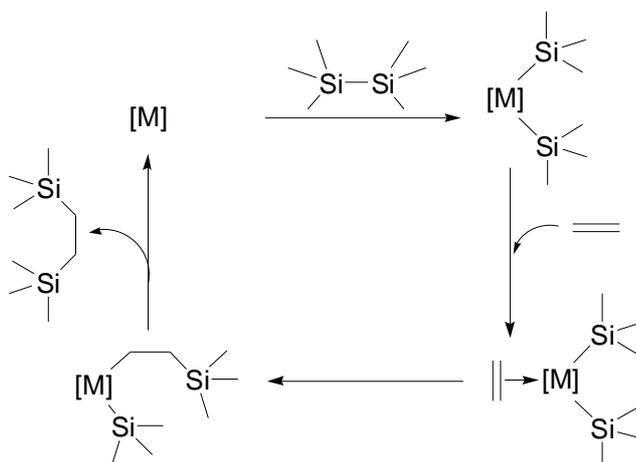
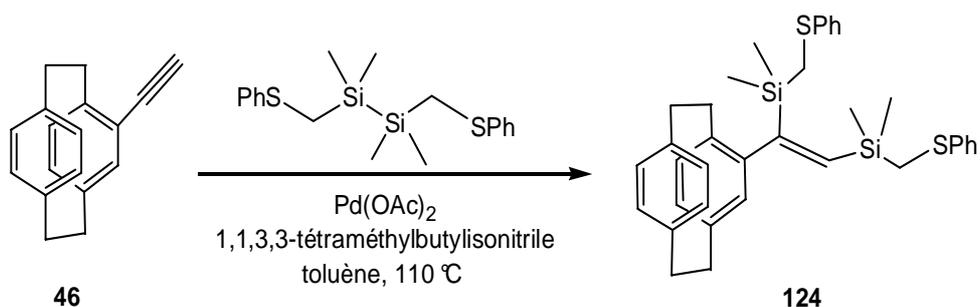


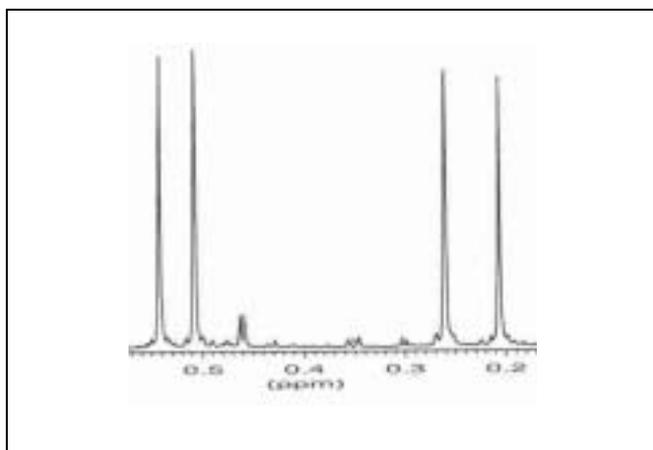
Figure 92 : Cycle catalytique de la double silylation des oléfines.

Les travaux de notre équipe sur la réaction de bis-silylation d'alcynes (phénylacétylène, *p*-tolylacétylène, 1,4-diéthynylbenzène et éthynylferrocène) en utilisant le ligand 1,1,2,2-tétraméthyl-1,2-bis(diphénylthiométhyl)disilane [(PhS)(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SPh)] comme agent silylant catalysée par un mélange Pd(OAc)<sub>2</sub>/CNR<sup>†††††</sup> ont permis de conduire aux oléfines bis-silylées de configuration *cis*. Au regard de cette étude, il nous semblait donc intéressant d'appliquer cette stratégie pour la bis-silylation de **46**. Les conditions opératoires pour l'obtention de l'oléfine bis-silylée **124** sont décrites dans le schéma 95.

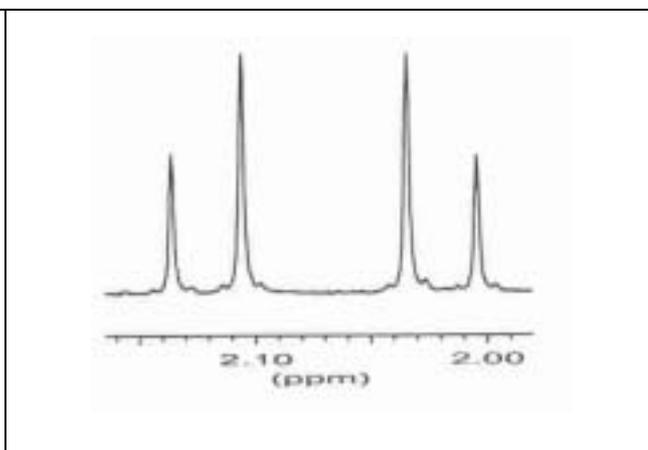
††††† L'espèce active est un complexe insaturé du Pd<sup>0</sup> contenant deux ligands isonitriles stériquement encombrants.



Après réaction pendant 24h à 110°C en présence de 5 % en mol de catalyseur de Pd(0), le solvant est évaporé. La purification du résidu ainsi obtenu, par chromatographie sur gel de silice conduit à une huile jaune à température ambiante. La chiralité planaire du squelette PCP induit au sein de la molécule une anisotropie structurale. Ainsi, chaque groupement méthyle lié au silicium apparaît en RMN  $^1\text{H}$  sous la forme d'un singulet, situé dans la région de 0,25 à 0,59 ppm (*Figure 93*). Cette hypothèse est corroborée en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  par l'obtention de quatre signaux différents pour ces groupements à  $\delta = -0,80, -0,72, -0,54, -0,44$  ppm. Les deux protons du groupement méthylène liés au silicium du carbone géminale au PCP sont diastéréotopiques et constituent en RMN  $^1\text{H}$  un système AB centré à 2,05 ppm avec  $J_{\text{AB}} = 12$  Hz (*Figure 94*). A contrario, les deux protons du second groupement méthylène sont, quant à eux, équivalents et sortent sous la forme d'un singulet à 2,52 ppm.



**Figure 93 :** Agrandissement des signaux des groupements méthyles en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).



**Figure 94 :** Agrandissement des signaux des protons  $\text{CH}_2$  diastéréotopiques en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

Le signal attribué au proton éthylénique à 6,20 ppm ne nous permet pas de conclure quant à la configuration de l'alcène obtenu (*cis* ou *trans*). L'examen du spectre RMN  $^1\text{H}$  traduit la présence d'un seul isomère. Des travaux antérieurs, relatifs à la double silylation des alcynes terminaux,<sup>33b,42</sup> ont montré que l'alcène obtenu avait souvent la configuration *cis*.

D'un point de vue thermodynamique, la gêne stérique présente dans l'isomère *trans* et l'énergie d'activation nécessaire à l'obtention de cette configuration permettent de penser raisonnablement que l'isomère *cis* est le produit obtenu.

Indépendamment, le spectre  $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$  du composé **124** révèle que les groupements  $\text{SiCH}_2\text{SPh}$  sont non équivalents, ce qui est compatible avec la structure proposée (Figure 95). En effet, le spectre RMN  $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$  de **124** montre l'existence de deux singulets à  $\delta = -6,53$  et  $-9,94$  ppm. Le déplacement chimique de ces deux signaux diffère de celui obtenu dans le ligand disilane  $[(\text{PhS})(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2(\text{SPh})]$  pour les deux atomes de silicium ( $\delta = -16,7$ ).

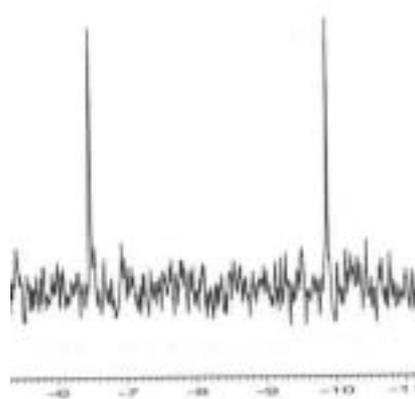


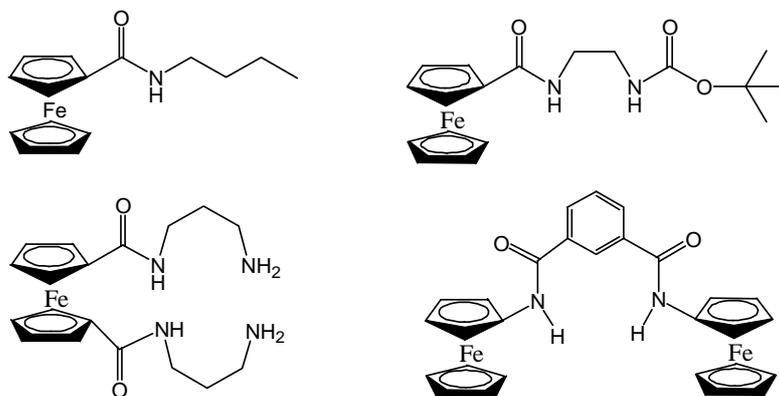
Figure 95 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de **124**.

#### 4. Elaboration d'un système pour la reconnaissance moléculaire d'anions halogénures :

La synthèse de systèmes sélectifs ou sensibles aux anions continue de susciter un intérêt considérable. Ces composés jouent un rôle clé dans les processus chimiques et biologiques. Nombreux sont les anions qui interviennent comme nucléophiles, bases, agents redox, catalyseurs de transfert de phase. La plupart des enzymes se lient à des substrats ou cofacteurs anioniques. L'ion chlorure est d'un intérêt particulier car il joue un rôle crucial dans plusieurs phases de la biologie humaine et dans la régulation des maladies. En outre, il est également important de détecter les anions polluant l'environnement comme les nitrates et les phosphates dans les eaux naturelles.<sup>43</sup> Dans ce domaine, le challenge à relever pour les chimistes est de développer des systèmes susceptibles de détecter et d'amplifier la coordination de l'anion. Ce phénomène conduit à un signal mesurable.<sup>44,45</sup> La construction de tels systèmes implique la présence de sites sélectifs permettant la coordination des anions et

d'unités « signalantes ». Le rôle de ces unités est de traduire cette coordination des anions par un signal mesurable (changement des propriétés rédox ou optiques). Les méthodes de détection d'anions fondées sur la fluorescence impliquent des mécanismes de coordination compétitive, des transferts électroniques photoinduits (PET), des transferts de charge photoinduits (PCT), des transferts de charge métal-ligand (MLCT) et des transferts de charge intramoléculaire.<sup>46</sup> L'incorporation de chromophores luminescents au sein du récepteur conduit à des systèmes extrêmement sensibles et aux limites de détection faibles.<sup>47</sup>

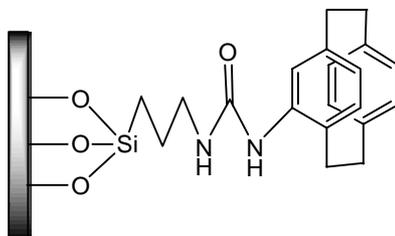
Les systèmes de détection électrochimiques sont, quant à eux, basés généralement sur des espèces ferrocéniques, TTF et d'autres dérivés organométalliques.<sup>48</sup> De nombreux exemples de dérivés du ferrocène (*Figure 96*) couplés à des groupements amides permettant une détection électrochimique efficace par un déplacement du potentiel rédox ont été reportés dans la littérature.<sup>48b-e</sup> Ce choix s'est révélé extrêmement judicieux étant donné que la coordination des anions par les protéines est le plus souvent réalisée par l'intermédiaire de fonctions amides neutres. Le fragment –NH constitue un excellent donneur de liaisons hydrogènes pour la reconnaissance moléculaire d'anions, notamment, d'halogénures. De nombreux exemples de récepteurs à base d'amides ont d'ailleurs été présentés dans une revue de *Bondy et Loeb*, parue en 2003.<sup>49</sup>



**Figure 96** : Exemples de quelques systèmes aptes pour la reconnaissance moléculaire d'anions basés sur le ferrocène.

Des approches ont été développées afin d'immobiliser ces systèmes sur des surfaces notamment par des films de Langmuir-Blodgett, par CVD ou par auto-assemblage (SAMs).<sup>50,51</sup> Ces derniers constituent une stratégie très utilisée pour la fabrication d'objets moléculaires sophistiqués aux propriétés chimiques et physiques bien définies. Dans ce

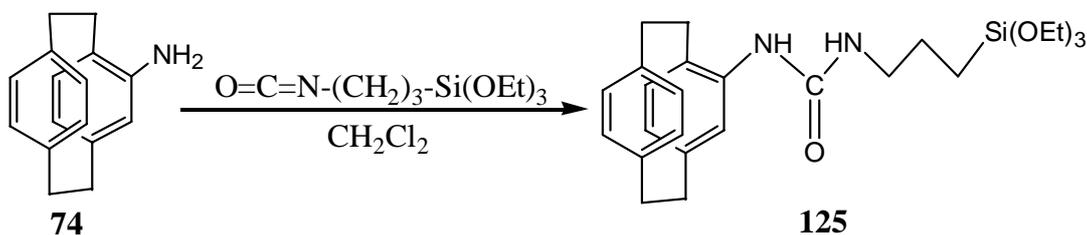
contexte, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de dérivés du PCP par un groupement urée permettant *à priori* de coordiner des anions halogénures et par des groupements trialkoxysilyles en vue d'un greffage sur une surface (Figure 97). La capacité de ce système à coordiner des anions halogénures en solution a été étudiée par spectroscopie UV-visible.



**Figure 97 :** Monocouche auto-assemblée incorporant le squelette PCP apte à la reconnaissance d'anions halogénures et greffé sur une surface de verre.

#### 4.1. Synthèse et caractérisation de **125** :

Avant d'étudier les propriétés à l'état solide du système présenté dans la figure 97 vis-à-vis d'halogénures, il était nécessaire au préalable de commencer l'étude de son comportement en solution. Cette stratégie permettra d'étudier plus aisément l'affinité de **125** vis-à-vis d'anions halogénures. **125** permet de modéliser au mieux notre monocouche. Ainsi, ce dernier a été synthétisé suivant une stratégie décrite au sein de notre laboratoire pour des dérivés de la fluorénone et du naphthalène (Schéma 96).<sup>50</sup> L'addition du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur **74** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à l'obtention de **125** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif.



**Schéma 96**

**125** a été caractérisé par spectroscopie IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}. Le spectre IR de **125** est dominé par les modes de vibration du groupement amide. La bande d'absorption ν<sub>C=O</sub> est centrée à 1635 cm<sup>-1</sup>, tandis que la bande de déformation δ<sub>NH</sub> apparaît à 1582 cm<sup>-1</sup>.

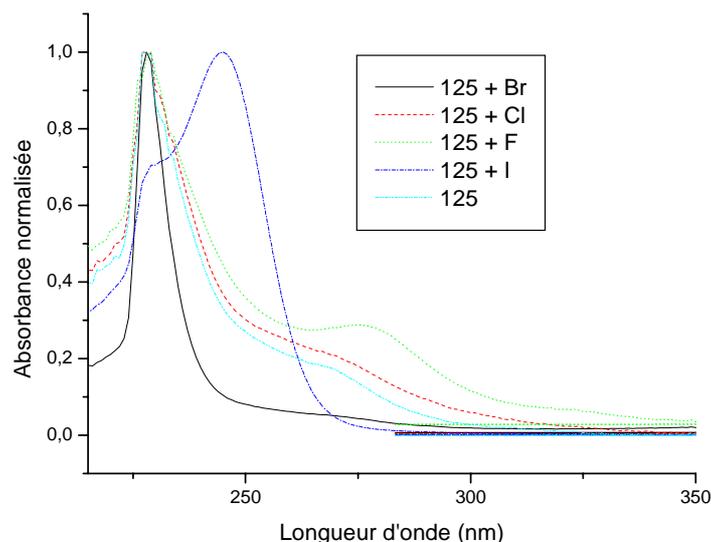
Dans la région de 3200 à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , les deux bandes d'absorption du groupement amine de **74** ont été remplacées par une bande d'absorption à 3343  $\text{cm}^{-1}$  pour **125**.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **125** présente un quadruplet à  $\delta$  3,69 ppm attribué aux  $\text{CH}_2$  du groupement  $(\text{Si}(\text{OEt})_3)$  et un triplet à  $\delta$  1,24 ppm attribué aux méthyles de  $(\text{Si}(\text{OEt})_3)$ . Les protons  $-\text{NH}$  du groupement amide apparaissent respectivement à  $\delta$  6,11 et 6,28 ppm. Les signaux liés au groupement méthylène de la chaîne propylique sont situés à  $\delta$  0,56 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1,49 et 3,06 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) ppm. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **125** présente deux singulets intenses à  $\delta$  18,3 et 58,4 ppm, attribués respectivement aux carbonnes  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  du groupement trialcoxysilyle. Les groupements méthylènes de la chaîne propylique apparaissent respectivement à  $\delta$  7,6 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 23,5 et 42,7 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) ppm. Le signal correspondant à la fonction carbonyle du groupement amide est déblindé et sort à  $\delta$  142,0 ppm.

Enfin, le spectre RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  présente un singulet à  $\delta$  -45,6 ppm, correspondant au silicium du groupement trialcoxysilyl. L'ensemble de ces données spectroscopiques est donc en accord avec la structure proposée.

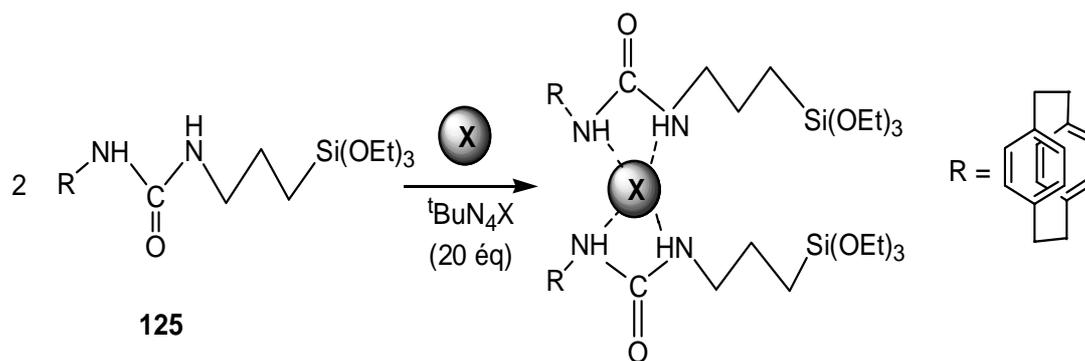
#### **4.2. Etude UV-Visible de 125 en présence d'anions d'halogénures :**

Le spectre d'absorption UV-visible normalisée de **125** ( $10^{-5}$  M) sous l'addition de tétrabutylammonium fluorure ( $\text{F}^-$ ), bromure ( $\text{Br}^-$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et iodure ( $\text{I}^-$ ) ( $20 \times 10^{-5}$  M) mesuré dans le dichlorométhane à température ambiante est présenté dans la figure 96. Les spectres d'absorption UV-visible présentent, de manière générale, une bande d'absorption à environ 230 nm. Cette bande est caractéristique du squelette paracyclophane et est attribuée au recouvrement des orbitales  $\pi$ - $\pi$  des deux cycles benzéniques du PCP.<sup>52</sup> Toutefois, l'addition d'anions iodures et fluorures conduit à une modification du spectre d'absorption de **125**. Le spectre de **125** en présence d'anions fluorures montre l'apparition d'un second pic d'absorption à 277 nm. Ce comportement a déjà été souligné sur des études de dérivés urées du naphthalène fluorescents coordonnant de manière sélective les anions fluorures.<sup>53</sup>



**Figure 98 :** Spectre d'absorption normalisée de **125** sous l'addition de tétrabutylammonium fluorure (F<sup>-</sup>), bromure (Br<sup>-</sup>), chlorure (Cl<sup>-</sup>) et iodure (I<sup>-</sup>) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à température ambiante.

Quant aux anions iodures, le spectre d'absorption correspondant présente un comportement totalement différent du précédent. En effet, une bande d'absorption très large centrée à 245 nm avec un épaulement à 230 nm est observée. L'apparition de ces deux pics d'absorption est sans doute attribuée à l'absorbance de l'adduit formé par l'anion halogénure et les deux fonctions urées de **125** (Schéma 97).



**Schéma 97**

De manière générale, la sélectivité vis-à-vis des anions fluorures est reliée à la basicité de ces derniers. En effet, les anions F<sup>-</sup> possèdent la basicité la plus élevée et forment donc les liaisons hydrogènes les plus fortes avec les hydrogènes du récepteur (groupement urée). Toutefois, dans le cas de **125**, cette explication ne suffit pas à rationaliser la sélectivité de notre système vis-à-vis des anions fluorures et iodures. D'après le modèle HSAB, la dureté

(reliée à la taille et l'électronégativité) et la basicité des anions halogénures croît dans l'ordre suivant :  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ . Etant donné que ces deux espèces ioniques sont situées aux deux extrémités du classement du modèle HSAB (dureté, basicité, électronégativité, taille...), il paraît donc difficile d'expliquer pourquoi la reconnaissance moléculaire est observée avec les anions  $I^-$  et  $F^-$  et pas avec les anions  $Cl^-$  et  $Br^-$ .

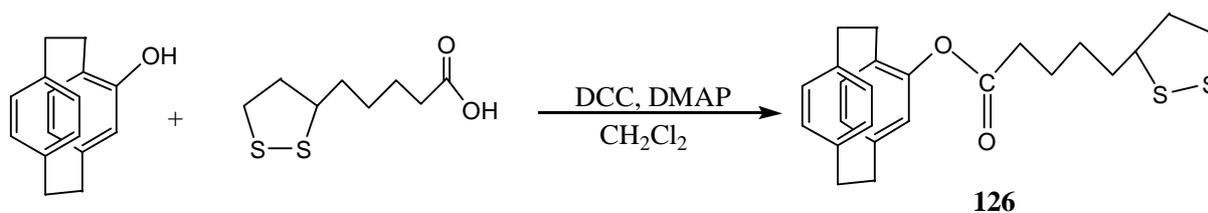
## 5. Greffage de 126 sur une surface d'or :

Outre le dépôt par voie CVD, peu d'exemples de monocouches auto-assemblées (SAMs) de dérivés du PCP ont été reportés dans la littérature alors que cette technique permettrait d'immobiliser ces derniers sur un substrat solide sans détruire le squelette PCP et par conséquent, l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  entre les deux cycles benzéniques.<sup>11,12</sup> Dans cette optique, des dérivés du PCP fonctionnalisés par des groupements disulfures ont été développés. Les dérivés soufrés constituent des briques idéales en vue du greffage sur des surfaces métalliques.<sup>13</sup> Les dérivés soufrés présentent une forte affinité avec les métaux de transition due à la possibilité pour ces derniers de former des liaisons multiples avec les clusters métalliques de la surface.

### 5.1. Synthèse et caractérisation de 126:

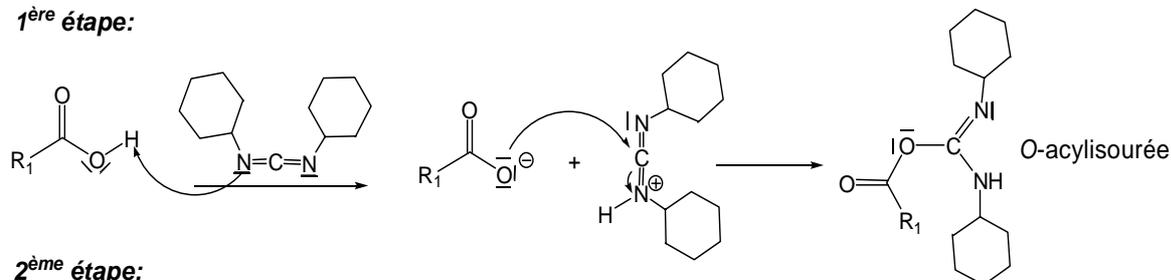
#### 5.1.1. Mécanisme de la réaction d'estérification :

L'ester **126** a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature,<sup>54</sup> par réaction de l'acide thioctique avec le 4-hydroxyPCP dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 98), en présence de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de 4-(diméthylamino)-pyridine (DMAP). L'ester **126** est obtenu sous la forme d'un solide huileux jaune, avec un rendement de 76 %.



Le mécanisme de cette réaction est présenté dans le schéma ci-dessous. La DCC (dicyclohexylcarbodiimide) réagit dans un premier temps avec l'acide carboxylique pour former un intermédiaire *O*-acylisourée, qui offre une réactivité similaire à celle de l'anhydride correspondant à l'acide carboxylique. Cet intermédiaire activé réagit ensuite avec l'alcool pour générer une dicyclohexylurée (DHU) et l'ester désiré (*Schéma 99*).

1<sup>ère</sup> étape:



2<sup>ème</sup> étape:

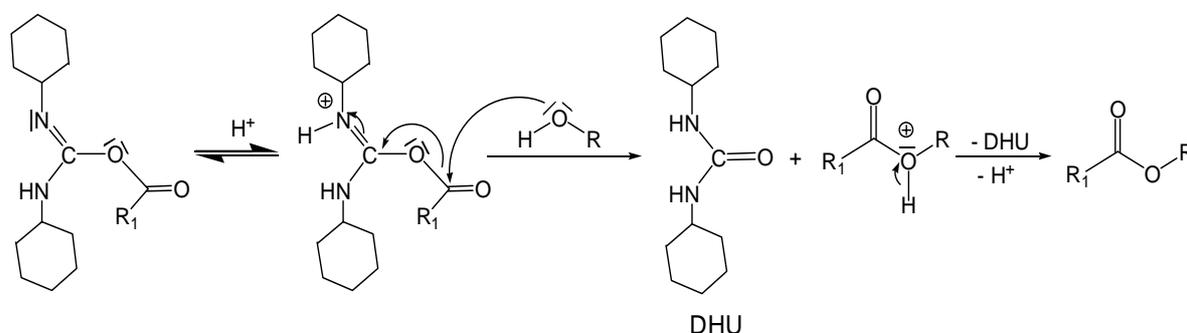


Schéma 99

Dans le cas de cette réaction, l'ajout d'approximativement 5 mol % de DMAP est crucial pour la formation de l'ester. En effet, l'intermédiaire *O*-acylisourée peut évoluer lentement vers un *N*-Acylurée et être isolé quantitativement au même titre que l'ester. Afin d'éviter la formation de ce sous-produit, l'ajout de DMAP permet d'accélérer la réaction. La DMAP étant une meilleure nucléophile que l'alcool, cette dernière réagit avec l'*O*-acylisourée conduisant rapidement à un amide réactif (« ester activé ») (*Schéma 100*). Cet intermédiaire ne peut pas former de sous-produits et réagit rapidement avec les alcools. La DMAP agit comme un agent de transfert d'acyl.

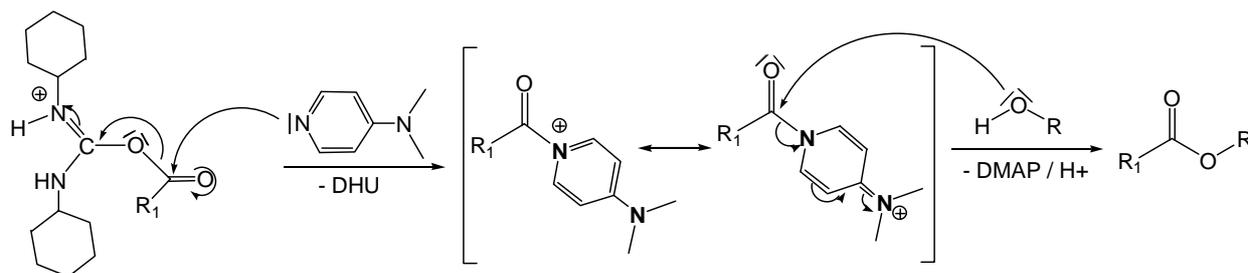


Schéma 100

### 5.1.2. Caractérisation de **126** :

L'ester **126** a été caractérisé par spectroscopie IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre IR de **126** présente une bande intense à  $1748\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration  $\nu_{\text{C=O}}$  du groupement ester. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **126** ne nous a pas permis d'attribuer complètement tous les signaux. Les signaux des protons de la chaîne butyle de **126** apparaissent à  $\delta$  1,63, 1,81 et 2,63 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) ppm. Ce dernier sort sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage  $^3J_{\text{H-H}}$  de 7,5 Hz. Les protons des deux groupements méthylène liés aux atomes de soufre sont observés à  $\delta = 2,70$  ( $\text{CHS}$ ) et 3,10 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ) ppm. L'analyse du spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **126** permet également de confirmer la structure proposée. Les signaux des carbones de la chaîne butyle de **126** apparaissent à  $\delta$  24,8, 28,8, 31,6, 34,2 ppm. Le carbone de la fonction carbonyle du groupement ester est déblindé et sort à  $\delta$  171,2 ppm. Les deux signaux des carbones des groupements méthylène liés au atome de soufre sont observés à  $\delta = 38,5$  ( $\text{CH}_2\text{S}$ ) et 56,3 ( $\text{CHS}$ ) ppm. Ces valeurs sont similaires à celles rencontrées dans la littérature.<sup>54</sup>

### 5.2. Synthèse et caractérisation de **127** :

#### 5.2.1. Mécanisme de la réaction d'amidation :

L'amide **127** a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature,<sup>55</sup> par réaction de l'acide thioctique avec le 4-aminoPCP **74** dans le dichlorométhane à température ambiante (*Schéma 101*), en présence de triéthylamine, d'hydroxybenzotriazole (HOBT) et de 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide hydrochlorure (EDCI). Ce dernier a été isolé sous la forme d'un solide légèrement brunâtre avec un rendement de 68 %.

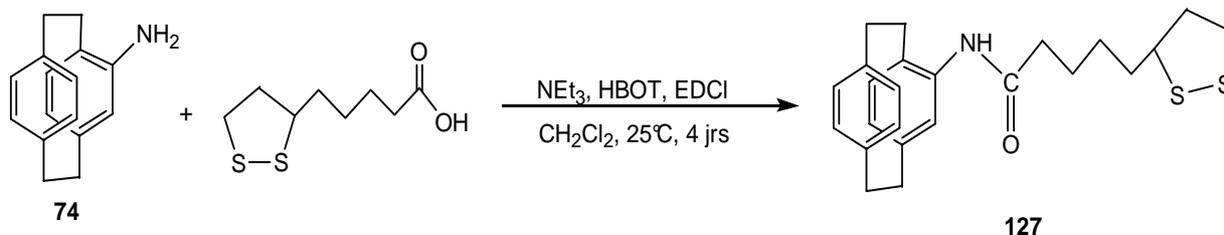


Schéma 101

Le mécanisme de cette réaction est analogue à celui de l'estérification présenté dans le schéma 96. L'EDCI réagit dans un premier temps avec l'acide carboxylique pour conduire à une *O*-acylisourée. Le HOBT réagit avec l'*O*-acylisourée conduisant rapidement à un ester réactif (« ester activé ») (Schéma 102). Cet intermédiaire ne peut pas former de sous-produits et réagit rapidement avec l'amine.

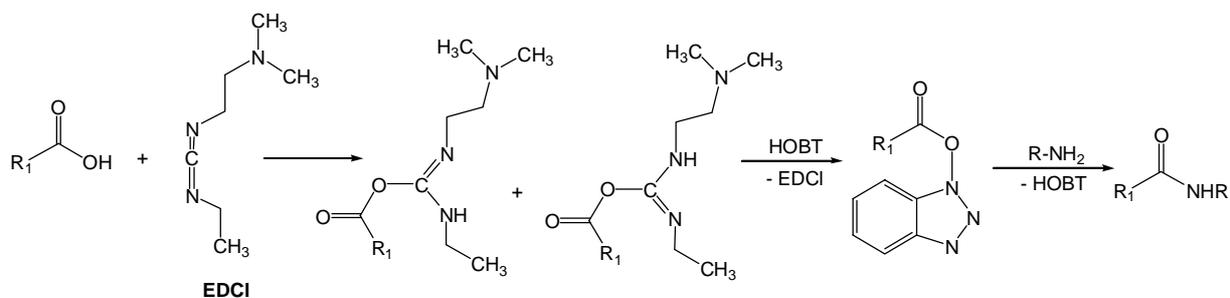


Schéma 102

### 5.2.2. Caractérisation de 127 :

**127** a été caractérisé par spectroscopie IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre IR de **127** est dominé par les modes de vibration du groupement amide. La bande d'absorption  $\nu_{\text{C=O}}$  est centrée à  $1646\text{ cm}^{-1}$ , tandis que la bande de déformation  $\delta_{\text{NH}}$  apparaît à  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région de  $3200$  à  $3400\text{ cm}^{-1}$ , les deux bandes d'absorption du groupement amine de **76** ont été remplacées par une bande d'absorption à  $3269\text{ cm}^{-1}$  pour **127**. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **127** ne nous a pas permis d'attribuer complètement tous les signaux. Les signaux des protons de la chaîne butyle de **127** apparaissent à  $\delta$  1,58, 1,78, 1,94 et 2,45 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) ppm, valeurs tout à fait comparables avec celles de **126**. Les protons des deux groupements méthylènes liés aux atomes de soufre sont observés à  $\delta = 2,45$  ( $\text{CHS}$ ) et 2,79 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ) ppm. Enfin, le proton de l'amine du groupement amide est déblindé et sort sous la forme d'un singulet à  $\delta$  7,05 ppm. L'analyse du spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **127** permet également de confirmer la structure proposée. Les signaux des carbones de la chaîne butyle de **127** apparaissent à  $\delta$  25,5, 29,0, 33,1 et 37,6 ppm. Le carbone de la fonction carbonyle du groupement amide est déblindé et sort à  $\delta$  170,2 ppm. Les deux signaux des carbones des groupements  $\text{CH}_2$  liés au atome de soufre sont observés à  $\delta = 38,6$  ( $\text{CH}_2\text{S}$ ) et 56,5 ( $\text{CHS}$ ) ppm.

### **5.3. Greffage de 126 sur des surfaces d'or :**

Un dépôt de **126** a été réalisé sur des supports utilisés pour la microbalance à quartz, c'est-à-dire, contenant d'un côté les contacteurs et de l'autre, une surface d'or sur laquelle va être effectué le dépôt. La surface a été au préalable rincée à l'eau distillée, par une solution d'éthanol à 50°C, puis séchée sous vide et placée sous atmosphère inerte. Le dépôt a ensuite été obtenu par immersion des pastilles dans une solution fraîchement préparée de **126** à 1 mM dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ce dépôt a été ensuite caractérisé par électrochimie, ATR, microbalance à quartz et AFM. L'analyse électrochimique de la monocouche n'a pas apporté d'informations quant au dépôt éventuel de **126**. Le résultat était prévisible étant donné que **126** ne porte pas de substituants électroactifs. L'analyse du dépôt par spectroscopie ATR s'est révélée infructueuse. En effet, la réponse obtenue est trop faible pour conclure à un éventuel dépôt. Ce résultat peut s'expliquer sans doute par la trop faible épaisseur du dépôt (monocouche).

#### **5.3.1. La microbalance à quartz :**

##### **5.3.1.1. Généralités :**

La microbalance à quartz est un dispositif utilisant un cristal de quartz comme élément transducteur. Les vibrations mécaniques du cristal sont produites et entretenues sous l'effet d'un champ électrique par un oscillateur externe. Le quartz n'est pas le seul cristal à posséder des propriétés piézo-électriques mais ses propriétés mécaniques, électriques et chimiques en font un candidat de choix dans la plupart des cas. Le cristal de quartz se présente sous la forme d'un disque circulaire de 2,5 cm de diamètre et d'environ 0,03 cm d'épaisseur. Sa fréquence de vibration fondamentale est voisine de 5 MHz. En électrochimie, c'est le cristal de quartz qui sert de support à l'électrode de travail en tant que détecteur de variation de masse à l'interface électrode / électrolyte. Il faut donc déposer une fine couche métallique sur les deux faces du cristal et ce pour deux raisons :

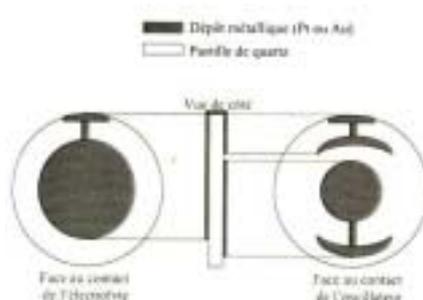
- d'une part pour pouvoir lui appliquer un champ électrique perpendiculaire à la surface de la pastille de quartz,

- d'autre part pour que le métal déposé soit choisi de préférence parmi les métaux usuels en électrochimie, l'une des faces servant d'électrode de travail (or, platine, tungstène, ...).

En retour, par effet piézo-électrique, le cristal engendre des vibrations mécaniques. La fréquence à laquelle le quartz oscille est abaissée par la masse de métal déposé à sa surface. C'est pourquoi la couche déposée doit être la plus fine possible (environ 3000 Å). En effet, il ne faut pas que les vibrations du quartz soient trop amorties par le dépôt métallique afin qu'il puisse être sensible à un apport de matière au cours d'une étude électrochimique.

### 5.3.1.2. Le résonateur à quartz à cisaillement d'épaisseur :

Lorsqu'elle est utilisée dans une microbalance, la pastille de quartz est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques liées à sa surface par technique d'évaporation du métal sous vide (technique de dépôt par PVD). Une fine couche de chrome (10 à 50 Å) est déposée au préalable sur le quartz pour améliorer l'adhésion du métal. Ces électrodes sont utilisées pour induire un champ électrique oscillant perpendiculaire à la surface de la pastille. Ce champ électrique oscillant engendre une oscillation mécanique, une onde stationnaire, qui se propage dans le cristal. La direction de l'oscillation du cristal dépend de l'orientation du réseau cristallin dans le champ électrique. Dans le cas d'un quartz pour microbalances, ce sont les oscillations de cisaillement mécanique qui sont favorisées et les déplacements sont parallèles à la surface de la pastille. Cette oscillation d'onde de cisaillement est induite efficacement grâce à l'utilisation de pastilles de quartz découpées selon la coupe AT du cristal. La figure 99 représente les deux faces du quartz, l'une étant exposée à l'électrolyte et l'autre étant au contact du circuit oscillant.



**Figure 99** Aspect d'une pastille de quartz pour mesures électrochimiques au moyen d'une balance.

### 5.3.1.3. Mesure de la variation de masse :

La fréquence des oscillations couplées, mécaniques et électriques, du quartz dépend de plusieurs facteurs. Les facteurs constants correspondent aux propriétés physiques de la pastille de quartz (épaisseur, densité et module de cisaillement). Les facteurs qui sont parfois considérés comme constants par mesure de simplification sont la densité et la viscosité des phases à l'interface quartz / électrolyte, les différences de pression à travers la pastille et la température. Les facteurs qui varient souvent sont la masse de l'électrode liée à la surface du quartz ou la masse d'espèces adsorbées sur cette électrode. Ce sont ces variations de masses qui sont habituellement détectées par la microbalance à quartz. Dans de nombreux cas, la variation de masse à l'interface électrode / électrolyte est reliée de manière simple aux changements de fréquence du quartz par l'équation de *Sauerbrey*. Cela suppose que l'addition de matière à la surface du cristal produise le même effet que l'addition d'une masse égale de quartz.

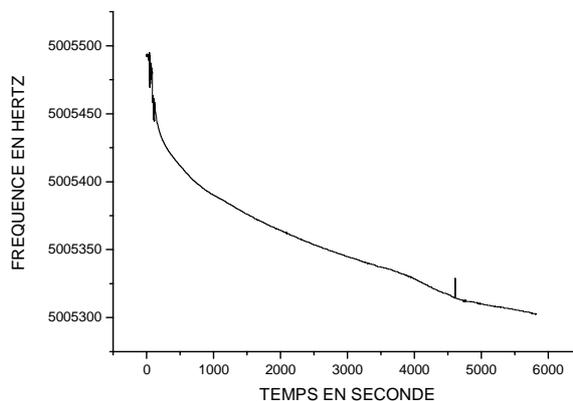
$$\Delta f = \frac{-2 \cdot \Delta m \cdot n \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}}$$

Dans cette formule, la variation de la fréquence d'oscillation du quartz  $\Delta f$  est égale à l'opposé de la variation de masse à l'électrode  $\Delta m$  par unité de surface  $A$  que multiplie une constante. Ainsi, la variation de fréquence décroît lorsque la variation de masse augmente. La constante est calculée en connaissant la fréquence d'oscillation du mode fondamental de l'oscillateur ( $f_0$ ), l'harmonique  $n$  de la fréquence fondamentale, la densité du quartz ( $\rho_q = 2,648 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et son module de cisaillement ( $\mu_q = 2,947101 \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ). Il en résulte que la microbalance à quartz est sensible à la variation de masse par unité de surface de l'électrode. Sauerbrey a considéré que  $n$ , qui représente les harmoniques de la fréquence fondamentale du quartz, est égal à un.

### 5.3.1.4. Mesures :

Afin de quantifier le dépôt de **126** sur la surface d'or, la microbalance à quartz a été utilisée. Ainsi, la pastille de quartz préalablement nettoyée de toutes impuretés a été placée sur la microbalance et plongée dans une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Une fois la fréquence d'oscillation du quartz stabilisée, le dérivé **126** dissout dans 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est introduit.

Cette injection induit une chute brutale de la fréquence d'oscillation du quartz comme le montre la figure 100, supposant un dépôt de **126** sur la surface d'or.



**Figure 100** : Evolution de la fréquence du quartz (Hz) après ajout de **126**.

Il est intéressant de remarquer que deux phases distinctes sont observées dans le dépôt de **126** sur l'or. Une première étape rapide, qui comme on peut le voir sur la figure 100, prend quelques minutes et une deuxième étape, qui dure quelques heures. Des études cinétiques ont rationalisé ce phénomène et ont montré que 80-90 % de l'épaisseur de la couche ainsi que de la valeur de l'angle de contact était déterminé par cette première étape.<sup>56</sup> Cette phase peut être décrite par une adsorption de Langmuir contrôlée par la diffusion dont la vitesse dépend de la concentration en thiolates. La deuxième étape détermine les valeurs finales de l'épaisseur et de l'angle de contact. Il s'agit de la phase de cristallisation de la surface, c'est-à-dire, que durant cette période, les chaînes carbonées s'ordonnent. Le logiciel de la microbalance, par l'intermédiaire de l'équation de *Sauerbray* (présentée dans le paragraphe précédent), nous a permis d'estimer la densité du dépôt :  $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La surface utilisée étant d'environ  $4 \text{ cm}^2$ , la masse déposée est d'environ  $17,6 \mu\text{g}$  soit  $0,043 \mu\text{mol}$ . Or nous avons introduit  $1 \mu\text{mol}$  de **126**. Au regard de ces valeurs, le dépôt de **126** sur la surface d'or semble plutôt en faveur d'un dépôt monocouche.

### 5.3.2. La microscopie à force atomique (AFM) :

Afin d'observer la morphologie de notre dépôt, des images AFM de notre surface d'or ont été réalisées.

### 5.3.2.1. Principe de l'AFM en mode contact :

La microscopie à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. Le schéma de principe de l'AFM est illustré dans la figure 101.

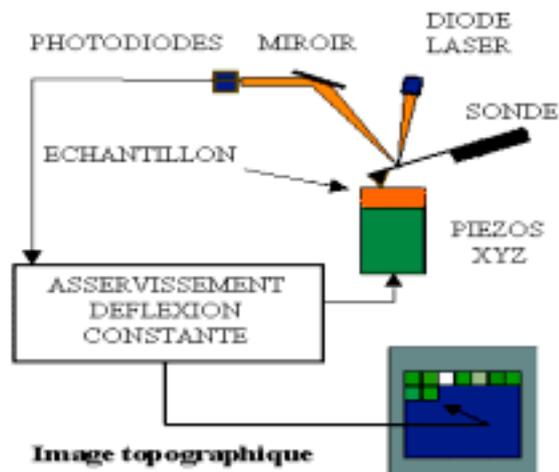


Figure 101 : Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM).

La tête de mesure contient un microlevier extrêmement souple portant une pointe ultrafine et un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions verticales du microlevier. La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier,  $d$ . La force  $F$  est donnée par la loi de Hooke.

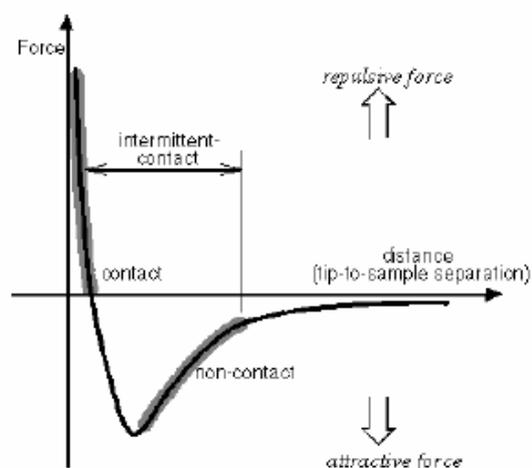
$$F = k_c \times d \text{ où } k_c \text{ est la constante de raideur du microlevier}$$

Pour mesurer la déflexion du levier, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci et est réfléchi vers une diode photodéetectrice sensible à la position de deux quadrans. La déflexion du faisceau provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de tension mesurée entre les deux quadrans. Au cours du balayage horizontal de l'échantillon, le signal sur la photodiode est mesuré et est comparé dans l'unité de contrôle à un signal de référence.

Une boucle de rétroaction ajuste en continu la position verticale de l'échantillon pour annuler cette différence, c'est-à-dire afin de maintenir la déflexion du levier

et donc la force d'interaction pointe-surface constante. Ce mode de fonctionnement appelé mode «force constante » est le plus couramment utilisé, notamment, pour des images à grande échelle (échelle micrométrique). Les déplacements latéraux et verticaux de l'échantillon sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image tridimensionnelle de la topographie de surface.

Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe/surface, dont la plus connue est bien sûr la force de Van der Waals. La dépendance de cette force de Van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique : le mode "contact", le mode "non-contact" et enfin un mode plus complexe de "contact intermittent", intermédiaire des deux précédents (*Figure 102*). Ainsi, dans le mode contact que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures, le microlevier se situe à une distance de moins de quelques Å et la force d'interaction pointe/surface est répulsive.



**Figure 102 :** Courbe de la force interatomique par rapport à la distance.

### 5.3.2.2. Images AFM du dépôt de 126 sur la surface d'or :

En examinant la topographie de la surface nue et de la surface fonctionnalisée (*Figure 103*) par AFM, on peut remarquer que la morphologie du relief est différente. En effet, la surface nue présente un relief accidenté alors que dans le cas de notre échantillon, les aspérités ont été partiellement comblées par le greffage de **126**. La hauteur du

dépôt peut être estimée à environ 30 Å. La longueur de la molécule pouvant être estimée grossièrement à 20 Å et compte-tenu de la précision de l'AFM, ce résultat est compatible avec un dépôt monocouche.

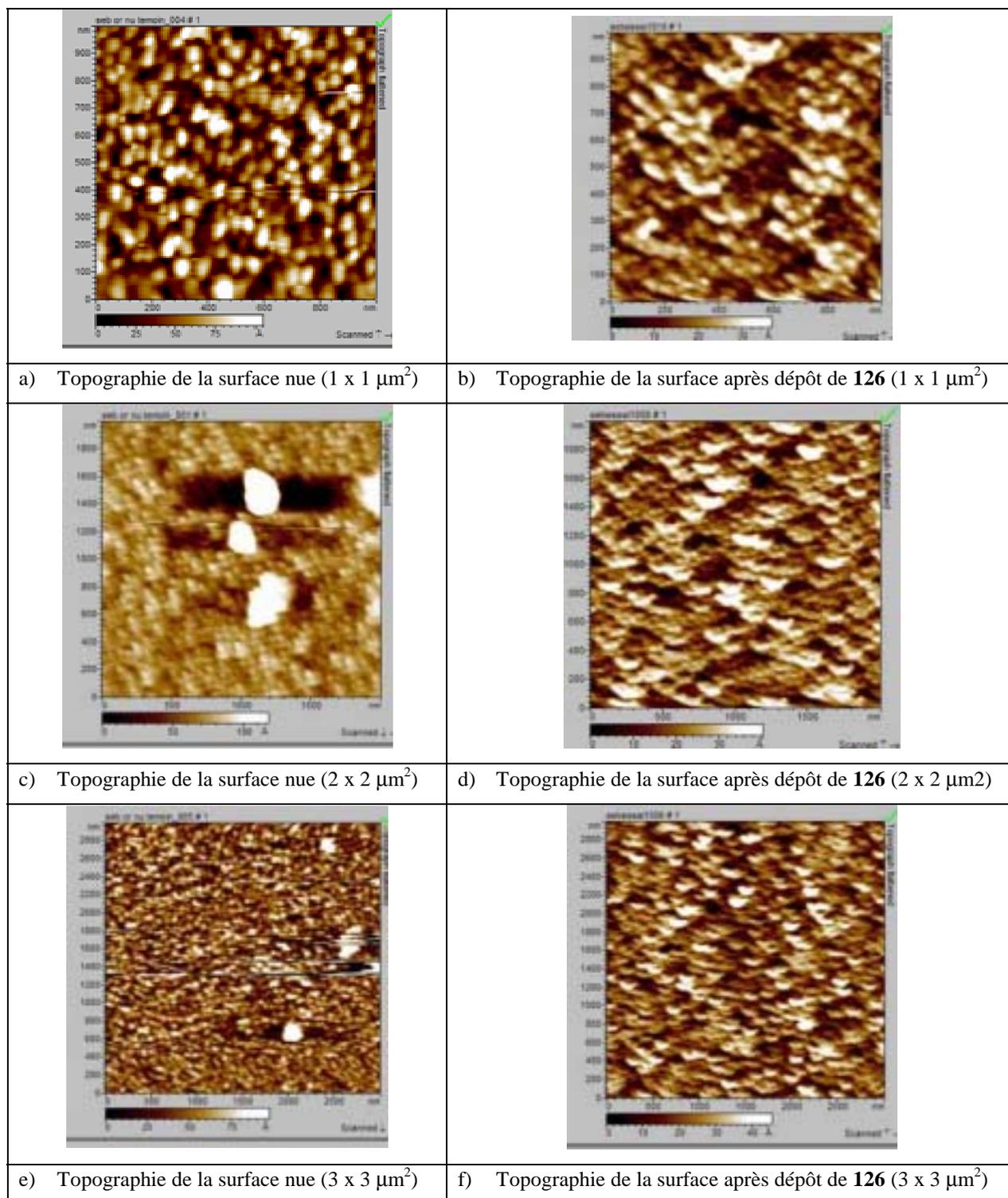


Figure 103 : Images AFM de la surface d'or nue et après greffage de **126**.

## 6. Conclusion :

Dans un premier temps, la synthèse de dérivés du PCP fonctionnalisés par des groupements silanes a été élaborée. La réactivité de ces silanes a été ensuite testée vis-à-vis de centres métalliques de basse valence et dans des réactions d'hydrosilylation. Pour ces dernières, l'hydrosilylation de l'éthynylferrocène a permis de conduire majoritairement au  $\beta$ -Z-vinylsilane. Ces travaux devront être suivis d'un examen du comportement électrochimique et photophysique de ce dérivé. L'incorporation du PCP devrait conduire à un édifice aux propriétés de fluorescence élevées. Ces travaux pourront être également étendus à la synthèse de polyvinylsilanes par réaction d'hydrosilylation de **120** avec un composé diacétylénique (*Schéma 103*).

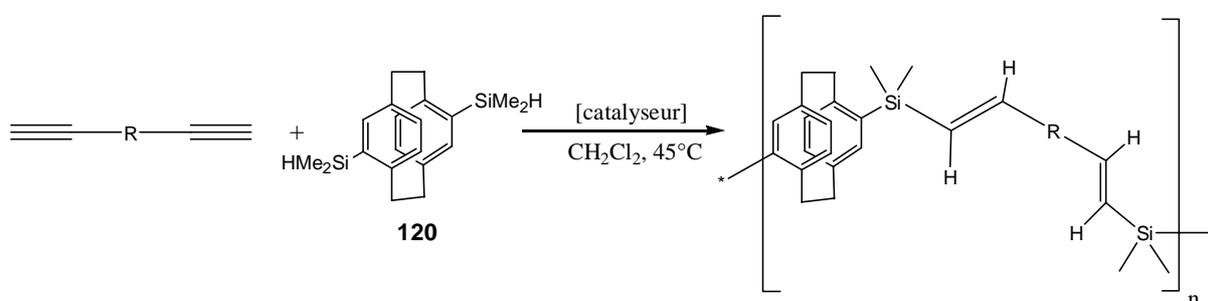
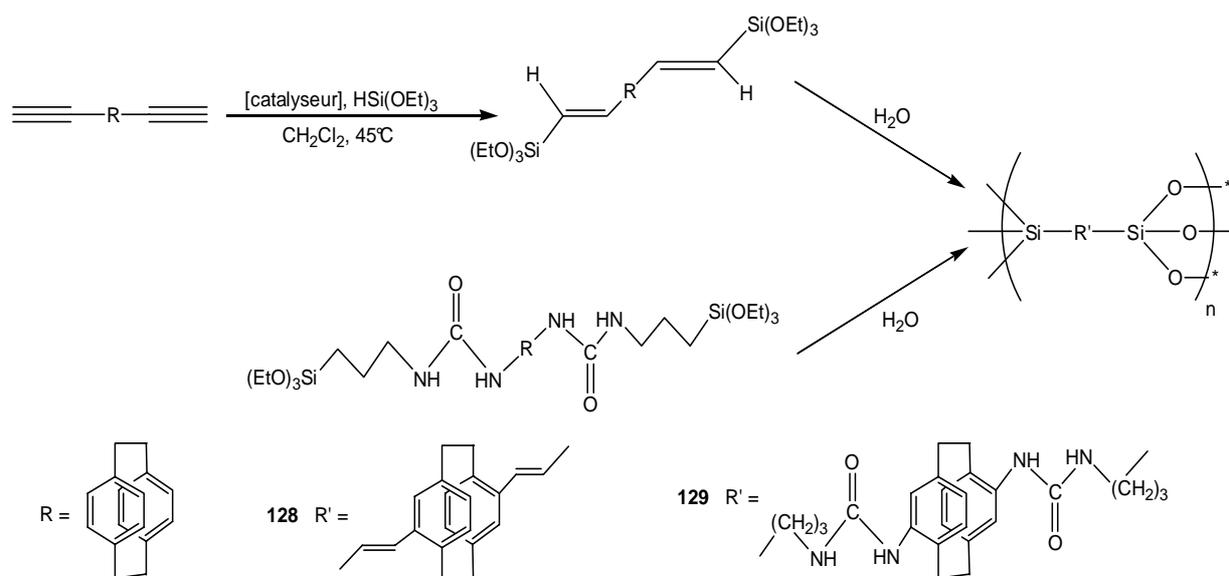


Schéma 103

Le second aspect que nous avons abordé dans ce chapitre a été de construire un système susceptible de détecter des anions par modification de ces propriétés photophysiques. Ainsi, par fonctionnalisation du PCP par des groupements urées, **125** s'est montré susceptible de participer à la reconnaissance moléculaire d'anions halogénures tels que les anions iodures et fluorures. La coordination de ces deux espèces sur le groupement urée conduit à des modifications des bandes d'absorption du spectre UV-visible de **125**. Ce travail devra être élargi à des mesures de fluorescence de **125** en présence de ces anions et à une étude de la sélectivité de **125** vis-à-vis des  $\text{F}^-$  et  $\text{I}^-$ .

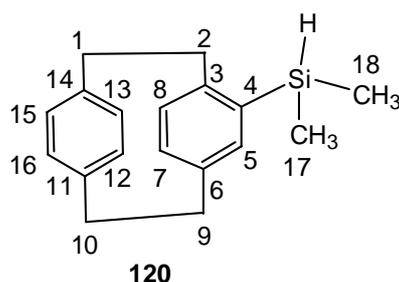
Enfin, une dernière étape de ce travail consistera à greffer ces dérivés par l'intermédiaire des groupements trialkoxysilanes sur des surfaces de verre et à tester leur habilité à l'état solide à coordonner ces mêmes anions. Une autre extension de ce travail consistera à élaborer des matériaux hybrides organiques-inorganiques siliciés par le procédé *sol-gel* (*Schéma 104*).<sup>57</sup> Les matériaux hybrides **128-129** devraient être auto-organisés par les interactions de  $\pi$ -stacking présentes entre les cycles benzéniques.



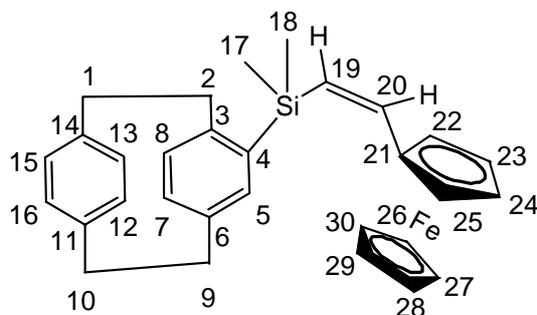
Nous nous sommes également intéressés à la synthèse de dérivés du PCP fonctionnalisés par un pont disulfure. Cette stratégie permet d'immobiliser ces produits sur des surfaces d'or. Ainsi, une monocouche de **126** a été déposée sur un substrat d'or comme l'ont montré nos études par AFM, par microbalance de quartz. Toutefois, d'autres mesures complémentaires devront être effectuées pour caractériser le dépôt et déterminer sa nature: angle de contact, XPS, AFM en mode tapping...

## 7. Partie expérimentale :

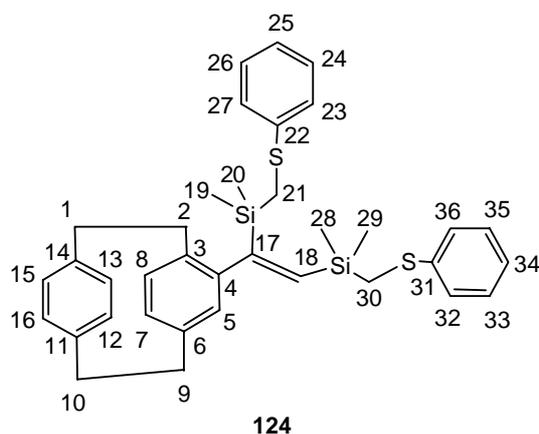
Le 4-bromo[2.2]paracyclophane, le 4,16-dibromo[2.2]paracyclophane,<sup>7</sup> le  $[Cp^*RhCl_2]_2$ ,<sup>29</sup> le disilane  $(PhS)(H_3C)_2SiSi(CH_3)_2(SPh)$ ,<sup>56</sup> le 4-hydroxy[2.2]paracyclophane,<sup>58</sup> ont été préparés à partir de méthodes décrites dans la littérature. L'éthynylferrocène, le 1,1,3,3-tétraméthylbutylisonitrile, le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane, l'acide thioctique, le DCC, la DMAP, le HBOT, l'EDCI sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le chorodiméthylsilane a été distillé en présence d'hydroxyquinoléine avant utilisation.



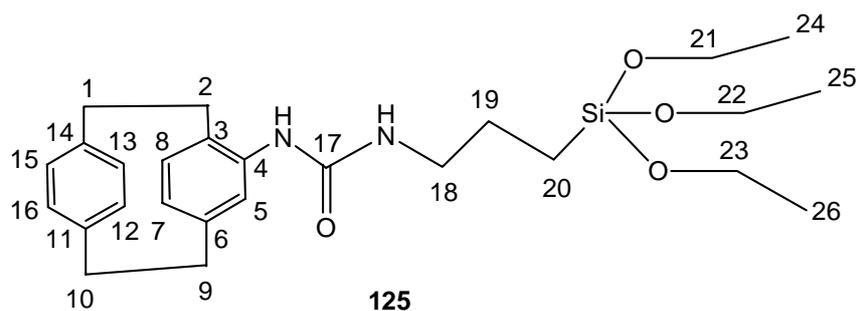
**Typical procedure for the preparation of the silane derivatives 120 and 121.** To a stirred suspension of 4-bromo[2.2]paracyclophane **48** (3.5 mmol) in Et<sub>2</sub>O (45 mL) were added 4.4 mL of a 1.6 M n-BuLi solution in hexane (7.0 mmol). The reaction mixture was stirred for 3 h, and then 0.78 mL (7.0 mmol) of chlorodimethylsilane was added by means of a syringe over a period of 15 min. The reaction mixture was stirred overnight, heated for a additional 1 h, and then quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution. The organic layer was washed with water, and dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated under reduced pressure. Column chromatography of the residue (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / pétroleum ether, 1 : 9 ) gave 690 mg of **120** (74 %). mp 79-80°C; IR (KBr) : 2117 (ν<sub>Si-H</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.23 (d, 3 H, SiCH<sub>3</sub>, J<sub>1</sub> = 3.7 Hz), 0.41 (d, 3 H, SiCH<sub>3</sub>, J<sub>2</sub> = 3.7 Hz), 3.08 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.60 (qq, 1 H, SiH, J<sub>1</sub> = J<sub>2</sub> = 3.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 185.2 Hz), 6.45 (m, 6 H<sub>aromatic</sub>), 6.65 (s, 1 H<sub>aromatic</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) : δ = -5.3, -3.6 (C-17, C-18), 34.3, 34.4, 34.5, 34.6 (C-1, C-2, C-9, C-10), 131.1, 131.5, 131.8, 132.0, 132.6, 133.3, 136.9 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16), 137.4 (C-4), 138.4, 138.6 (X2), 144.8 (C-3, C-6, C-11, C-14) ppm. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) : δ = -21.34 (s, 1 Si) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>max</sub> nm (ε)] : 229 (20500 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Si: C, 81.14, H, 8.32. Found: C, 80.98, H, 8.30. Compound **121** was obtained in a similar manner from **49** with 65 % yield. mp 126-127°C, IR (KBr) : 2115 (ν<sub>Si-H</sub>) cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.23 (d, 6 H, SiCH<sub>3</sub>, J<sub>1</sub> = 3.8 Hz), 0.41 (d, 6 H, SiCH<sub>3</sub>, J<sub>2</sub> = 3.8 Hz), 2.94 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.58 (qq, 2 H, SiH, J<sub>1</sub> = J<sub>2</sub> = 3.8 Hz), 6.31 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>3</sub> = 7.5 Hz), 6.52 (dd, 2 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>3</sub> = 7.5, J<sub>4</sub> = 1.7 Hz), 6.69 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>4</sub> = 1.7 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = -4.3, -2.5 (C-17, C-18, C-19, C-20), 34.9, 35.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 133.2, 133.5, 138.0 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15), 137.5 (C-4, C-16), 138.3, 146.1 (C-3, C-6, C-11, C-14) ppm. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = -21.26 (s, 2 Si) ppm. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>max</sub> nm (ε)] : 229 (24000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub>: C, 74.00, H, 8.69. Found: C, 74.15, H, 8.60.

**122**

**Preparation of Z-PCPMe<sub>2</sub>SiC(H)=C(CpFe)H (122) and E-PCPMe<sub>2</sub>SiC(H)=C(CpFe)H (123).** [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (30 mg, 0.048 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was stirred with **120** (266 mg, 1 mmol) for 15 min at 45°C. Ethynylferrocene (210 mg, 1 mmol) was added, and stirring was continued until 100 % conversion of ethynylferrocene. The solvent was removed under reduced pressure. Products were separated from residual catalyst, by column chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / pétroleum ether, 1 : 4 ). 295 mg of Z isomer and 33 mg of E isomer were collected in a 69 % isolated yield as yellow solids. Spectroscopic datas for **122**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.41 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.47 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.91-3.30 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.15 (s, 5 H, Cp), 4.27 (m, 2H, Cp), 4.46 (m, 2H, Cp), 5.77 (d, 1H<sub>ethylenic</sub>, =CHSi, J<sub>1</sub> = 15.1 Hz) 6.36-6.51 (m, 5 H<sub>aromatic</sub>), 6.62 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>2</sub> = 7.9 Hz), 6.85 (s, 1H<sub>aromatic</sub>), 7.12 (d, 1 H<sub>ethylenic</sub>, =CHCpFe, J<sub>1</sub> = 15.1 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = -0.86, -1.0 (C-17, C-18), 35.4, 35.5, 35.6, 35.7 (C-1, C-2, C-9, C-10), 66.8, 66.9, 68.9-69.1 (C-21, C-22, C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30), 84.7 (C-19), 125.6 (C-4), 132.3, 132.4, 132.7, 133.0, 133.4, 133.8, 134.4, 137.8, 138.1, 138.3, 139.2, 139.7, 143.0 (C-6, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-20, C-3, C-11, C-14) ppm. Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>FeSi : C, 75.62, H, 6.77. Found: C, 75.38, H, 7.56. **123**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.41 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.43 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.93-3.27 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.03 (s, 5H, Cp), 4.08 (m, 2H, Cp), 4.15 (m, 2H, Cp), 6.25 (d, 1H<sub>ethylenic</sub>, =CHSi, J<sub>1</sub> = 18.9 Hz) 6.34-6.52 (m, 5 H<sub>aromatic</sub>), 6.54 (d, 2 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>2</sub> = 7.9 Hz), 6.77 (d, 1 H<sub>aromatic</sub>, J<sub>3</sub> = 6.5 Hz), 6.80 (d, 1 H<sub>ethylenic</sub>, =CHCpFe, J<sub>1</sub> = 18.9 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.36, 0.72 (C-17, C-18), 35.4(x2), 36.2, 36.3 (C-1, C-2, C-9, C-10), 66.6, 69-69.2 (C-21, C-22, C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30), 84.2 (C-19), 125.7 (C-4), 132.2, 132.4, 132.6, 133.2, 133.9, 134.0, 134.5, 137.7, 138.0, 138.2, 139.2, 139.6, 144.8 (C-6, C-5, C-8, C-7, C-12, C-13, C-15, C-16, C-20, C-3, C-11, C-14) ppm. Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>FeSi: C, 75.62, H, 6.77. Found: C, 75.40, H, 6.60.

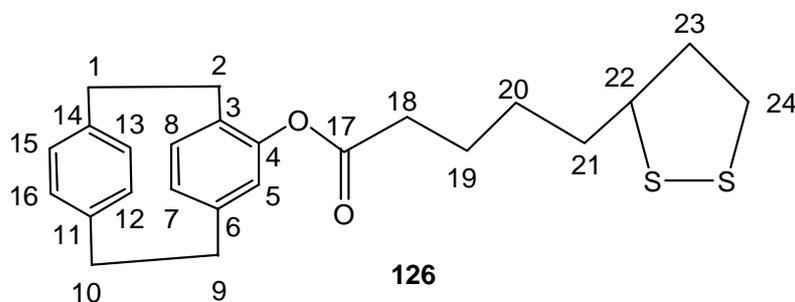


**Preparation of Z-PhSCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SiC(H)=C(PCP)SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SPh (124).** To a toluene solution (10 mL) containing (PhS)(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SPh) (181 mg, 0.5 mmol), **46** (100 mg, 0.43 mmol) and palladium acetate (4 mg, 0.019 mmol) was added 1,1,3,3-tetraméthylbutyl isocyanide (12 mg, 0.084 mmol). The yellow mixture turned quickly to red after heating to 110°C. Agitation was continued for 20h, then all volatiles were removed under reduce pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (v/v = 4:1) as eluent and afforded 171 mg (67 % yield) of **124** as a yellow waxy solid. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.30 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.54 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.59 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.93 (d, 1 H, SiCH<sub>2</sub>, J<sub>I</sub> = 12.1 Hz), 2.04 (d, 1 H, SiCH<sub>2</sub>, J<sub>I</sub> = 12.1 Hz), 2.52 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 3.10 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 6.20 (s, 1 H, C=CH), 6.21 (s, 1 H, C=CH), 6.60-7.20 (m, 17 H<sub>aromat</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.80, -0.72, -0.54, -0.44 (C-19, C-20, C-28, C-29), 18.4, 18.5 (C-21, C-30), 35.35, 35.25, 35.15, 34.4 (C-1, C-2, C-9, C-10), 124.5, 124.8, 125.8, 126.0, 126.2, 126.5, 128.4, 128.6, 128.7, 129.8, 129.9, 132.1, 132.2, 132.5, 133.0, 134.2, 135.3 (C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-15, C-16, C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-32, C-33, C-34, C-35, C-36), 139.3, 139.4, 139.5, 139.7, 139.9, 140.1, 145.4 (C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-22, C-31), 146.4 (C-18), 164.5 (C-17). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.53 (s), -9.94 (s). UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [λ<sub>max</sub> nm (ε)]: 228 (13600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 258 (8450 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), 286 (4600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C, 72.67, H, 7.11, S, 10.78. Found: C, 72.86, H, 7.34, S, 10.52.



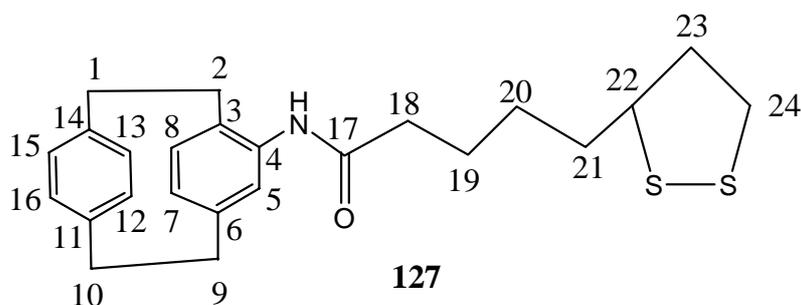
**Preparation of 4-triethoxysilanepropylurea paracyclophane (125).** To a solution of 223 mg (1 mmol) of **74** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL), 276 mg (1.1 mol) of 3-isocyanatopropyltriethoxysilane were added under a nitrogen atmosphere. After stirring at room temperature for 12 h, the solvent was removed under vacuum. The crude product was washed several times with hexane and dried to afford 423 mg of **125** (90 %). mp 157-159°C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3343 (s, ν<sub>NH</sub>), 1635 (vs, ν<sub>CO</sub>), 1582 (s, ν<sub>CO</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.56 (t, 2 H, SiCH<sub>2</sub>, J<sub>I</sub> = 8.2 Hz),

1.24 (t, 9 H,  $CH_3$ ,  $J_2 = 7.0$  Hz), 1.49 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.87-3.00 (m, 7 H,  $CH_2$ ), 3.06 (m, 2 H,  $HNCH_2$ ), 3.27 (ddd, 1 H,  $CH_2$ ,  $J_3 = 2.8$  Hz,  $J_4 = 6.5$  Hz,  $J_5 = 9.9$ ), 3.69 (q, 6H,  $OCH_2$ ,  $J_2 = 7.0$  Hz), 6.11 (s, 1H,  $NH$ ), 6.28 (m, 1H,  $NH$ ), 6.41 (dd,  $1H_{aromatic}$ ,  $J_6 = 1.3$  Hz,  $J_7 = 7.8$  Hz), 6.44 (dd,  $1H_{aromatic}$ ,  $J_8 = 1.8$  Hz,  $J_7 = 7.8$  Hz), 6.50 (s,  $1H_{aromatic}$ ), 6.55 (dd,  $1H_{aromatic}$ ,  $J_8 = 1.8$  Hz,  $J_7 = 7.8$  Hz), 6.87 (dd,  $1H_{aromatic}$ ,  $J_6 = 1.3$  Hz,  $J_7 = 7.8$  Hz) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.6$  (C-20,  $CH_2Si$ ), 18.3 (C-24, C-25, C-26,  $CH_3$ ), 23.5 (C-19,  $CH_2$ ), 32.9, 34.1, 34.8, 35.2 (C-1, C-2, C-9, C-10,  $CH_2$ ), 42.7 (C-18,  $CH_2$ ), 58.4 (C-21, C-22, C-23,  $OCH_2$ ), 128.0, 130.5, 130.8, 131.9, 132.9, 133.6, 134.6, 135.9, 136.2, 139.2, 139.5 (C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16), 142 (C-17, CO) ppm.  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ) :  $\delta = -45.6$  (s, Si) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 229 (16300  $M^{-1}.cm^{-1}$ ), 271 (2650  $M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{26}H_{38}N_2O_4Si$  : C, 66.35; H, 8.14; N, 5.95. Found : C, 66.14, H, 7.96 ; N, 5.87.



**Synthesis of [2.2]paracyclophane disulfide 126.** To a 5 mL of  $CH_2Cl_2$  were added the 4-hydroxy[2.2]paracyclophane (200 mg, 0.89 mmol) and thioctic acid (221 mg, 1.07 mmol, 1.2 equiv). The mixture was stirred for 15 min at 0 °C (ice/water bath) under  $N_2$ . Then, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (275 mg, 1.33 mmol, 1.5 equiv) and 4-(dimethylamino)-pyridine (DMAP) (32.6 mg, 0.27 mmol, 0.3 equiv) in 5 mL of  $CH_2Cl_2$  were added, and the mixture was stirred for another 15 min at 0 °C. The cooling bath was then removed, and the solution allowed to warm to room temperature. After being stirred for 24 h under  $N_2$ , the reaction mixture was washed with water ( $3 \times 50$  mL). The organic layer was dried over  $MgSO_4$ , filtered, and evaporated. The residue was subjected to column chromatography in  $CH_2Cl_2$  for further purification. Yield: 76 % (279 mg). IR (KBr): 1751 (vs,  $\nu_{CO}$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.63$  (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.81 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 1.99 (td, 1 H,  $CHCH_2CH_2$ ,  $J_1 = 5.7$  Hz,  $J_2 = 12.3$  Hz), 2.50 (td, 1 H,  $CHCH_2CH_2$ ,  $J_1 = 5.7$  Hz,  $J_2 = 12.3$  Hz), 2.63 (t, 2 H,  $CH_2CO$ ,  $J_3 = 7.6$  Hz), 2.70 (m, 1 H,  $CHS$ ), 2.97-3.20 (m, 9 H,  $CH_2 + CH_2S$ ), 3.64 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 6.00 (s, 1 H,  $H_{aromatic}$ ), 6.46-6.53 (m, 5 H,  $H_{aromatic}$ ), 6.89 (dd, 1H,  $H_{aromatic}$ ,  $J_2 = 1.3$  Hz,  $J_3 = 7.6$  Hz) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 24.8$  (C-20,  $CH_2$ ), 28.8 (C-19,  $CH_2$ ), 31.6

(C-18,  $CH_2$ ), 34.2 (x2), 34.6, 34.8, 35.2 (C-21, C-1, C-2, C-9, C-10,  $CH_2$ ), 38.5 (C-24,  $CH_2$ ), 40.2 (C-23,  $CH_2$ ), 56.3 (C-22,  $CH$ ), 127.9, 129.4, 130.1 (C-5, C-7, C-8), 130.9 (C-4), 132.2, 132.9, 133.3, 135.2 (C-12, C-13, C-15, C-16), 139.1, 139.3, 141.6, 148.7 (C-3, C-6, C-11, C-14), 171.2 (C-17,  $CO$ ) ppm.. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )] : 228 ( $24900 M^{-1}.cm^{-1}$ ) Anal. Calcd for  $C_{24}H_{28}O_2S_2 \bullet 0.5 CH_2Cl_2$  : C, 53.83; H, 6.37; S, 14.06. Found : C, 53.66; H, 6.25; S, 13.94.



**Synthesis of [2.2]paracyclophane disulfide 127.** To a solution of thioctic acid (121.5 mg, 0.59 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) were added successively 4-amino[2.2]paracyclophane (100 mg, 0.45 mmol), triethylamine (0.5 mL), hydroxybenzo-triazol (HBOT) (88 mg, 0.65 mmol) and 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]-carbodiimide hydrochloride (EDCI) (202 mg, 1.3 mmol). The mixture was stirred during 4 days at room temperature and then, diluted with water (15 mL). The organic layer was extracted with  $CH_2Cl_2$  (2 x 20 mL), dried over  $Na_2SO_4$  and evaporated. The residue was subjected to column chromatography in  $CH_2Cl_2$  for further purification. Yield: 68 % (126 mg), IR ( $CH_2Cl_2$ ): 3412 (s,  $\nu_{NH}$ ), 1682 (vs,  $\nu_{CO}$ ), 1595 ( $\delta_{NH}$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.58 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.78 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.94 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.45 (m, 3 H,  $CH_2CO + CHS$ ), 2.79 (m, 2 H,  $CH_2S$ ), 2.91-3.25 (m, 7 H,  $CH_2$ ), 3.61 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 6.4-6.55 (m, 5 H,  $H_{aromatic}$ ), 6.72 (d, 1 H,  $H_{aromatic}$ ,  $J_1 = 2.2$  Hz), 6.83 (d, 1H,  $H_{aromatic}$ ,  $J_2 = 7.6$  Hz), 7.05 (s, 1H,  $NH$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.5 (C-20,  $CH_2$ ), 29.0 (C-19,  $CH_2$ ), 33.1 (C-18,  $CH_2$ ), 35.3, 35.0, 34.7, 33.9 (C-1, C-2, C-9, C-10,  $CH_2$ ), 37.6 (C-21,  $CH_2$ ), 38.6 (C-24,  $CH_2$ ), 40.3 (C-23,  $CH_2$ ), 56.5 (C-22,  $CH$ ), 104.9, 109.4, 120.3, 125.3, 128.2, 129.0, 132.2, 133.2, 135.1, 138.7 139.1, 139.5, 141.1 (C-5, C-7, C-8, C-4, C-12, C13, C14, C15, C-3, C-6, C-11, C-14), 170.2 (C-17,  $CO$ ) ppm. UV-vis ( $CH_2Cl_2$ ) [ $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )]: 229 ( $31000 M^{-1}.cm^{-1}$ ), 275 ( $13000 M^{-1}.cm^{-1}$ ), 328 ( $2950 M^{-1}.cm^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $C_{24}H_{29}NOS_2$  : C, 70.03; H, 7.10; N, 3.40, S, 15.58. Found : C, 69.85, H, 6.92 ; N, 3.27; S, 15.42.

## Références bibliographiques

1. West, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
2. Colvin, E. W. *Silicon in organic synthesis*; Butterworth: London, 1981.
3. Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 275.
4. Ojima, E. The Hydrosilylation Reaction. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z. Eds.; Wiley: London, 1989; pp. 1479-1526.
5. (a) Popova, E.; Antonov, D.; Sergeeva, E.; Vorontsov, E.; Stash, A.; Rozenberg, V.; Hopf, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733-1737; (b) Rozenberg, V. I.; Kharitonov, V. G.; Yatsenko, E. V.; Smyslova, E. I.; Grandberg, K. I.; Galakhov, M. V.; Mikul'shina, V. V.; Nikanorov, V. A.; Guryshv, V. N.; Yur'ev, V. I.; Reutov, O. A. *Organomet. Chem. USSR* **1991**, *4*, 336-338; (c) Hopf, H.; Gleiter, R. *Modern cyclophane chemistry*, Wiley-VCH ed.: Weinheim, **2004**; (d) Nikanorov, V. A.; Rozenberg, V. I.; Kharitonov, V. G.; Yatsenko, E. V.; Mikul'shina, V. V.; Bumagin, N. A.; Belezkaya, V. N.; Guryshv, V. N.; Yur'ev, V. I.; Reutov, O. A. *Organomet. Chem. USSR* **1991**, *4*, 338-341; (e) Jones, P. G.; Ernst, L.; Dix, I.; Wittkowski, L. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 612-615; (f) Strobbe, M.; Reiser, O.; Thiemann, T.; Daniels, R. G.; De Meijere, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2353-2356.
6. (a) Knorr, M.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Kneifel, S.; Frenzel, J.; Strohmman, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 455-466; (b) Guyon, F.; Jayaswal, M. N.; Peindy, H. N.; Hameau, A.; Knorr, M.; Avarvari, N. *Synthetic Metals* **2005**, *151*, 186-190.
7. Peindy, H. N.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Knorr, M.; Schildbach, D.; Strohmman, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 1472-1479.
8. Pour plus d'informations, voir: Klee, D.; Weiss, N.; Lahann, J. Vapor-Based Polymerization of Functionalized [2.2]Paracyclophanes: A Unique towards Surface-Engineered Microenvironments. In *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R.; Hopf, H. Eds.; Wiley VCH: Weinheim, **2004**; pp. 463-484.
9. Lahann, J.; Klee, D.; Pluester, W.; Hoecker, H. *Biomaterials* **2001**, *22*, 817-826.
10. Lahann, J.; Höcker, H.; Langer, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 726-728.
11. Hu, W.; Gompf, B.; Pflaum, J.; Schweitzer, D.; Dressel, M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4720-4722.
12. (a) Seferos, D. S.; Banach, D. A.; Alcantar, N. A.; Israclachvili, J. N.; Bazan, G. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1110-1119; (b) Seferos, D. S.; Trammell, S. A.; Bazan, G. C.; Kushmerick, J. G. *PNAS* **2005**, *102*, 8821-8825.
13. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
14. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022-9028.

15. Popova, E.; Antonov, D.; Sergeeva, E.; Vorontsov, E.; Stash, A.; Rozenberg, V.; Hopf, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733-1737.
16. Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175-292.
17. (a) Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373-2381; (b) Sakaki, S.; Ogawa, M.; Musashi, Y.; Arai, T. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1660-1665; (c) Sakaki, S.; Ogawa, M.; Kinoshita, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9933-9939.
18. (a) Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151-187; (b) Schubert, U. In *Progress in Organosilicon Chemistry*; Marciniak, B., Chojnowski, J., Eds.; Gordon and Breach: Switzerland, **1995**; pp 287-307.
19. (a) Packett, D. L.; Syed, A.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1988**, *7*, 159-166. (b) Paonessa, R. S.; Prignano, A. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1985**, *4*, 647-657. (c) Koizumi, T.-A.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 6014-6016. (d) Latif, L. A.; Eaborn, C.; Pidcock, A. P.; Weng, N. S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 217-221. (e) Yamashita, H.; Tanaka, M.; Goto, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 3227-3232.
20. (a) Packett, D. L.; Syed, A.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1988**, *7*, 159-166; (b) Paonessa, R. S.; Prignano, A. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1985**, *4*, 647-657; (c) Koizumi, T.-A.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 6014-6016; (d) Latif, L. A.; Eaborn, C.; Pidcock, A. P.; Weng, N. S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 217-221; (e) Yamashita, H.; Tanaka, M.; Goto, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 3227-3232.
21. Eaborn, C.; Ratcliff, B.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 181-186.
22. (a) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gerlach, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2669-2676; (b) Gilard, R. D.; Ugo, R.; Cariati, F.; Cenini, S.; Conti, F. *J. C. S., Chem. Commun.* **1966**, 869-869; (c) Glockling, F.; McBride, T.; Pollock, R. J. I. *J. C. S., Chem. Commun.* **1972**, 467-467; (d) Taylor, N. J.; Chieh, P. C.; Carty, A. J. *J. C. S., Chem. Commun.* **1975**, 448-449.
23. Bradford, C. W.; Nyholm, R. S.; Gainsford, G. J.; Guss, J. M.; Ireland, P. R.; Mason, R. *J. C. S., Chem. Commun.* **1972**, 87-88.
24. Paris, S. I. M.; Lemke, F. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 425-428.
25. (a) Ojima, E.; Kumagai, K.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, C14-C16; (b) Hill, J. E.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293-300 ; (c) Watanabe, H.; Kitahara, T.; Motegi, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 215-222.
26. (a) Katayama, H.; Taniguchi, K.; Kobayashi, M.; Sagawa, T.; Minami, T.; Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 192-200; (b) Katayama, H.; Nagao, M.; Moriguchi, R.; Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *676*, 49-54; (c) Na, Y.; Chang, S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1887-1889.

27. (a) Martin, M.; Sola, E.; Torres, O.; Plou, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 5406-5417; (b) Jun, C.; Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177-187; (c) Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984-7989.
28. (a) Itami, K.; Mitsudo, K.; Nishino, A.; Yoshida, J.-I. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2645-2652; (b) Matsumoto, H.; Hoshino, Y.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1982**, *11*, 1663-1666.
29. Faller, J. W.; D'Alliessi, D. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 1743-1746.
30. (a) Jain, R.; Lalancette, R. A.; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2005**, *24*, 1458-1467; (b) Jain, R.; Choi, H.; Lalancette, R. A.; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2005**, *24*, 1468-1476.
31. (a) Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9263-9264; (b) Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, C27-C30.
32. (a) Watanabe, H.; Kobayashi, M.; Higuchi, K.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 51-62; (b) Watanabe, H.; Kobayashi, M.; Saito, M.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 149-157.
33. (a) Hayashi, T.; Kobayashi, T.; Kawamoto, A. M.; Yamashita, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 280-281; (b) Tanaka, M.; Uchimaru, Y.; Lautenschlager, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 16-18.
34. Finckh, W.; Tang, B. Z.; Lough, A.; Manners, I. *Organometallics* **1992**, *11*, 2904 - 2911.
35. Obora, Y.; Tsuji, Y.; Kawamura, T. *Organometallics* **1993**, *12*, 2853 - 2856.
36. Ozawa, F.; Sugawara, M.; Hayashi, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 3237-3243.
37. Reichl, J. A.; Berry, D. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 197.
38. Naka, A.; Ishikawa, M.; Cha, S.-H.; Lee, K.-K.; Kwak, Y.-W. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 47-53.
39. Bottoni, A.; Higuero, A. P.; Miscione, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5506-5513.
40. (a) Braunstein, P.; Knorr, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 21-38; (b) Kang, S. O.; Lee, J.; Ko, J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 47-65.
41. Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 332-342.
42. Watanabe, H.; Kobayashi, M.; Saito, M.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 149-157.
43. (a) Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 191-221; (b) *Supramolecular Chemistry of anions*; Bianchi, A.; Bowman-James, K.; Garcia-Espana, E. Eds.; Wiley-VCH: New York, 1997; (c) Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 486-516.
44. (a) Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 181-233; (b) Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 79-128; (c) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Hessek, D.; Jagessar, R. *J. C. S., Chem. Commun.* **1995**, 1187-1190; (d) Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197-202.

45. (a) Wiskur, S. L.; Floriano, S. L.; Anslyn, E. V.; McDevitt, J. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2070-2072; (b) Maynadié, J.; Delavaux-Nicot, B.; Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.; Matthieu, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5002-5004.
46. (a) Valeur, B. *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**; (b) Silva, A. P. d.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515-1566.
47. (a) Kubo, Y.; Yamamoto, M.; Ikeda, M.; Takeuchi, K.; Shinkai, S.; Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2036-2040; (b) Ho, H. A.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4412-4413; (c) Kim, T.-H.; Swager, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4803-4806.
48. (a) Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71-80; (b) Kavallieratos, K.; Hwang, S.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5184-5186; (c) Zhang, B.-G.; Xu, J.; Zhao, Y.-G.; Duan, C.-Y.; Cao, X.; Meng, Q.-J. *Dalton Trans.* **2006**, 1271-1276; (d) Beer, P. D.; Graydon, A. R.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2112-2118; (e) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Jagessar, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 881-886.
49. Bondy, C. R.; Loeb, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 77-99.
50. Khatyr, A.; Herlem, G.; Kinghat Tanggou, R.; Knorr, M., Soumise à *Thin Solid Films*.
51. (a) Barboiu, M.; Cerneaux, S.; Lee, A. V. d.; Vaughan, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3545-3550; (b) Campo, A. D.; Boos, D.; Spiess, H. W.; Jonas, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4707-4712; (c) Silva, A. R.; Wilson, K.; Whitwood, A. C.; Clark, J. H.; Freire, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1275-1283.
52. Cram, D. J.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
53. Cho, E. J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, J. Y.; Kim, S. K.; Yoon, J.; Nam, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12376-12377.
54. Herranz, M. A.; Yu, L.; Martin, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379-8385.
55. Harnett, J. J.; Auguet, M.; Viossat, I.; Dolo, C.; Bigg, D.; Charbrier, P.-E. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1439-1442.
56. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
57. (a) Audebert, P.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Costa, N. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *413*, 89-96; (b) Bellec, N.; Lerouge, F.; Pichon, B.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Lorcy, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 136-146.
58. Krohn, K.; Rieger, H.; Hopf, H.; Barrett, D.; Jones, P. G.; Döring, D. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1729-1732.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET** **PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, un intérêt particulier a été porté à la synthèse de dérivés du paracyclophane (PCP) susceptibles d'être utilisés à la fois comme synthon en chimie organique mais également comme ligand en chimie organométallique. Ce choix a été motivé par plusieurs raisons : (i) la structure électronique particulière du PCP, (ii) la présence d'une interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  unique entre les deux cycles benzéniques du PCP permettant d'envisager une délocalisation étendue des électrons  $\pi$  le long de la chaîne et (iii) une application sous-évaluée de ce dernier dans la construction d'édifices organométalliques. Pour ce faire, une fonctionnalisation du squelette PCP par des groupements permettant leur coordination sur des centres métalliques et leur incorporation dans des édifices organiques a été réalisée : alcynes, isonitriles, silanes...

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de dérivés acétyléniques du PCP. Une voie de synthèse alternative à celles publiées dans la littérature pour ces composés a été mise au point en utilisant une réaction de Corey-Fuchs. La dibromooléfine intermédiaire a été fonctionnalisée par des groupements thioéthers permettant la coordination de métaux de transition (Re, Pt...). Parallèlement à ces travaux, le 4-éthynylPCP a été fonctionnalisé par des oligomères thiophéniques. Ces systèmes présentent une excellente délocalisation des électrons le long de la chaîne conduisant à des déplacements de Stokes élevés en fluorescence. Enfin, un octupôle de symétrie  $C_3$  incorporant le fragment acétylénique 4-éthynylPCP a été élaboré en vue d'applications en ONL.

Les dérivés acétyléniques synthétisés dans cette première partie ont ensuite été utilisés dans la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques (électrochimie, photophysique) de complexes acétyléniques monométalliques (rhénium, manganèse, or) et homo/hétérobimétalliques (Fe-Pt, Co). Des propriétés de luminescence prometteuses confirmant le potentiel du paracyclophane comme chromophore ont ainsi été observées pour le complexe  $\sigma$ -acétylénique de l'or. L'étude électrochimique des complexes du cobalt fonctionnalisés par le 4-éthynylPCP a révélé de profondes similitudes avec d'autres exemples de la littérature (potentiel d'oxydation, nombres de vagues...). Une stabilité à l'échelle de temps de l'électrolyse des dérivés cationiques de ces complexes PCP du cobalt avec les ligands dppm et dppa a également été noté.

Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à la réactivité du ligand isonitrile 4-isocyanoPCP vis-à-vis de complexes homo- et hétérobimétalliques du type  $[XM(\mu-$

dppm)<sub>2</sub>M'X] (M = Pd, Pt ; M' = Pd, Pt et X = Cl, I). Ce travail a été ensuite étendu à d'autres ligands isonitriles afin de permettre une comparaison avec le 4-isocyanoPCP et d'estimer les pouvoirs  $\pi$ -accepteur et  $\sigma$ -donneur de ce dernier. Il est apparu très rapidement une compétition dans ces complexes entre le mode de coordination terminal et pontant. L'étude des paramètres déterminant le mode de coordination des ligands isonitriles dans les complexes homo et hétérobimétalliques du type [XM( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>M'X] (M = Pd, Pt ; M' = Pd, Pt et X = Cl, I) a montré que l'obtention de tel ou tel mode de coordination est liée à une somme de différents facteurs subtils : (i) le pouvoir  $\pi$ -accepteur du ligand isonitrile, (ii) la richesse en électrons du centre métallique, (iii) la nature de la liaison M-X et enfin, (iv) la polarité du solvant utilisé. Enfin, des propriétés de luminescence ont été constatées pour ces complexes contenant des ligands isonitriles; comportement bien connu pour leurs homologues acétyléniques mais beaucoup moins pour ces derniers. Ces études en photophysique vont être complétées par des modélisations des orbitales mises en jeu, par des mesures de temps de vie et de rendement quantique pour ces espèces.

Dans une dernière partie, nous avons développé une stratégie de synthèse de dérivés organosilanes du PCP, permettant leur emploi dans des réactions d'hydrosilylation et de complexation vis-à-vis de métaux de transition. Ainsi, l'hydrosilylation de l'éthynylferrocène par le 4-diméthylsilylPCP a conduit à la formation majoritaire du  $\beta$ -Z-vinylsilane correspondant. La présence d'une unité ferrocène et paracyclophane dans la chaîne permet d'envisager des propriétés électrochimiques et photophysiques intéressantes pour ce composé. Parallèlement à ces travaux, un intérêt a été également apporté à l'immobilisation de dérivés du PCP sur une surface de verre ou d'or via respectivement, des groupements trialkoxysilyles et disulfures. Les études du greffage sur une surface d'or par AFM, microbalance à quartz du PCP fonctionnalisé par des groupements disulfures a permis d'observer la formation d'un dépôt dont la nature reste toutefois à déterminer. Cette stratégie constitue une alternative au dépôt CVD. Ce travail pourra être complété par la synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique via un procédé sol-gel. Les interactions de  $\pi$ -stacking entre les cycles benzéniques devraient conduire à une auto-organisation du matériau.

Une extension de ces travaux consistera également à axer les recherches futures sur les dérivés du PCP (alcynes, isonitriles, silanes) bisubstitués en position 4,16. Ces groupements fonctionnels (alcyne, isonitriles, silanes) pouvant être aisément connectés à des fragments organiques ou organométalliques constitueront des briques idéales pour la construction de polymères organiques et inorganiques. Ainsi, le dérivé 4,16-diéthynylPCP pourra être

impliqué dans la synthèse de dérivés éthylnes difonctionnalisés par des unités thiophènes (*Schéma 105*). Cette stratégie, par analogie aux travaux antérieurs de notre équipe sur cette thématique, devrait nous conduire par électropolymérisation à des polymères dont les propriétés électrochimiques et fluorescentes sont modulées par la présence de l'espaceur acétylénique.

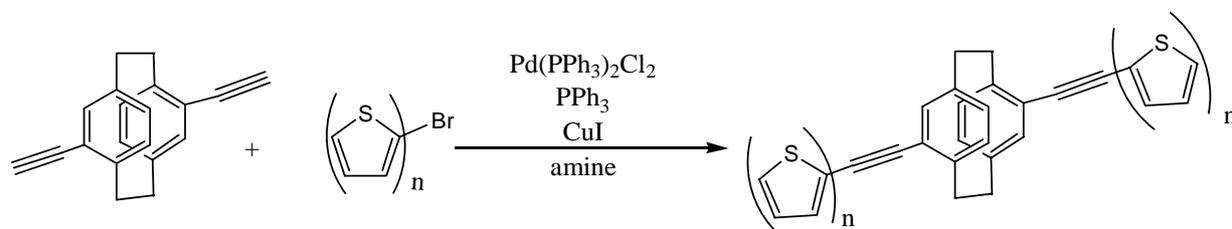


Schéma 105

Le deuxième aspect de cette stratégie consistera, par exemple, à coordiner les dérivés 4,16-diéthynylPCP et 4,16-diisocyanopCP sur des métaux dont la nature aura été judicieusement choisie en fonction des propriétés physiques et fonctionnelles désirées pour le métallopolymère résultant (*Schéma 106*). La présence de l'interaction transannulaire  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles benzéniques ( $\pi$ -stacking) devrait conduire à la formation d'un matériau organisé présentant des propriétés de luminescence.

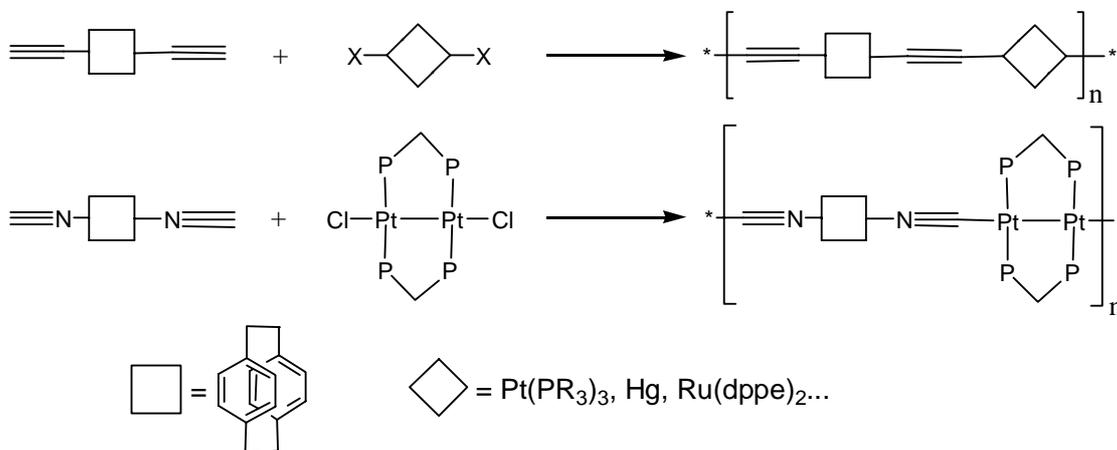


Schéma 106

Bien que ces travaux aient souffert de conditions de travail parfois difficiles (déménagement dû à des travaux de rénovation des bâtiments, arrivée tardive du fluorimètre et arrêt du spectromètre RMN depuis le début de ma thèse, outil indispensable au chimiste organicien), ce projet m'a permis de toucher à de nombreux domaines de connaissances (chimie des surfaces, chimie organométallique...) et de me familiariser avec des techniques d'analyse non courantes pour notre équipe (AFM, microbalance à quartz).

## Liste des Figures

Figure 1 : Illustration de l'évolution du nombre de transistors présents dans les processeurs Intel au cours de ces dernières années.....	2
Figure 2 : Exemple de fil moléculaire à base de PCP.....	4
Figure 3 : Structure moléculaire du [2.2]paracyclophane.....	5
Figure 4 : (a) Géométrie éclipsée et symétrie $D_{2h}$ , (b) Géométrie tordue et symétrie $D_2$ .....	6
Figure 5 : Structure chirale intéressante comme ligand pour la synthèse stéréosélective.....	9
Figure 6 : Description stéréochimique de plusieurs dérivés chiraux du PCP.....	9
Figure 7 : Absorption et émission dans les composés avec conversion interne (a) et sans conversion interne (b).....	12
Figure 8 : Equilibre entre les conformères pour les dérivés mono- et bisubstitués du PCP.....	13
Figure 9 : Principaux précurseurs chiraux monosubstitués du [2.2]paracyclophane.....	14
Figure 10 : PhanePhos.....	16
Figure 11 : Mécanisme de polymérisation CVD des dérivés du PCP.....	20
Figure 12 : Concept de dépôt biomimétique pour le contact avec les tissus basé sur la polymérisation CVD d'aminopCP. a) Polymérisation CVD de l'aminopCP conduisant à une surface réactive. b) Greffage de cytokines à l'interface, par exemple, des récepteurs de cellule.....	21
Figure 13 : Variations possibles du mode de coordination $\pi$ dans les complexes du PCP.....	24
Figure 14 : Structure RX du $Pt\{PPh_2(PCP)\}_2Cl_2$ après recristallisation dans $CH_2Cl_2$ .....	27
Figure 15 : Structure RX du $Pt\{PPh_2(PCP)\}_2Cl_2$ après recristallisation dans $Et_2O$ .....	27
Figure 16 : Spectre d'émission à l'état solide du $[Pt_2(\mu-dppm)_2(\mu-C\equiv CR)(C\equiv CR)_2][PF_6]$ .....	30
Figure 17 : Exemples de complexes homo et bimétalliques isonitriles présentant a) une structure terminale et b) une structure pontante (A-frame).....	31
Figure 18 : Exemples de SAMs d'un dérivé du PCP greffé sur une surface d'or.....	32
Figure 19: Exemples de monomères acétyléniques utilisés pour la construction de matériaux $\pi$ -conjugués.....	41
Figure 20: Vue de <b>52</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.....	45
Figure 21 : Vue de <b>54</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.....	48
Figure 22 : Voltammogramme de <b>54</b> dans MeCN ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	49
Figure 23 : Voltammogramme de <b>54</b> dans MeCN à différentes vitesses de balayage.....	49
Figure 24 : Vue de <b>57</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes.....	51
Figure 25 : Voltammogramme de <b>57</b> dans l'acétonitrile ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ).....	53
Figure 26 : Spectre d'absorption UV-visible de <b>54</b> et <b>57</b> dans le $CH_2Cl_2$ à 298 K.....	53
Figure 27: Vue de la structure cristallographique de <b>60b</b> .....	56

Figure 28 : Spectre d'absorption UV normalisée de <b>52</b> , <b>62a</b> , <b>62b</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . .....	59
Figure 29 : Vue de la structure cristallographique de <b>63</b> . .....	60
Figure 30 : Mécanisme supposé de la réaction de Sonogashira. ....	62
Figure 31: Vue de <b>64</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. ....	64
Figure 32 : Spectre d'absorption UV-visible normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>64-67</b> (298 K). ....	65
Figure 33 : Spectre d'émission normalisée dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>64-67</b> (298 K). ....	67
Figure 34 : Voltammogramme dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>64-67</b> à $v = 100$ mV/s. (298 K). ....	68
Figure 35 : Voltammogramme de <b>67</b> après plusieurs cycles dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $v = 50$ mV/s). ....	69
Figure 36 : Formules des molécules 1,3,5 - tris[(paracyclophanyl)]benzène et 1,3,5 - tris[(éthynylparacyclophanyl)]benzène. ....	70
Figure 37 : Spectre d'absorption normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>73</b> (298 K). ....	74
Figure 38 : Spectre d'émission normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>73</b> (298 K). ....	74
Figure 39 : Voltammogramme de <b>74</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $v = 100$ mV/s). ....	76
Figure 40 .....	78
Figure 41: Domaine d'applications des complexes $\sigma$ -acétyléniques. (Reproduction selon la référence bibliographique 2) .....	98
Figure 42 : Spectre d'absorption normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> pour les complexes <b>78-80</b> (298 K). ....	104
Figure 43 : Spectre d'absorption normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>81</b> (298 K). ....	106
Figure 44 : Spectre d'émission normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>81</b> (298 K). ....	106
Figure 45 : Spectre d'absorption normalisée dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de <b>82</b> (298 K). ....	107
Figure 46 : Vue du complexe <b>84</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. ....	112
Figure 47 : Vue du complexe <b>85</b> avec la numérotation utilisée pour les différents atomes. ....	113
Figure 48 : Voltammogramme cyclique de <b>84</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> avec 0,2 M de Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> comme électrolyte support. $v = 50$ mV. s <sup>-1</sup> . (a <sub>1</sub> ) <b>84</b> seul; (a <sub>2</sub> ) <b>84</b> après électrolyse à -1,5 V (1 F). ....	116
Figure 49 : Diagramme récapitulatif des réactions électrochimiques pour <b>84</b> . ....	116
Figure 50: Voltammogramme RDE de <b>84</b> dans le THF en présence de 0,2 M de Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . $v = 20$ mV. s <sup>-1</sup> , vitesse de rotation = 370 tours/mn. (a <sub>1</sub> ) <b>84</b> seul; (a <sub>2</sub> ) <b>84</b> après électrolyse à -1.5 V (1F); (a <sub>3</sub> ) après ajout de DMPP. ....	117
Figure 51 : Voltammogramme cyclique de <b>84</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de 0,2 M de Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> comme électrolyte support. $v = 50$ mV. s <sup>-1</sup> . (a <sub>1</sub> ) à température ambiante; (a <sub>2</sub> ) à 0°C, (a <sub>3</sub> ) à -20°C, (a <sub>4</sub> ) à -40°C. ....	118
Figure 52 : Voltammogramme cyclique de <b>85</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> de 0,2 M de Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> comme électrolyte support. $v = 50$ mV. s <sup>-1</sup> . (a <sub>1</sub> ) à température ambiante; (a <sub>2</sub> ) à -30°C. ....	119
Figure 53: Voltammogramme RDE de <b>85</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en présence de 0,2 M de Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . $v = 20$ mV. s <sup>-1</sup> , vitesse de rotation = 370 tours/min. (a <sub>1</sub> ) à température ambiante, (a <sub>2</sub> ) à -30°C, (a <sub>3</sub> ) après électrolyse à 0,5 V (1F) à température ambiante. ....	120

Figure 54 : Diagramme récapitulatif des réactions électrochimiques pour <b>85-86</b> .	120
Figure 55 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des isomères <b>90</b> et <b>91</b> .	122
Figure 56 : Spectre RMN $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de <b>90</b> enregistré dans $\text{CDCl}_3$ à température ambiante (constantes de couplage en Hz, référence par rapport à $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ dans $\text{H}_2\text{O}$ ).	123
Figure 57 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>92</b> ( $\text{CDCl}_3$ ) à 298 K.	126
Figure 58 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>93</b> dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K.	127
Figure 59 : Structure cristallographique de <b>93</b> .	128
Figure 60 : Exemples de métallopolymères contenant une liaison M-CN (isonitrile).	146
Figure 61 : Complexes homo- et hétérobiméalliques incorporant des ligands isonitriles présentant une structure a) terminale et b) A-frame (pontante).	147
Figure 62 : Diagramme d'énergie simplifié des complexes homo- et hétérobiméalliques $[\text{XM}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}'\text{X}]$ .	149
Figure 63 : Vue ORTEP de la structure cristallographique de <b>97b</b> .	151
Figure 64 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>98</b> dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K. ( $N =  ^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) + ^4J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}') $ )	152
Figure 65 : Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de <b>98</b> dans $\text{CDCl}_3$ dans la région hydrure.	152
Figure 66 : Modes de coordination envisageables pour <b>98</b> .	153
Figure 67 : Types de géométries rencontrés pour la coordination du ligand isonitrile sur un centre métallique.	155
Figure 68 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>100</b> dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K.	156
Figure 69 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>102a</b> dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K.	157
Figure 70 : Structure radiocristallographique de <b>102a</b> avec la numérotation des atomes.	158
Figure 71 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>104</b> dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K.	160
Figure 72 : Structure moléculaire de <b>107</b> avec la numérotation.	162
Figure 73 : (a) Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du mélange d'isomères <b>110b</b> et <b>110b'</b> enregistré dans $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (b) Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>110b'</b> enregistré dans $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ( $N =  ^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) + ^4J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}') $ ).	165
Figure 74 : Spectres RMN $^1\text{H}$ de <b>111b</b> dans $\text{CDCl}_3$ dans la région des méthoxy à (a) 273 K, (b) 243 K, (c) 233 K et (d) 213 K.	171
Figure 75 : Structure moléculaire de <b>111b</b> .	171
Figure 76 : Vue de la structure du squelette de <b>111b</b> .	172
Figure 77 : Structure moléculaire de <b>112</b> avec la numérotation.	174
Figure 78 : Spectre d'absorption dans le PrCN (77 K) de <b>102a</b> .	178
Figure 79 : Spectre d'émission dans le PrCN (77 K) de <b>102a</b> .	178
Figure 80 : Spectre UV-visible de <b>104</b> dans PrCN à 77 K.	179
Figure 81 : Spectre d'absorption de <b>111b</b> dans PrCN à 77 K.	180

Figure 82 : Spectre d'excitation dans PrCN à 77 K de <b>111b</b> .....	181
Figure 83 : Spectre d'émission dans PrCN à 77 K de <b>111b</b> .....	181
Figure 84: Dérivés silanes <b>120</b> et <b>121</b> . ....	198
Figure 85 : Oléfine bis-silylée <b>124</b> .....	199
Figure 86 : SAMs de <b>125</b> sur une surface de verre. ....	199
Figure 87 : SAMs de <b>126</b> sur une surface d'or. ....	200
Figure 88 : Agrandissement du signal du proton lié au silicium de <b>120</b> en RMN $^1\text{H}$ dans $\text{CDCl}_3$ à 298 K.....	201
Figure 89 : Structure radiocristallographique du $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\text{Si}(\text{CH}_2\text{SPh})_2\text{Me})]$ . ....	203
Figure 90 : Hydrosilylation d'alcynes.....	204
Figure 91 : Mécanisme selon Crabtree rationalisant l'addition <i>anti</i> . ....	206
Figure 92 : Cycle catalytique de la double silylation des oléfines.....	208
Figure 93 : Agrandissement des signaux des groupements méthyles en RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	209
Figure 94 : Agrandissement des signaux des protons $\text{CH}_2$ diastéréotopiques en RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ). .	209
Figure 95 : Spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de <b>124</b> .....	210
Figure 96 : Exemples de quelques systèmes aptes pour la reconnaissance moléculaire d'anions basés sur le ferrocène.....	211
Figure 97 : Monocouche auto-assemblée incorporant le squelette PCP apte à la reconnaissance d'anions halogénures et greffé sur une surface de verre.....	212
Figure 98 : Spectre d'absorption normalisée de <b>125</b> sous l'addition de tétrabutylammonium fluorure (F <sup>-</sup> ), bromure (Br <sup>-</sup> ), chlorure (Cl <sup>-</sup> ) et iodure (I <sup>-</sup> ) dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ à température ambiante.....	214
Figure 99 Aspect d'une pastille de quartz pour mesures électrochimiques au moyen d'une balance.....	220
Figure 100 : Evolution de la fréquence du quartz (Hz) après ajout de <b>126</b> . ....	222
Figure 101 : Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM). ....	223
Figure 102 : Courbe de la force interatomique par rapport à la distance.....	224
Figure 103 : Images AFM de la surface d'or nue et après greffage de <b>126</b> . ....	225

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>52</b> .....	45
Tableau 2 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>54</b> .....	48
Tableau 3 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>57</b> .....	52
Tableau 4 : Bandes d'absorption IR (KBr) dans la région des carbonyles pour [Re( $\mu$ -Br)(CO) <sub>3</sub> THF] <sub>2</sub> et <b>63</b> .....	60
Tableau 5 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>64</b> .....	64
Tableau 6 : Valeurs des $\lambda_{\text{max}}$ (nm) des dérivés thiophéniques <b>64-67</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298 K).65	65
Tableau 7 : Longueur d'onde d'émission et d'excitation de <b>64-67</b> .....	67
Tableau 8 : Potentiel standard pour <b>64-67</b> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298 K). <sup>(a)</sup> (/ Ag <sup>+</sup> /Ag).....	68
Tableau 9 : Données cristallographiques de <b>52, 54 et 57</b> .....	95
Tableau 10: Données cristallographiques de <b>64</b> .....	96
Tableau 11: Bandes IR dans la région des carbonyles pour les complexes de départ et <b>78-80</b> . .....	103
Tableau 12 : Bandes IR des complexes <b>84-87</b> dans le dichlorométhane comparées aux complexes de départ dans la région des carbonyles. ....	110
Tableau 13 : Déplacements chimiques (ppm) des carbonyles et des carbones acétyléniques pour les complexes <b>84-87</b> en RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} dans CDCl <sub>3</sub> (298 K).....	111
Tableau 14 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>84</b> . ....	112
Tableau 15 : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés de <b>85</b> .....	114
Tableau 16 : Données électrochimiques pour les composés <b>84-86</b> .....	115
Tableau 17 : Angles et longueurs sélectionnés pour <b>93b</b> .....	129
Tableau 18 : Données cristallographiques de <b>84 et 85</b> .....	143
Tableau 19 : Données cristallographiques de <b>93</b> .....	144
Tableau 20 : Angles et longueurs sélectionnés pour <b>107</b> . ....	162
Tableau 21 : Angles et longueurs sélectionnés pour <b>111b</b> .....	173
Tableau 22 : Angles et longueurs sélectionnés pour <b>112</b> . ....	175
Tableau 23 : Bandes d'absorption IR(KBr) de <b>118-119</b> illustrant le mode pontant et terminal. .....	183
Tableau 24 : Données cristallographiques de <b>107, 111b et 112</b> .....	196

Liste des schémas

Schéma 1 .....	7
Schéma 2 .....	7
Schéma 3 .....	10
Schéma 4 .....	11
Schéma 5 .....	11
Schéma 6 .....	14
Schéma 7 .....	15
Schéma 8 .....	16
Schéma 9 .....	17
Schéma 10 .....	18
Schéma 11 .....	19
Schéma 12 .....	19
Schéma 13 .....	22
Schéma 14 .....	22
Schéma 15 .....	23
Schéma 16 .....	25
Schéma 17 .....	25
Schéma 18 .....	26
Schéma 19 .....	27
Schéma 20 .....	28
Schéma 21 .....	28
Schéma 22 .....	29
Schéma 23 .....	31
Schéma 24 .....	32
Schéma 25 .....	41
Schéma 26 .....	42
Schéma 27 .....	43
Schéma 28 .....	44
Schéma 29 .....	44
Schéma 30 .....	46
Schéma 31 .....	46
Schéma 32 .....	47
Schéma 33 .....	50
Schéma 34 .....	50
Schéma 35 .....	54
Schéma 36 .....	55

---

Schéma 37 .....	56
Schéma 38 .....	57
Schéma 39 .....	57
Schéma 40 .....	58
Schéma 41 .....	59
Schéma 42 .....	61
Schéma 43 .....	61
Schéma 44 .....	63
Schéma 45 .....	66
Schéma 46 .....	71
Schéma 47 .....	71
Schéma 48 .....	72
Schéma 49 .....	72
Schéma 50 .....	74
Schéma 51 .....	75
Schéma 52 .....	75
Schéma 53 .....	76
Schéma 54 .....	77
Schéma 55 .....	100
Schéma 56 .....	101
Schéma 57 .....	102
Schéma 58 .....	102
Schéma 59 .....	103
Schéma 60 .....	105
Schéma 61 .....	107
Schéma 62 .....	107
Schéma 63 .....	108
Schéma 64 .....	109
Schéma 65 .....	115
Schéma 66 .....	121
Schéma 67 .....	123
Schéma 68 .....	124
Schéma 69 .....	125
Schéma 70 .....	126
Schéma 71 .....	127
Schéma 72 .....	146
Schéma 73 .....	147
Schéma 74 .....	148

Schéma 75 .....	150
Schéma 76 .....	151
Schéma 77 .....	155
Schéma 78 .....	157
Schéma 79 .....	159
Schéma 80 .....	159
Schéma 81 .....	161
Schéma 82 .....	164
Schéma 83 .....	169
Schéma 84 .....	173
Schéma 85 .....	176
Schéma 86 .....	176
Schéma 87 .....	182
Schéma 88 .....	182
Schéma 89 .....	185
Schéma 90 .....	200
Schéma 91 .....	202
Schéma 92 .....	203
Schéma 93 .....	205
Schéma 94 .....	207
Schéma 95 .....	209
Schéma 96 .....	212
Schéma 97 .....	214
Schéma 98 .....	215
Schéma 99 .....	216
Schéma 100 .....	216
Schéma 101 .....	217
Schéma 102 .....	218
Schéma 103 .....	226
Schéma 104 .....	227
Schéma 105 .....	240
Schéma 106 .....	240