

Université de Montréal

**Des nouvelles classes de photosensibilisateurs: nouveaux complexes métalliques à
base de 4,4'-bipyrimidine substituée**

par
Elena Ioachim

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès Science (M.Sc.) en chimie

Mars 2005



Q1
3
US4
2016
V.018

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Des nouvelles classes de photosensibilisateurs: nouveaux complexes métalliques à base
de 4,4'-bipyrimidine substituée

Présenté par:

Elena Ioachim

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Prof. Davit Zargarian.....Président - rapporteur

Prof. Garry S. Hanan.....Directeur de recherche

Prof. Frank Schapper.....Membre du jury

Résumé

De nouveaux ligands de type 4,4'-bipyrimidine (bpm) substituée dans les positions 6 et 6' (N-N) ont été préparés et caractérisés par spectroscopie RMN (^1H et ^{13}C), analyse élémentaire et dans le cas de 6,6'-bis(*p*-méthoxyphényle)-4,4'-bipyrimidine et 6,6'-bis(2-thiènyle)-4,4'-bipyrimidine, par diffraction des rayons X. À partir de ces ligands, des nouveaux complexes des métaux d^6 ont été obtenus. Une première catégorie est représentée par les complexes hétéroleptiques et homoleptiques de ruthénium(II). Une deuxième catégorie des complexes métalliques synthétisés est représentée par les tétracarbonyles de molybdène (0) et tungstène(0). Le troisième groupe de complexes est formé des complexes de rhénium(I) de type tricarbonyles. Tous ces composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse haute résolution. La diffraction des rayons X a été utilisée pour résoudre la structure de plusieurs de ces nouveaux complexes métalliques. L'étude de l'influence du substituent sur la bpm sur les propriétés électrochimiques et photophysiques des complexes constitue le thème central du mémoire. L'orbitale π^* de plus basse énergie centrée sur le ligand amène des modifications importantes en ce qui concerne les propriétés des complexes de Ru(II), Re(I), Mo(0) et W(0) à base de ces nouveaux ligands. Il a été démontré que la substitution de la bipyrimidine baisse l'énergie de la transition MLCT et facilite en même temps la réduction de ces complexes. Les meilleures propriétés accepteuses de ces nouveaux ligands stabilisent les orbitales métalliques, en permettant l'oxydation des centres métalliques aux potentiels plus positifs.

Mots clé: ligands avec azote; complexes de ruthénium; carbonyles de molybdène et tungstène; complexes de rhénium; diffraction des rayons X; électrochimie; spectroscopie.

Summary

New 6,6'-disubstituted 4,4'-bipyrimidine ligands have been synthesized and characterized by NMR spectroscopy (^1H and ^{13}C), elemental analysis and, in the case of 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine and 6,6'-bis(2'-thienyl)-4,4'-bipyrimidine, by X-ray diffraction studies. New complexes of d^6 metal ions have been obtained with these ligands. A first category is represented by Ru(II) heteroleptic and homoleptic complexes. A second category of the synthesized metal complexes is represented by molybdenum(0) and tungsten(0) tetracarbonyls. The last category is formed by rhenium(I) tricarbonyl complexes. All of the complexes have been characterized by NMR spectroscopy and high resolution mass spectrometry. The X-ray diffraction technique has been used to solve the structures of many of these new compounds. The influence of the disubstituted 4,4'-bipyrimidine on the electrochemical and photophysical properties the complexes constitutes the central topic of this thesis. The low-lying π^* -acceptor orbital in the bidiazine ligand gives rise to important modifications of the properties of the complexes. It has been demonstrated that substitution on the bipyrimidine lowers the energy of the MLCT transition and facilitates the reduction of the complexes. The increased π -acceptor properties of the new ligands stabilize the metal orbitals and make the abstraction of an electron from the metal center more difficult.

Key words: nitrogen ligands; ruthenium complexes; molybdenum and tungsten carbonyls; rhenium complexes; X-ray; electrochemistry; spectroscopy.

Table de matière

I. Introduction	1
1.1. La photosynthèse naturelle	1
1.2. La photosynthèse artificielle	1
1.3. Modifications des propriétés des complexes métalliques à travers le ligand	5
1.4. Description des travaux.....	21
Bibliographie.....	22
II. Synthèse des ligands 4,4'-bipyrimidines disubstituées	26
2.1. Synthesis of a novel series of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines by radical anion coupling: new π -accepting ligands for coordination chemistry	26
Abstract.....	26
Introduction.....	27
Results and discussion.....	29
Conclusions.....	28
Experimental Section.....	39
References.....	45
2.2. Synthèse des bipyrimidines par formation des cycles	47
2.3. Ligands avec thiophène.....	49
2.4. Partie expérimentale.....	54
Bibliographie.....	59

III. Complexes de ruthénium	60
3.1. Nouveaux complexes homoleptiques de Ru(II) avec des propriétés photophysiques augmentées.....	62
3.2. La synthèse et les propriétés des nouveaux émetteurs en rouge à base de 4,4'-bipyrimidine	72
3.3. Complexes hétéroleptiques de Os(II) de type $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{R}_2\text{bpm})]^{2+}$	78
3.4. Partie expérimentale.....	86
Bibliographie.....	92
IV. Spectroscopy and electrochemistry of new 6,6'-substituted-4,4'-bipyrimidine molybdenum(0) and tungsten(0) tetracarbonyl complexes.....	94
Abstract.....	94
Introduction.....	96
Results and discussion	99
Conclusion	107
Acknowledgements.....	108
Experimental.....	108
References.....	110
V. Synthesis and properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines with donor and acceptor axial ligands.....	113
Abstract.....	113
Introduction.....	114
Results and discussion.....	116

Conclusions.....	130
Experimental.....	131
Acknowledgement.....	134
References.....	134
VI. Conclusions et projets futurs.....	137
Annexes	
Annexe I Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (3e)	A-2
Annexe II Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(2'-thiènyle)-4,4'-bipyrimidine (3g).	A-8
Annexe III Données cristallographiques supplémentaires, composé [Ru(bpy) ₂ (3b)](PF ₆) ₂ (4b).....	A-14
Annexe IV Données cristallographiques supplémentaires, composé (dnb)Re(bpy) ₂ (CO) ₃ Cl(9d).....	A-22
Annexe V Données cristallographiques supplémentaires, composé [(dmpb)Re(bpy) ₂ (CO) ₃ MeCN](PF ₆) (10e).....	A-30

Liste des figures

Figure 1.1. La structure octaédrique du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	3
Figure 1.2. Les étapes de formation et désactivation de l'état triplet $^3\text{MLCT}$ du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	4
Figure 1.3. L'effet du substituent au cycle pyridine (A = aryle).....	6
Figure 1.4. La diagramme de corrélation entre les orbitales LUMO et SLUMO pour bpy (—), bpdz (---), bpm (—), bpz (---) et bpym (.....).....	7
Figure 1.5. Trois types de polymères conjugués qui contiennent des métaux.....	13
Figure 1.6. Composants utilisées pour la photodissociation de l'eau.....	16
Figure 1.7. La représentation schématique d'une cellule solaire à colorant.....	17
Figure 2.1. 6'6'-Disubstituted-4,4'-bipyrimidines and their ^1H NMR labels.....	33
Figure 2.2. X-ray crystal structure of 3e as an ORTEP representation. Thermal ellipsoids are set at 50%.....	34
Figure 2.3. Absorption spectra of 3a (----), 3b (—), 3d (.....) and 3e (---) in dichloromethane.....	37
Figure 2.4. La structure rayons-X du ligand 3g	51
Figure 2.5. Les empilements π entre deux molécules de ligand.....	52
Figure 2.6. Les spectres d'absorption des ligands 3g (ligne pleine) et 3i (ligne pointillée).....	53
Figure 3.1. Structure de rayons X du complexe 4b comme représentation ORTEP. Les atomes de hydrogène et le solvant ont été omis pour clarté.....	65

Figure 3.2. Les empilements π entre deux molécules de complexe.....	66
Figure 3.3. Les spectres d'absorption des complexes 4b (—), 4d (---), 4e (....) et 4g (----) enregistrés dans une solution d'acétonitrile à la température ambiante.....	69
Figure 3.4. Les spectres d'absorption des complexes 5b (---) et 5g (—), enregistrés à la température ambiante en acétonitrile; inset: le spectre d'émission.....	76
Figure 3.5. Le spectre de masse du complexe 6e (spectre théorique: ligne pointillée; spectre expérimental: ligne pleine).....	80
Figure 3.6. La voltamogramme cyclique pour le complexe 6e en acétonitrile avec ferrocene comme référence.....	81
Figure 3.7. Les spectres d'absorption pour les complexes 6b (ligne pointillée) et 6e (ligne continue) dans une solution d'acétonitrile à la température ambiante.....	83
Figure 3.8. Les spectres d'absorption pour les complexes 6e (ligne continue) et 4e (ligne pointillée) dans une solution d'acétonitrile à la température ambiante.....	83
Figure 4.1. Infrared spectra of 7b (dashed line) and 7e (full line).....	103
Figure 4.2. Room-temperature absorption spectra of (dpb)Mo(CO) ₄ (full line) and (dmpb)Mo(CO) ₄ (dashed line) in THF solution.....	104
Figure 4.3. Absorption spectra of (dmbp)Mo(CO) ₄ (—) and (dmbp)W(CO) ₄ (---) in toluene.....	105
Figure 4.4. Room-temperature absorption spectra of (dpb)Mo(CO) ₄ in THF (full line), chloroform (dotted line), toluene (dashed line).....	106

Figure 5.1. X-ray structure of 9d as an ORTEP representation. Thermal ellipsoids are set at 30%. The hydrogen atoms and solvent of crystallization have been omitted for clarity.....	122
Figure 5.2. X-ray structure of 10e as an ORTEP representation. Thermal ellipsoids are set at 30%. The hydrogen atoms, the anion and solvent of crystallization have been omitted for clarity.....	123
Figure 5.3. Room-temperature absorption spectra of [(N-N)Re(CO) ₃ (ppy)](PF ₆) in deaerated acetonitrile solution: 11b (full line), 11e (dashed line) and 11d (dotted line).	128
Figure 5.4. Absorption spectra of (dmbp)Re(CO) ₃ X ⁿ⁺ : 9e (----), 10e (—), 11e (---) and 12e (····).....	129
Figure 5.5. Emission spectra of the [(dmbp)Re(CO) ₃ X] ⁿ complexes in acetonitrile solution: 10e (dotted line), 11e (full line), 12e (dashed line).....	130
Figure 6.1. Modèles des nouveaux ligands polydentates.....	140
Figure 6.2. Un possible système polymétallique avec des applications en but médical.....	141

Liste des charts

Chart 1.1. Complexes de Ru(II) avec des ligands bipyridine substituée.....	5
Chart 1.2. La série des bidiazines isomères.....	6
Chart 2.1. Potential bidiazine ligands for coordination chemistry.....	28
Chart 2.2. 4,4'-Byrimidine and various 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines.....	29
Chart 3.1. Les complexes de Ru(II) avec des ligands 4,4'-bpm substituée et leurs attribution RMN.....	61
Chart 3.2. Les complexes homoleptic de Ru(II) proposés.....	61
Chart 4.1. Possible bidiazine ligands.....	97
Chart 4.2. The M(CO) ₄ complexes of Mo(0) and W(0) with 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine ligands.....	98
Chart 5.1. Various 6,6'- disubstituted-4,4'-bipyrimidine complexes of Re(I).....	116
Chart 5.2. 6,6'-Disubstituted-4,4'-bipyrimidines 3b-3e with their ¹ H NMR labels.....	119

Liste des schémas

Schéma 1.1. La synthèse de 4,4'-bpm par la méthode de Effenberger.....	8
Schéma 1.2. La synthèse des oligopyridines en utilisant le cinnamile.	9
Schéma 1.3. Synthèse de la 4,4'-bipyrimidine par couplage addition-oxydation.	10
Schéma 1.4. La synthèse électrochimique de la 4,4'-bpm par couplage radicalaire.	11
Schéma 1.5. La synthèse de la 4,4'-bipyrimidine substituée en position 6,6'.....	11
Schéma 1.6. Une synthèse proposée de la 4,4'-bpm substituée par un couplage catalysé par nickel.....	12
Schéma 1.7. Synthèse des pyridyle-oligothiophènes.....	13
Schéma 1.8. Synthèse des bipyridines–bithiophènes.....	14
Schéma 1.9. Le couplage oxydative avec sels des titanes.	15
Schéma 1.10. Le couplage oxydative avec Au(III).....	15
Scheme 2.1. Synthesis of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines 3a-f . Reagents and conditions: (a) EtOH, reflux, 6 h, yield 28-75%; (b) 3 equiv. formamide acetate, 3 equiv. NaOEt, EtOH, reflux, 24 h, yield 35-90%; (c) 3 equiv. Na(s), THF, 36 h, r.t.; d) air, 1h; yield 30-93%.....	30
Schéma 2.2. Synthèse des bipyrimidines par la formation des anneaux pyrimidine.....	47
Schéma 2.3. (a) couplage réductive: Na / THF/ air, $\eta = 76\%$; (b) couplage oxydant: Na[AuCl ₄]/ MeCN/H ₂ O (1:1), $\eta = 32\%$	49
Schéma 3.1. La synthèse des complexes hétéroleptiques 4b-4j	62

Schéma 3.2. La stratégie synthétique pour la préparation des complexes homoleptiques 5b et 5g	73
Schéma 3.3. Synthèse des complexes 6b et 6e	78
Scheme 4.1. Synthesis of the complexes (N-N)M(CO) ₄ . Reagents and conditions: a) toluene, 4h, yield: 56-64%; b) 1 equiv. N-N, CH ₂ Cl ₂ , reflux, 20 min., yield: 46-71%. ...	99
Scheme 5.1. Synthesis of the complexes [Re(N-N)(CO) ₃ X] ⁿ⁺ . Reagents and conditions: a) toluene, 2h, yield: 39-84%; b) 1 equiv. AgPF ₆ , acetonitrile, reflux, overnight, yield: 45-76%; c) 1 equiv. ppy or <i>t</i> -Bupy, respectively, yield: ppy: 63-84%, <i>t</i> -Bupy: 70%.	117

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Données photophysiques pour les complexes Ru(II)-bpy.....	5
Table 2.1. ¹ H NMR resonances for compounds 2a-f and 3a-f	33
Table 2.2. Crystallographic data for 3e recorded at 100K.....	35
Table 2.3. Selected interatomic distances (Å) for 3e	35
Table 2.4. Reduction potentials for compounds 3a-f in DMF.....	36
Table 2.5. Absorption maxima for 3a-f in dichloromethane at room temperature.....	38
Tableau 2.6. Les résonances ¹ H-RMN pour les composés 2g , 3g et 3i	50
Tableau 2.7. Potentiels redox pour les composés 3g et 3i en DMF.....	52
Tableau 2.8. Les maxima d'absorption pour les ligands 3g et 3i en DCM à la température ambiante.....	53
Tableau 3.1. Les résonances ¹ H RMN pour les complexes 4b-4j	64
Tableau 3.2. Données cristallographiques du complexe 4b à une température de 100K.	64
Tableau 3.3. Distances interatomiques choisies (Å) et angles entre liaisons (deg) pour 4b	65
Tableau 3.4. Redox potentials in acetonitrile for the ruthenium(II) complexes.	68
Tableau 3.5. Spectroscopic data for 4b-j and 5b in deaerated CH ₃ CN solution.	70
Tableau 3.6. Les résonances ¹ H NMR pour les ligands libres 3b et 3g , et pour les complexes 5b et 5g	73
Tableau 3.7. Les potentiels redox des complexes de Ru(II) en acetonitrile.	75
Tableau 3.8. Données spectroscopiques pour les complexes 5b et 5g en solution d'acetonitrile.	77

Tableau 3.9. Les résonances ^1H -RMN pour les ligands libres 3b et 3e et les complexes 6b et 6e	79
Tableau 3.10. Les potentiels redox des complexes de ruthénium (II) enregistrés en acetonitrile.....	82
Tableau 3.11. Les données d'absorption pour les complexes hétéroleptiques d'osmium 6b et 6e et les complexes analogues de ruthénium 4b et 4e en acetonitrile désaéré.	84
Table 4.1. ^1H NMR resonances for compounds 7b , 7e , 8b , 8e and free ligands.....	101
Table 4.2. Carbonyl ligand stretching frequencies of (N-N)M(CO) ₄ complexes.....	102
Table 4.3. Metal-to-ligand charge transfer absorption maxima of (N-N)M(CO) ₄ complexes in three different solvents.	103
Table 4.4. Half-Wave Potentials for (N-N)M(CO) ₄ complexes.....	106
Table 5.1. ^1H NMR resonances for 6,6'-substituted-4,4'-bpm in [Re(N-N)(CO) ₃ X] ⁿ⁺ complexes.....	118
Table 5.2. ^1H NMR for the axial ligand 4-substituted-pyridine in complexes 11b-11e and 12e	120
Table 5.3. Selected interatomic distances (Å) for (dnb)Re(CO) ₃ Cl (9d).....	122
Table 5.4. Selected interatomic distances (Å) and bond angles (deg) for [(dmpb)Re(CO) ₃ MeCN](PF ₆) (10e).....	123
Table 5.5. Carbonyl ligand stretching frequencies of [(N-N)Re(CO) ₃ X] ⁿ complexes in acetonitrile solution.....	124
Table 5.6. Half-Wave Potentials for [Re(N-N)(CO) ₃ X] ⁿ⁺ complexes.....	126
Table 5.7. Spectroscopic and Photophysical Data at 298K.....	127

Liste des abreviations

ϵ	coefficient molaire d'absorption
τ	durée de vie
ν	fréquence
λ	longueur d'onde
ΔE	différence de potentiel
2D	deux dimensionnel
bpdz	bipyridazine
bpm	4,4'-bipyrimidine
bpy	2,2'-bipyridine
bpym	2,2'-bipyrimidine
bpz	bipyrazine
calcd	calculé
CCM	chromatographie couche mince
COSY	correlated spectroscopy
d	doublet
DCM	dichlorométhane
DMF	diméthyleformamide
DMG	directing metallation group
dmpb	6,6'-bis(<i>p</i> -methoxyphényle)-4,4'-bipyrimidine
dnb	6,6'-bis(1-naphthyle)-4,4'-bipyrimidine

dpb	6,6'-diphenyle-4,4-bipyrimidine
$E_{1/2}$	potentiel de semionde
equiv	équivalent
EtOH	éthanol
fs	femtosecond
h	heure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	spectrométrie de masse haute résolution
IL	transition intraligand
irr	irréversible
J	constante de couplage
LDA	lithium diisopropylamide
LTMP	lithium 2,2,6,6-tetraméthylepiperidine
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	masse molaire
m/z	mass to charge
MHz	mégahertz
mL	millilitre
MLCT	metal-to-ligand charge transfer (transfert de charge métal-ligand)
mM	millimole
MS	spectrométrie de masse
MV	méthyle viologène
mV	millivolt

NaOEt	éthoxyde de sodium
nm	nanomètre
N-N	4,4'-bipyrimidine substituée
ppm	parts per million
ppy	4-phényle-pyridine
r.t.	room temperature (température ambiante)
R ₂ bpm	4,4'-bipyrimidine disubstituée
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	solide
SCE	silver chloride electrode (électrode de chlorure d'argent)
SLUMO	Second Lowest Unoccupied Molecular Orbital
t	triplet
TBAP	hexafluorophosphate de tétrabutyleammonium
<i>t</i> Bupy	4- <i>t</i> -buthyle-pyridine
THF	tetrahydrofuran
UV	ultraviolet
V	volt

Remerciements

J'aimerais remercier premièrement mon directeur de recherche, le professeur Garry Hanan. Merci de votre confiance en moi, de votre patience et de vos encouragements. J'ai beaucoup appris sous votre supervision.

Un merci tout particulier à Elaine Medlycott, une vraie amie et collègue, une personne exceptionnelle. Merci d'avoir toujours pris le temps de m'expliquer et répondre à toutes mes questions, et aussi de m'aider avec la cristallographie.

Merci à mes collègues Joseph Wang et Mike Cooke pour leur aide et conseils.

J'aimerais aussi remercier Francois Baril-Robert et Remi Beaulac du groupe du professeur Christian Reber de m'avoir aidé avec les données IR et les données préliminaires de la photophysique.

Merci à Alexandra Furtos et Dalbir Singh Sekhon du laboratoire de spectrométrie de masse, qui ont été toujours disponibles pour enregistrer et analyser les spectres de masse des mes composés.

Merci à nos collaborateurs de l'Italie, Sebastiano Campagna et Frédérique Loiseau pour les données photophysiques.

I. Introduction

1.1. La photosynthèse naturelle

Le développement rapide de la société moderne amène l'épuisement de l'énergie qui a été déposée pendant de milliers d'années sous forme de carburant fossile par les plantes vertes. Il est donc nécessaire de trouver des nouvelles sources d'énergie, moins polluantes et plus accessibles. L'énergie solaire est une ressource d'énergie pure. La nature utilise des systèmes biologiques complexes pour convertir l'énergie lumineuse à l'énergie chimique dans le processus de photosynthèse naturelle.^{1,2} Ces systèmes sont constitués de chlorophylles et de caroténoïdes substitués pour collecter l'énergie lumineuse. La variation dans la longueur de la chaîne et dans les groupements périphériques (caroténoïdes) et les substituents (chlorophylles) permet aux chromophores d'absorber la lumière à différentes longueurs d'onde. L'arrangement approprié des chromophores permet le transfert de l'énergie vers le centre de réaction.³

Il est facile de déduire que la reproduction de tels systèmes biologiques est impossible à effectuer. Cependant, il est possible de préparer des systèmes artificiels semblables à ceux que la nature utilise pour convertir l'énergie solaire à l'énergie chimique.

1.2. La photosynthèse artificielle

Le but de la photosynthèse artificielle est de reproduire l'habileté des plantes vertes d'utiliser la lumière solaire pour synthétiser des produits chimiques de haute énergie. Pendant plusieurs années, différents systèmes ont été réalisés, avec lesquels on a essayé de reproduire le processus de la photosynthèse naturelle.

La conversion de la lumière en énergie chimique emmagasinable serait de plus grand avantage par rapport à la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Une des formes les plus attrayantes de stocker l'énergie lumineuse est la formation du H_2 , produit par la photoréduction de H_2O . Bien que cette réaction ne soit pas possible au soleil seul, l'addition des photosensibilisateurs (espèce absorbante lumière) permet à cette réaction de se produire. Ainsi, des nouveaux photosensibilisateurs améliorés, incorporés dans un dispositif photosynthétique artificiel (APD) peuvent fournir des moyens efficaces de photoréduire H_2O à H_2 . L'élément clé de la photosynthèse artificielle sera la formation de l'état avec des charges séparées et possédant une durée de vie assez longue pour réagir avec l'eau pour former oxygène et d'autres composés de haute énergie (hydrogène).

Il y a une gamme large de matériaux qui peuvent produire des systèmes de type charges séparées, en se comportant dans la même manière que les chlorophylles et caroténoïdes alors qu'elles absorbent de la lumière. Parmi ces matériaux, une classe importante est constituée par les complexes des métaux d^6 ($Fe(II)$, $Ru(II)$, $Os(II)$), dans lesquels nous sommes intéressés. Tels complexes avec des ligands polypyridyles montrent une modification de l'état excité du complexe en modifiant le métal.⁴ Le plus étudié de ces complexes est le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figure 1.1) grâce à une vaste gamme de propriétés uniques: stabilité chimique, stabilité et réversibilité redox, propriétés photophysiques (longue durée de vie pour l'état excité, propriétés redox favorable pour l'état excité).

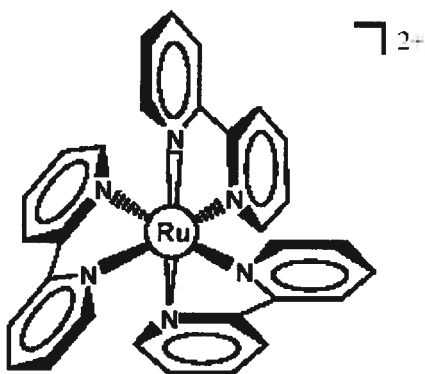


Figure 1.1. La structure octaédrique du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Le spectre d'absorption de ce complexe est dominé dans la région visible par une transition de transfert de charge métal -ligand ($^1\text{MLCT}$) à 450 nm, causée par le transfert d'électron de l'orbital $d\pi$ du métal à l'orbital π_L^* du ligand. Cet état est converti rapidement (300 fs) à l'état triplet $^3\text{MLCT}$ par un croisement inter système, état triplet avec une durée de vie de 900 ns en acetonitrile à la température de la pièce. Cette durée de vie de l'état excité est assez longue pour que le transfert d'énergie vers une autre molécule soit effectué. Le complexe dans l'état excité triplet peut retourner à l'état fondamental en dissipant d'énergie sous forme de chaleur à l'environnement (déclin non-radiatif, k_{nr}) où bien par l'émission d'un photon (déclin radiatif, k_r). Une troisième possibilité que le système retourne à l'état fondamental est le croisement à un état MC (k_{dd}), suivi par le déclin non radiatif ($k_{nr'}$) vers l'état fondamental (Figure 1.2). Dans la présence d'un accepteur, un électron peut être transféré de l'état excité triplet $^3\text{MLCT}$. L'accepteur peut subir des réactions chimiques, avec la production des produits chimiques. La durée de vie est de 600 ns dans l'eau deoxygéné.

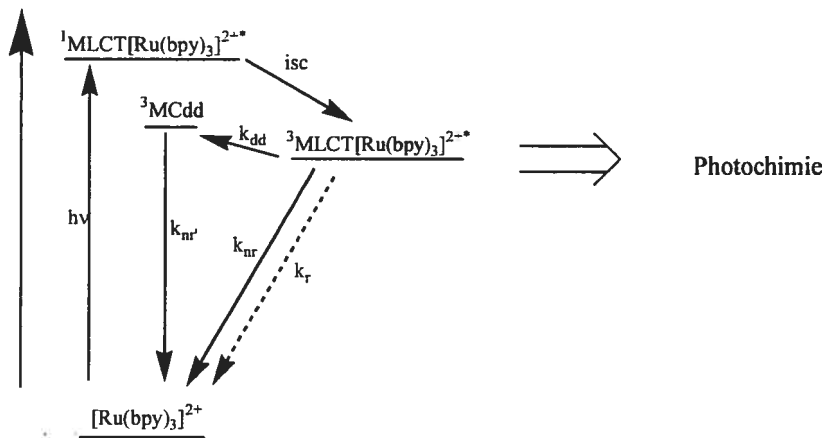


Figure 1.2. Les étapes de formation et déactivation de l'état triplet $^3\text{MLCT}$ du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

L'état excité est aussi un meilleur réductant et oxydant que l'état fondamental. Par excitation, un électron est transféré d'une orbital liante de basse énergie à une orbitale antiliante de plus haute énergie. Maintenant, cet électron est à haute énergie, ce qui fait que la molécule excitée soit un meilleur réductant. En ce qui concerne l'orbital liante de basse énergie, il y a maintenant un trou positif après l'excitation. Il est plus facile dans ce cas d'ajouter un électron, donc l'état excité sera un meilleur oxydant. Il a été reconnu que, grâce à ses propriétés redox, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peut fonctionner comme photosensibilisateur dans la photoréduction de l'eau à hydrogène. Une combinaison unique entre la stabilité de l'état fondamental et excité, les potentiels redox et la durée de vie de l'état excité rendent cette molécule comme le plus utilisé photosensibilisateur pour la photosynthèse artificielle.

1.3. Modifications des propriétés des complexes métalliques à travers le ligand

La poursuite des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ avec des propriétés redox et photophysiques spéciales a dirigé la recherche vers des nouveaux ligands, avec un différent comportement chimique et physique. Il est connu que la variation du ligand a des conséquences énormes en ce qui concerne l'efficacité des photosensibilisateurs basés sur les complexes de ruthénium. La photophysique, la photochimie et le comportement redox de ces complexes sont dépendants du ligand et peuvent être modifiés en apportant des changements au ligand.

Une modalité de modifier les propriétés de ces systèmes est représentée par la substitution au cycle pyridine et son incorporation dans des plus larges systèmes π .^{5,6} Il a été démontré que par l'introduction d'un substituent naphthalène ou pyrène dans la position 4 du pyridine (Chart 1.1), la durée de vie de l'état excité augmente par comparaison à celle du complexe classique $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Tableau 1.1).

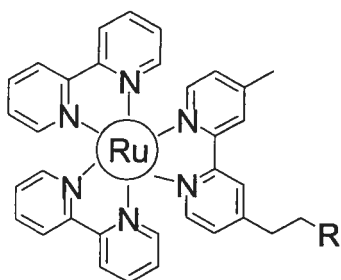


Tableau 1.1.

Données photophysiques pour les complexes Ru(II)-bpy

R	λ ($^1\text{MLCT}$), nm	τ , ns (méthanol)
naphthalène	460	810
pyrène	460	5253
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	453	720

Chart 1.1. Complexes de Ru(II) avec des ligands bipyridine substituée.

La très longue durée de vie dans le cas du complexe avec substituent pyrène est expliquée par un équilibre entre les deux états triplet ($^3\text{MLCT}$ et ^3IL), l'état triplet du ligand en se comportant comme un réservoir d'énergie pour l'état $^3\text{MLCT}$ (Figure 1.3).

Dans le cas du substituent naphthalène, son état triplet est plus haute en énergie que ce de l'état $^3\text{MLCT}$, aucun équilibre n'est pas possible.

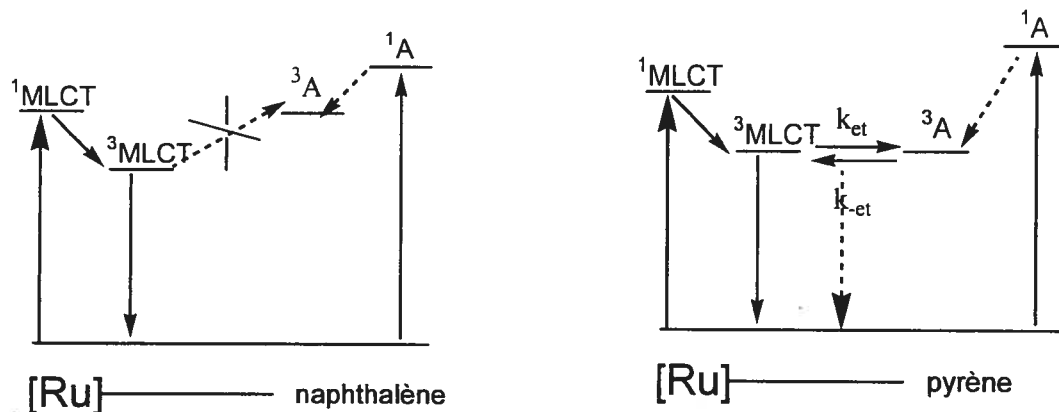
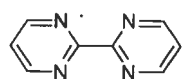
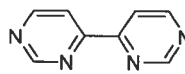


Figure 1.3. L'effet du substituent au cycle pyridine (A = aryle).

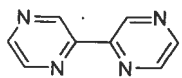
Une autre modalité de varier les propriétés des ligands est de remplacer un groupement CH de chaque cycle pyridine avec un atome d'azote plus électronégative, fait qui va conduire aux composés avec un plus gros déficit d'électrons π . Par ce procédé il a été obtenu une série de quatre bidiazines isomères (Figure 1.4).



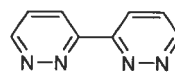
2,2'-bipyrimidine
(bpym)



4,4'-bipyrimidine
(bpm)



bipyrazine
(bpz)



bipyridazine
(bpdz)

Chart 1.2. La série des bidiazines isomères.

Les calculs des orbitales moléculaires de type Huckel démontrent que la 4,4'-bipyrimidine est le ligand avec le plus grand déficit d'électrons π .⁷ Dans la Figure 1.4 il est présenté la variation d'énergie des orbitales libres de plus basse énergie LUMO et le second plus bas SLUMO des ligands avec le paramètre Coulomb h_N pour les azotes coordonnés. Toutes les diazines possèdent des orbitales LUMO d'énergie plus positive que la bipyridine. Pour le deuxième niveau de plus basse énergie, SLUMO, c'est la 4,4'-bipyrimidine qui présente la plus négative énergie, avec une valeur comparable à celle de bipyridine.

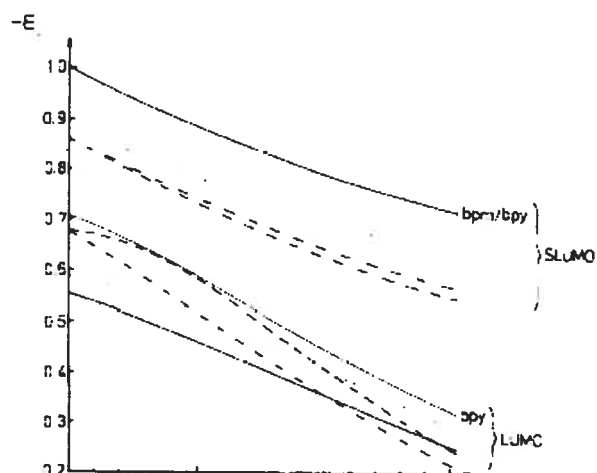


Figure 1.4. La diagramme de corrélation entre les orbitales LUMO et SLUMO pour **bpy** (—), **bpdz** (---), **bpm** (—), **bpz** (-·-·) et **bpym** (····).⁷

Parmi les bidiazines présentées dans le Chart 1.2, nous sommes intéressés dans le ligand 4,4'-bipyrimidine, spécialement substitué en positions 6 et 6'. Il y a deux possibilités de synthétiser la 4,4'-bipyrimidine substituée ou non substituée: la synthèse direct des deux cycles pyrimidines, ou la synthèse d'un cycle pyrimidine, suivie par une réaction de couplage. Dans tous les cas, la synthèse du cycle pyrimidine se réalise par

l'addition Michael d'un sel d'amidine à une cétone non saturée et ensuite la réaction de cyclisation. On présente en ce qui suit un survol des modalités de synthèse de ce ligand.

La 4,4'-bipyrimidine a été synthétisée pour la première fois par Effenberger en 1965 (Schéma 1.1).⁸ La synthèse consiste de plusieurs étapes, avec la formation du dicétone non saturée, suivie par l'addition Michael et la formation des cycles pyrimidines. Quand même, la synthèse est assez compliquée, avec des bas rendements globaux (28%).

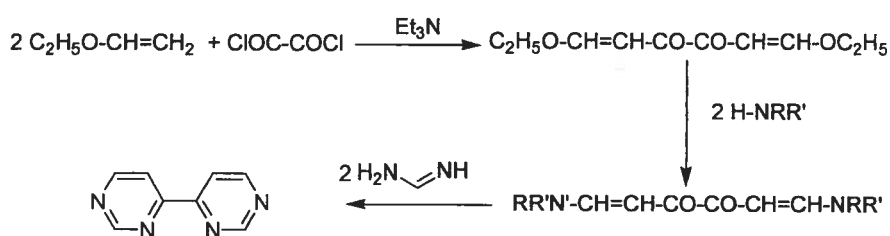


Schéma 1.1. La synthèse de 4,4'-bpm par la méthode de Effenberger.⁸

Des oligopyridines qui contiennent un nombre pair des anneaux pyridines ont été synthétisées.⁹ En utilisant une méthodologie déjà décrite par Sorensen et al.¹⁰ les auteurs ont fait réagir le cinnamile (1,6-diphénylhexa-1,5-diene-3,4-dione) avec le réactif de Kröhnke (iodure de N-[1-oxo-2-(2-pyridyle) éthyle]¹¹ et ils ont obtenu, par une réaction de double cyclisation, le 4,4''-diphényle-2,2':6',2'':6'',2''':6''',2''''-quaterpyridine (Schéma 1.2).

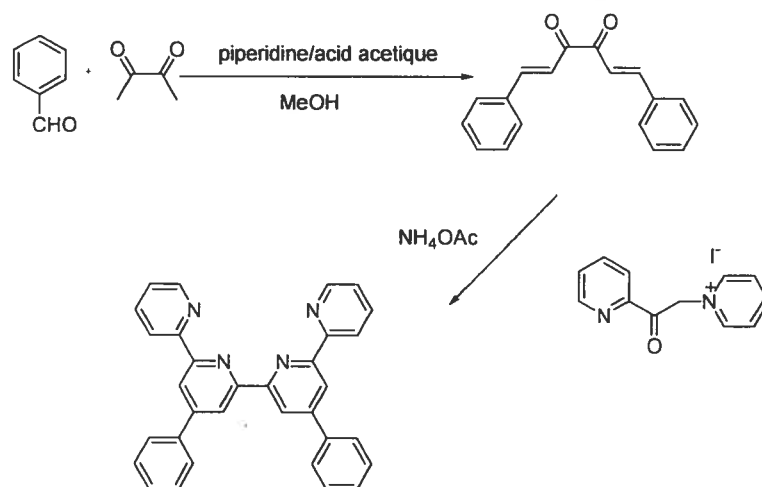


Schéma 1.2. La synthèse des oligopyridines en utilisant le cinnamile.

Une autre modalité de synthétiser la 4,4'-bpm non substituée ou substituée dans les positions 6, 6' est représentée par le couplage entre deux unités pyrimidines. On trouve plusieurs exemples dans la littérature, qui diffèrent par la méthode du couplage, les catalyseurs utilisés et les conditions de réaction.

Le couplage addition oxydative implique la métallation du composé hétéroatomique, suivie par l'addition d'une autre molécule du même composé. Les agents de métallation plus utilisés sont les composés organolithiques: alkyle lithium (*n*-BuLi) et lithium alkyle amidures (lithium diisopropylamide, LDA; lithium 2,2,6,6-tetraméthylepiperidine, LTMP). La métallation régiospécifique des azahétérocycles nécessite la présence d'un substituent avec un hétéroatome sur le cycle aromatique, qui a le rôle d'activer le proton de la position *ortho*, ce qui dirige la métallation (*directing metallation group*, DMG).¹² Des études jusqu'au présent démontrent qu'il y a plusieurs groupes qui peuvent diriger la métallation et qui sont utilisés avec succès dans la métallation des pyridines et diazines.¹³ Quelques essais ont été effectués pour réaliser la lithiation directement sur les

hétérocycles non substitués déficitaires d'électrons.^{14,15} Dans la série des diazines, les protons sont plus acides à cause de la déficience d'électrons sur l'anneau. Cet effet pourrait balancer le manque du groupement DMG. Cependant, l'effet attracteur de l'atome d'azote sp^2 baisse l'énergie du niveau LUMO de ces composés, ainsi en les faisant plus sensibles vers l'addition nucléophile. Il est donc nécessaire d'utiliser des bases faibles, comme les alkylamidures. Le procédé de métallation sans DMG représente une manière utile de synthétiser des diazines dont la synthèse est assez difficile par les méthodes classiques (la construction des anneaux par réactions de condensation; l'enlèvement nucléophile des groupements dans la position *ortho* de l'anneau avec azote; la métallation des diazines avec DMG).

La pyrimidine peut être lithiée directement dans la position 4 avec lithium tétraméthylepipéridine. Ensuite, l'addition d'une autre molécule de pyrimidine amène à la formation de 4,4'-pyrimidine par un mécanisme anionique dans un rendement global de 20% (Schéma 1.3).¹⁵

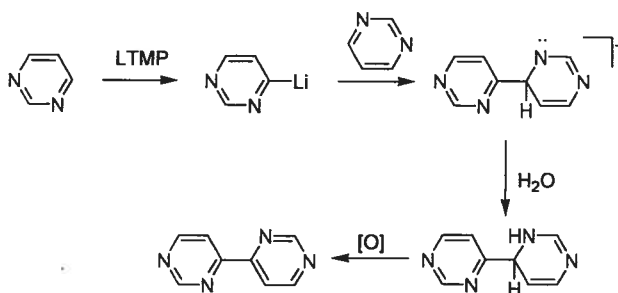


Schéma 1.3. Synthèse de la 4,4'-bipyrimidine par couplage addition-oxydation.¹⁵

Un autre type de couplage qui mène à la synthèse des diazines est le couplage radicalaire. La synthèse électrochimique de la 4,4'-bipyrimidine, basée sur un couplage radicalaire a été déjà décrite (Schéma 1.4).¹⁶ L'avantage de cette méthode consiste dans le fait qu'il n'y a pas besoin de catalyseur, mais le rendement est assez pauvre, 20%.

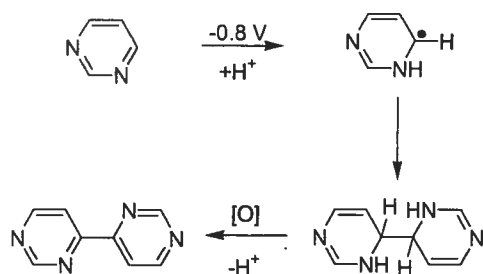


Schéma 1.4. La synthèse électrochimique de la 4,4'-bpm par couplage radicalaire.¹⁶

La réduction de la pyrimidine peut être réalisée aussi avec sodium métallique, suivie par l'oxydation des hétérocycles avec l'air ou KMnO_4 . La synthèse d'une bipyrimidine substituée dans les positions 6, 6' a été réalisée avec de bons rendements (95%) par un couplage radicalaire entre deux unités 4-(2-pyridyle)-pyrimidine (Schéma 1.5).¹⁷

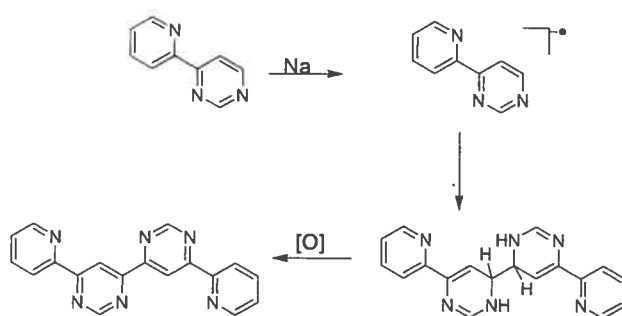


Schéma 1.5. La synthèse de la 4,4'-bipyrimidine substituée en position 6,6'.¹⁷

Les mêmes auteurs ont essayé de synthétiser la bipyrimidine substituée à partir du composé halogéné 4-chloro-6-(2-pyridyle)-pyrimidine par un couplage catalysé par nickel (Schéma 1.6). Ce procédé n'a pas réussi, probablement à cause de la coordination du catalyseur aux sites chélatants libres du ligand.

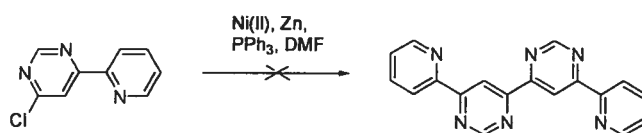


Schéma 1.6. Une synthèse proposée de la 4,4'-bpm substituée par un couplage catalysé par nickel.¹⁰

Récemment, l'étude des polymères conjugués a connu un grand essor grâce à leurs propriétés électroniques, qui les rendent utilisables dans un large domaine d'applications¹⁸: transistors et batteries, diodes organiques émetteurs de lumière (OLED).¹⁹ Les dispositifs de type OLED basés sur les polymères ont été incorporés en téléphones portables et dans les afficheurs des cameras digitales.²⁰

En fait, les polymères conjugués sont des matériaux dans lesquels il y a une alternance des liaisons simples et multiples, qui résulte dans une conjugaison π par la superposition des orbitales π , ce qui confère une structure de bande. Les polythiophènes représentent une classe des polymères π conjugués très étudiés dû à leurs propriétés électriques et optiques. Ils sont obtenus par la polymérisation du thiophène. Les métaux peuvent être incorporés dans la chaîne polythiophènes en trois manières, comme il est illustré dans la Figure 1.5: groupe pendent isolé électronique (type I), group pendants couplés électroniques (type II) ou insérés dans la conjugaison (type III).⁴

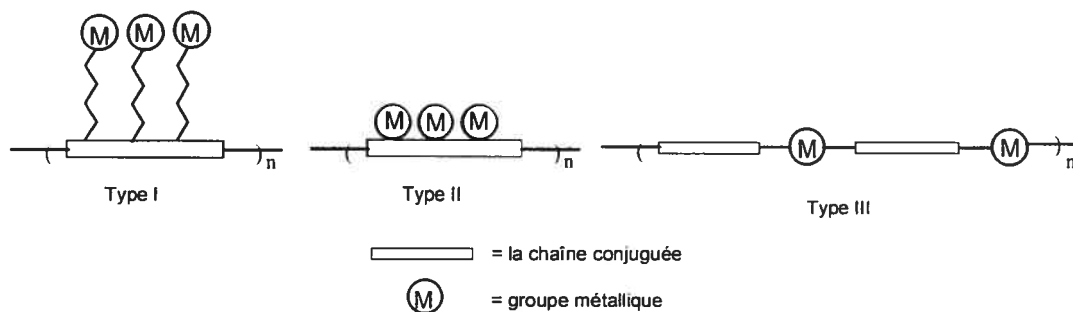


Figure 1.5. Trois types de polymères conjugués qui contiennent des métaux.²⁰

Etant donné l'importance des polythiophènes, une large variété de ligands avec thiophène a été créée.²¹ Des oligothiophènes avec pyridyle ont été synthétisés par une réaction de couplage de la bromopyridine avec trialkylstannylethiophène, en utilisant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur (Schéma 1.7).²²

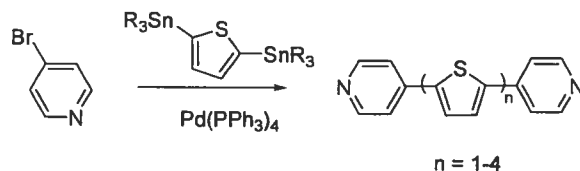


Schéma 1.7. Synthèse des pyridyle-oligothiophènes.²²

Ces ligands ont été ensuite complexés à molybdène. Les complexes présentent des interactions métal-métal, mises en évidence par électrochimie et des interactions métal-pont, suggérées par le déplacement vers rouge de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand complexé.

Une série de ligands de type bipyridine–bithiophène ont été synthétisés par une réaction de couplage Stille entre stannyle bithiophène et la bromobipyridine (Schéma 1.8)²³ et le spectre UV –visible et l'électrochimie des ligands indiquent que les fragments thiophènes et pyridines sont conjugués.

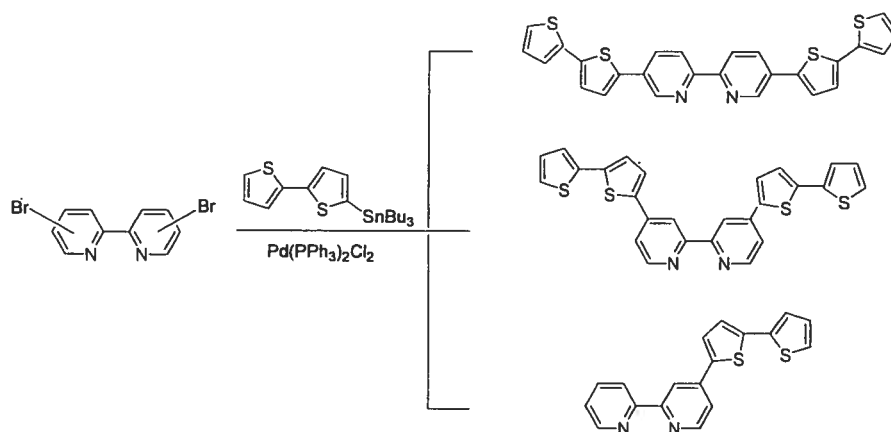


Schéma 1.8. Synthèse des bipyridines–bithiophènes.²²

Les complexes de ruthénium de ces ligands ont été synthétisés. Ensuite, les complexes et les ligands libres ont été électropolymérisés pour former une couche conductrice.²⁴ Il a été démontré que la conductivité de la couche qui incorpore les complexes métalliques était plus élevée que celle de la couche non métallé.

Une autre modalité de préparer des ligands polythiophènes est représentée par le couplage oxydant avec sels de titane (Schéma 1.9),²⁵ ou avec Au(III) comme agent oxydante (Schéma 1.10):²⁶

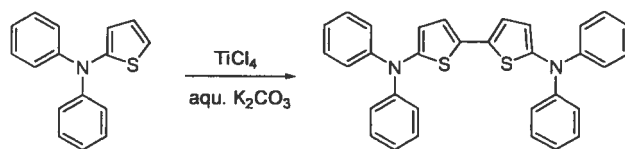


Schéma 1.9. Le couplage oxydative avec sels des titanés.²⁵

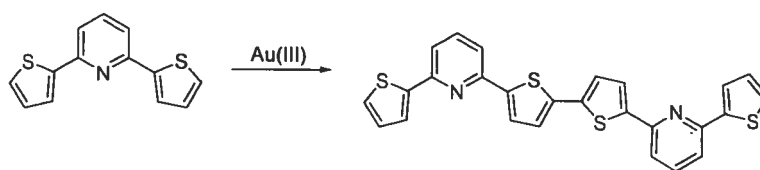


Schéma 1.10. Le couplage oxydative avec Au(III).²⁶

Les complexes de ruthénium et osmium avec des ligands polypyridyles sont de plus en plus utilisés comme photosensibilisateurs pour l'étude des processus photochimiques comme le transfert induit d'électron et d'énergie.^{27,28} Ils représentent aussi des bons candidats pour des applications pratiques dans l'électronique moléculaire²⁹ et dans des systèmes qui reproduisent la photosynthèse naturelle.^{30,31} Les essais pour optimiser les performances des complexes de ruthénium avec des ligands diimine alors qu'ils sont incorporés dans des systèmes comme ceux mentionnés ci-dessus ont amorcé une étude systématique en ce qui concerne l'influence des modifications apportées dans la sphère de coordination sur les propriétés physico-chimiques de ces complexes.^{32,33,34}

La capacité de ces complexes de se comporter comme photosensibilisateurs dans la conversion d'énergie solaire en énergie chimique ou électrique est devenue un domaine de recherche très étudié.^{28,31,35} Les efforts initiaux pour capter l'énergie solaire ont été dirigés vers l'utilisations des complexes analogues à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la conversion de

l'eau à l'hydrogène et l'oxygène.^{36,37} L'utilisation d'un mélange homogène des composants en solution a eu une grande efficacité pour la photoproduction d'hydrogène et d'oxygène.³⁸ Le deactivateur méthyle viologène réduit les protons à H₂ par l'intermédiaire du catalyseur de platine colloïdal, tandis que le dioxyde de ruthénium colloïdal permis la régénération du photosensibilisateur [Ru(bpy)₃]²⁺ avec la photoproduction de l'oxygène (Figure 1.6).

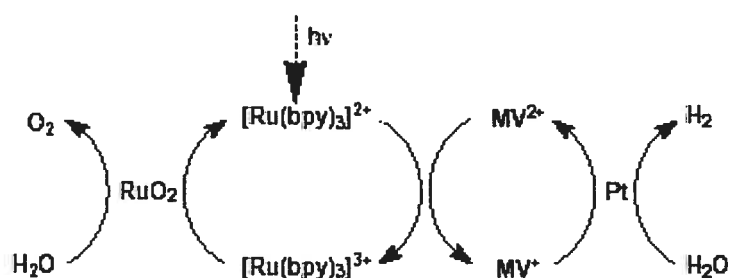


Figure 1.6. Components utilisées pour la photodissociation de l'eau.³⁸

Récemment, les cellules solaires à colorant ont connu un développement rapide, avec le but de leur utilisation dans la conversion de l'énergie solaire.³⁹ La possibilité que le complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ soit deactivé oxydativement par un transfert d'électron dans la bande de conduction de l'électrode de dioxyde de titane³⁸ a été étudiée pour la première fois dans le cas de la photodécomposition de l'eau.⁴⁰ Différents complexes dérivés de [Ru(bpy)₃]²⁺ ont été rattachés sur la surface d'électrode de dioxyde de titane⁴¹ pour obtenir un photocourant cathodique causé par la génération du superoxyde.⁴² Le groupe de Grätzel a décidé que ce concept peut être incorporé dans une cellule solaire à colorant, qui imite le mécanisme de la photosynthèse naturelle en utilisant un photosensibilisateur de ruthénium à la place des chlorophylles et un semi-conducteur de dioxyde de titane qui

remplace les membranes biologiques naturelles.³⁹ La combinaison appropriée des éléments permet la désactivation oxydative du photosensibilisateur excité par l'intermédiaire de la bande de conduction du semi-conducteur, avec la réduction du photosensibilisateur oxydé par l'intermédiaire d'un médiateur redox iodine/iodure (Figure 1.7).³⁹

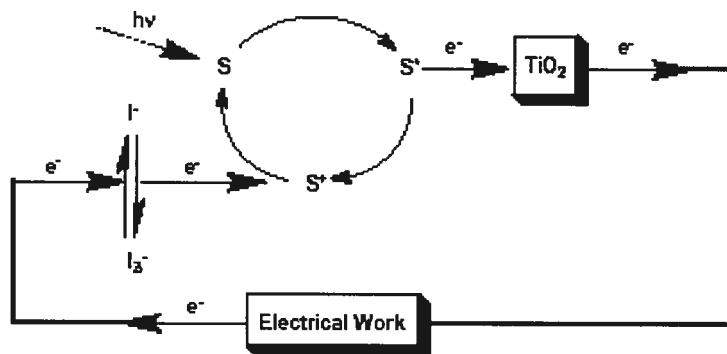


Figure 1.7. La représentation schématique d'une cellule solaire à colorant.³⁹

L'efficacité de la cellule solaire à colorant peut être augmentée par plusieurs modalités: améliorer les méthodes de déposer la couche de dioxyde de titane;⁴³ modifier la surface du semiconducteur en vue de réduire la recombinaison des charges qui peut se produire à l'interface solide – solution;⁴⁴ choisir un meilleur médiateur redox qui peut réduire le colorant à son état initial;⁴⁵ utiliser des photosensibilisateurs avec des propriétés d'absorption améliorées, par la modification de la sphère de coordination à travers le ligand.⁴⁶

Il a été démontré que la variation du ligand a un effet considérable sur l'efficacité des cellules solaire à colorant.^{32,47} La combinaison des ligand dans un photosensibilisateur peut diriger l'énergie de l'état excité, les propriétés d'absorption et la durée de vie du complexe. La variation appropriée des ligands a permis la synthèse des complexes qui

absorbent dans toute la région visible, complexes surnommés «black absorbers».⁸ Dans les complexes homoleptiques de type $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$, et spécialement $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) correspond à l'orbitale t_{2g} du métal, tandis que l'orbitale libre de plus basse énergie (LUMO) est l'orbitale π -antiliante localisée sur le ligand. La transition de plus basse énergie sera celle qui correspond à un transfert de charge métal-ligand, qui peut être considérée comme l'oxydation du métal et la réduction du ligand. La stabilisation de l'état excité est assurée par une meilleure délocalisation électronique dans le ligand accepteur. Le remplacement d'un des ligands du complexe homoleptique par un différent ligand, avec des propriétés accepteurs plus puissantes, peut conduire aux complexes hétéroleptiques avec un plus grand nombre des niveaux π^* accessibles vers lesquels l'électron peut être promu. En même temps, la transition de plus basse énergie, la transition de transfert de charge métal-ligand (MLCT) est déplacée vers le rouge. Cependant, la diminution du trou de potentiel état fondamental–état excité a comme conséquence immédiate la diminution de la durée de vie du complexe hétéroleptique.

Pendant les dernières années, la recherche a été dirigée vers la synthèse des complexes de Ru^{II} et Os^{II} avec différents ligands dans le but de maximiser l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ et MLCT parmi l'entier spectre UV-visible, demande nécessaire pour qu'un système soit efficace dans le processus de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.⁴⁸ Un deuxième but est de prévenir les limitations imposées par la loi du trou de potentiel, conforme laquelle les chromophores qui absorbent dans un large domaine spectral ont un trou de potentiel très petit et par conséquent une très courte durée de vie, fait qu'il les fait non applicables comme photosensibilisateurs. Aussi, il est nécessaire de

réduire les complications qui arrivent de la durée de vie très courte, traduites par la désactivation parmi les états $d-d$ et qui conduisent à la décomposition du photosensibilisateur.

À partir de ces observations, une série de stratégies ont été développées pour synthétiser des photosensibilisateurs améliorés. En utilisant des ligands avec des propriétés accepteurs qui baissent l'énergie de l'orbitale π^* ou en utilisant des ligands riches en électrons pour stabiliser l'état Ru^{III} dans l'état excité MLCT, il est possible de déplacer vers le rouge l'absorption des complexes hétéroleptiques de $Ru(II)$.⁴⁹ Une autre approche est basée sur l'observation que les transitions MLCT se produisent vers chacun des ligands du complexe hétéroleptique.⁵⁰ Un ligand accepteur, mais différent du ligand accepteur final, peut absorber dans la région des hautes énergies du spectre, tandis que le ligand avec des orbitales π^* de plus basse énergie déplace l'absorption vers basse énergie du spectre. Une troisième observation est basée sur le fait que des ligands avec une meilleure délocalisation du système π^* peuvent améliorer la durée de vie des complexes hétéroleptiques, en contrôlant la durée de vie pour l'étape nonradiative par l'intermédiaire de la structure du ligand.⁵¹

Toutefois, un survol sur les données de la littérature^{52,53,54} démontre que pour ce même type de ligand il y a des différences notables entre les propriétés photophysiques et redox des complexes de $Ru(II)$ et celles des complexes de $Os(II)$, générées par la position de ces métaux dans le tableau périodique. Du point de vue des propriétés électrochimiques, les complexes de $Os(II)$ sont plus faciles à oxyder, à cause de l'énergie plus élevée des orbitales métalliques de $Os(II)$ par comparaison à celles de $Ru(II)$. Cependant, pour un même ligand, le premier potentiel de réduction ne varie pas beaucoup

pour les deux classes de complexes. Du point de vue des propriétés photophysiques, les complexes de Os(II) avec des ligands bidentates possèdent des durées de vie plus courtes que les complexes analogues de Ru(II). L'explication consiste dans la valeur assez grande pour la constante de couplage spin-orbite dans le cas de l'atome lourd de osmium, qui favorise le mélange de l'état excité et fondamental. De l'autre coté, les durées de vie courtes dans le cas des complexes de Ru(II) sont causées par la population des états excités dd centrés sur le métal. L'écart d'énergie $t_{2g}-e_g$ dans le cas de Ru(II) (deuxième rang) est plus petit que dans le cas de Os(II) (troisième rang du système périodique). La population des orbitales e_g amène une décroissance dans la durée de vie et la perte du ligand par des réactions photochimiques.^{55,56}

En outre, l'incorporation du thiophene dans un complexe homoleptique est favorable pour electropolymerisation.¹¹ On l'a démontré que les polymères qui contiennent des complexes métalliques possèdent des propriétés intéressantes telles que des propriétés optiques non-linéaires, de conductivité électronique et luminescence, et ils ont été proposés pour l'utilisation dans une large gamme d'applications comprenant sensors chimiques, dispositifs électroluminescentes, électrocatalyse et batteries.^{57,58} Des polythiophènes contenant $Ru(bpy)_2^{2+}$ ont été synthétisés par electropolymerisation.²⁴ La conductivité des films contenant ruthénium est avérée plus haute que cela du film sans métal.

1.4. Description des travaux

Dans le cadre de notre programme, qui consiste à créer des nouveaux ligands multidentates, nous sommes intéressés par la synthèse des ligands L de type R₂-bipyrimidine et leurs complexes hétéroleptiques de type [Ru(bpy)₂L]²⁺. À partir des données de la littérature, on a choisi la 4,4'-bipyrimidine substituée en position 6, 6' comme ligand pour la synthèse des nouveaux photosensibilisateurs.

Le présent mémoire décrit dans le **Chapitre II** la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique et spectroscopique des différentes 4,4'-bipyrimidines substituées.

On poursuit avec la synthèse, caractérisation et l'étude des propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes hétéroleptiques de type [Ru(bpy)₂(L)](PF₆)₂ et la comparaison avec leurs analogues d'osmium (**Chapitre III**).

Pour mieux comprendre les propriétés des bipyrimidines substituées alors qu'elles sont coordonnées, on présente dans le **Chapitre IV** l'étude des propriétés électrochimiques et photophysique des différents carbonyles de molybdène et tungstène, ainsi que le phénomène de solvatochromism.

Chapitre V présente notre recherche dirigée vers la synthèse des nouveaux photosensibilisateurs utilisés dans la photoréduction du dioxyde de carbone: les carbonyles de rhénium avec des ligands bipyrimidines substitués.

Le dernier chapitre, **Chapitre VI**, conclut le travail effectué et nous montre le futur de cette recherche.

Bibliographie

- [1] Barber, J.; Anderson, B., *Nature*, 1994, **370**, 31.
- [2] Sun, L.; Hammarstrom, L.; Akermark, B. Styring, S.; *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 36.
- [3] Andronov, A.; Frechet, J.J., *Chem. Commun.*, 2000, 1701.
- [4] Kalyanasundaram, K., *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*, Academic Press: London, 1992.
- [5] Wilson, G.J.; Launikonis, A.; Sasse, W.H.F.; Man, A.W.-H., *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4860.
- [6] de Carvalho, I.M.M.; De Sousa Moreira, I.; Gehlen, M.H., *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1525.
- [7] Ernst, S.; Kaim, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3578.
- [8] Effenberger, F., *Chem. Ber.* 1965, **58**, 2260.
- [9] Constable, E.C.; Hannon, M.J.; Smith, D.R., *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 6657.
- [10] Sorenson, N.A.; Samuelsen, E.; Oxaal, F.R., *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 458.
- [11] Kröhnke, F., *Synthesis*, 1976, 1.
- [12] Bauer, W.; Schleyer, P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7191.
- [13] Queguiner, G.; Marsais, F.; Snieckus, V.; Epszajn, J., *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1991, **52**, 187.
- [14] Verbeek, J.; George, A.V.E.; de Jong, L.P.; Brandsman, L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 257.
- [15] Plé, N.; Turck, A.; Couture, K.; Queguiner, G., *J. Org. Chem.* 1995, **60**, 3781.
- [16] Tapolsky, G.; Robert, F.; Launay, J.P., *New J. Chem.* 1988, 12.
- [17] Polson, M.J.I.; Lotoski, J.A.; Taylor, N.J.; Hanan, G.S.; Hasenknopf, B.; Thouvenot,

-
- R.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 2549.
- [18] Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [19] Matsuura, T.; Nakajima, M.; Shimoyama, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **40**, 6945.
- [20] Souza, C., *Electronic Buter's News*, 2003, 3.
- [21] Stott, T.L.; Wolf, M.O., *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 89.
- [22] Hock, J.; Thompson, C. A.M.W.; McCleverty, J.A.; Ward, M.D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 4257.
- [23] Zhu, S.S.; Kingsborough; R.P.; Swager, T.M., *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2123.
- [24] Zhu, S.S.; Kingsborough; R.P.; Swager, T.M., *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 497.
- [25] Periasamy, M.; Natarajan Jayakumar, K.; Bharathi, P., *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 3548.
- [26] Constable, E.C.; Henney, R.P.G.; Tocher, D.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 2467.
- [27] Kalyanasundaram, K., *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **46**, 159.
- [28] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M., *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759.
- [29] Harriman, A.; Ziessel, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 1707.
- [30] Grätzel, M., *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111**, 167.
- [31].Bignozzi, C.A.; Schoonover, J.R.; Scandola, F., *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, **44**, 1.
- [32] Balzani, V.; Juris, A., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **211**, 97.
- [33] Fanni, S.; Keyes, T.E.; O'Conner, C.M.; Hughes, H.; Wang, R.; Vos, J.G., *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **208**, 77.

-
- [34] Anderson, P.A.; Keene, F.R. Meyer, T.J. Moss, J.A.; Strouse, G.F.; Treadway, J.A., *Dalton Trans.*, 2002, 3820.
- [35] Ruile, S.; Kohle, O.; Pechy, P.; Grätzel, M., *Inog. Chim. Acta*, 1997, **261**, 129.
- [36] Creutz, C.; Sutin, N., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1975, **72**, 2858.
- [37] Juris, A; Campagna, S.; Balzani, V.; Gremaud, G.; Zelewsky, von A., *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3652.
- [38] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)*, 1979, **18**, 701.
- [39] O'Reagan, B.; Grätzel, M., *Nature (Lond.)*, 1991, **35**, 737.
- [40] Clark, W.D.K.; Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4676.
- [41] Anderson, A.; Constable, E.C.; Dare-Edwards, M.P.; Goodenough, J.B.; Hamnett, A.; Seddon, K.R.; Wright, R.D., *Nature (Lond.)*, 1979, **280**, 571.
- [42] Hamnett, A.; Dare-Edwards, M.P.; Wright, R.D.; Seddon, K.R. Goodenough, J.B., *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 3280.
- [43] Takahashi, J.; Itoh, H.; Motai, S.; Shimada, S., *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**, 1695.
- [44] Kay, A.; Grätzel, M., *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2930.
- [45] Nusbaumer, H.; Zakeerudin, S.M.; Moser, J.M.; Gratzel, M., *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3756.
- [46] Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P.; Grätzel, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1705.
- [47] Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.
- [48] Argazzi, R.; Bignozzi, C.A.; Heimer, T.A.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2.

-
- [49] Anderson, P.A.; Strouse, G.F.; Treadway, J.A.; Keene, F.R.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3863.
- [50] Demas, J.N.; Taylor, D.G., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3177.
- [51] Chen, P.; Omberg, K.M.; Kavaliunas, D.A.; Treadway, J.A.; Palmer, R.A.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 954.
- [52] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 956.
- [53] Medlycott, E.A.; Hanan, G.S., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133.
- [54] Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S. C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L., *Chem. Rev.* 1994, **94**, 993.
- [55] Caspar, V.J.; Meyer, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583.
- [56] Adelt, M.; Devenney, M.; Meyer, T.J.; Thompson, D.W.; Treadway J.A. *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2616.
- [57] Wolf, M.O. *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 545.
- [58] Roncali, J. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1875.

II. Synthèse des ligands 4,4'-bipyrimidine substituée

2.1. Synthesis of a novel series of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines by radical anion coupling: new π -accepting ligands for coordination chemistry¹

Elena Ioachim, Elaine A. Medlycott, Matthew I. J. Polson and Garry S. Hanan*

Heterocycles / N ligands / Radical reactions / homocoupling reactions / Electrochemistry

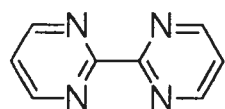
Abstract A new family of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine ligands has been prepared and characterized. The reduction potentials of the new ligands, as determined by cyclic voltammetry, indicate that these new ligands are considerably better π -acceptors than the ubiquitous 2,2'-bipyridine ligand, and are even superior to the parent unsubstituted 4,4'-bipyrimidine ligand. The substituents in 6,6' positions of the 4,4'-bipyrimidine also cause a red-shift in the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ absorptions throughout the UV region. The co-planarity of the substituents and the pyrimidine rings, as exemplified by the X-ray crystal structure of one member of the family, contribute to these novel properties.

[a] Département de Chimie,
Université de Montréal,
2900 Edouard-Montpetit
Montréal, Québec
H3T-1J4, Canada
Fax: 1- 514-343-7586

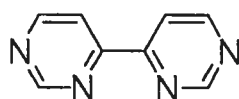
¹ Article publié dans *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3775-3780.

Introduction

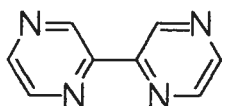
The biheterocyclic ligand 2,2'-bipyridine (bpy) has found extensive applications in the photochemistry of coordination compounds, e.g. for the conversion of solar energy into chemical energy.^[1-3] The recent interest in coordination compounds such as $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ that possess attractive redox and photocatalytic properties has resulted in numerous attempts to purposefully modify this system.^[4] One avenue is by ring substitution of the classical bpy ligand and its incorporation into a larger π -system.^{[5],[6]} Another option is the replacement of one CH group in each pyridine ring by a more electronegative nitrogen atom, which leads to a series of more π -electron-deficient bidiazine compounds (Chart 2.1), of which the 4,4'-bipyrimidine (bpm) isomer has the lowest π^* -level of the set of diazine ligands.^[7] This fact figures prominently for successful modification of the photophysical properties of its ruthenium(II) complexes since the lowest energy absorption and longest-lived excited state are the metal-to-ligand charge transfer singlet and triplet states, respectively, which are based on the lowest energy π^* orbital of the ligand. Thus, efficient syntheses of substituted and unsubstituted 4,4'-bipyrimidines would afford a route to an interesting class of π -accepting ligands.



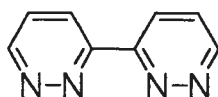
2,2'-bipyrimidine
(bpym)



4,4'-bipyrimidine
(bpm)



2,2'-bipyrazine
(bpz)



3,3'-bipyridazine
(bpdz)

Chart 2.1. Potential bidiazine ligands for coordination chemistry.

A number of syntheses of substituted and unsubstituted 4,4'-bipyrimidines were described previously, mainly based on two strategies. The first strategy consisted of the formation of pyrimidine rings from acyclic precursors, although this method required several steps with only poor to moderate yields of the bipyrimidines.^[8] The other approach consisted of the homocoupling of smaller pyrimidine units, synthesized in previous steps. A Ni-catalyzed homocoupling reaction was shown to be a useful synthetic methodology for the formation of 4,4'-bipyrimidines,^{[9],[10]} although substituted heterocycles were required in order to bring the two moieties together. A metallation/addition mechanism has also been employed in order to bring together two substituted^[11] or unsubstituted^[12] pyrimidine rings. Even though direct metallation of azaheterocycles is usually aided by *ortho*-directing metallation groups,^[13] pyrimidine can be lithiated directly in the 4-position using lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (LTMP) and its addition to another pyrimidine molecule to give 4,4'-bpm in low yield was possible.^[12] The electrochemical synthesis of

4,4'-bipyrimidine was also reported, but the yield was modest, and no substituted compounds were prepared.^[14]

A convenient route to synthesize 6,6'-bis(2-pyridyl)-4,4'-bipyrimidine was previously proposed,^[11] and in this work we expand this class of compound to various aryl substituted R-groups. Considering the desirable properties of 4,4'-bipyrimidines, we were surprised to learn that only one other 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines existed, and that no systematic synthetic procedure or analysis of their properties had been presented. In this work we report the preparation of a series of 6,6'-disubstituted 4,4'-bipyrimidine ligands as well as their electrochemical and spectroscopic properties.

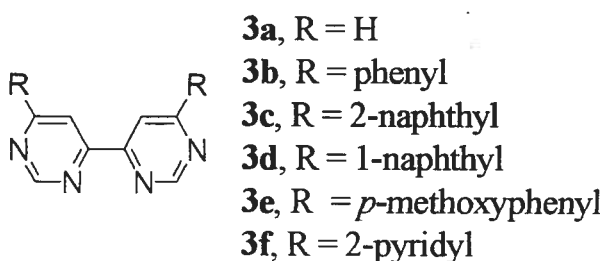
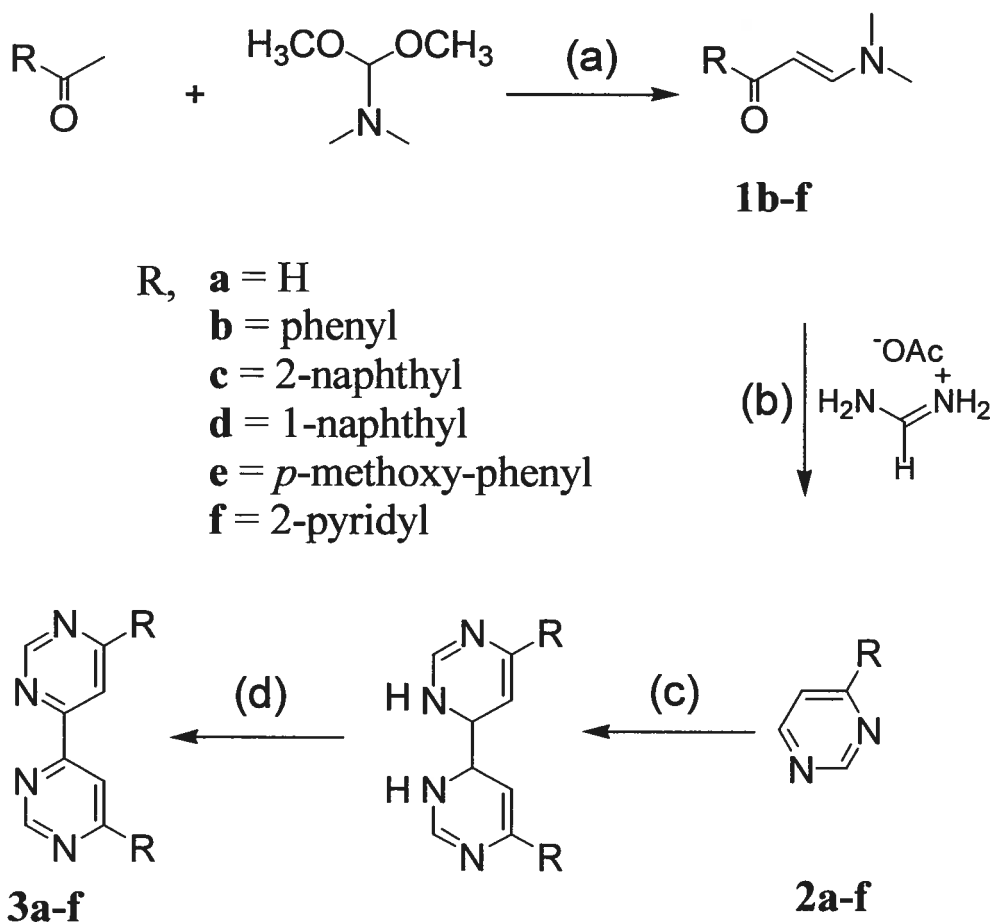


Chart 2.2. 4,4'-Byrimidine and various 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines.

Results and discussion

The synthesis of the ligands **3a-f** consists of three steps, as outlined in Scheme 2.1. In step (a), enaminones **1b-f** were synthesized from their corresponding methyl ketones with a small excess of dimethylformamide dimethylacetal following a previously established method.^[15] All of the enaminones were recrystallized from hexane and their purity was confirmed by elemental analysis and mass spectrometry.



Scheme 2.1. Synthesis of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines **3a-f**. Reagents and conditions: (a) EtOH, reflux, 6 h, yield 28-75%; (b) 3 equiv. formamidine acetate, 3 equiv. NaOEt, EtOH, reflux, 24 h, yield 35-90%; (c) 3 equiv. Na(s), THF, 36 h, r.t.; d) EtOH, Et₃N, air, 1h, yield 30-93%.

The condensation of the enaminones **1b-f** (step b) with three equivalents of formamidine acetate in the presence of three equivalents of sodium ethoxide resulted in the formation of the corresponding 4-substituted pyrimidines **2b-f** with moderate to high (35-90%) yields. The Michael addition of the free amidine on the enaminone followed by the

intramolecular cyclisation and subsequent elimination of a water molecule led to the formation of the 4-R-pyrimidines.^[16] All of the pyrimidines were purified by column chromatography (alumina, ethyl acetate-hexane, 1/3) and the purity was confirmed by mass spectrometry and elemental analysis (except the compound **2c**, for which the elemental analysis was off by 1.4%).

The desired 4,4'-bipyrimidine **3a** and the 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines **3b-f** were obtained through the radical anion coupling of two molecules of the corresponding pyrimidine **2a** and 4-substituted pyrimidines **2b-f**, respectively. The R-substituted pyrimidines dimerize upon treatment with 3 equivalents of sodium in anhydrous THF. As the initial radical anion is generated the solution turns dark purple, then yellow with the formation of dihydrobipyrimidine. The nature of the solvent and the amount of sodium have an important effect on the monomer/dimer ratio, with 3 eq. of sodium giving the best results. The reaction mixture was quenched with ethanol and air was bubbled through the solution for one hour in order to assure the oxidation of the dihydrobipyrimidines formed during the reaction (Scheme 2.1). The products were then purified by recrystallization from methanol. A radical anion mechanism is supported by the significantly lower yields of the product after the addition of CuCl₂, a known radical reaction quencher.^[12]

The 400 MHz ¹H NMR data for the R-pyrimidines **2a-f** and R₂-4,4'-bpm **3a-f** are compiled in Table 2.1 and the numbering scheme for ligands **3a-f** is presented in Figure 2.1. The protons of the pyrimidine ring in R-pyrimidines **2b-f** are shifted downfield in the R₂-bipyrimidines **3b-f** with the extension of the π-electron system, compared with the unsubstituted pyrimidine ring. On going from the pyrimidines **2** to the bipyrimidines **3**, the H² proton is deshielded only slightly, whereas a larger deshielding effect is noticed for the

H⁵ proton due to the presence of the N-lone pair from the adjacent pyrimidine. This suggests a *trans* orientation of the two pyrimidine rings in solution, which has previously been exploited in alternating pyridine-pyrimidine heterocycles for the formation of helical molecules in solution and the solid state.^{[17],[18]} This effect is also observed for the protons adjacent to the interannular bond on the R groups. The H^{2'} and H^{6'} protons of **3b** and **3e** are deshielded more than their corresponding protons in **2b** and **2e**, which suggests that coplanar aryl and pyrimidine rings are favourable in these ligands. The H^{1'} and H^{3'} protons of 2-naphthyl-substituted ligand **3c** follow the same trend, which supports a coplanar arrangement between the aryl and heterocyclic rings. On the other hand, proton H^{2'} of **3d** displays only a slight shift in the ¹H NMR spectrum of this ligand compared to that of monomer **2d**, which suggests a non-planar alignment of the 1-naphthyl and pyrimidine rings in **2d** and **3d**, which would be expected for peri-substitution. However, the substitution of a hydrogen in **2** by a σ - and π -withdrawing pyrimidine substituent in **3** remains the main factor for the down-field shift observed in the bipyrimidines synthesized. An upfield shift of protons H^{3'} and H^{5'} is noted when the phenyl ring is substituted with a methoxy group in the *para*- position due to the donor effect of this group.

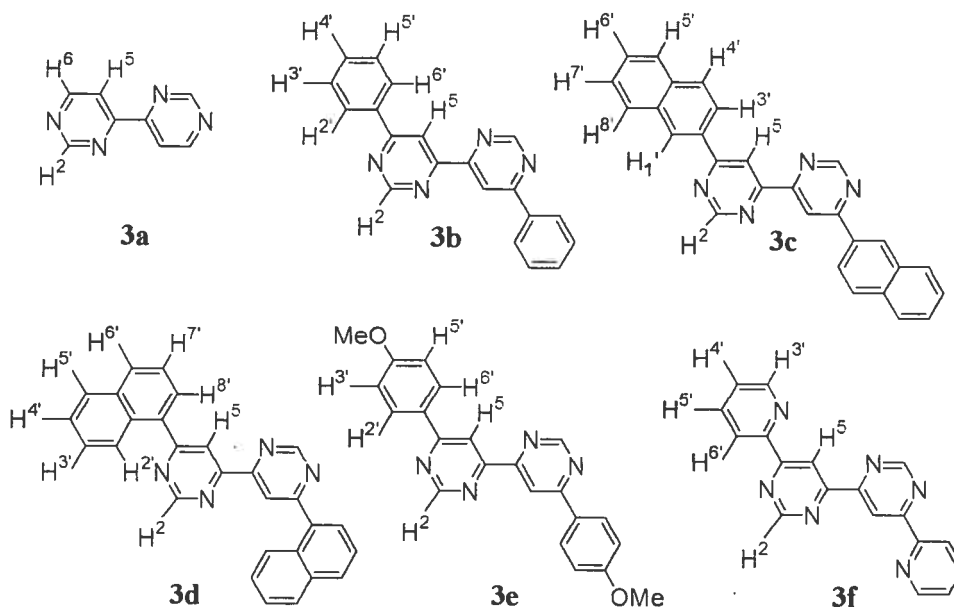


Figure 2.1. 6,6'-Disubstituted-4,4'-bipyrimidines and their ^1H NMR labels.

Table 2.1. ^1H NMR resonances for compounds **2a-f** and **3a-f**.^{a,b}

compd	pyrimidine			Substituent R							
	2	5	6	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
2a	9.26	7.37	8.77								
2b	9.29	7.73	8.78		8.11	7.53	7.53	7.53	8.11		
2c	9.33	8.00	8.80	8.65		8.30	7.90	7.90	7.60	7.60	8.00
2d	9.44	7.63	8.91		7.98	7.56	8.03	7.72	7.56	7.58	8.22
2e	9.22	7.73	8.73		8.13	7.02		7.02	8.13		
2f	9.29	8.43	8.87			8.51	7.46	7.92	8.73		
3a	9.35	8.46	8.97								
3b	9.42	8.93			8.27	7.58	7.58	7.58	8.27		
3c	9.51	9.10		8.82		8.38	7.98	7.98	7.59	7.59	8.04
3d	9.51	8.87			7.97	7.60	8.05	7.84	7.60	7.69	8.32
3e	9.35	8.89			8.25	7.19		7.19	8.25		
3f	9.48	9.46				8.55	7.47	7.92	8.81		

^(a) CDCl_3 at 400 MHz, referenced to residual CHCl_3 ; (b) see Figure 2.1 for ^1H labels.

The solid state structure of **3e** was determined by X-ray crystallography and is presented with its atom labeling scheme in Fig. 2.2.^[19] Details of data collection and refinement are given in Table 2.2. Selected bond lengths for the molecule are listed in Table 2.3. Two halves of the molecule are related by an inversion center. These contacts are on the order of 3.5-3.7 Å, indicative of π -stacking in the solid state. The nitrogen N(1) and N(2) of the one pyrimidine are *trans* with respect to nitrogen atoms N(3) and N(4) of the other pyrimidine ring, which minimizes electronic repulsion between lone pairs of nitrogens atoms. The phenyl ring in each half of the molecule is almost coplanar with the pyrimidine ring, just slightly twisted with a dihedral angle of just 2.2°. The two pyrimidine rings are virtually coplanar with the two planes twisted at an angle of just 0.3°. The bond lengths in pyrimidine ring range from 1.332(2) to 1.3982(19) Å (Table 2.3) and are similar to those found in unsubstituted 4,4'-bipyrimidine,¹¹ except for the distances between C(8)-N(1) and C(10)-C(11), which are slightly longer due to the presence of the substituent in 6,6'-positions of the pyrimidine rings. The interannular bond lengths C(10)-C(12) and C(5)-C(8) are 1.492(3) and 1.481(2) Å, respectively, as would be expected for single bonds.

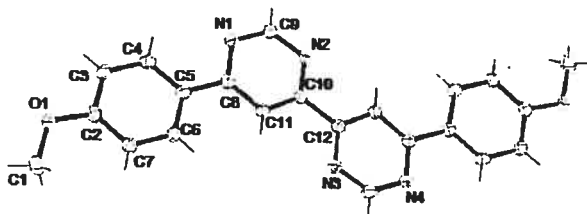


Figure 2.2. X-ray crystal structure of **3e** as an ORTEP representation. Thermal ellipsoids are set at 50%.

Table 2.2. Crystallographic data for **3e** recorded at 100K.

Empirical formula	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂
M	370.40
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ _n
<i>a</i> /Å	7.1674(1)
<i>b</i> /Å	8.3271(1)
<i>c</i> /Å	14.9545(2)
β /°	98.046(1)
<i>V</i> /Å ³	883.75
<i>Z</i>	2
<i>R</i> (int)	0.028
<i>R</i>	0.0478
w <i>R</i> ²	0.1479
Goodness of fit	1.091

Table 2.3. Selected interatomic distances (Å) for **3e**.

C(1)-O(1)	1.4346(18)	C(6)-C(7)	1.391(2)
O(1)-C(2)	1.3605(17)	C(8)-N(1)	1.3492(18)
C(2)-C(3)	1.392(2)	C(8)-C(11)	1.398(2)
C(2)-C(7)	1.393(2)	N(1)-C(9)	1.332(2)
C(3)-C(4)	1.381(2)	C(9)-N(2)	1.3323(19)
C(4)-C(5)	1.405(2)	N(2)-C(10)	1.3346(18)
C(5)-C(6)	1.395(2)	C(10)-C(11)	1.3831(19)
C(5)-C(8)	1.481(2)	C(10)-C(12)	1.492(3)

The reduction potentials of bipyrimidines **3a-f** are given in Table 2.4. All 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines, as well as the unsubstituted bpm ligand, exhibit reversible first reduction waves in their cyclic voltammograms. The compounds with

phenyl and 2-naphthyl substituents, **3b** and **3c**, respectively, are easier to reduce than unsubstituted bipyrimidine due to the extension of the delocalization of the π -electronic system, which in turn leads to the better π -acceptor properties of the ligands. The first reduction potential of the bipyrimidine with the 1-naphthyl substituent is more negative than those of the other substituted bipyrimidines due to the non-planarity of the 1-naphthyl and the pyrimidine rings, which diminishes the extent of π -electron delocalization. As a consequence, the ligand is less π -accepting, which makes the reduction of the ligand more difficult. The reduction potential of the bipyrimidine with *p*-methoxyphenyl as substituent in 6, 6' positions, **3e**, is intermediate between those of **3b-c** and **3d**. The donor effect of the methoxy group has less influence when it is in the *para*- position of the phenyl ring than if it were linked directly to the pyrimidine ring. The withdrawing ability of the 2-pyridyl substituent in **3f** stabilizes the π^* -accepting orbitals and facilitates the reduction of the **3f** ligand. The second reduction waves are all quasi-reversible and close to the solvent potential limit.

Table 2.4. Reduction potentials for compounds **3a-f** in DMF.^a

Compound	E_{red} , V	
3a	-1.44 (73)	-2.27 (118)
3b	-1.36 (68)	-2.08 (114)
3c	-1.33 (60)	-1.93 (91)
3d	-1.43 (70)	-2.22 (97)
3e	-1.39 (100)	-2.11 (125)
3f	-1.35 (61)	^b

a) Potentials are in volts vs SCE for DMF solutions, 0.1 M in Bu_4NPF_6 , recorded at 25 ± 1 °C at a sweep rate of 200 mV/s, vs ferrocene in DMF; ΔE_p values in mV given in parentheses. b) reduction peak at the potential limit of the solvent.

The absorption data for all compounds are summarized in Table 2.5. The absorption spectra of compounds **3a**, **3b**, **3d** and **3e** in dichloromethane solution are presented in Fig. 2.3. The UV spectra are dominated by $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at higher energy, with additional bands characteristic of the phenyl or naphthyl rings, as compared to the unsubstituted bpm. All of the absorption bands are red-shifted for the substituted bipyrimidines, due to the better stabilization of the π^* orbitals with the coplanar aromatic substituents, with the exception of the ligand **3d**. The band at longer wavelength (320-380 nm) is attributed to an $n \rightarrow \pi^*$ transition originating on the nitrogen atoms.

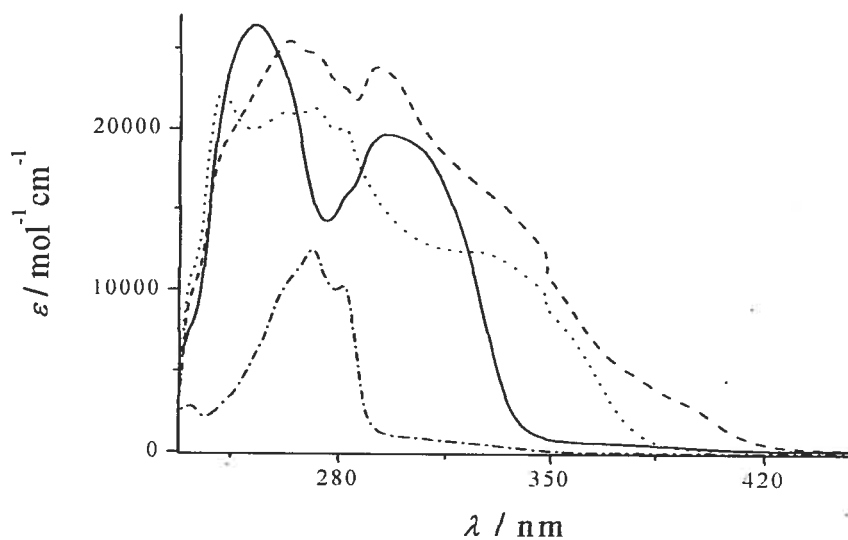


Fig.2.3. Absorption spectra of **3a** (— · — · —), **3b** (—), **3d** (····) and **3e** (---) in dichloromethane.

Table 2.5. Absorption maxima for **3a-f** in dichloromethane at room temperature.

cmp	λ , nm ($\epsilon \times 10^{-3}$, mol ⁻¹ cm ⁻¹)	
3a	272 (12.4)	282 (10.2)
3b	295 (19.5)	306 (18.8)
3c	289 (7.1)	317 (5.8)
3d	271 (21.3)	281 (20.0)
3e	272 (24.6)	292 (23.6)
3f	275 (11.5)	297 (15.4)

Conclusions. A new family of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines was synthesized and fully characterized. All of the compounds, except **3d**, are more easily reduced than the parent 4,4'-bipyrimidine, due to the increased π electron delocalization that the aryl substituents afford. Thus, these ligands offer interesting possibilities as π -accepting chelate agents. In the case of the 1-naphthyl substituted compound **3d**, the peri-substitution on the naphthyl ring does not favour a co-planar alignment of the naphthyl and pyrimidyl rings, which limits the extent of π -electron delocalization. This feature could be advantageous when the lowering of naphthyl groups' absorption energy is not desirable, for example, when higher energy light absorption is needed in a light-harvesting complex. In the case of **3d**, the bipyrimidine core does not interact well with the naphthyl groups and the latter's absorption bands remain relatively high in energy. This effect would be more pronounced in substituted anthracenes and pyrenes, and the extension of this synthetic approach is currently being applied to these synthetic targets. The application of this series of ligands to the coordination chemistry of transition metal ions is also currently underway and will be reported in due course.

Experimental Section.

General: Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CDCl_3 at room temperature (r.t.) on a Bruker AV400 spectrometer at 400 MHz for ^1H NMR and at 100MHz for ^{13}C NMR. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to residual solvent protons (7.26 ppm for chloroform-d) and carbon resonance of the solvent (77.8). Routine absorption spectra were measured in deaerated dichloromethane at r.t. on a Cary 500i UV-Vis-NIR Spectrophotometer. Electrochemistry data were collected in deaerated DMF with 0.1 M Bu_4NPF_6 on a BAS CV-50W Voltammetric Analyzer. Redox potentials were corrected by internal reference ferrocene. All 4-substituted pyrimidines were purified by column chromatography on alumina. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was purchased from Aldrich and purified by recrystallization from toluene-methanol. DMF for electrochemical experiments and dichloromethane for photophysical experiments were of spectroscopic grade. Elemental analyses were performed by Laboratoire d'Analyse Elementaire de l'Université de Montréal. The starting reagents were obtained from commercial sources.

General procedure for the synthesis of the enaminones 1b-f.

N,N-dimethylformamide dimethyl acetal was added dropwise to a stirred solution of the corresponding aryl-methyl ketone in boiling absolute EtOH (20 mL) and the stirring was continued for 6 hours at reflux, at which time hexane was added. A solid precipitated, which was isolated by filtration.

Phenyl enaminone (1b). Yield: 73%. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 7.89 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.78 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 1-H), 7.40 (t, $J = 8$ Hz, 2H, 3', 5'-H), 7.38 (t, $J = 10$ Hz, 1H, 4'-H), 5.67 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 2-H), 3.09 (s, 3H, N-Me1), 2.87 (s, 3H, N-Me2).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 189.0 (C=O), 154.6 (1-C), 140.9 (1'-C), 131.2 (4'-C), 128.5 (3', 5'-C), 127.8 (2', 6'-C), 92.53 (2-C), 45.5 (N-Me1), 38.0 (N-Me2)). LR-FAB: $m/z = 176$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Calc. for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$: C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99. Found: C, 75.63; H, 7.66; N, 8.14.

2'-naphthyl enaminone (1c). Yield: 67%. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 8.40 (s, 1H, 1'-H), 8.0 (d, $J = 9$ Hz, 1H, 3'-H), 7.94 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 8'-H), 7.87 (m, 3H, 4', 5', 1-H), 7.54 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 6', 7'-H), 5.91 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 2-H), 2.95 (s, 3H, N-Me1), 2.75 (s, 3H, N-Me2). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 188.8 (C=O), 154.7 (1-C), 138.2 (10'-C), 135.1 (2'-C), 133.1 (9'-C), 130 (1'-C), 129.5 (8'-C), 128.2 (4'-C), 128 (6'-C), 127.61 (5'-C), 126.6 (7'-C), 125.0 (3'-C), 92.7 (2-C), 45.9 (N-Me1), 36.4 (N-Me2)). LR-FAB: $m/z = 226$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 79.97; H, 6.71; N, 6.22. Found: C, 79.66; H, 6.57; N, 5.93.

1'-naphthyl enaminone (1d). Yield: 78%. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 8.26 (d, $J = 6$ Hz, 1H, 8'-H), 8.03 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 4'-H), 7.89 (d, $J = 7$ Hz, 1H, 2'-H), 7.87 (d, $J = 14$ Hz, 1H, 1-H), 7.57 (d, $J = 7$ Hz, 1H, 5'-H), 7.50 (t, $J = 6$ Hz, 1H, 7'-H), 7.49 (t, $J = 10$ Hz, 2H, 3', 6'-H), 5.60 (d, $J = 13$ Hz, 1H, 2-H), 2.95 (s, 3H, N-Me1), 2.79 (s, 3H, N-Me2). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 187.7 (C=O), 152.7 (1-C), 134.3 (1'-C), 134.1 (10'-C), 130.7 (4'-C), 129.7 (9'-C), 128.5 (2'-C), 127.5 (5'-C), 126.7 (7'-C), 126.5 (6'-C), 125.3 (8'-C), 125.2 (3'-C), 97.54 (2-C), 46.3 (N-Me1), 37.5 (N-Me2)). LR-FAB: $m/z = 226$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$: C, 79.97; H, 6.71; N, 6.22. Found: C, 79.76; H, 6.26; N, 6.09.

***p*-methoxyphenyl enaminone (1e).** Yield: 57%. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 7.91 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.79 (d, $J = 12$ Hz, 1H, 1-H), 6.91 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 3', 5'-H), 5.71 (d,

$J = 12$ Hz, 1H, 2-H), 3.84 (s 3H, O-Me), 3.11 (s, 3H, N-Me1), 2.92 (s, 3H, N-Me2). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 187.7 (C=O), 162.3 (1-C), 154.3 (4'-C), 133.4 (2', 6'-C), 129.8 (1'-C), 113.6 (3', 5'-C), 92 (2-C), 55.76 (OCH₃), 37.0 (N-Me1), 26.9 (N-Me2). MS LR-FAB: $m/z = 206$ [M+H]⁺. Calc. for C₁₂H₁₅NO₂: C, 70.22; H, 7.37; N, 6.82. Found: C, 70.54; H, 7.39; N, 6.49.

2-pyridyl enaminone (1f). Yield: 50%. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 8.66 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 6'-H), 8.19 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 3'-H), 7.95 (d, $J = 13$ Hz, 1H, 1-H), 7.88 (t, $J = 17$, Hz 1H, 5'-H), 7.41 (t, $J = 12$ Hz, 1H, 4'-H), 6.51 (d, $J = 13$ Hz, 1H, 2-H), 3.24 (s, 3H, N-Me1), 3.17 (s, 3H, N-Me2). LR-FAB: $m/z = 177$ [M+H]⁺. Calc. for C₁₀H₁₂N₂O: C, 68.16; H, 6.86; N, 15.9. Found: 67.93; H, 6.89; N, 15.86.

General procedure for the synthesis of the 4-R-pyrimidines 2b-f.

To a stirred solution of corresponding enaminone **1b-f** in absolute ethanol (10 mL) at reflux was added formamidine acetate (2.67 g, 0.025 mol) and stirring was continued for 10 min. A solution of sodium ethoxide (0.59 g Na in 20 ml absolute ethanol) was added to the reaction mixture and the reflux was maintained for 16 h, after which time the reaction mixture was allowed to cool to r.t.. The solution was concentrated under vacuum and the solid residue dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL). The precipitate was filtered and the filtrate concentrated. The desired compound was purified by column chromatography on alumina (EtOAc:hexane = 1:5) to give phenyl-pyrimidine as a colorless microcrystalline solid..

4-phenyl pyrimidine (2b). Yield: 69%. m.p. = 60-62°C, 63-64°C.^[20] ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ 9.29 (s, 1H, 2-H), 8.78 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 6-H), 8.11 (d, $J = 4$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 7.5-7.7 (m, 4H, 5, 3', 4', 5'-H). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 163.8 (4-C), 159.0 (2-C), 157.4 (6-C), 136.4 (1'-C), 131.0 (4'-C), 129 (3', 5'-C), 127.1 (2', 6'-C), 116.9 (5-C). LR-FAB: m/z

= 157 [M+H]⁺. Calc. for C₁₀H₈N₂: C 76.90; H, 5.16; N, 17.94. Found: C, 76.22; H, 5.02; N, 17.62.

4-(2'-naphthyl) pyrimidine (2c). Yield: 53%. m.p. = 116-120°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.33 (s, 1H, 2-H), 8.8 (d, *J* = 5 Hz, 1H, 6-H), 8.65 (s, 1H, 1'-H), 8.3 (d, *J* = 9 Hz, 1H, 3'-H), 8.0 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 4', 8'-H), 7.9 (d, *J* = 5 Hz, 2H, 5, 5'-H), 7.6 (t, *J* = 6 Hz, 2H, 6', 7'-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 165.2 (4-C), 159 (2-C), 157.4 (6-C), 135.1 (10'-C), 133.9 (2'-C), 133.6 (9'-C), 129.5 (1'-C), 129.3 (8'-C), 128.3 (4'-C), 128.2 (6'-C), 128.1 (5'-C), 127.2 (7'-C), 121.1 (93'-C), 117.6 (5-C). LR-FAB: *m/z* = 207 [M+H]⁺. Calc. for C₁₄H₁₀N₂: C, 81.53; H, 4.89; N, 13.58; found: C, 81.07; H, 4.68; N, 13.26.

4-(1'-naphthyl) pyrimidine (2d). Yield: 58%. m.p. = 55-59°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.44 (s, 1H, 2-H), 8.91 (d, *J* = 5 Hz, 1H, 6-H), 8.22 (d, *J* = 6 Hz, 1H, 8'-H), 8.03 (d, *J* = 8 Hz, 1H, 4'-H), 7.98 (d, *J* = 6 Hz, 1H, 2'-H), 7.72 (d, *J* = 7 Hz, 1H, 5'-H), 7.63 (t, *J* = 8 Hz, 1H, 7'-H), 7.58 (d, *J* = 6 Hz, 1H, 5-H), 7.56 (t, *J* = 10 Hz, 2H, 3', 6'-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 166.9 (4-C), 159.2 (2-C), 157.5 (6-C), 130.9 (1'-C), 129.0 (10'-C), 128.5 (4'-C), 126.9 (9'-C), 126.4 (2'-C), 126.4 (5'-C), 125.6 (7'-C), 125.3 (6'-C), 125.2 (8'-C), 122.5 (3'-C), 117.2 (95-C). LR-FAB: *m/z* = 207 [M+H]⁺. HRMS: calcd [M+1] for C₁₄H₁₁N₂, 207.0911; found, 207.0916. Calc. for C₁₄H₁₀N₂: C, 81.53; H, 4.89; N, 13.58. Found: C, 80.96; H, 4.52; N, 13.43.

4-(*p*-methoxyphenyl) pyrimidine (2e). Yield: 63%. m.p. = 76-79°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.22 (s, 1H, 2-H), 8.73 (d, *J* = 6 Hz, 1H, 6-H), 8.13 (d, *J* = 10 Hz, 2H, 2', 6'-H), 7.73 (d, *J* = 6 Hz, 1H, 5-H), 7.02 (d, *J* = 10 Hz, 2H, 3', 5'-H), 3.92 (s, 3H, O-Me). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 164.0 (4-C), 162.5 (4'-C), 159.1 (2-C), 157.2 (6-C), 129.2 (2', 6'-C), 129.1 (1'-C), 116.5 (5-C), 114.8 (3', 5'-C), 55.2 (O-CH₃). LR-FAB: *m/z* = 187

$[M+H]^+$. Calc. for $C_{11}H_{10}N_2O$: C, 70.95; H, 5.41; N, 15.04. Found: C, 70.62; H, 5.42; N, 14.88.

4-(2-pyridyl) pyrimidine (2f). Yield: 49%. m.p. = 78–80°C. 1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 9.29 (s, 1H, 2-H), 8.87 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 6-H), 8.73 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 6'-H), 8.51 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 3'-H), 8.43 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 5-H), 7.92 (t, $J = 16$ Hz, 1H, 5'-H), 7.46 (t, $J = 12$ Hz, 1H, 4'-H). ^{13}C $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 162.5 (4-C), 158.6 (2-C), 157.9 (6-C), 153.6 (2'-C), 149.4 (6'-C), 137.1 (4'-C), 125.5 (5'-C), 121.5 (3'-C), 117.3 (5-C). LR-FAB: $m/z = 158$ $[M+H]^+$. Calc. for $C_9H_7N_3$: C, 68.78; H, 4.49; N, 26.74. Found: C, 68.61; H, 4.59; N, 25.90.

General procedure for the synthesis of the 6,6'-R₂-4,4'-bipyrimidines 3a-f.

To a solution of pyrimidine **2a-f** in THF (5 mL) was added sodium metal (0.09 g, 0.003 mol) at room temperature. The solution turned purple and then yellow. Triethylamine was added (0.2 mL) (to convert the eventual hydrogen peroxide formed during the reaction) and the reaction was quenched with EtOH (4 mL) (for remaining Na) before being oxidized by bubbling air through the solution for one hour. The reaction mixture was dissolved in CH_2Cl_2 and washed three times with water. The product was purified by recrystallization from methanol.

4,4'-bipyrimidine (3a). Yield: 67%. 1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 9.35 (s, H₂), 8.97 (d, $J = 5$ Hz, 2H, 6-H), 8.46 (d, $J = 5$ Hz, 2H, 5-H). ^{13}C $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 161.0 (4-C), 159.4 (2-C), 159.1 (6-C), 118.2 (5-C). LR-FAB: $m/z = 159$ $[M+H]^+$.

6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (3b). Yield: 93%. m.p. = 199–201°C. 1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 9.42 (s, 2H, 2-H), 8.93 (s, 2H, 5-H), 8.27 (d, $J = 4$ Hz, 4H, 2', 6'-H), 7.58 (m, 6H, 3', 4', 5'-H). ^{13}C $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): δ 166.2 (4-C), 159.4 (2-C), 157.3 (6-C),

136.8 (1'-C), 131.7 (4'-C), 129.4 (3', 5'-C), 127.8 (2', 6'-C), 113.9 (5-C). HRMS: calcd [M+1] for C₂₀H₁₅N₄, 311.1291; found, 311.1302. Calc. for C₂₀H₁₄N₄ C, 77.4; H, 4.55; N, 18.05. Found: C, 74.55; H, 4.92; N, 16.43.

6,6'-bis(2'-naphthyl)-4,4'-bipyrimidine (3c). Yield: 82%. m.p. = 224-226°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.51 (s, 2H, 2-H), 9.10 (s, 2H, 5-H), 8.82 (s, 2H, 1'-H), 8.38 (d, *J* = 9 Hz, 2H, 3'-H), 8.04 (d, *J* = 9 Hz, 2H, 8'-H), 7.98 (d, *J* = 6 Hz, 4H, 4', 5'-H), 7.59 (t, *J* = 7 Hz, 4H, 6', 7'-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 166.2 (4-C), 162.0 (2-C), 159.5 (6-C), 135.3 (10'-C), 134.1 (2'-C), 133.7 (9'-C), 129.6 (1'-C), 129.3 (8'-C), 128.4 (4'-C), 128.2 (6'-C), 128.1 (5'-C), 127.2 (7'-C), 124.3 (3'-C), 114.1 (5-C). LR-FAB: *m/z* = 411 [M+H]⁺. HRMS: calcd [M+1] for C₂₈H₁₉N₄, 411.1604; found, 411.1610.

6,6'-bis(1'-naphthyl)-4,4'-bipyrimidine (3d). Yield: 58%. m.p. = 240-243°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.51 (s, 2H, 2-H), 8.87 (s, 2H, 5-H), 8.32 (d, *J* = 6 Hz, 2H, 8'-H), 8.05 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 4'-H), 7.97 (d, *J* = 6 Hz, 2H, 2'-H), 7.84 (d, *J* = 7 Hz, 2H, 5'-H), 7.69 (t, *J* = 6 Hz, 2H, 7'-H), 7.60 (t, *J* = 10 Hz, 4H, 3', 6'-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 169.0 (4-C), 161.6 (2-C), 159.3 (6-C), 136.1 (1'-C), 134.4 (10'-C), 131.2 (4'-C), 130.9 (9'-C), 129.1 (2'-C), 128.8 (5'-C), 127.7 (7'-C), 126.8 (6'-C), 125.7 (8'-C), 125.3 (3'-C), 119.1 (5-C). LR-FAB: *m/z* = 411 [M+H]⁺ HRMS: calcd [M+1] for C₂₈H₁₉N₄, 411.1604; found, 411.1615.

6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (3e). Yield: 86%. m.p. = 209-211°C. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.35 (s, 2H, 2-H), 8.89 (s, 2H, 5-H₅), 8.25 (d, *J* = 9 Hz, 4H, 2', 6'-H), 7.19 (d, *J* = 9 Hz, 4H, 3', 5'-H), 3.93 (s, 6H, O-Me). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 165.6 (4-C), 162.8 (2-C), 161.75 (6-C), 159.3 (4'-C), 129.4 (2', 6'-C), 129.3 (1'-C), 114.8 (5-C), 113.0 (3', 5'-C), 55.9 (C-OMe). HRMS: calcd [M+1] for C₂₂H₁₉N₄O₂, 371.1502;

found, 371.1497. Calc. for C₂₂H₁₈N₄O₂ C, 71.34; H, 4.9; N, 15.13. Found: C, 65.94; H, 4.6; N, 13.64.

6,6'-bis(2-pyridyl)-4,4'-bipyrimidine (3f). Yield: 56%. ¹H NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 9.48 (s, 2H, 2-H), 9.46 (s, 2H, 5-H), 8.81 (d, *J* = 5 Hz, 2H, 6'-H), 8.55 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 3'-H), 7.92 (t, *J* = 16 Hz, 2H, 5'-H), 7.47 (t, *J* = 13 Hz, 2H, 4'-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 164.7 (4-C), 162.3 (2-C), 158.9 (6-C), 153.8 (2'-C), 149.8 (6'-C), 137.1 (4'-C), 125.6 (5'-C), 121.8 (3'-C), 114.4 (5-C). LR-FAB: *m/z* = 313 [M+H]⁺.

References

-
- [1] (a) Meyer, T.J., *Acc. Chem. Res.* 1989, **22**, 163. (b) Hagfeldt, A.; Grätzel, M., *Acc. Chem. Res.* 2000, **33**, 269 (c) Balzani, V.; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [2] (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.* 1996, **96**, 956. (b) Sun, L.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S., *Chem. Soc. Rev.* 2001, **30**, 36. (c) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M.T.; Venturi, M., *Acc. Chem. Res.* 2001, **34**, 445. (d) Barigelletti, F.; Flamigni, L., *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1.
- [3] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.* 1988, **84**, 85.
- [4] (a) Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M., *Acc. Chem. Res.* 1998, **31**, 26. (b) Johansson, K.O.; Lotoski, J.A.; Tong, C.C.; Hanan, G. S., *Chem. Commun.* 2000, 819. (c) Krämer, R.; Fritsky, I.O., *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 3505. (d) Kovbasyuk, L.; Hoppe, M.; Pritzkow, H.; Krämer, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1353
- [5] Wilson, G.J.; Launikonis, A.; Sasse, W.H.F.; Man, A.W.-H., *J. Phys. Chem. A* 1997, **101**, 4860.

-
- [6] de Carvalho, I.M.M.; Sousa Moreira, I.; Gehlen, M.H., *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 1525
- [7] Ernst, S.; Kaim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, **24**, 430.
- [8] Effenberger, F., *Chem. Ber.* 1965, **58**, 2260.
- [9] Papet, A.L.; Marsura, A., *New J. Chem.* 1993, **17**, 181.
- [10] Regnouf de Vains, J.B.; Lehn, J.-M.; Ghermani, N.E.; Dusauso, O.; Dusauso, Y.; Papet, A.L.; Marsura, A.; Frianti, P.; Rivait, J.L., *New J. Chem.* 1994, **18**, 701
- [11] Polson, M.I.J.; Lotoski, J.; Taylor, N.J.; Hanan, G.S.; Hasenknopf, B.; Thouvenot, R.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 2549.
- [12] Plé, N.; Turck, A.; Couture, K.; Queguiner, G., *J. Org. Chem.* 1995, **60**, 3781.
- [13] Turck, A.; Plé, N.; Mongin, F.; Queguiner, G., *Tetrahedron* 2001, **57**, 4489.
- [14] Tapolsky, G.; Robert, F.; Launay, J.P., *New J. Chem.* 1988, 12.
- [15] Beredereck, R.; Effenberger, F., *Chem. Ber.* 1964, **97**, 3407.
- [16] Bejan, E.; Haddou, H.A.; Daran, J.C.; Balavoine, G.G.A., *Synthesis* 1996, 1012.
- [17] Hanan, G.S.; Schubert, U.S.; Volkmer, D.; Rivière, E.; Lehn, J.-M.; Kyritsaka, N.; Fischer, J., *Can. J. Chem.* 1997, **75**, 169.
- [18] Hanan, G.S.; Lehn, J.-M.; Kyritsaka, N.; Fischer, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 765-766.
- [19] CCDC 262984 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk.
- [20] a). Tikhonov, A.Ya, *Tetrahedron Letters* 1975, **31**, 2721; b) Nishiwaki, N; Yamashita, K.; Azuma, M.; Adachi, T.; Tamura, M.; Ariga, M., *Synthesis* 2004, **12**, 1996.

2.2. Synthèse des bipyrimidines par formation des cycles

Une modalité différente de synthétiser des bipyrimidines substituées est représentée par la formation directe des anneaux pyrimidines à partir des précurseurs acycliques, sans être obligé de faire le couplage entre molécules symétriques. Cette méthode a été utilisée avec succès par Constable pour la synthèse des diverses oligopyridines, avec le but de créer des ligands polydentates pouvant coordonner plusieurs centres métalliques dans une variété de modalités.¹

En utilisant cette méthode, nous avons essayé d'obtenir des bipyrimidines pour lesquelles le couplage radicalaire décrit dans la section 2.1 n'a pas fonctionné. Ainsi, dans une première étape la 2,3-butanedione a été réagi avec 2 équivalents des différents aldéhydes aromatiques en présence d'acétate de pipéridine comme catalyseur, avec la formation des dicétones non saturées. Dans une étape ultérieure, ces intermédiaires ont été cyclisés avec 6 équivalents d'acétate de formamidine dans un milieu basique, en utilisant éthanol absolu comme solvant (Schéma 2.2).

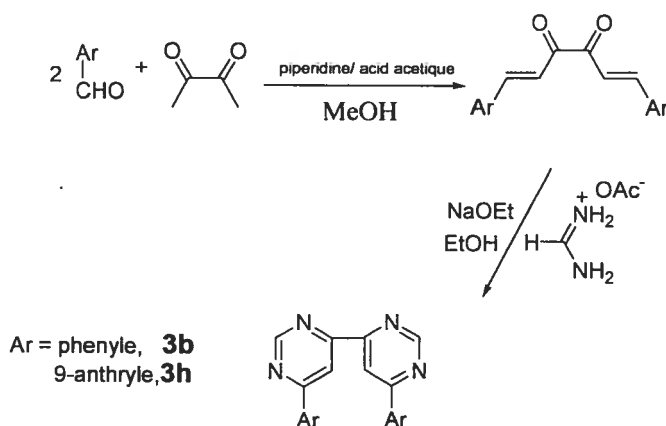
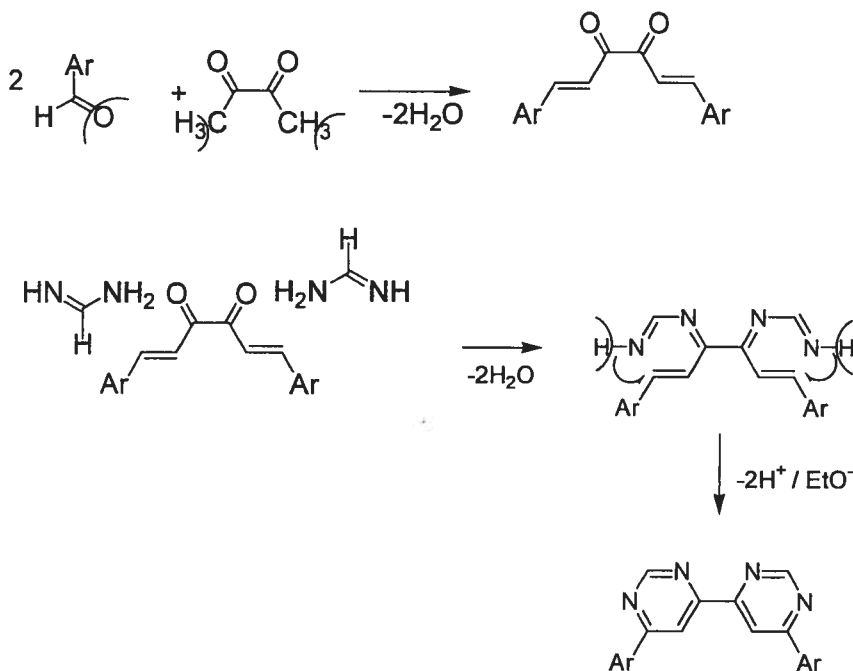


Schéma 2.2. Synthèse des bipyrimidines par la formation des anneaux pyrimidine.

Le mécanisme proposé est présenté ci-dessous:



Pour vérifier l'efficacité de cette méthode, on a effectué un premier essai avec la benzaldéhyde, avec le but d'obtenir le ligand **3b**, synthétisé aussi par le couplage radicalaire. La réaction se produit avec un rendement total assez faible et le produit final nécessite purification par colonne. Toutefois, le produit obtenu a été caractérisé par spectroscopie RMN et spectroscopie de masse, et correspond au produit **3b**.

Les mêmes conditions pour les deux étapes ont été utilisées à partir de la 9-anthrylaldéhyde. L'intermédiaire dicétone non saturée a été isolé et caractérisé par spectroscopie RMN et de masse. La deuxième étape de formation des cycles pyrimidines n'a pas fonctionné dans le cas de ce substituent. On soupçonne que le volume assez gros du substituent empêche la formation des cycles, et amènera les deux groupements anthryle très proche un de l'autre.

2.2. Ligands avec thiophène

Synthèse. À partir du composé 4-(2'-thiényl)-pyrimidine (**2g**) synthétisé dans notre laboratoire, il y a deux possibilités d'obtenir des ligands polydentates. Une possibilité est le couplage réductif entre deux molécules de pyrimidine, avec la formation du ligand **3g**.

Une deuxième possibilité est représentée par le couplage oxydant entre deux molécules de thiophène, qui conduit à la formation du composé 5,5'-bis(4''-pyrimidyle)-2,2'-bithiophène (**3i**). Le couplage se réalise en utilisant tetrachloroorate de sodium comme agent oxydant (Schéma 2.3).

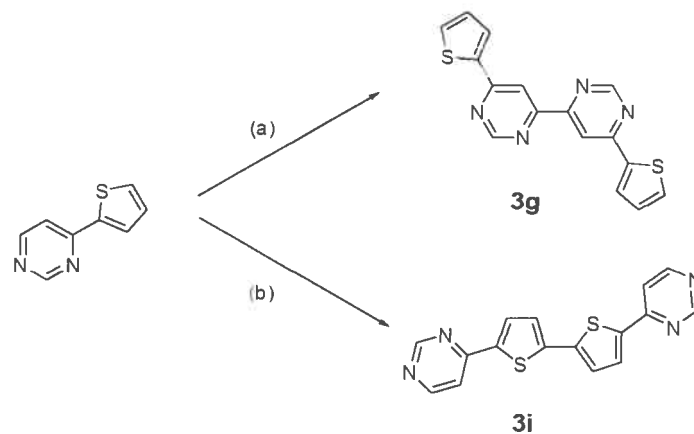


Schéma 2.3. (a) couplage réductive: Na / THF/ air, $\eta = 76\%$; (b) couplage oxydant: Na[AuCl₄]/ MeCN/H₂O (1:1), $\eta = 32\%$.

Caractérisation. a) Spectroscopie RMN. Les ligands **3g** et **3i** ont été caractérisés par la spectroscopie RMN et spectroscopie de masse. Dans le Tableau 2.6 on présente, pour comparaison, les déplacements chimiques des protons pour les deux dimères **3g** et **3i** et le monomère de départ **2g**.

Tableau 2.6. Les résonances ^1H -RMN pour les composés **2g**, **3g** et **3i**.

L	pyrimidine			thiophène		
	2	5	6	3'	4'	5'
2g	9.15	7.63	8.70	7.82	7.19	7.60
3g	9.28	8.73		8.00	7.23	7.66
3i	9.17	7.75	8.75	7.82	7.39	

Les protons des bipyrimidines (H_2 , H_5 et H_6) des deux dimères sont déblindés par comparaison à ceux de la pyrimidine de départ. Le déblindage est plus fort avec la délocalisation dans le dimère. Pour le cycle thiophène, le signal du proton $\text{H}_{5'}$ n'est plus présent dans le spectre du ligand **3i**, ce qui confirme le couplage oxydant par thiophène. De plus, le proton $\text{H}_{4'}$ dans le cas de ce composé est aussi le plus déblindé. En ce qui concerne le proton en position 3' du cycle thiophène, dans le cas du dimère **3i** il présente le même déplacement chimique δ que dans le monomère **2g**. Dans le cas du ligand **3g**, les hétéroatomes de la pyrimidine et du thiophène dans chaque moitié de la molécule se trouvent en *cis* un par rapport à l'autre. Cette supposition a été confirmée par l'obtention de la structure cristalline du ligand **3g** par diffraction des rayons X et qui est présentée dans la Figure 2.4.

b) Structure de rayons X.

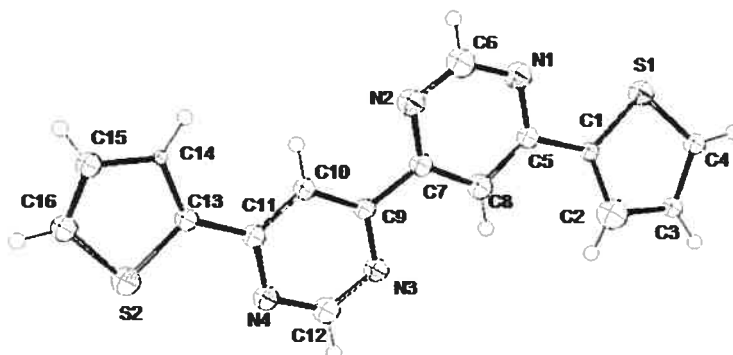


Figure 2.4. La structure rayons-X du ligand 3g.

Le composé cristallise dans le système monoclinique, le groupe spatial P21/c. Les atomes d'azote N(1) et N(2) d'une des pyrimidines se trouvent en *trans* par rapport aux deux autres atomes d'azote N(3) et N(4) de l'autre anneau pyrimidine, fait qui conduit à une diminution des répulsions électroniques entre les paires d'électrons libres des atomes d'azote. L'anneau thiophène et celui de la pyrimidine de chaque moitié se trouvent en *cis* un par rapport à l'autre. La molécule entière est planaire, avec un angle de distorsion de 3.2° entre les deux cycles pyrimidyles et de 0° entre le cycle thiophène et celui de la pyrimidine. Il faut mentionner qu'un certain degré de désordre a été observé entre les arrangements *cis/trans* pour un des anneaux thiophène, dans un rapport 1:9.

Des interactions intermoléculaires de type empilement π ont été observées entre le cycle thiophène d'une molécule et le cycle pyrimidine d'une deuxième molécule. La distance entre l'atome N(4) d'une molécule et l'atome C(13) de la deuxième molécule voisine est de 3.666 Å (Figure 2.5). Les détails de la collection des données et le raffinement, ainsi que les longueurs des liaisons et les angles entre les liaisons sont présentés dans l'annexe II de la fin de ce mémoire.

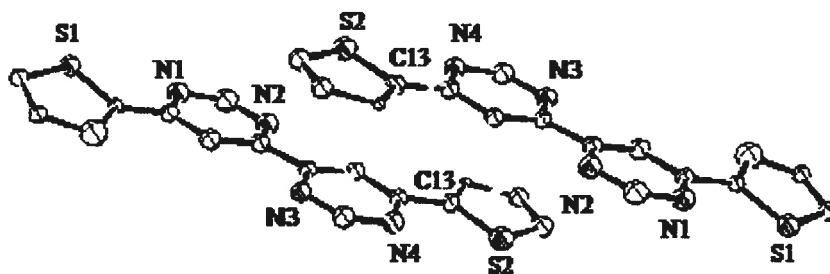


Figure 2.5. Les empilements π entre deux molécules de ligand **3g**.

Une étude comparative entre les propriétés électrochimiques et photophysiques des composés **3g** et **3i** est présentée ci-dessous.

Electrochimie. En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, les potentiels redox des ligands **3g** et **3i** obtenus par voltamétrie cyclique sont présentés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7. Potentiels redox pour les composés **3g** et **3i** en DMF.^a

L	$E_{1/2}$, V			
	Oxydation	Réduction		
3g	1.62 (irr)	-1.36 (69)	-1.75 (45)	-2.28 ^b
3i	1.60 (irr)	-1.40 (82)	-1.68 (76)	-1.88 ^b
3a		-1.44 (73)	-2.27 (118)	

a) Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec ferrocène, 0,1 M en TBAP; les spectres ont été enregistrés à une vitesse de 200 mV/s; la différence entre le potentiel anodique et le potentiel cathodique est indiquée en parenthèses (mV). b) les valeurs ont été prise de la voltamétrie pouls différentiel.

La voltamogramme de chaque ligand présente un processus irréversible d'oxydation et plusieurs processus réversible de réduction. Les potentiels dans la région positive ont été attribués à l'oxydation du thiophène. En ce qui concerne les potentiels de réduction, il

est difficile de préciser si la réduction est localisée sur la pyrimidine ou sur le thiophène. Par comparaison avec les données de la littérature, il semble que la réduction aux potentiels plus négatifs est due à la réduction du thiophène. Une autre conclusion qui se détache à partir des valeurs des potentiels de réduction est que dans le cas du ligand **3i** il y a une meilleure délocalisation et une plus importante modification dans la densité électronique que dans le cas du ligand **3g**, avec deux pyrimidines voisines.

Spectroscopie électronique. Les spectres d'absorption des deux ligands synthétisés ont été enregistrés en dichlorométhane et sont montrés pour comparaison dans la Figure 2.6. La position de chaque bande est donnée dans le Tableau 2.8.

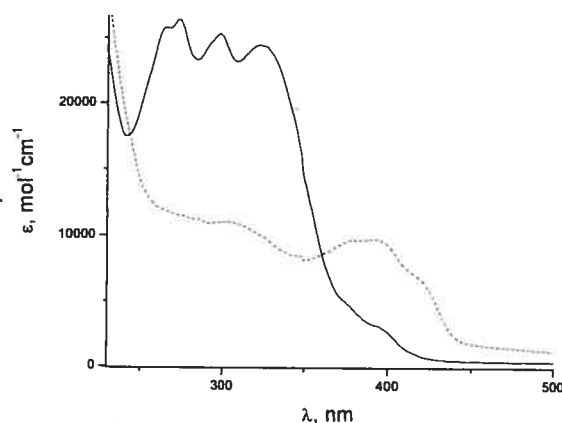


Figure 2.6. Les spectres d'absorption des ligands **3g** (ligne pleine) et **3i** (ligne pointillée).

Tableau 2.8. Les maxima d'absorption pour les ligands **3g** et **3i** en DCM à la température ambiante.

L	λ , nm ($\epsilon \times 10^{-3}$, mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
3g	273 (26.5)	299 (25.1)	324 (24.5)	377 (4.5)	398 (2.6)
3i	275 (11.5)	304 (11.0)	376 (9.5)	394 (9.8)	419 (6.6)

Les transitions dans la région UV (entre 270-320 nm) sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées sur les pyrimidines. Les bandes entre 390-420 nm sont causées par

l'absorption des cycles thiophène et sont dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les bandes au tour de 370 nm sont assignées à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ qui implique les électrons non pairés de l'atome d'azote. Pour toutes les bandes, il y a le déplacement bathochrome du spectre d'absorption dans le cas du ligand **3i**. Les orbitales LUMO de ce ligand sont plus stabilisées, grâce à une meilleure délocalisation.

2.4. Partie expérimentale

Générale.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AV400 à 400 MHz pour ^1H -RMN et 100 MHz pour ^{13}C -RMN. Les déplacements chimiques sont présentés comme part per million (ppm) relative au solvant résiduel (7.23 ppm pour chloroforme). Les spectres de masse fast-atom bombardement (FAB, mode positif) ont été obtenus sur un appareil analytique ZAB-HF-VB dans une matrice de *m*-nitrobenzyle alcool (*m*-NBA), en utilisant atomes de Ar pour bombardement (8 keV). Les analyses élémentaires pour tous les produits ont été réalisées dans le Laboratoire d'Analyse Elementaire de l'Université de Montréal. Pour les colonnes chromatographiques on a utilisé l'alumine. Les spectres d'absorption ont été mesurés sur un spectrophotomètre Cary 500i UV-Vis-NIR. Les données électrochimiques ont été collectées en DMF avec 0.1M Bu_4NPF_6 sur un analyseur voltammétrique BAS CV-50W. Les potentiels ont été corrigés en utilisant ferrocène comme référence interne (432 mV vs SCE).

Cristallographie.

Les structures cristallines des ligands **3e** et **3g** ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les cristaux ont été obtenus par la diffusion du méthanol dans la solution du ligand en chloroforme. Les données cristallographiques sont présentées dans les annexes I et II, respectivement, à la fin de ce mémoire.

Synthèse.

Protocole général pour la synthèse des enaminones

2-thiényle enaminone (1g)

L'acétylthiophène (20 mL, 0.18 mol) a été chauffé au reflux avec agitation pendant 30 min. Le diméthylformamide diméthyle acétal (24.6 mL, 0.18 mol) a été ajouté goutte-à-goutte à la solution et l'agitation a été continuée pour 6 h. Après refroidissement, de l'hexane a été ajouté pour précipiter un solide jaune. $\eta = 53\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.7 (d, $J = 12$ Hz, 1H, H_1), 7.85 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H_3), 7.71 (d, $J = 5$ Hz, 1H, H_5), 7.07 (t, $J = 9$ Hz, 1H, H_4), 5.65 (d, $J = 12$ Hz, 1H, H_2), 3.14 (s, 3H, N- CH_3), 2.94 (s, 3H, N- CH_3). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ 181.15 (C=O), 154.1 (1-C), 147.75 (2'-C), 130.72 (3'-C), 128.83 (5'-C), 128.01 (4'-C), 92.05 (2-C), 45.39 (N-Me1), 37.45 (N-Me2). MS: $m/z = 182$ $[\text{M}+1]^+$. Calc. pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NOS}$: C, 59.64; H, 6.12; N, 7.73; S, 17.69. Trouvé: C, 59.51; H, 6.17; N, 7.71; S, 17.15%.

9-anthryle enaminone (1h)

$\eta = 63\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.44 (s, 1H, H_{10}'), 7.99 (m, 4H, H_1' , H_4'), 7.45 (m, 4H, H_3' , H_3'), 6.58 (d, $J = 12$ Hz, 1H, H_1), 5.77 (d, $J = 11$ Hz, 1H, H_2), 2.87 (s, 3H, N- CH_3), 2.69 (s, 3H, N- CH_3). MS: $m/z = 275$ $[\text{M}+1]^+$.

3',4',5'-trimethoxyphenyl enaminone (1j)

$\eta = 62\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.86 (d, $J = 12$ Hz, 1H, H_1), 7.18 (s, 2H, $\text{H}_{2',6'}$), 5.69 (d, $J = 12$ Hz, 1H, H_2), 3.94 (s, 3H, $\text{H}_{O-Me'}$), 3.91 (s, 6H, $\text{H}_{O-Me''}$), 3.16 (s, 3H, H_{N-Me1}), 2.99 (s, 3H, H_{N-Me2}). MS: $m/z = 266$ $[\text{M}+1]^+$. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$: C, 63.38; H, 7.22; N, 5.28. Trouvé: C, 62.89; H, 7.13; N, 5.16.

Protocole général pour la synthèse des pyrimidines substituées

4-(2'-thiényle)pyrimidine (2g)

Une solution du composé **1g** (5 g, 0.027 mol) en éthanol absolu (20 ml) est chauffée au reflux. Formamidine acétate (8.6 g, 0.083 mol) est ajouté à cette solution et le chauffage est continue pour 10 min. Ensuite, une solution de NaOEt (1.9 g Na, 0.083 mol en 20 mL EtOH) est ajoutée au mélange de réaction et le reflux est maintenu pendant 16 h, après lequel le mélange de réaction est refroidit à la température ambiante. La solution est concentrée sous vide, et le résidu solide est dissous en dichlorométhane (50 mL). La solution est filtrée et le filtrat concentré. Le composé désiré est finalement purifié par colonne sur alumine (EtOAc:Hexane = 1:5) et obtenu comme une poudre cristalline blanche. $\eta = 48\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.14 (s, 1H, H_2), 8.70 (d, $J = 5$ Hz, 1H, H_6), 7.82 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H_3'), 7.63 (d, $J = 6$ Hz, 1H, H_5), 7.60 (d, $J = 5$ Hz, 1H, H_5'), 7.19 (t, $J = 9$ z, 1H, H_4'). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ . 159.38 (4-C), 159.25 (2-C), 157.45 (6-C), 142.52 (2'-C), 130.93 (3'-C), 128.94 (5'-C), 128.15 (4'-C), 115.59 (5-C). MS: $m/z = 163$ $[\text{M}+1]^+$. Calc. pour $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$: C, 59.23; H, 3.73; N, 17.27; S, 19.77. Trouvé: C, 59.03; H, 3.68; N, 17.17; S, 18.98%.

4-(9-anthryl)pyrimidine (2h)

$\eta = 40\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.63 (s, 1H, H₂), 9.05 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 1H, H₆), 8.63 (s, 1H, H_{10'}), 8.08 (m, 4H, H_{1'}, H_{4'}), 7.56 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 1H, H₅), 7.49 (m, 4H, H_{2'}, H_{3'}). MS: $m/z = 256$ $[\text{M}+1]^+$.

4-(3',4',5'-triméthoxyphényle)pyrimidine (2j)

$\eta = 54\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.25 (s, 1H, H₂), 8.75 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 1H, H₆), 7.68 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 1H, H₅), 7.36 (s, 2H, H_{2',6'}), 3.99 (s, 3H, H_{O-Me'}), 3.94 (s, 6H, H_{O-Me''}). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 163.2 (4-C), 158.7 (2-C), 157.1 (6-C), 153.5 (3', 5'-C), 140.7 (4'-C), 131.6 (1'-C), 116.5 (5-C), 104.2 (2', 6'-C), 60.8 (C-OMe_{1,3}), 56.1 (C-OMe₂). MS: $m/z = 247$ $[\text{M}+1]^+$. Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 63.40; H, 5.73; N, 11.38. Trouvé: C, 62.94; H, 5.42; N, 11.23.

Synthèse des 4,4'-bypyrimidines substituées

6,6'-bis(2-thiényle)4,4'-bipyrimidine (3g)

Le composé **2g** (1.13 g, 0.0069 mol) est dissous en THF (5 mL) et à cette solution est ajouté sodium métallique (0.48 g, 0.020 mol) à la température de la pièce. Le mélange de réaction devient d'abord mauve et ensuite noir. La réaction est interrompue en ajoutant EtOH (4 mL) et triéthylamine (0.2 mL), et ensuite le mélange est oxydé en barbotant de l'air pendant une heure. Le produit obtenu est dissous en dichlorométhane et lavé trois fois avec de l'eau. Finalement, le composé désiré est purifié par recristallisation de méthanol. $\eta = 61\%$. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.23 (s, 2H, H₂), 8.78 (s, 2H, H₅), 8.00 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 2H, H_{3'}), 7.66 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 2H, H_{5'}), 7.23 (t, $J = 9\text{ Hz}$, 1H, H_{4'}). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ 161.4 (4-C), 161.1 (2-C), 159.4 (6-C), 142.4 (2'-C), 131.3 (5'-C),

129.1 (3'-C), 128.9 (4'-C), 116.0 (5-C). MS: $m/z = 323 [M+1]^+$. HRMS: calc. $[M+1]$ pour $C_{16}H_{10}N_4S_2$, 323.1942; trouvé, 323.1935.

6,6'-bis(3',4',5'-triméthoxyphényle)-4,4'-bipyrimidine (3j)

$\eta = 70\%$. 1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 9.40 (s, 2H, H_2), 8.85 (s, 2H, H_5), 7.49 (s, 2H, H_2'), 7.38 (s, 2H, H_5'), 4.05 (s, 6H, $H_{O-Me'}$), 3.95 (s, 6H, $H_{O-Me''}$), 3.87 (s, 6H, $H_{O-Me'''}$). ^{13}C $\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$): δ 165.0 (4-C), 161.0 (2-C), 158.5 (6-C), 153.3 (3', 5'-C), 112.6 (5-C), 104.8 (4'-C), 104.2 (6'-C), 103.9 (2'-C), 60.6 (O-Me₁), 56.0 (O-Me₂), 55.2 (O-Me₃). MS: $m/z = 491 [M+1]^+$. HRMS: calc. $[M+1]$ pour $C_{26}H_{26}N_4O_6$, 491.1925; trouvé, 491.1935.

5,5'-bis(4,4'-pyrimidyle)-2,2'-bithiophène (3i)

4-(2'-thiènyle)pyrimidine **2g** (0.23 g, 1.4 mmol) et $Na[AuCl_4]$ (0.51 g, 1.4 mmol) ont été dissous dans un mélange acetonitrile/eau (1:1) et chauffés au reflux pour 26 h. Pendant cette période un solide brun précipitait. Ce solide a été filtré et extrait avec DCM, en résultant un résidu noir et une solution jaune. La solution a été concentrée sous vide et ensuite le produit a été recristallisé du méthanol. $\eta = 20\%$. 1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 9.17 (s, 2H, H_2), 8.75 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_5), 7.82 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_3'), 7.75 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_6), 7.39 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_4'). MS: $m/z = 323 [M+1]^+$.

1,8-bis(9-anthryle)octa-1,7-diene-4,5-dione

La pipéridine (0.1 mL, 0.11 mmol) et l'acide acétique glacial (0.006 mL, 0.1 mmol) ont été ajoutés à une solution de 9-anthrylealdehyde (0.7 g, 3.3 mmol) et diacétyle (0.1 mL, 1.1 mmol) en méthanol (10 mL). Le mélange a été chauffé au reflux pour 2 h et concentré sous vide après refroidissement. Les cristaux orange obtenus ont été isolés par filtration et lavés avec éthanol. $\eta = 18\%$. 1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.99 (d, $J = 18$

Hz, 4H, H_{1'}), 8.54 (s, 2H, H_{5'}), 8.37 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H₁), 8.07 (d, $J = 8$ Hz, 6H, H_{2,4'}), 7.62 (t, $J = 15$ Hz, 4H, H_{2'}), 7.56 (t, $J = 15$ Hz, 4H, H_{3'}). MS: $m/z = 463$ [M+1]⁺.

Bibliographie

[1] Constable, E.C.; Hannon, M.J.; Smith, D.R.; Whall, L.A., *Tetrahedron Lett.* 1994, **50**, 7799.

III. Complexes de ruthénium

Les ligands de type diazine offrent la possibilité d'améliorer les propriétés redox et photophysiques de leurs complexes de Ru(II) et Os(II). Ainsi, des complexes de ruthénium (II) basés sur les quatre bidiazines isomériques (3,3'-bipyridazine, 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyrimidine et 4,4'-bipyrimidine) ont été étudiés en liaison avec leur incorporation dans des dispositifs de conversion d'énergie solaire.^{1,2} Parmi tous ces bidiazines, la plus attrayante est 4,4'-bipyrimidine (bpm), qui a la plus basse énergie de l'orbitale moléculaire libre (LUMO) sans être le plus pauvre σ -donateur dans la série.³ Des substituents appropriés en positions 6,6' de la bpm peuvent conduire aux complexes de ruthénium avec des propriétés photophysiques et électrochimiques très favorables. Des travaux précédents dans notre laboratoire ont démontré qu'un ligand de type 4,4'-bipyrimidine peut être employé pour assembler des complexes polymétalliques.⁴

Les propriétés de ces complexes nous ont menés à mieux étudier les modalités de synthèse de la 4,4'-bpm substituée et ses complexes.⁵ Basés sur les données de la littérature, nous avons décidé de synthétiser des nouveaux complexes hétéroleptiques et homoleptiques de ruthénium et osmium avec des ligands bipyrimidines substituées, obtenues dans une étape précédente et décrite dans le chapitre II. La synthèse des complexes, pour lesquels la structure est montrée dans les Chart 3.1 et Chart 3.2, la caractérisation, ainsi que leurs propriétés électrochimiques et photophysiques sont présentées dans les sections suivantes.

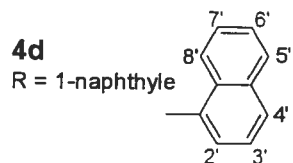
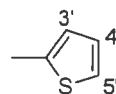
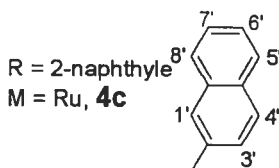
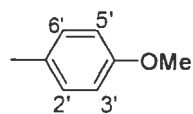
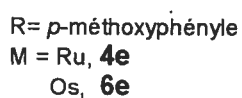
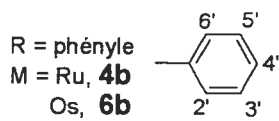
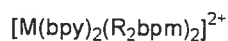
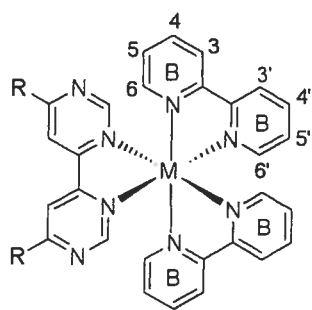


Chart 3.1. Les complexes de Ru(II) et Os(II) avec des ligands 4,4'-bpm substituée et leurs attribution RMN.

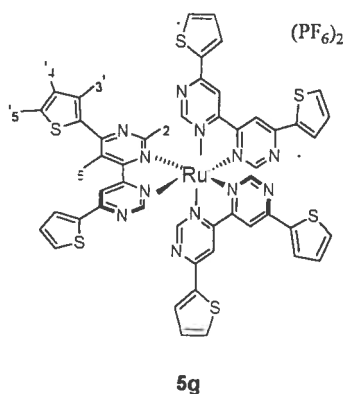
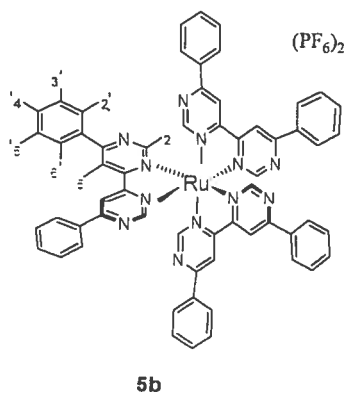


Chart 3.2. Les complexes homoleptic de Ru(II) proposés.

3.1. La synthèse et les propriétés des nouveaux émetteurs en rouge à base de 4,4'-bipyrimidine¹

Synthèse des complexes.

Les complexes hétéroleptiques de Ru(II) ont été facilement synthétisés dans des bons rendements en permettant à un léger excès du ligand approprié de réagir avec Ru(bpy)₂Cl₂ dans un mélange d'éthanol/eau (3:1) durant la nuit au reflux (Schéma 3.1). Tous les complexes ont été purifiés par chromatographie sur une colonne de silice, en utilisant un mélange acetonitrile-nitrate de potassium (7:1) comme éluent. Tous les complexes ont été caractérisés par spectroscopie ¹H RMN et spectrométrie ES-MS.

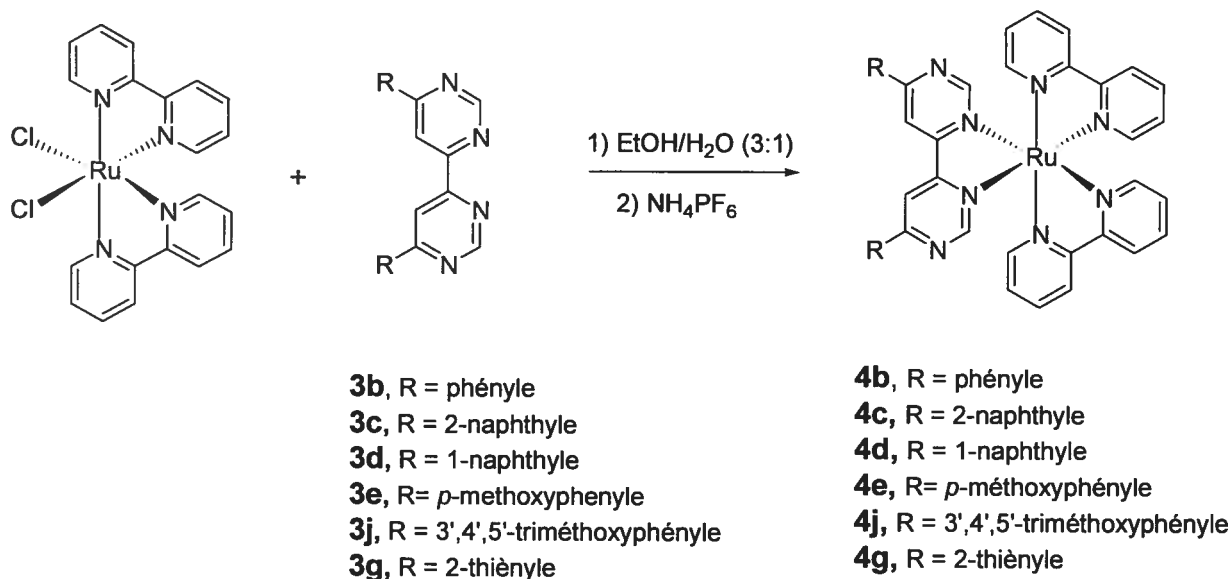


Schéma 3.1. La synthèse des complexes hétéroleptiques 4b-4j.

¹ Article publié dans *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 359, 766.

RMN.

Les données ^1H RMN sont présentées dans le Tableau 3.1. Les attributions des signaux ont été basées sur les spectres 2D COSY des complexes et par comparaison aux divers spectres. Dans les spectres ^1H RMN des complexes, le proton H_5 de l'anneau pyrimidine est plus déblindé comparé à celui du ligand libre, alors que le proton H_2 est plus blindé, probablement à cause de l'effet écran produit par la présence des anneaux des cycles aromatiques. Tous les protons aromatiques des substituents R résonnent au champ plus faible que leurs correspondants du ligand libre. Pour les substituents contenant des cycles phényle, un blindage est observé pour les protons H_3 et H_5 quand l'anneau phényle est substitué avec des groupements methoxy en position *para*, en raison de leurs effet donneur. L'attribution pour les protons des ligands bpy a été effectuée selon les constants de couplage prévues et par comparaison avec les données rapportées dans la littérature pour les complexe similaires, par exemple $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$.⁶ Il y a des légères différences entre les groupements 2-pyridyle axiaux et équatoriaux des ligands bipyridine; la plus grande différence a été trouvée pour les protons dans les positions 6 et 6' des anneaux de pyridine, étant donné qu'ils sont plus proche des atomes d'azote qui coordonnent et à cause de l'effet de blindage de la part des anneaux aromatiques des autres ligands. Un déblindage significatif est noté pour le proton H_5 de la bpm substituée avec 2-naphthyle dans le complexe **4c** par rapport au substituent 1-naphthyle dans le complexe **4d**, dû au fait que dans le premier cas le substituant se trouve dans le même plan que les atomes d'azote de la bipyrimidine.

Tableau 3.1. Les résonances ^1H RMN pour les complexes **4b-4j**.^a

cmpd	bpm		R								bpy				
	2	5	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	B _{3,3'}	B _{4,4'}	B _{5,5'}	B ₆	B _{6'}
4b	8.54	9.16		8.30	7.70	7.70	7.70	8.3			8.52	8.10	7.44	7.98	7.77
4c	8.60	9.41	9.05		8.46	7.79	7.68	7.39 ^b	7.39 ^b	8.08	8.55	8.13	7.45	8.04	7.72
4d	8.65	9.01		7.86	7.60 ^b	8.03	7.70	7.60 ^b	7.93	8.38	8.52	8.13	7.47	7.98	7.80
4e	8.37	9.02		8.36	7.15		7.15	8.36			8.51	8.08	7.43	7.98	7.74
4j	8.44	9.13		7.51				7.64			8.56	8.13	7.46	8.01	7.79
4g	8.54	8.94			8.30	7.36	7.72				8.51	8.09	7.44	8.00	7.85
Ru-bpm	8.49	9.07									8.54	8.10	7.42	7.81	7.70

a) CD_3CN , référence au CH_3CN résiduelle ($\delta = 1.93$ ppm).

Structure de rayons X.

Des cristaux du complexe **4b** appropriés à la diffraction des rayons X ont été obtenus par la recristallisation dans CH_3CN /éther. La représentation ORTEP du cation complexe est montrée dans la Figure 3.1. Les détails de la collection des données et le raffinement sont présentés dans le Tableau 3.2, tandis que les longueurs des liaisons et les angles entre liaisons sont présentés dans le Tableau 3.3. Les données cristallographiques complètes se trouvent dans l'annexe III à la fin de ce mémoire.

Tableau 3.2. Données cristallographiques du complexe **4b** à une température de 100K.

Empirical	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PF}_6)_2$
M	1054.78
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/\text{c}$
$a/\text{Å}$	13.0451(4)
$b/\text{Å}$	15.0205(5)
$c/\text{Å}$	21.4986(7)
β°	100.514(2)
$V/\text{Å}^3$	4141.8(2)
Z	4
R(int)	0.057
R	0.0460
wR2	0.1376

Tableau 3.3. Distances interatomiques choisies (Å) et angles entre liaisons (deg) pour **4b**.

Ru - N(1)	2.076(4)
Ru - N(3)	2.065(4)
Ru - N(5)	2.069(4)
Ru - N(6)	2.073(4)
Ru - N(7)	2.061(4)
Ru - N(8)	2.073(4)
N(3) - Ru - N(1)	78.38(15)
N(5) - Ru - N(6)	78.55(17)
N(7) - Ru - N(8)	78.39(15)
N(3) - Ru - N(8)	99.50(15)
N(7) - Ru - N(3)	174.79(15)
N(6) - Ru - N(8)	173.31(15)

L'unité assymétrique contient une molécule du complexe cationique, deux anions hexafluorophosphate et une molécule du solvant de cristallisation.

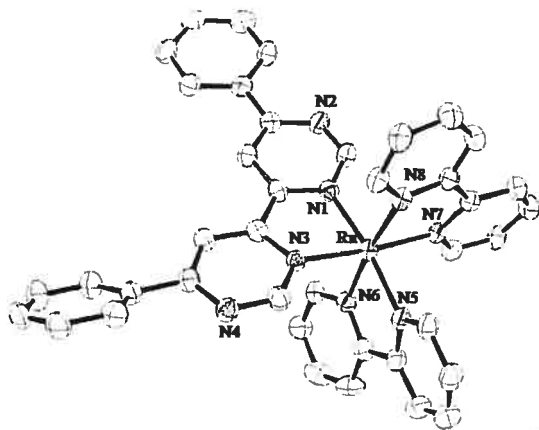


Figure 3.1. Structure de rayons X du complexe **4b** comme représentation ORTEP. Les atomes de hydrogène et le solvant ont été omis pour clarté.

Le complexe cationique présente une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome de Ru. Les longueurs des liaisons Ru-N s'étendent de 2.061(4) à 2.076(4) à (Tableau 3.3), qui sont typiques pour les complexes de Ru(II) avec des ligands

polypyridyles. Les angles N-Ru-N sont déviés du 90° ou 180° , comme indiqué par les valeurs incluses dans le Tableau 3.3. Chaque anneau phényle est tordu avec un angle de 6.1° et 32.7° , respectivement, autour de l'anneau pyrimidine. Des interactions intermoléculaires de type empilement π ont été observées entre le cycle phényle avec une structure presque planaire et celui de pyrimidine d'une molécule adjacente (Figure 3.2). Les distances phényle-pyrimidine varient entre 3.657 \AA pour C(5)(molécule 1)-C(10)(molécule 3) à 3.761 \AA pour N(1)(molécule 1)-C(1)(molécule 3). Ainsi, le groupement phényle riche en électron empile sur la pyrimidine pauvre en électron.

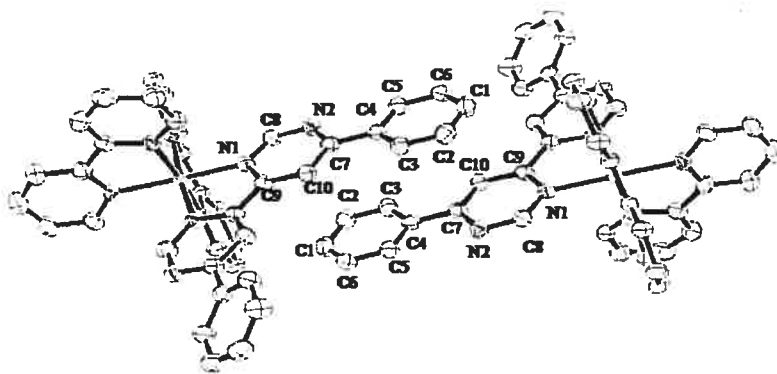


Figure 3.2. Les empilements π entre deux molécules de complexe.

Les deux anneaux pyrimidine de la bipyrimidine substituée sont presque coplanaire, avec un angle de torsion d'environ 3.3° . Les autres ligands bpy présentent un angle dièdre de 9.2° et 8.1° , respectivement, entre les anneaux pyridine, comme prévu pour les bipyridines *cis* coordonnées.

Electrochimie.

Les potentiels redox des complexes hétéroleptiques déterminés par voltamétrie cyclique et voltamétrie de pouls différentiel en acetonitrile sont résumés dans le Tableau 3.4. Les voltamogrammes présentent, pour chaque complexe, un processus quasi-réversible d'oxydation et trois processus quasi-réversible de réduction. Les potentiels d'oxydation varient entre +1.36 et 1.42 V et sont associés avec l'enlèvement d'un électron du centre métallique. Les données pour l'oxydation Ru(II)/III) suggèrent une stabilisation du ruthénium(II) avec l'augmentation des propriétés accepteuses du ligand. L'effet de la délocalisation dans la bipyrimidine substituée est reflété par un léger déplacement anodique du potentiel d'oxydation dans l'ordre $4c > 4b > 4g > 4j > 4e > 4d$. Les groupements donneurs methoxy sur le substituent phényle dans les complexes **4e** et **4j** augmentent la donation d'électron vers Ru(II), qui facilite l'abstraction d'électron du centre métallique.

Les réductions monoélectroniques des complexes de Ru(II) sont centrées sur le ligand. La première réduction est attribuée à la réduction du ligand bipyrimidine, plus facile à réduire que la bipyridine. Le premier potentiel de réduction est déplacé anodiquement comparé au complexe analogue avec bpm non substituée $[Ru(bpm)(bpy)_2]^{2+}$, car LUMO de la bpm substituée est plus bas en énergie que LUMO de la bpm non substituée en raison de la délocalisation électronique.

Dans le cas des complexes **4e** et **4j**, le décalage légèrement négatif du premier potentiel de réduction est dû à la donation du groupe methoxy au ligand bpm, qui soulève le niveau π^* de la diazine coordonnée. Le premier potentiel de réduction du complexe **4d** avec le substituent 1-naphthyle sur la bpm est plus négatif que celui du complexe **4c** avec le

substituent 2-naphthyle à cause de la non planarité de l'anneau 1-nphthyle sur la pyrimidine, qui diminue l'ampleur de la délocalisation électronique. Par conséquent, la densité électronique sur la pyrimidine augmentera, rendant la réduction du ligand plus difficile.

La deuxième réduction monoélectronique du complexe se produit aussi sur 4,4'-bipyrimidine, pendant que chaque pyrimidine peut accepter un électron beaucoup plus facilement que le ligand bpy, quoiqu'à un potentiel plus négatif.

La troisième réduction est assignée à la réduction de la bipyridine, aux potentiels qui varient entre -1.62 to -1.68V.

Tableau 3.4. Les potentiels redox des complexes de ruthénium (II).^a

complex	$E_{1/2}(\text{ox})$		$E_{1/2}(\text{red})$		$\Delta E_{1/2}$
4b	1.39 (130)	-0.69 (109)	-1.22 (119)	-1.66 ^b	2.08
4c	1.41 (109)	-0.66 (76)	-1.24 (138)	-1.63 (72)	2.07
4d	1.41 (106)	-0.73 (87)	-1.41 (121)	-1.62 (76)	2.14
4e	1.38 (91)	-0.71 (93)	-1.34 (118)	-1.62 ^b	2.09
4j	1.37 (106)	-0.72 (38)	-1.32 ^b	-1.69 (irr) ^c	2.09
4g	1.39	-0.68	-1.25	-1.70	2.07
[Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺	1.45 (159)	-0.73 (62)	-1.44 (76)	-1.74 (81)	2.18

a) a) Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec ferrocène, 0,1 M en TBAP; les spectres ont été enregistrés à une vitesse de 200 mV/s; la différence entre le potentiel anodique et le potentiel cathodique est indiquée en parenthèses (mV). b) Les valeurs ont été prises de la voltamétrie pouls différentiel; c) irréversible.

La différence $\Delta E_{1/2}$ entre le potentiel d'oxydation E_{ox} et la première réduction E_{red1} est aussi incluse dans le Tableau 3.4. Cette valeur est une mesure de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO des complexes de Ru(II) et elle est en bonne corrélation avec l'énergie d'absorption ¹MLCT, fait qui renforce l'attribution de cette bande comme une transition $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpm})$, discuté dans le paragraphe suivant.

L'absorption électronique.

Les spectres UV-vis des complexes **4b-4j**, enregistrés dans une solution d'acetonitrile sont illustrés dans la Figure 3.3 pour les complexes **4b**, **4d**, **4e** et **4g**. Les données d'absorption et les coefficients d'extinction sont montrés dans le Tableau 3.5.

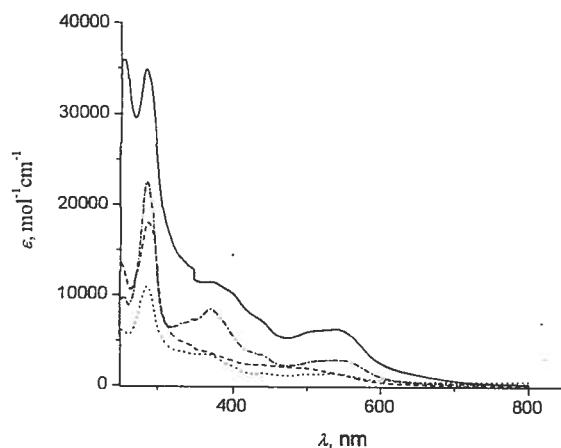


Figure 3.3. Les spectres d'absorption des complexes **4b** (—), **4d** (---), **4e** (····) et **4g** (— · — ·) enregistrés dans une solution d'acetonitrile à la température ambiante.

Les spectres d'absorption des complexes hétéroleptiques montrent des bandes intenses d'absorption dans la région UV, assignées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur le ligand. Les transitions d'énergie très élevées des divers groupements aromatiques sont clairement évidentes dans la région 200-220 nm du spectre, tandis que la transition près de 260 nm peut être attribuée au groupement polyaromatique naphthyle. Les transitions caractéristiques aux pyridines et pyrimidines dominent les spectres dans la région 280-360 nm. Dans la région visible, les spectres sont caractérisés par la présence des deux bandes qui peuvent être attribuées à deux transitions $^1\text{MLCT}$. La bande de plus grande longueur d'onde est associée avec une transition $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (ligand bpm substituée), tandis que la bande autour de 435 nm est attribuée à une transition $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (bpy).

Cette bande superpose avec celle qui correspond à l'absorption du groupement thiophène dans le cas du complexe **4f**.

Tableau 3.5. Les données spectroscopiques pour les complexes **4b-4j**.^a

complexe	Absorption	Emission		
	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} nm	τ , ns	Φ
4b	537 (5100)	789	11.5	1.9x10 ⁻⁴
	432 (5500)			
	399 (5900)			
4c	541 (2900)	787	12.1	1.7x10 ⁻⁴
	431 (4500)			
	287(23300)			
4d	537 (12000)	786	10.1	1.8x10 ⁻⁴
	370 (25300)			
	287 (80800)			
4e	535 (4900)	773	15.3	4.4x10 ⁻⁴
	440 (4700)			
	365 (15100)			
4j	533 (4700)	784	13.5	2.6x10 ⁻⁴
	431 (5800)			
	370 (10800)			
4g	537 (5100)	789	11.5	1.9x10 ⁻⁴
	432 (5500)			
	399 (5900)			
bpm ^b	526 (3980)	742		-
	506 (sh)			
	427 (5623)			

a) solution de CH₃CN à 298K; b) ref. 3.

À partir du complexe [Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺, la transition de plus basse énergie est déplacée vers le rouge au fur et à mesure que le nombre des liaisons π conjuguées augmente dans la bipyrimidine substituée. La meilleure délocalisation dans les bipyrimidines substituées stabilise les orbitales π^* du système avec des substituants aromatiques coplanaires et baisse l'énergie des orbitales accepteurs tout en augmentant l'énergie des orbitales métalliques.

La présence des groupements methoxy sur les substituents de la bpm cause la déstabilisation des orbitales HOMO centrées sur le métal et des orbitales LUMO du ligand à mesure que le nombre de groupes donneur augmente. L'effet de déstabilisation est plus prononcé pour les orbitales du ligand, car les substituents donneurs affectent plus directement ses propriétés.

Luminescence.

Les spectres d'émission des complexes ont été enregistrés dans une solution d'acetonitrile. Les maxima d'émission sont présentés dans le Tableau 3.5. Une bonne corrélation a été trouvée entre les énergies d'émission (λ_{max} , nm) et les valeurs du trou de potentiel exprimées par $\Delta E_{1/2}$. Comme les complexes hétéroleptiques présentent des transitions MLCT de basse énergie dans les spectres d'absorption et des potentiels de réduction moins négatifs de la bpm substituée, les bandes d'émission $^3\text{MLCT}$ sont aussi déplacées vers le rouge comparé au $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$. Les durées de vie des complexes étudiés sont aussi incluses dans le Tableau 3.5. Les durées de vie de l'état excité varient entre 11.5 ns et 15 ns. La variation bathochromique de λ_{max} pour tous les complexes avec des ligands bpm substituées comparé au ligand bpm non substituée contraste avec la durée de vie relativement longue. Cependant, comme démontré précédemment,⁷ la durée de vie assez longue est due à la meilleure délocalisation dans l'état excité.

Conclusions

Une nouvelle famille des complexes de ruthénium (II) avec des ligands polypyridine a été synthétisée et caractérisée. Les ligands accepteurs de type 4,4'-bpm substituées ont été utilisés pour augmenter les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces complexes comparé à celui de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Les nouveaux complexes **4a** - **4f** émettent aux

basses énergies, dans le rouge. Les substituents augmentent la délocalisation dans la orbitale accepteur de l'état excité, ce qui a permis de mesurer la durée de vie de l'état excité.

3.2. Nouveaux complexes homoleptiques de Ru(II) avec des propriétés photophysiques augmentées

Synthèse et caractérisation.

La synthèse du complexe homoleptique $[\text{Ru}(6,6'\text{-diphényl-4,4'\text{-bipyrimidine}})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) exige d'abord le remplacement des ions chlorures dans $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par des molécules du solvant, en utilisant AgNO_3 en tant qu'agent de déchloration, avec la réduction concomitante «*in situ*» de Ru(III) à Ru(II) par le DMF dans les conditions de réaction. La coordination du ligand bpm substituée par le centre de Ru(II) se produit après le reflux du mélange de réaction pour 2h. Le complexe a été obtenu en 83% de rendement après la séparation chromatographique sur silice, avec acetonitrile-nitrate de potassium comme éluant.

Les tentatives de préparer le complexe homoleptique $[\text{Ru}(6,6'\text{-bis(2-thiényl)-4,4'\text{-bipyrimidine}})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5g**) adoptant la même stratégie synthétique que pour la préparation du complexe **5b** ont échoué, menant à un produit vert impossible de caractériser. Une explication possible pourrait être la reoxydation du centre de Ru(II) par les ions d' Ag^+ présents dans la solution,⁸ ou en raison de la polymérisation oxydative de l'unité thiophène par les ions d' Ag^+ . Cependant, le complexe **5g** a été préparé avec succès en chauffant au reflux $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec un petit excès du ligand 6,6'-bis(2-thiényl)-4,4'-bipyrimidine en utilisant des conditions plus fortes, en remplaçant le solvant DMF par l'éthylène glycol (Schéma 3.2).

pyrimidine peuvent être facilement identifiés par leurs constantes de couplage. Dans le spectre proton RMN des complexes, le proton H₅ de la pyrimidine est déblindé, alors que le proton H₂ est plus blindé parce que ce proton est plus près du centre métallique. Tous les protons aromatiques des substituants R résonnent au champ faible comparé à ceux du ligand libre.

Electrochimie.

Les potentiels redox des nouveaux complexes homoleptiques synthétisés **5b** et **5g** ont été déterminés par voltamétrie cyclique et voltamétrie de pouls différentiel et sont présentés dans le Tableau 3.7. Pour chaque complexe, la voltamogramme présente un processus réversible d'oxydation. Les potentiels d'oxydations varient entre 1.53 V et 1.63 V et sont associés à l'enlèvement d'un électron du centre métallique. Les valeurs des potentiels d'oxydation suggèrent une stabilisation du Ru(II) avec l'augmentation des propriétés π -accepteur du ligand. Dans la voltamogramme de pouls différentiel du complexe **5g** un pique additionnel a été observé, autour de 1.1V. Ce deuxième processus d'oxydation a été attribué à l'oxydation du substituant thiophène.

Les deux complexes homoleptiques présentent trois processus successifs de réduction monoélectronique centrés sur le ligand. Les potentiels de réduction sont déplacés anodiquement par comparaison à ceux du ligand bipyridine, étant donné que la orbital π^* de plus basse énergie du ligand bipyrimidine substituée est inférieure dans l'énergie que la orbital π^* de plus basse énergie de la bipyridine. Le substituent thiophène, plus riche en électrons, mène à des potentiels de réduction légèrement plus négatifs dans le cas du complexe **5g**. Cependant, dans les deux cas, les processus de réduction se produisent plus

facilement dans les complexes que dans les ligands libres, où on les a trouvés à -1.37 V pour la bpm substituée avec phényle et à -1.38 V pour celui substitue par thiophène.

Tableau 3.7. Les potentiels redox des complexes de Ru(II) en acetonitrile. ^a

complex	$E_{1/2}(\text{ox})$		$E_{1/2}(\text{red})$		
5b	1.63 (60)		-0.63 (23)	-0.86 (61)	-1.32 (46)
5g	1.57 (92)	1,1 ^{b,c}	-0.66 ^b	-0.94 ^b	-1.39 (60)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+ 26}$	1.27 (159)		-1.31	-1.50	-1.77

^{a)} Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec ferrocène, 0.1 M en TBAP; les spectres ont été enregistrés à une vitesse de 200 mV/s; la différence entre le potentiel anodique et le potentiel cathodique est indiquée en parenthèses (mV). ^{b)} les valeurs ont été déterminées de la voltamétrie de pulse différentielle; ^{c)} irréversible.

Les spectres d'absorption et d'émission.

Les spectres UV-vis et d'émission des complexes **5b** et **5g** ont été enregistrés en acetonitrile et sont illustrés dans la Figure 3.4. Les données d'absorption et d'émission et les coefficients d'extinctions sont montrées dans le Tableau 3.8. Les spectres d'absorption des complexes homoleptiques montrent des bandes d'absorption intenses dans la région UV, assignées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur le ligand. La transition de plus haute énergie du groupement phényle est clairement évidente dans la région 200-220 nm. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques de la bipyrimidine domine la région entre 280-360 nm du spectre et elles se superposent avec la bande due à l'absorption par le thiophène du complexe **5g**.

Les complexes présentent une bande d'absorption dans la région visible du spectre, attribuée à une transition de transfert de charge métal-ligand $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpm substituée})$. Cette bande est déplacée vers rouge relativement à celle du complexe avec bpm non-substituée (Tableau 3.8), à la suite de la prolongation de la délocalisation dans les ligands accepteurs de type bpm substituée. Concomitant avec le déplacement

bathochrome de la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ dans le spectre visible, il y a un déplacement vers rouge pour la bande d'émission $^3\text{MLCT}$. Le déplacement vers rouge est plus prononcé dans le cas du complexe **5g**, en contradiction avec les données électrochimiques. Ces observations suggèrent que les complexes étudiés ne suivent pas la corrélation données spectroscopiques/données électrochimiques des autres complexes homoleptiques trouvé dans la littérature.^{9,10} Une explication possible pourrait résider dans les valeurs différentes de l'angle dièdre entre le plan du substituant et celui de la pyrimidine dans l'état fondamental et dans l'état excité. Un petit degré de déformation des liaisons C-C dans le cas du substituant thiényle pourrait permettre une meilleure délocalisation du système électronique dans l'état excité et stabiliser la séparation des charges. On a observé un comportement similaire pour certains complexes avec des ligands de type bipyridines et terpyridines.^{11,12}

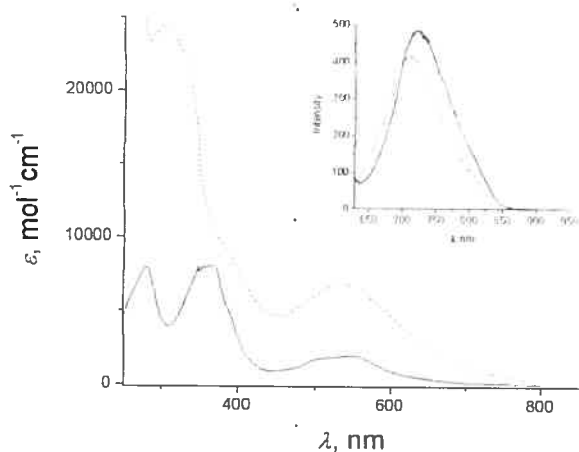


Figure 3.4. Les spectres d'absorption des complexes **5b** (---) et **5g** (—), enregistrés à la température ambiante en acetonitrile; inset: le spectre d'émission.

Tableau 3.8. Données spectroscopiques pour les complexes **5b** et **5g** en solution d'acetonitrile.

complexe	Absorption	Emission ^a
	λ_{\max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} nm
5b	537 (6840) 383 (sh)	711
5g	544 (1900) 392 (sh)	722
[Ru(bpm) ₃] ²⁺ b	496 (6456) 462 (sh)	700

a) en CH₃CN à 298K; b) ref. 9

Conclusions

Deux nouveaux complexes homoleptiques de ruthénium(II) avec des ligands bipyrimidines substituées ont été synthétisés et caractérisés. On a démontré que la substitution du ligand est une manière efficace de moduler l'énergie de l'état fondamental et excité et, par conséquent, les propriétés photophysiques des complexes. Les orbitales π^* de basse énergie de la bidiazine substituée permettent la réduction des complexes aux potentiels moins négatifs. Une meilleure conjugaison π dans la bipyrimidine substituée stabilise les orbitals libres des ligands et baisse, ainsi, les énergies d'absorption et d'émission par rapport au complexe analogue [Ru(bpm)₃]²⁺. La présence de la partie thiophene crée la possibilité de produire par polymérisation électrochimique des nouveaux polymères π -conjuguais, avec nouvelles propriétés optiques et électroniques.

3.3. Complexes hétéroleptiques de Os(II) de type $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{R}_2\text{bpm})]^{2+}$

Synthèse et caractérisation.

Les nouveaux complexes hétéroleptiques **6b** et **6e** ont été synthétisés avec des bons rendements à partir du complexe $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et de la 4,4'-bipyrimidine substituée appropriée (Schéma 3.3). Les deux composés ont été chauffés au reflux dans un mélange éthanol:eau = 3:1 pendant 16 heures. Ensuite, les complexes ont été précipités avec hexafluorophosphate d'ammonium et purifiés par chromatographie sur silice, en utilisant un mélange acétonitrile/nitrate de potassium comme éluent.

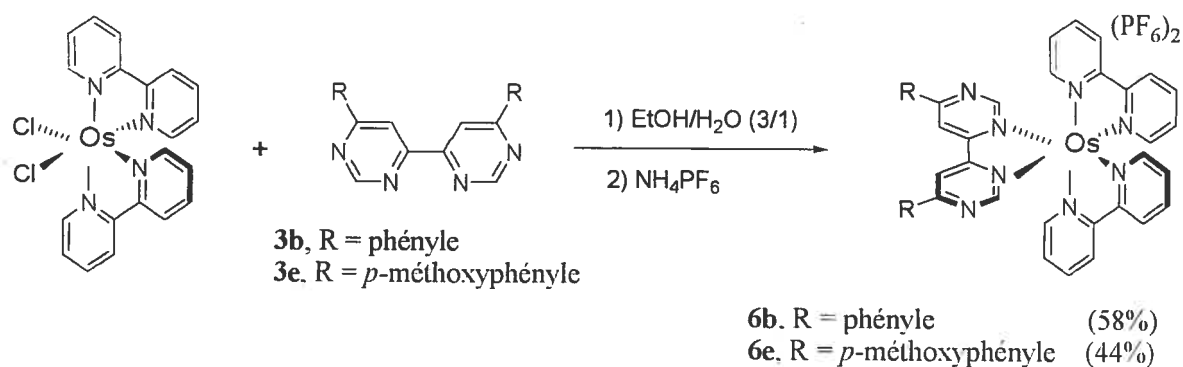


Schéma 3.3. Synthèse des complexes **6b** et **6e**.

Tous les complexes synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN proton et carbone. Les données obtenues par la spectroscopie RMN- ^1H pour les deux complexes hétéroleptiques synthétisés sont résumées dans le Tableau 3.9, par comparaison avec les ligands libres. Les attributions des protons sont celles de Chart 3.1.

L'analyse des spectres ^1H RMN des complexes conduit aux conclusions suivantes. Pour tous les complexes, le proton H_2 du cycle pyrimidine est blindé par comparaison au

ligand libre, à cause de l'effet écran propagé par l'espace par les cycles aromatiques. Contrairement, le proton H₅ du cycle pyrimidine dans le complexe est déblindé par comparaison au ligand libre et plus déblindé même que le proton H₂.

Tableau 3.9. Les résonances ¹H-RMN pour les ligands libres **3b** et **3e** et les complexes **6b** et **6e**.^{a,b}

Composé	bpm		bpy					R		
	2	5	B _{3,3'}	B _{4,4'}	B _{5,5'}	B ₆	B _{6'}	2',6'	3',5'	4'
3b	9.42	8.93				7.65	7.86	8.27	7.58	7.58
6b	8.49	9.13	8.52	8.10	7.44	7.98	7.77	8.33	7.63	7.63
3e	9.35	8.89						8.25	7.19	
6e	8.36	9.07	8.55	7.91	7.37	7.89	7.68	8.35	7.17	

a) solvant des ligands CDCl₃; référence au CHCl₃ résiduelle ($\delta = 7.26$ ppm); b) solvant des complexes CD₃CN référence au CH₃CN résiduelle ($\delta = 1.93$ ppm).

Nous pouvons aussi noter un déblindage pour les protons des substituents R alors que les bipyrimidines sont coordonnées, mais la différence n'est pas aussi importante que dans le cas des protons des cycles pyrimidines.

Pour les protons des bipyridines, les attributions ont été effectuées basé sur les constants de couplage. Même s'il y a des différences entre les protons axiales et équatoriales de chaque cycle 2-pyridyle, elles sont assez légères. La plus large différence est observée dans le cas des protons B₆ et B_{6'}, plus proche de l'atome d'azote qui coordine au Os(II).

La technique spectrométrie de masse est un instrument très utile pour caractériser des complexes et pour déterminer leur masse. Les spectres obtenus par cette méthode pour tous les complexes analysés présentent seulement des signaux qui correspondent à la masse du cation complexe divisée par deux $[M-2PF_6^-]/2$. Aucun d'autre signal n'a été détecté.

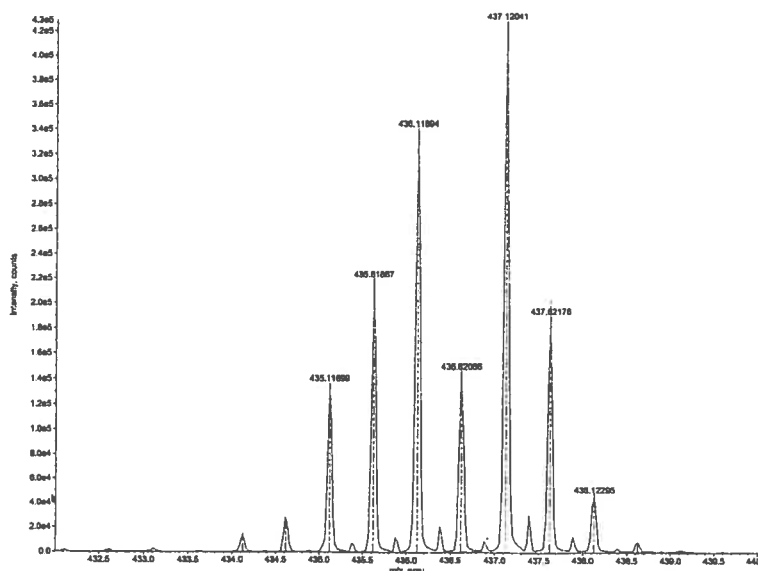


Figure 3.5. Le spectre de masse du complexe **6e** (spectre théorique: ligne pointillée; spectre expérimental: ligne pleine).

Propriétés électrochimiques.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique des complexes synthétisés a permis d'obtenir de leurs potentiels redox, qui sont résumés dans le Tableau 3.10. Les valeurs des potentiels redox du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ainsi que ceux des complexes analogues de Ru (**4b** ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenyle}_2\text{bpm})]^{2+}$) et **4e** ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-méthoxyphényle})_2\text{bpm}]^{2+}$)) sont aussi inclus dans le tableau, pour une meilleure comparaison. Les voltammogrammes présentent, pour chaque complexe, un processus d'oxydation et trois processus de réduction, comme il est exemplifié dans la Figure 3.6, où est présenté la voltammogramme cyclique pour le complexe **6e**. Les potentiels d'oxydation des complexes ont des valeurs de +0.93 V pour le complexe **6b** et de +0.89 V pour le complexe **6e** et sont attribuées à l'oxydation monoélectronique de l'orbitale moléculaire de plus haute énergie centrée sur le métal (HOMO). Dans les deux cas, l'oxydation a lieu aux potentiels plus positifs que

dans le cas du complexe analogue $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'explication réside dans le fait que la bipyrimidine substituée est un plus fort accepteur π que la bipyridine et, par conséquent, va mieux stabiliser les orbitales d_π du métal. Dans le cas du complexe **6e**, la présence du groupement donneur methoxy sur le substituent phényle cause une déstabilisation des orbitales métalliques et un déplacement cathodique pour le processus d'oxydation par comparaison au complexe **6b**, avec le substituent phényle non- substitué.

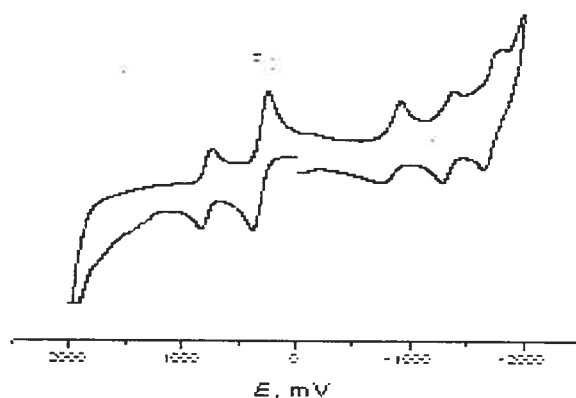


Figure 3.6. La voltamogramme cyclique pour le complexe **6e** en acetonitrile avec ferrocene comme référence.

Les processus monoélectroniques de réduction sont attribués à la réduction des ligands. La première réduction dans chaque complexe est assignée à la réduction du ligand bipyrimidine. Il est connu le fait que la bipyrimidine est plus facile à réduire que la 2,2'-bipyridine,^{28,39} parce que la bipyrimidine possède des orbitales π^* de plus basse énergie. La délocalisation du système π électronique dans le ligand bipyrimidine amène des changements majeurs en ce qui concerne le premier potentiel de réduction. Tous les ligands bipyrimidines substituées se réduisent plus facilement que la bipyridine. Un deuxième électron peut être ajouté dans le ligand bipyrimidine substituée. Chaque

pyrimidine peut accepter un électron plus facilement que le ligand bpy et aux potentiels moins négatifs. La troisième réduction représente la réduction du ligand bpy, aux potentiels qui varient entre -1.62 et -1.64 V.

Tableau 3.10. Les potentiels redox des complexes de ruthénium (II) enregistrés en acetonitrile.^a

complexe	$E_{1/2}$ (ox)		$E_{1/2}$ (red)		$\Delta E_{1,2}$
6b	0.93 (90)	-0.65 (113)	-1.27 ^c	-1.64 (152)	1.58
6e	0.87 (80)	-0.74 ^c	-1.33 (87)	-1.62 (111)	1.61
4b	1.39 ^c	-0.69 (109)	-1.22 ^c	-1.66 ^c	2.08
4e	1.38 (91)	-0.71 (93)	-1.34 ^c	-1.62 ^c	2.09
$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^b	0.81	-1.29	-1.46	-1.79	2.10

^a Les potentiels sont exprimés en volts vs SCE et corrigés avec ferrocène, 0.1 M en TBAP; les spectres ont été enregistrés à une vitesse de 200 mV/s; la différence entre le potentiel anodique et le potentiel cathodique est indiquée en parenthèses (mV). b) ref. ^[13], c) les valeurs ont été déterminées de la voltamétrie de pulse différentielle.

Les données du tableau 3.10 permettent d'autres comparaisons en ce qui concerne la nature du métal sur les propriétés électrochimiques des photosensibilisateurs. Ainsi, la présence des orbitales métalliques de plus haute énergie dans le cas d'Os facilite l'oxydation de ses complexes aux potentiels moins positifs, rapportés à ceux des complexes similaires de Ru (**4b** et **6b**; **4e** et **6e**). En ce qui concerne les potentiels de réduction, la nature du métal n'a pas une grande influence.

Propriétés photophysiques.

Absorption.

Les spectres d'absorption des complexes hétéroleptiques d'osmium ont été déterminés dans une solution d'acétonitrile et sont montrés dans la Figure 3.7. Les données expérimentales sont présentées dans le Tableau 3.11, avec celles pour le complexes $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'analyse des spectres d'absorption relève que dans la région

UV les spectres sont dominés par des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur le ligand. La région 200-220 nm contient les transitions caractéristiques pour les groupements aromatiques, tandis que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques pour les pyrimidines et pyridine sont superposées dans la région 280-350 nm du spectre. Dans la région visible, tous les complexes possèdent deux bandes d'absorption, qui ont été assignées comme bandes de transfert de charge métal – ligand $^1\text{MLCT}$. La bande de plus basse énergie est associée à une transition d (Os) $\rightarrow \pi^*$ (bpm substituée), tandis que la bande située autour de 435 nm est attribuée à une transition d (Os) $\rightarrow \pi^*$ (bpy). Dans la région visible sont aussi présentes, à très basse énergie et avec des intensités faibles, des transitions interdites par le spin de type $^3\text{MLCT}$.

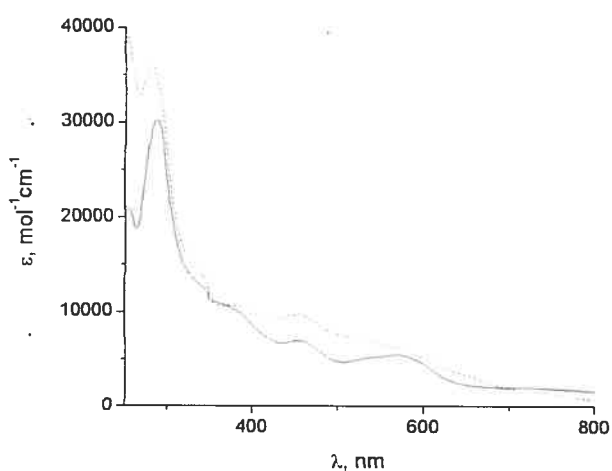


Figure 3.7. Les spectres d'absorption pour les complexes **6b** (ligne pointillée) et **6e** (ligne continue) dans une solution d'acétonitrile à la température ambiante.

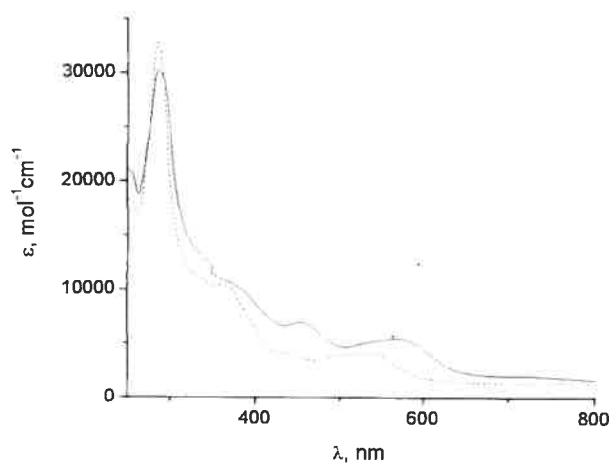


Figure 3.8. Les spectres d'absorption pour les complexes **6e** (ligne continue) et **4e** (ligne pointillée) dans une solution d'acétonitrile à la température ambiante.

Tableau 3.11. Les données d'absorption pour les complexes hétéroleptiques d'osmium **6b** et **6e** et les complexes analogues de ruthénium **4b** et **4e** en acetonitrile désaéré.

complexe	λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^a			
4b	540 (2900)	507 (sh)	435 (3090)	398 (sh)
4e	536 (1330)	502 (sh)	439 (1370)	369 (sh)
6b	568 (6200)	527 (sh)	453 (9660)	373 (sh)
6e	571 (5400)	531 (sh)	454 (700)	375 (sh)
$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^a	579 (3270)	478 (11100)	436 (10700)	

a) ref.[14]

En analysant les données du Tableau 3.11, quelques idées se détachent clairement. La bande MLCT pour les complexes hétéroleptiques d'osmium est déplacée hypsochrome avec l'augmentation du caractère accepteur du ligand bpm substituée (*p*-methoxyphényle < phényle). Cette tendance est en contraste avec celle observée dans la série des complexes de ruthénium avec les mêmes ligands. À partir des données électrochimiques présentées dans le paragraphe antérieur, on observe une baisse de l'énergie des orbitales π^* et d_π avec la facilité dans la réduction du ligand bpm substituée. Toutefois, la bande $^1\text{MLCT}$ de plus basse énergie pour les complexes d'Os(II) est déplacée vers plus haute énergie au fur et à mesure que le potentiel d'oxydation augmente, tendance qui s'oppose à celle observée dans le cas des complexes de Ru(II). Cette tendance signifie que les ligands ont un effet plus grand sur les orbitales métalliques d_π dans le cas d'osmium, effet qui conduit à un ordre renversé pour l'énergie de transition $d_\pi \rightarrow \pi^*$ avec la variation dans l'énergie des niveaux π^* . Les niveaux d_π seront responsables pour l'absorption dans le

visible pour les complexes d'osmium. Un tel résultat est en accord avec le fait que les orbitales métalliques des atomes de la troisième rangée sont plus grands et interagissent plus fortement avec les ligands. Les mêmes tendances ont été observées dans le cas des autres complexes hétéroléptiques d'osmium.^{15, 16}

Un déplacement vers le rouge de la bande ¹MLCT est observé lorsque le ruthénium est remplacé par osmium (**4b** relative à **6b**, et **4e** relative à **6e** respectivement) (Figure 3.8), à cause de l'énergie plus haute des orbitales $d_{\pi}(\text{Os})$. Le déplacement des bandes attribuées aux transitions $d(\text{M}) \rightarrow \pi^*$ (bpy) n'est pas si majeur.

Conclusions

Des nouveaux complexes hétéroléptiques d'osmium avec des ligands 6,6'-bipyrimidines substituées ont été synthétisés et caractérisés. L'orbitale π^* de basse énergie localisée sur le ligand bipyrimidine substituée est responsable pour le déplacement bathochrome de la transition de transfert de charge métal-ligand, aussi que pour les propriétés électrochimiques de ces complexes. L'étude comparative avec les complexes analogues de Ru(II) relève le déplacement vers le rouge pour la transition MLCT dans le cas des complexes de Os(II), à cause de la plus haute énergie des orbitales $d_{\pi}(\text{Os})$. La même raison rend la plus facile oxydation d'osmium comparée au ruthénium.

3.4. Partie expérimentale

Matériaux.

Les ligands R₂bpm ont été synthétisés selon une procédure déjà publiée.¹⁷ Tous les complexes métalliques ont été purifiés par chromatographie sur colonne sur silice Kiesegel 60 (maille 230-400). Le hexafluorophosphate d'ammonium, le nitrate d'argent et le nitrate de potassium ont été achetés d'Aldrich et employés sans purification davantage. Le hexafluorophosphate de tetrabutylammonium a été procuré d'Aldrich et purifié par recristallisation du toluène-méthanol. L'acétonitrile pour les études photophysiques et électrochimiques était de catégorie spectroscopique.

Instrumentation.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés dans CD₃CN à la température ambiante sur un spectromètre Bruker AV400 à 400 MHz pour ¹H RMN et 100MHz pour ¹³C RMN. Les déplacements chimiques sont rapportés en partie per million (ppm) relativement aux protons du solvant résiduel (1.93 ppm pour acétonitrile- d₃) et à la résonance de carbone du solvant. Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés en acétonitrile désaéré à la température ambiante sur un spectrophotomètre Cary 500i UV-Vis-NIR et un spectrophotomètre de fluorescence Cary Eclipse, respectivement. Les données électrochimiques ont été obtenues en acétonitrile avec 0.1 M Bu₄NPF₆ analyseur voltamétrique BAS CV-50W. Les potentiels redox ont été corrigés par le potentiel du ferrocène utilisée comme référence (395 mV vs SCE).

Synthèse.

Tous les ligands de type bipyrimidine substitué, aussi que les complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étaient disponibles dans notre laboratoire. L'analyse élémentaire des composés a été effectuée par le Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal.

Protocole général pour la synthèse des complexes **4b-4j** et **6b, 6e**

Le complexe *cis*- $[\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Ru, Os) (0.070 mmol) a été dissous dans un mélange éthanol-eau (8 mL, 75:25) et a été chauffé pour 30 min.. Le ligand **3b-3j** (6,6'-aryle-4,4'-bipyrimidine) (0.07 mmol) a été ajouté et le mélange a été chauffé au reflux durant la nuit. La solution résultante a été refroidie à la température ambiante et le solvant a été enlevé sous pression réduite. Après la filtration, une solution saturée de hexafluorophosphate d'ammonium a été ajoutée goutte-à-goutte pour accomplir la précipitation du complexe. Le précipité a été collecté par filtration, lavé avec de l'eau et l'éther diéthylique, et séché. Le complexe a été purifié par la chromatographie sur colonne (SiO_2 , acetonitrile:aq. KNO_3 , 7:1). Le sel de nitrate a été converti au sel PF_6 par dissolution en acetonitrile et lavage répété avec un mélange composé d'une solution aqueuse de ammonium hexafluorophosphate - dichlorométhane, suivi par séparation. Ensuite, le solvant a été évaporé sous pression réduite. Le solide obtenu a été dissout en acetonitrile. L'addition de l'eau a amené la précipitation du produit final, qui a été collecté par filtration.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(6,6'\text{-diphényle-4,4'\text{-bipyrimidine})](\text{PF}_6)_2$ (4b)

$\eta = 93\%$. ^1H RMN (CD_3CN , 400 MHz): δ 9.16 (s, 2H, H_5), 8.56 (s, 2H, H_2), 8.52 (d, $J = 5$ Hz, 4H, $\text{B}_{3,3'}$), 8.33 (d, $J = 6$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 8.10 (t, $J = 13$ Hz, 4H, $\text{B}_{4,4'}$), 7.98 (d, $J = 5$

Hz, 2H, B₆), 7.77 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆'), 7.68 (t, $J = 6$ Hz, 6H, H_{3',4',5'}), 7.44 (t, $J = 13$ Hz, 4H, B_{5,5'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 165.4 (4-C), 163.3 (2-C), 160.5 (6-C), 157.3 (2-C, bpy, bpy'), 152.8 (6-C, bpy), 152.3 (6-C, bpy'), 138.6 (5-C, bpy, bpy'), 135.1 (1'-C), 133.2 (4'-C), 129.8 (3', 5'-C), 128.2 (2', 6'-C), 128.1 (4-C, bpy, bpy'), 124.8 (3-C, bpy, bpy'), 117.0 (5-C). ES-MS: $m/z = 362$ [M-2 PF₆]²⁺/2.

[Ru(bpy)₂(6,6'-bis(2'-naphthyle)-4,4'-bipyrimidine)](PF₆)₂ (4c)

$\eta = 47\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.41 (s, 2H, H₅), 9.05 (s, 2H, H_{1'}), 8.60 (s, 2H, H₂), 8.55 (d, $J = 4$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.46 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3'}), 8.13 (t, $J = 16$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 8.08 (d, $J = 7$ Hz, 2H, H_{8'}), 8.04 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.79 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_{4'}), 7.72 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆'), 7.68 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{5'}), 7.45 (t, $J = 14$ Hz, 4H, B_{5,5'}), 7.39 (t, $J = 14$ Hz, 4H, H_{6',7'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 163.5 (4-C), 160.6 (2-C), 159.8 (6-C), 157.3 (2-C, bpy, bpy'), 152.3 (6-C, bpy), 152.0 (6-C, bpy'), 138.6 (5-C, bpy, bpy'), 135.7 (10'-C), 133.5 (2'-C), 132.3 (9'-C), 129.7 (1'-C), 129.5 (8'-C), 129.2 (4'-C), 128.3 (6'-C), 128.1 (5'-C), 127.9 (4-C, bpy, bpy'), 124.8 (3-C, bpy, bpy'), 124.6 (7'-C), 124.1 (3'-C), 116.2 (5-C). ES-MS: $m/z = 412$ [M-2 PF₆]²⁺/2.

[Ru(bpy)₂(6,6'-bis(1'-naphthyle)-4,4'-bipyrimidine)](PF₆)₂ (4d)

$\eta = 44\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.01 (s, 2H, H₅), 8.65 (s, 2H, H₂), 8.52 (d, $J = 5$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.38 (d, $J = 7$ Hz, 2H, H_{8'}), 8.13 (t, $J = 14$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 8.03 (d, $J = 10$ Hz, 2H, H_{4'}), 7.98 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.93 (d, $J = 7$ Hz, 2H, H_{2'}), 7.86 (d, $J = 7$ Hz, 2H, H_{5'}), 7.80 (d, $J = 6$ Hz, 2H, B₆'), 7.70 (t, $J = 16$ Hz, 2H, H_{7'}), 7.60 (t, $J = 15$ Hz, 4H, H_{3',6'}), 7.47 (t, $J = 12$ Hz, 4H, B_{5,5'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 167.9 (4-C), 163.3 (2-C), 160.4 (6-C), 157.3 (2-C, bpy, bpy'), 153.2 (6-C, bpy), 152.2 (6-C, bpy'), 138.6 (5-C, bpy, bpy'), 134.3 (1'-C), 134.0 (10'-C), 132.3 (4'-C), 130.4 (9'-C), 130.2 (2'-C), 129.1 (5'-C),

128.2 (4-C, bpy, bpy'), 127.9 (7'-C), 127.1 (6'-C), 125.8 (8'-C), 125.3 (3'-C), 124.9 (3-C, bpy, bpy'), 121.7 (5-C). ES-MS: $m/z = 413 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Ru(bpy)₂(6,6'-bis(p-méthoxyphényle)-4,4'-bipyrimidine)](PF₆)₂ (4e)

$\eta = 76\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.02 (s, 2H, H₅), 8.51 (d, $J = 6$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.37 (s, 2H, H₂), 8.36 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{2',6'}), 8.09 (t, $J = 11$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 7.98 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.74 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B_{6'}), 7.43 (t, $J = 13$ Hz, 4H, B_{5,5'}), 7.15 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{3,5'}), 3.93 (s, 6H, H_{O-Me}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 164.8 (4-C), 164.1 (2-C), 162.8 (6-C), 160.2 (4'-C), 157.3 (2-C, bpy, bpy'), 152.7 (6-C, bpy), 152.3 (6-C, bpy'), 138.4 (5-C, bpy, bpy'), 130.2 (2', 6'-C), 128.0 (1'-C, 4-C, bpy, bpy'), 124.8 (3-C, bpy, bpy'), 115.9 (5-C), 115.2 (3', 5'-C), 55.8 (C-OMe). ES-MS: $m/z = 367 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Ru(bpy)₂(2-thiényle)-4,4'-bipyrimidine)](PF₆)₂ (4g)

$\eta = 55\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 8.94 (s, 2H, H₅), 8.54 (s, 2H, H₂), 8.51 (d, $J = 5$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.30 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_{3'}), 8.09 (t, $J = 12$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 8.00 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.85 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B_{6'}), 7.72 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_{5'}), 7.44 (t, $J = 12$ Hz, 4H, B_{5,5'}), 7.36 (d, $J = 9$ Hz, 2H, H_{4'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 165.1 (4-C), 163.7 (2-C), 160.4 (6-C), 157.3 (2-C, bpy, bpy'), 152.8 (6-C, bpy), 152.2 (6-C, bpy'), 143.3 (2'-C), 138.3 (5-C, bpy, bpy'), 131.6 (3'-C), 129.6 (5'-C), 129.0 (4'-C, 4-C, bpy, bpy'), 124.8 (3-C, bpy, bpy'), 117.2 (5-C). ES-MS: $m/z = 367 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Ru(bpy)₂(6,6'-bis(3',4',5'-triméthoxyphényle)-4,4'-bipyrimidine)](PF₆)₂ (4j)

$\eta = 63\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.13 (s, 2H, H₅), 8.56 (d, $J = 8$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.44 (s, 2H, H₂), 8.13 (t, $J = 11$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 8.01 (d, $J = 6$ Hz, 2H, B₆), 7.79 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B_{6'}), 7.64 (s, 2H, H_{6'}), 7.51 (s, 2H, H_{2'}), 7.46 (t, $J = 15$ Hz, 4H, B_{5,5'}), 3.97 (s, 6H, H_{O-Me'}), 3.90 (s, 6H, H_{O-Me''}), 3.86 (s, 6H, H_{O-Me'''}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 164.8 (4-

C), 163.1 (2-C), 162.2 (6-C), 160.1 (3', 5'-C), 157.4 (2-C, bpy, bpy'), 154.3 (4'-C), 152.8 (6-C, bpy), 152.3 (6-C, bpy'), 138.7 (5-C, bpy, bpy'), 130.3 (1'-C), 128.1 (4-C, bpy, bpy'), 124.9 (3-C, bpy, bpy'), 116.9 (5-C), 106.3 (2'-C), 105.9 (6'-C), 60.6 (C-OMe), 56.5 (C-OMe'), 55.8 (C-OMe''). ES-MS: $m/z = 436 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Os(bpy)₂(3b)](PF₆)₂ (6b)

$\eta = 93\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.13 (s, 2H, H₅), 8.49 (s, 2H, H₂), 8.51 (d, $J = 5$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.33 (d, $J = 6$ Hz, 4H, H_{2',6'}), 8.20 (t, $J = 13$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 7.91 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.83 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B_{6'}), 7.63 (t, $J = 6$ Hz, 6H, H_{3',4',5'}), 7.42 (t, $J = 13$ Hz, 4H, B_{5,5'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 165.3 (4-C), 160.9 (2-C), 159.7 (6-C), 158.9 (2-C, bpy, bpy'), 152.7 (6-C, bpy), 151.5 (6-C, bpy'), 137.4 (5-C, bpy, bpy'), 134.8 (1'-C), 132.6 (1'-C), 129.6 (3', 5'-C), 128.1 (4-C, bpy, bpy'), 128.0 (2', 6'-C), 124.2 (3-C, bpy, bpy'), 116.2 (5-C). ES-MS: $m/z = 407 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Os(bpy)₂(3e)](PF₆)₂ (6e)

$\eta = 44\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.07 (s, 2H, H₅), 8.55 (d, $J = 6$ Hz, 4H, B_{3,3'}), 8.36 (s, 2H, H₂), 8.34 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{2',6'}), 7.91 (t, $J = 11$ Hz, 4H, B_{4,4'}), 7.89 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B₆), 7.68 (d, $J = 5$ Hz, 2H, B_{6'}), 7.37 (t, $J = 13$ Hz, 4H, B_{5,5'}), 7.17 (d, $J = 9$ Hz, 4H, H_{3',5'}), 3.93 (s, 6H, H_{O-Me}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 164.0 (4-C), 161.1 (2-C), 159.8 (6-C), 159.1 (4'-C, 2-C, bpy, bpy'), 152.1 (6-C, bpy), 151.3 (6-C, bpy'), 137.9 (5-C, bpy, bpy'), 130.3 (2', 6'-C), 128.5 (4-C, bpy, bpy'), 127.0 (1'-C), 124.9 (3-C, bpy, bpy'), 115.7 (5-C), 115.0 (3', 5'-C), 55.8 (C-OMe). ES-MS: $m/z = 437 [M-2 PF_6]^{2+}/2$.

[Ru(6,6'-diphényl-4,4'-bipyrimidine)₃](PF₆)₂ (5b)

Une solution de RuCl₃·xH₂O (0.01 g, 0.048 mmol), nitrate d'argent (0.025 g, 0.14 mmol) et 6,6'-diphényl-4,4'-bipyrimidine, **3b**, (0.047 g, 0.15 mmol) en DMF (10 mL) a

été chauffée au reflux pour 2h. Après filtration par celite, une solution de hexafluorophosphate d'ammonium a été ajoutée goutte-à-goutte au filtrat pour accomplir la précipitation du produit. Le précipité a été collecté, lavé avec l'eau et éther diéthylique, et séché. Le complexe a été purifié par la chromatographie sur colonne (SiO₂, acetonitrile:aq.KNO₃, 7:1). Le sel de nitrate a été converti au sel PF₆ et le solvant a été enlevé sous pression réduite. Le produit a été finalement collecté par filtration après la dissolution du solide en acetonitrile et sa précipitation par adition de l'eau. $\eta = 82\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 9.23 (s, 6H, H₅), 8.84 (s, 6H, H₂), 8.40 (d, $J = 8$ Hz, 12H, H_{2',6'}), 7.69 (t, $J = 12$ Hz, 18H, H_{3',4',5'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 166.3 (4-C), 163.1 (2-C), 161.2 (6-C), 135.1 (1'-C), 133.4 (4'-C), 129.9 (3', 5'-C), 128.3 (2', 6'-C), 117.4 (5-C). ES-MS: $m/z = 516$ [M-2 PF₆]²⁺/2.

[Ru(6,6'-bis(2-thiényle)-4,4'-bipyrimidine)₃](PF₆)₂ (5g)

Une solution de RuCl₃·xH₂O (0.0065 g, 0.03 mmol) et ,6'-bis(2-thiényle)-4,4'-bipyrimidine, **3g**, (0.04 g, 0.12 mmol) en éthylène glycol (10 mL) a été chauffée au reflux durant la nuit. Une solution saturée de hexafluorophosphate d'ammonium a été ajoutée goutte-à-goutte au mélange de réaction pour accomplir la précipitation du complexe. Le précipité a été collecté par filtration, lavé avec l'eau et l'éther diéthylique, et séché. Le complexe a été purifié par la chromatographie sur colonne (SiO₂, acetonitrile:aq.KNO₃, 7:1). Le sel de nitrate a été converti au sel PF₆ et le solvant a été enlevé sous pression réduite. Le produit a été finalement collecté par filtration après la dissolution du solide en acetonitrile et sa précipitation par adition de l'eau. $\eta = 27\%$. ¹H RMN (CD₃CN, 400 MHz): δ 8.98 (s, 6H, H₅), 8.63 (s, 6H, H₂), 8.31 (d, $J = 4$ Hz, 6H, H_{3'}), 7.86 (d, $J = 5$ Hz, 6H, H_{5'}), 7.39 (t, $J = 9$ Hz, 6H, H_{4'}). ¹³C RMN (CD₃CN): δ 162.4 (4-C), 161.8 (2-C),

159.9 (6-C), 142.7 (2'-C), 132.0 (3', 5'-C), 129.2 (4'-C), 117.5 (5-C). ES-MS: $m/z = 533$
[M-2 PF₆]²⁺/2.

Bibliographie

-
- [1] Rillema, D.P.; Allen, G.; Meyer, T.J.; Conrad, D., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1617.
- [2] Ernst, S.; Kaim, W., *Inorg.Chem.*, 1989, **28**, 1520.
- [3]. Ernst, S.; Kaim, W., *J.Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3578.
- [4] Polson, M.I.J.; Taylor, N.J.; Hanan, G.S.; Hasenknopf, B.; Thouvenot, R., *Chem. Commun.*, 2004, 1314.
- [5] Polson, M.I.J.; Lotoski, J.A.; Taylor, N.J.; Hanan, G.S.; Hasenknopf, B.; Thouvenot, R.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 2549.
- [6] Ernst, S.; Kaim, W., *Angew.Chem,Int.Ed.Engl.*, 1985, **24**, 430.
- [7] Strouse, G.F.; Schoonover, J.R.; Duesing, R.; Boyde, S.; Jones Jr., W.E.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 473.
- [8] Judd, R.J.; Cao, R.; Biner, M.; Armbruster, T.; Bürgi, H.-B.; Merbach, A.E.; Ludi, A., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5080.
- [9] Kawanishi, Y.; Kitamura, N.; Tazuke, S., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2968.
- [10] Ross, H.B.; Boldaji, M.; Rillema, D.P.; Blanton, C.B.; White, R.P., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1013.
- [11] MCCusker, J. K., *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 876.
- [12] Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E.C.; Cargill, A.M.W., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2759.

[13] Bergman, S.D.; Goldberg, I.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Kol, M., *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 2355.

[14] De Cola, L.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Belser, P.; von Zelewski, A.; Frank, M.; Vögtle, F., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5228.

[15] Jandrasics, E.Z.; Keene, F.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 153.

[16] Kober, E.M.; Casper, J.V.; Sullivan, B.P.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4587.

[17] Ioachim, E.; Medlycott, E.A.; Polson, M.I.J.; Hanan, G.S., *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 3775.

IV. Spectroscopy and electrochemistry of new 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine molybdenum(0) and tungsten(0) tetracarbonyl complexes.^A

Elena Ioachim and Garry S. Hanan

Abstract: A new family of tetracarbonyl molybdenum(0) and tungsten(0) complexes based on new 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine ligands was synthesized and characterized. The visible region of the absorption spectrum of each complex is dominated by a metal-to-ligand charge transfer band significantly lower in energy than the corresponding transition in 2,2'-bipyridine tetracarbonyl metal complexes. The 6,6'-substituents create a larger π -electronic system in the substituted bipyrimidines and are consequently better π -acceptors than even the parent 4,4'-bipyrimidine. The absorption bands are shifted bathochromically with a decrease in solvent polarity. The electrochemical data are in good correlation with those obtained by spectroscopy and indicate that the ligands are exceptionally good π -acceptors.

Key words: molybdenum and tungsten, nitrogen ligands, tetracarbonyl metal complexes, absorption spectroscopy, electrochemistry.

Résumé: Une nouvelle famille de complexes de type tétracarbonyle de molybdène(0) et tungstène(0), à base des 4,4'-bipyrimidine substituées dans les positions-6,6', a été synthétisée et caractérisée. Le spectre d'absorption dans la région du visible de chaque

^A Article publié dans *Can. J. Chem.*, 2005, **83**, 1114-1119.

composé indique un déplacement vers le rouge pour la bande de transfert de charge métal-ligand comparé à celui du complexe tétracarbonyle de 2,2'-bipyridine. Ceci démontre une meilleure délocalisation du système π -électronique dans la bipyrimidine substituée qui rend ces ligands des meilleurs accepteurs- π . Cette bande d'absorption est déplacée bathochromiquement avec la diminution de la polarité du solvant. Les données électrochimiques sont en accord avec celles obtenues par spectroscopie d'absorption et indiquent que ces ligands sont des très bons accepteurs- π .

Mots clé: molybdenum et tungsten, ligands azotés, complexes métal-tétracarbonyle, spectroscopie d'absorption, électrochimie.

E. Ioachim and G. S. Hanan.¹ Département de Chimie, Université de Montréal, 2900 Edouard-Montpetit, Montréal, Québec, Canada, H3T 1J4.

¹ corresponding author (email: garry.hanan@umontreal.ca)

Introduction

Polypyridyl complexes of d^6 metal ions have been extensively studied over the last two decades due to their fascinating spectroscopic, redox and excited-state properties (1, 2). For example, α -diimine complexes of Ru(II) and Os(II) have been proposed as photosensitizers in the conversion of solar energy to chemical energy (3, 4) and have been successfully applied to the photolysis of water (5, 6). Re(I) complexes of type $[(\alpha\text{-diimine})\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ represent another promising class of d^6 metal ion that are used in the photoreduction of CO_2 , (7, 8) where the Re(I) complexes may act as both photosensitizer and homogenous catalyst.

Another class of compounds, the tetracarbonyl-diimine complexes of group 6 transition metals (Cr, Mo, W) of type $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$, also provide a unique combination of an electron-rich d^6 metal atom, stabilized by four CO ligands, and an electron-accepting diazine ligand. The growth in interest for these compounds stems not only from their role as starting materials for different classes of complexes, but also from their interesting spectroscopic properties. Thus, excitation of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) state can lead to CO dissociation (9), which can be used as the first step in photocatalytic cycles and photoinitiated redox processes (10).

The structural simplicity of this type of complex also makes them suitable for experimental and theoretical investigations of their MLCT transitions. It has been demonstrated that the relative position of the MLCT excited state is dependent on solvent polarity, as well as on the nature of the π -acceptor ligand (11, 12). The effect of the solvent on the electronic absorption spectra of transition metal complexes is well recognized and a correlation between the solvent parameters and electronic properties of

this type of complex has been established (13). In addition, extensive modifications of the coordinating heterocyclic ligands can tune the ground and excited state properties of these complexes. Substitution on the pyridine ring (14) and the replacement of CH group by N, with the formation of a bidiazine ligand that possesses a more π -electron-deficient system (15), represent different strategies in which the photophysical properties of metal carbonyl complexes may be influenced.

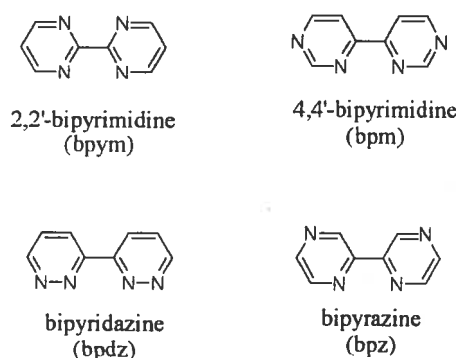
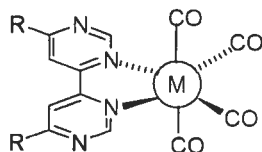


Chart 4.1. Possible bidiazine ligands.

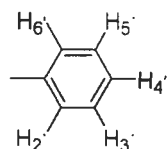
In the bidiazine series (Chart 4.1), 4,4'-bipyrimidine (bpm) is the ligand with the lowest-lying π^* orbitals, which leads to its metal complexes having the lowest energy MLCT excited states. Although this property would be favourable for the development of new red-emitting species for use in organic light-emitting diodes (16) or as biomarkers (17), no systematic study of substituted bpm complexes has been presented. Suitable substituents in the 6,6' positions of bpm may yield bpm-type metal complexes that display favourable electrochemical and photophysical properties based on even lower lying π^* orbitals. In this paper, we report on the synthesis of a novel series of Mo(0) and W(0) complexes of type (N-N)M(CO)₄ (Chart 4.2), where M = Mo, W, N-N = 6,6'-

diphenyl-4,4'-bipyrimidine (dpb) (**3b**), 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (dmpb) (**3e**). The investigation of their electrochemical and spectroscopic properties will verify whether or not they are suitable candidates for incorporation into photoactive d^6 metal systems.



6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine
(dpb), R = phenyl

7b, M = Mo
8b, M = W



6,6'-di(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine
(dmpb), R = *p*-methoxyphenyl

7e, M = Mo
8e, M = W

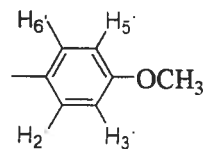
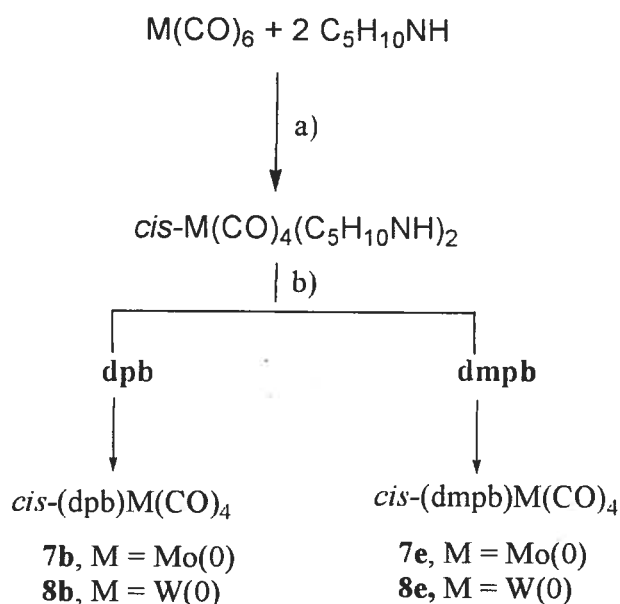


Chart 4.2. The $M(CO)_4$ complexes of Mo(0) and W(0) with 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine ligands and their 1H NMR labels.

Results and discussion

Synthesis

The new (N-N)M(CO)₄ complexes, where M=Mo and W, were obtained via substitution reactions, as outlined in Scheme 4.1.



Scheme 4.1. Synthesis of the complexes (N-N)M(CO)₄. Reagents and conditions: a) toluene, reflux, 4h, yield: 56-64%; b) 1 equiv. N-N, CH₂Cl₂, reflux, 20 min., yield: 46-71%.

In step (a), the piperidine metal carbonyls were prepared in good yield by refluxing the corresponding metal hexacarbonyl complexes with a large excess of piperidine, following a previous established method (18). The *cis*-(N-N)M(CO)₄ compounds of molybdenum and tungsten were prepared in step (b) in moderate yield by treating *cis*-M(CO)₄(pip)₂ with the appropriate bidiazine ligands in dichloromethane for 20 minutes at reflux. The formation of complex 7e was monitored by recording the ¹H NMR spectra every 5 min. for 1 h. During this period, new peaks, corresponding to the coordinated ligand, appeared and intensified. After about 40 min., these newly formed peaks started to lose their

intensity and the original peaks for the starting material reappeared. This observation suggests that a longer reaction time leads to decomposition of the complexes. The precipitate that formed after cooling the reaction mixture overnight was recrystallized from hexane and further purified by column chromatography on silica gel in order to purify the product. Attempts to use alumina as the support for the column chromatography failed due to the decomposition of the compounds during the purification process.

NMR spectroscopy.

All of the compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The 400 MHz ^1H NMR data for the Mo(0) and W(0) complexes are displayed in Table 1 and are compared with the free ligands. The numbering scheme for the ligands is presented in Chart 4.2. The ^1H NMR spectra show that the signal of H-2 proton of the pyrimidine ring is deshielded with respect to the signal of the free ligand (Table 4.1), as well as those of the phenyl substituents of the pyrimidine rings. The protons H-3',5' of complexes **7e** and **8e** do not follow this trend, indeed, an opposite trend is noticed, these protons being slightly more shielded when compared to the free ligand. The second proton of the pyrimidine ring, H-5, is shifted to higher field in all of the complexes when compared to the free ligand. In order to coordinate to the metal ions, the N atoms must move from *trans* to a *cis* geometry about the pyrimidine-pyrimidine bond. This has the effect of diminishing the deshielding effect caused by the *trans* arrangement of the N atoms about the interannular bond (19), which leads to an upfield shift in the H₅ protons of the complexes.

Table 4.1. ^1H NMR resonances for compounds **7b**, **7e**, **8b**, **8e** and free ligands^{a,b}.

cmpd	pyrimidine		Substituent R				
	2	5	2'	3'	4'	5'	6'
3b	9.42	8.93	8.27	7.58	7.58	7.58	8.27
3e	9.35	8.89	8.25	7.19		7.19	8.25
7b (dpb)Mo(CO) ₄	9.84	8.56	8.29	7.66	7.66	7.66	8.29
7e (dmpb)Mo(CO) ₄	9.71	8.43	8.28	7.14		7.14	8.28
8b (dpb)W(CO) ₄	9.95	8.61	8.31	7.65	7.65	7.65	8.31
8e (dmpb)W(CO) ₄	9.82	8.48	8.26	7.13		7.13	8.26

^a CDCl_3 at 400 MHz, referenced to residual CHCl_3 .

^bSee Figure 4.2 for ^1H labels.

Mass spectrometry.

Even though the structures of the tetracarbonyl metal complexes have been confirmed by NMR spectroscopy, their mass spectrometry analyses only displayed the signal corresponding to the free ligand. A possible explanation could be the low stability of these compounds under the conditions used for MALDI and electrospray ionization (EI) mass spectrometry, which leads to the decomposition of the complexes. As these complexes are neutral, the addition of acid, which is typically done to generate cations, leads to decomposition in this case. The EI-MS technique in combination with Ag^+ labeling, however, proved to be a convenient tool for the mass spectrometric characterization of this novel series of complexes. It has been demonstrated that this method is a convenient way to generate positively charged species which are sensitive to acid (20). The signals detected in the MS spectra of the complexes corresponded to the masses of the Ag^+ complexes as calculated from the chemical composition of the complexes and Ag^+ . The MS spectra also contained one intense peak attributed to the ion with one less CO ligand. This fact supports the low stability of the tetracarbonyl complexes under MS conditions.

IR spectroscopy.

All of the complexes that were synthesized in this study were characterized by vibrational spectroscopy. The energies for the vibrational bands are given in wave numbers and are listed in Table 4.2, while the IR spectra of complexes **7b** and **7e** are illustrated in Figure 4.1 for comparison. In their infrared spectra, the tetracarbonyl metal complexes display four carbonyl stretching bands. The energy of these bands is shifted to slightly higher energy with the increase in π -acceptor ability of the bidiazine ligand as the better back-donation from metal to bidiazine diminishes the charge density on the metal center, which in turn diminishes the back-donation to the carbonyl groups. However, these differences in the series of bidiazine complexes are relatively small. The metal ion also has a slight effect on the energies of $\nu(\text{CO})$, albeit a very small effect.

Table 4.2. Carbonyl ligand stretching frequencies of (N-N)M(CO)₄ complexes.^a

compound	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$			
7b (dpb)Mo(CO) ₄	2010	1901	1879	1830
7e (dmpb)Mo(CO) ₄	2007	1894	1880	1848
8b (dpb)W(CO) ₄	2009	1897	1877	1831
8e (dmpb)W(CO) ₄	2006	1893	1876	1846
(bpm)Mo(CO) ₄ ^b	2010	1908	1895	1850
(bpym)Mo(CO) ₄ ^b	2012	1905	1890	1845
(bpm)W(CO) ₄ ^b	2000	1900	1900	1850

^a In KBr pellets.

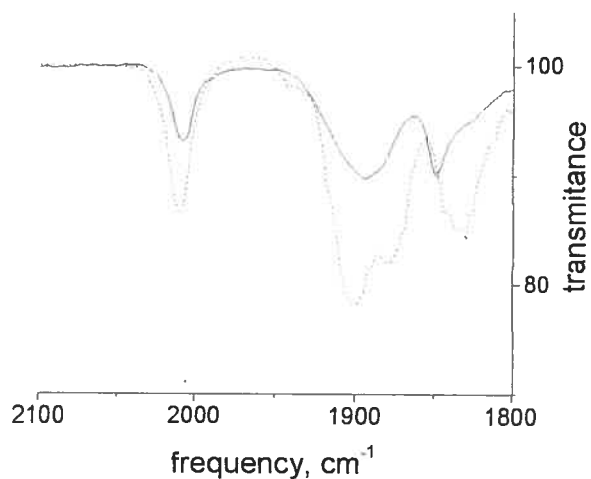


Figure 4.1. Infrared spectra of **7b** (dashed line) and **7e** (full line).

Electronic Absorption spectra

The electronic absorption spectral data of the prepared complexes in three different solvents are summarized in Table 4.3.

Table 4.3. Metal-to-ligand charge transfer absorption maxima of (N-N)M(CO)₄ complexes in three different solvents.

complex	tetrahydrofuran (0.59) ^a		chloroform (0.42) ^a		toluene (0.30) ^a	
	λ_1 , nm	λ_2 , nm	λ_1 , nm	λ_2 , nm	λ_1 , nm	λ_2 , nm
7b (dpb)Mo(CO) ₄	596 (0.8)	378 (1.5)	630 (0.2)	383 (0.5)	645 (1.1)	399 (1.3)
7e (dmpb) Mo(CO) ₄	587 (1.5)	381 (5.2)	604 (0.5)	390 (5.1)	610 (1.1)	385 (4.1)
8b (dpb)W(CO) ₄	621 (1.1)	382 (2.3)	653 (2.3)	387 (4.3)	664 (1.1)	424 (1.4)
8e (dmpb) W(CO) ₄	612 (1.1)	383 (3.8)	636 (0.2)	389 (1.3)	642 (0.9)	392 (2.9)

^aE*_{MLCT} derived solvent parameters from reference (13).

The absorption spectra in the visible region of the bidiazine tetracarbonyl complexes consist of two bands. The band at lower energy has been assigned to a metal-to-ligand charge transfer $d(M) \rightarrow \pi^*(\text{bidiazine})$ MLCT transition. The next higher-energy band around 400 nm is attributed also to a MLCT transition, from the HOMO orbital localized

on the metal center to the second SLUMO orbital of the bidiazine, by analogy with similar bidiazine-based complexes (15). In any particular solvent, the nature of the substituent on the bipyrimidine influences the position of the lowest MLCT band. Figure 4.2 shows the absorption spectra of $(dpb)Mo(CO)_4$ and $(dmpb)Mo(CO)_4$ in THF at room temperature. The presence of the methoxy donor group destabilizes the empty π^* orbitals of the dmpb ligand and gives rise to absorption at higher energy compared to dpb ligand. However, for both ligands, the corresponding Mo and W complexes present MLCT absorption bands at lower energy than the parent complexes with unsubstituted 4,4'-bipyrimidine, for which MLCT transitions were observed at 579 nm for $(bpm)Mo(CO)_4$ and 607 nm for $(bpm)Mo(CO)_4$ in THF (15). This is in accordance with the more extended π -conjugation of the 6,6'-disubstituted 4,4'-bpm ligands, which has the effect of lowering the MLCT energy in the newly prepared complexes.

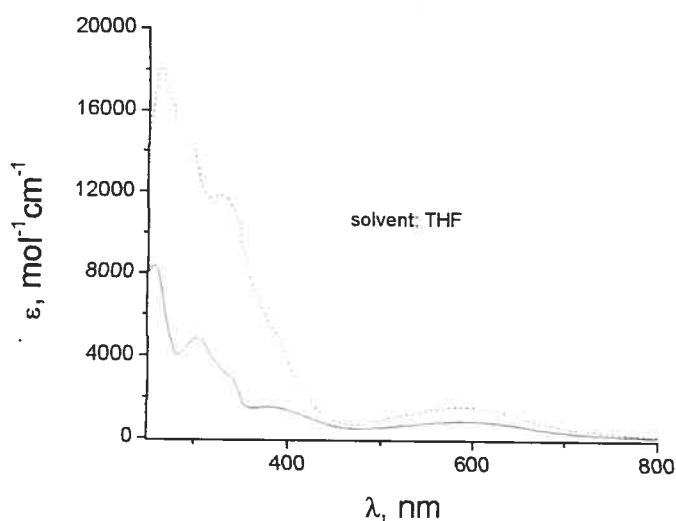


Figure 4.2. Room-temperature absorption spectra of $(dpb)Mo(CO)_4$ (full line) and $(dmpb)Mo(CO)_4$ (dashed line) in THF solution.

For a given N-N bidiazine ligand and solvent, the energy of the MLCT absorption follows the order Mo > W, as can be seen from the data listed in Table 4.3. This is

exemplified in Figure 4.3 for tetracarbonyls of Mo and W with dmpb as bidiazine ligand, in toluene.

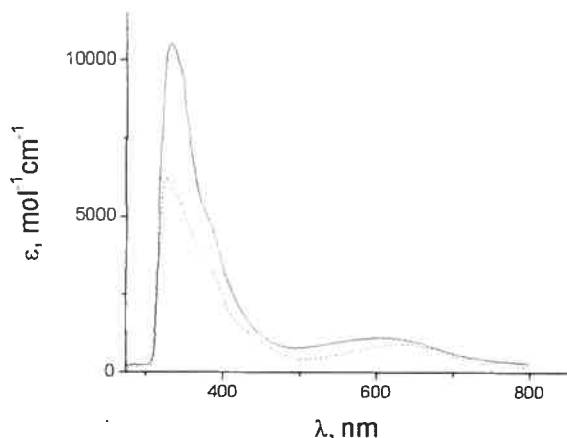


Figure 4.3. Absorption spectra of $(\text{dmbp})\text{Mo}(\text{CO})_4$ (—) and $(\text{dmbp})\text{W}(\text{CO})_4$ (---) in toluene.

The MLCT absorption band is very sensitive to the nature of the solvent. All of the $(\text{N}-\text{N})\text{M}(\text{CO})_4$ complexes present a negative solvatochromism, translated by a shift of the MLCT absorption band to higher energy as the solvent polarity increases. The same trend has been observed for other $\text{M}(\text{CO})_4(\alpha\text{-diimine})$ related complexes (21, 22), and has been explained in terms of dipole moment changes between the ground and excited states (21, 23). The tetracarbonyl metal complexes are more polar in the ground state than in the excited state, due to a diimine $\rightarrow \text{M}$ σ donation. In the excited state, the negative charge is transferred from the metal to the diimine because of the MLCT transition decreasing the molecular dipole moment. Hence, the more polar solvents allow an enhanced stabilization of the ground state, which in turn lead to an increase in the transition energy. The results of correlating MLCT energies with solvent polarity are shown in Figure 4.4 for the $(\text{dpb})\text{Mo}(\text{CO})_4$ complex in three different solvents, for which the solvent parameter (E^*_{MLCT}) is included in parentheses in Table 4.3. The MLCT band is shifted to

lower energy in going from tetrahydrofuran to toluene, along with the decrease in solvent polarity.

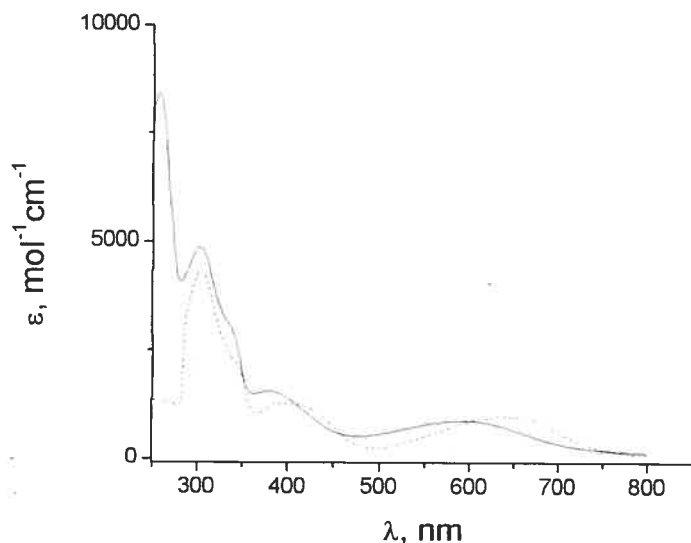


Figure 4.4. Room-temperature absorption spectra of (dpb)Mo(CO)₄ in THF (full line), chloroform (dotted line), toluene (dashed line).

Electrochemistry

The electrochemical properties of the newly prepared complexes have been studied by cyclic voltammetry in acetonitrile solutions. The redox potentials are collected in Table 4.4.

Table 4.4. Half-Wave Potentials for (N-N)M(CO)₄ complexes.^a

complex	$E_{1/2}(\text{ox})^b$	$E_{1/2}(\text{red})$		ΔE
7b (dpb)Mo(CO) ₄	0.67 (irr)	-0.89 (63)	-1.48 (103)	1.56
7e (dmpb)Mo(CO) ₄	0.59 (irr)	-0.98 (60)	-1.55 (74)	1.57
8b (dpb)W(CO) ₄	0.65 (irr)	-0.83 (62)	-1.30 (68)	1.48
8e (dmpb)W(CO) ₄	0.58 (irr)	-0.91 (67)	-1.25 (91)	1.49

^aFrom cyclic voltammetry in acetonitrile/0.1 M in TBAP. Potentials are in volts vs SCE, recorded at room temperature at a sweep rate of 500 mV/s. The difference between cathodic and anodic peak potentials (millivolts) is given in parentheses.

^bIrreversible; potential is given for the cathodic wave.

All of the complexes display one oxidation and two reduction processes in the potential region from +1.5 to -2.00 V. The oxidation is associated with a metal-centered process $M(0) \rightarrow M(I)$ and has proved to be irreversible in all cases, due to the known lability of the complexes in the $M(I)$ state with a 17-electron configuration (24). The increase in π -acceptor properties of the bidiazine ligand due to the delocalization effect makes the abstraction of the electron from the metal center more difficult and, consequently, the oxidation occurs at more positive potentials for complexes **7b** and **8b** as compared with **7e** and **8e**. The two reversible or quasi-reversible reduction waves observed in the cyclic voltammograms of all of the complexes are bidiazine centered. The reduction potentials depend on the nature of the bidiazine ligand, while the metal has just a slight influence on the reduction potentials. In the case of the complexes **7e** and **8e**, the slight negative shift of the first reduction potential is due to electron donation of the methoxy groups to the bpm ligand which raises the π^* level of the coordinating diazine.

The difference $\Delta E_{1/2}$ between the oxidation E_{ox} potential and the first reduction E_{red1} potential for tetracarbonyl metal complexes is also included in Table 4.4. The $\Delta E_{1/2}$ is a measure of the difference between the energy of the HOMO and the LUMO of the complexes and is in good correlation with the 1MLCT transition energy as determined by the absorption maxima.

Conclusion

A number of tetracarbonyl bidiazine-based complexes of molybdenum and tungsten have been synthesized and characterized and their electrochemical and photophysical properties have been investigated. It has been shown that acceptor ligands with low-lying π^* levels can be used to red shift the energy of the lowest MLCT bands. $(N-N)M(CO)_4$

complexes show a negative solvatochromism, with a shift to lower energy of the MLCT absorption in nonpolar solvents. Electrochemical data was used to identify the lowest energy ligand acceptor. This study confirms that this new family of substituted bidiazine ligands has exceptional π -accepting properties, which bodes well for their incorporation into other transition metal complexes. Further studies with metal carbonyls, such as the luminescent $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (α -diimine) type and other metal complexes, such as the luminescent $\text{M}(\alpha\text{-diimine})_3^{2+}$ type, are underway and will be discussed in due course.

Acknowledgements

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and l'Université de Montréal for financial support. François Baril-Robert and Alexandra Furtos are thanked for assistance with the IR and MS measurements, respectively.

Experimental

Materials. All substituted bipyrimidine ligands were available in our laboratory from a previous study (25). $\text{M}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ ($\text{M}=\text{Mo}$ and W) were synthesized according to a literature procedure (18). All metal complexes were purified by column chromatography on Kiesegel 60 (230-400 mesh) silica gel. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was purchased from Aldrich and purified by recrystallization from toluene-methanol. All of the solvents used for photophysical and electrochemical experiments were of spectroscopic grade. Elemental analyses were performed by Laboratoire d'Analyse Elementaire de l'Université de Montréal.

Instrumentation. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CDCl_3 at room temperature (r.t.) on a Bruker AV400 spectrometer at 400 MHz for ^1H NMR and at 100MHz for ^{13}C NMR. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to

residual solvent protons (7.26 ppm for chloroform-d) and carbon resonance of the solvent. Accurate mass measurements were performed with an LC-MSD-TOF instrument from Agilent technologies in electrospray positive ionization mode. Routine absorption spectra were measured in deaerated tetrahydrofuran, chloroform and toluene solutions at r.t. on a Cary 500i UV-Vis-NIR Spectrophotometer. The infrared spectra were recorded as solid KBr discs on a Bio-rad-infrared spectrophotometer. Electrochemistry data were collected in deaerated acetonitrile with 0.1 M Bu₄NPF₆ on a BAS CV-50W Voltammetric Analyzer. Redox potentials were corrected by internal reference ferrocene (395 mV for acetonitrile vs SCE).

Preparation of compounds.

General procedure for the synthesis of (N-N)M(CO)₄ 7b-8e

(dpb)Mo(CO)₄ (7b). A solution of 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (0.032g, 1 mmol) and Mo(CO)₃(pip)₂ (0.039g, 1 mmol) in dichloromethane was heated to reflux for 15 min. The reaction mixture was filtered through celite followed by addition of hexane. Upon cooling, crystals formed which were isolated by filtration. The complex was purified by column chromatography (SiO₂, ethylacetate: hexane= 1:3). Yield: 58%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.84 (s, 2H, H₂), 8.56 (s, 2H, H₅), 8.29 (d, *J* = 4 Hz, 4H, H_{2',6'}), 7.66 (m, 6H, H_{3',4',5'}). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 210.1 (CO_{cis}), 166.2 (CO_{trans}), 161.9 (4-C), 161.2 (2-C), 159.4 (6-C), 136.9 (1'-C), 131.8 (4'-C), 129.5 (3', 5'-C), 127.8 (2', 6'-C), 113.9 (5-C). HRMS: calcd [M+1] for C₂₄H₁₄N₄O₄Mo-Ag, 626.9147; found, 626.9114.

(dmpb)Mo(CO)₄ (7e). Yield: 51%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.71 (s, 2H, H₂), 8.43 (s, 2H, H₅), 8.28 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{2',6'}), 7.14 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{3',5'}), 3.93 (s,

6H, *O-Me*). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 229 (CO_{cis}), 178.8 (CO_{trans}), 165.3 (4-C), 162.8 (2-C), 161.7 (6-C), 159.3 (4'-C), 129.4 (2',6'-C), 129.3 (1'-C), 114.8 (5-C), 113.0 (3', 5'-C), 55.9 (COMe). HRMS: calcd $[\text{M}+1]$ for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{Mo-Ag}$, 686.1502; found, 686.1497.

(dpb**)W(CO)₄ (8b)**. Yield: 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.95 (s, 2H, H_2), 8.61 (s, 2H, H_5), 8.29 (d, $J = 4$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 7.66 (m, 6H, $\text{H}_{3',4',5'}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 190.2 (CO_{cis}), 166.2 (CO_{trans}), 161.9 (4-C), 161.3 (2-C), 159.4 (6-C), 136.8 (1'-C), 131.8 (4'-C), 129.9 (3', 5'-C), 127.8 (2', 6'-C), 113.9 (5-C). HRMS: calcd $[\text{M}+1]$ for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{W-Ag}$, 712.9579; found, 712.9570.

(dmpb**)W(CO)₄ (8e)**. Yield: 71%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.82 (s, 2H, H_2), 8.48 (s, 2H, H_5), 8.26 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 7.13 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $\text{H}_{3',5'}$), 3.96 (s, 6H, *O-Me*). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 218.0 (CO_{cis}), 190.8 (CO_{trans}), 165.6 (4-C), 162.8 (2-C), 161.4 (6-C), 159.3 (4'-C), 129.4 (2', 6'-C), 129.3 (1'-C), 115.3 (5-C), 114.8 (3', 5'-C), 55.9 (COMe). HRMS: calcd $[\text{M}+1]$ for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{W-Ag}$, 772.9740; found, 772.9781.

References

- [1]. (a) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L., *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 993; (b) Medlycott, E.A.; Hanan, G.S., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133.
- [2]. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 956.
- [3]. Argazzi, R.; Bignozzi, C.A.; Hasselman, G.M.; Meyer, G.J., *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4533.

-
- [4]. Juris, A.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A., *Coord. Chem Rev.*, 1988, **84**, 85.
- [5]. Kalyanasundaram, K., *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **46**, 159.
- [6]. Kalyanasundaram, K.; Kiwi, J.; Gratzel, M., *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2720.
- [7]. Hawecker, R.; Lehn, J.M.; Ziessel, R., *Helv. Chim Acta* 1986, **69**, 1990.
- [8]. Sullivan, B.; Meyer, T.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1244.
- [9]. Vlček, Jr.A., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **177**, 219.
- [10]. (a) Farrell, I.R.; Matousek, P.; Vlček, Jr.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5296; (b) Tolman, C.A., *Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1**, 337.
- [11]. Lees, J.A.; Adamson, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6874.
- [12]. Manuta, D.M.; Lees, J.A., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 572.
- [13]. Manuta, D.M.; Lees, J.A., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3825.
- [14]. Connor, J.A.; Overton, C., *J. Organomet. Chem.*, 1983, **249**, 165.
- [15]. Ernst, S.; Kaim, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3578.
- [16]. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P.E.; Forrest, S.R.; Thompson, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304.
- [17]. MacDermott, G.; Prince, S.M.; Freer, A.A.; Hawthornthwaite-Lawless, A.M.; Papiz, M.Z.; Cogdell, R.J.; Isaacs, N.W., *Nature*, 1995, **374**, 517.
- [18]. Darensbourg, D.J.; Kump, R.L., *Inorg. Chem.*, 1978 **17**, 2680.
- [19]. (a) Hanan, G.S.; Schubert, U.S.; Volkmer, D.; Rivière, E.; Lehn, J.-M.; Kyritsaka, N.; Fischer, J., *Can. J. Chem.* 1997, **75**, 169. (b) Hanan, G.S.; Lehn, J.-M.; Kyritsaka, N.; Fischer, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 765. (c) Hanan, G.S.; Volkmer, D.; Lehn, J.-M.; *Can. J. Chem.*, 2004, **82**, 1428. (d) Hanan, G.S.; Arana, C.R.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D., *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 1292.
- [20]. Timmerman, P.; Jiliffe, K.A.; Crego Calama, M.; Weidmann, J.-L.; Prins, L.J.; Cardullo, F.; Snellik-Ruël, H.M.; Fokkens, R.H.; Nibbering, N.M.M.; Shinkai, S.; Reinhoudt, D.N., *Chem. Eur. J.*, 2000, **22**, 4104.
- [21]. Ernst, S.; Kai, W., *J. Organomet. Chem.*, 1986, **302**, 211.
- [22]. Veroni, I.; Rontoyianni, A.; Mitsopoulou, C.A., *Dalton. Trans.*, 2003, 255.
- [23]. Vlček, A.Jr., *Coord. Chem. Rev.* 2002, **230**, 235.

[24]. Hanzlík, J.; Pospíšil, L.; Vlček, A.Jr.; Krejčík, M., *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **331**, 831.

[25]. Ioachim, E.; Medlycott, E.A; Polson, M.I.J.; Hanan, G.S., *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 3775.

V. Synthesis and properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes of 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidines with donor and acceptor axial ligands¹

Elena Ioachim, Elaine A. Medlycott, Garry S. Hanan*

Rhenium complexes / N ligands / Spectroscopy / X-Ray crystal structures / Electrochemistry

Abstract. A novel series of complexes $[(N-N)Re(CO)_3X]^n$, $n = 0, +1$, (N-N = 6,6'-diaryl-4,4'-bipyrimidine, X = Cl, MeCN, 4-phenyl-pyridine, *t*-Bu-pyridine) has been synthesized and characterized. The substituent aryl on the bipyrimidine, as well as the spectator ligand X, have important effects on the properties of these complexes. The X-ray crystal structures of two of the complexes have been investigated. The co-planarity of the 4,4'-bipyrimidine core and its substituent, contributes greatly to the extent of π -electron delocalization and, hence, to the redox and spectroscopic properties of the complexes. The complexes exhibit Re-to-bpm metal-to-ligand charge transfer absorptions in the range of 379-464 nm, which are red-shifted with the increase of the delocalization in the substituted bpm ligand. The absorption bands are shifted bathochromically with the increase in the donor character of the axial ligand. The electrochemical data support metal-based oxidations (+1.07 - +1.40 V) and ligand-based reductions (-0.62 - -0.75 V) and correlate well with those obtained by UV-vis spectroscopy.

[a] Département de Chimie,
Université de Montréal,
2900 Edouard-Montpetit
Montréal, Québec
H3T-1J4, Canada
Fax : 1- 514-343-2468

¹ Article in press, *Inorg. Chim. Acta*, 2005.

* Corresponding author.

Introduction

The α -diimine complexes of d^6 metals such as Ru(II) and Os(II) have been widely used in connection with the conversion of solar energy into storable chemical energy.^[1,2] The unique combination of their spectroscopic, redox and excited-state properties makes them suitable for use as photosensitizers for this purpose.^[3] Although the properties of Ru(II) and Os(II) complexes may be easily modified through ligand modification,^[4,5] the emission energy of these complexes are generally quite low, in particular for Os(II) complexes.^[6,7] This fact limits their use for energy and electron transfer studies due to the lower driving forces involved.^[8,9]

The discovery that (bpy)Re(CO)₃Cl can act both as a photosensitizer and as a homogenous catalyst in the reduction of carbon dioxide has led to the development of a class of complexes of type [(N-N)Re(CO)₃X]ⁿ, with N-N = α -diimine and X varying from halide to different organic donor ligands, which absorb and emit at relatively high energies.^[10,11] The spectroscopic and redox behaviour of these complexes are ligand dependent and can, therefore, be tuned by varying the identity of the chelate and/or axial ligands. In this way, significant research focus has been directed to the design of new modified ligands based on common chelate ligands such as bipyridines and phenanthrolines, where differences in electronic and steric properties of the ligands may lead to changes in the properties of their metal complexes. Substitution on the ligand, which may increase the delocalization in the acceptor ligand,^[12,13] or the use of electron-withdrawing and -donor substituents,^[14,15,16] represent different approaches to create photosensitizers with different photophysical properties.

From the point of view of maintaining a relatively high excited state energy, Re(I) complexes can accommodate more π -accepting ligands than their Ru(II) or Os(II) counterparts. Thus, Re(I) displays greater flexibility as the choice of metal ion in various light-harvesting complexes. The

replacement of the α -diimine chelating ligand (bpy or phen) by a bidiazine ligand gives access to a redox-active metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited state at lower energy than bpy or phen derivatives, due to the better π acceptor properties of the coordinated bidiazine ligands.^[17,18] The most appealing among the series of four isomeric bidiazine (e.g. 2,2'-bipyrimidine, 3,3'-bipyridazine, 2,2'-bipyrazine and 4,4'-bipyrimidine) appears to be 4,4'-bipyrimidine. It has been demonstrated that this particular ligand has the lowest LUMO energy, without being the poorest σ -donor in the set of the bidiazine ligands.^[19] In addition to altering the choice of chelate ligand in order to improve the photophysical properties of rhenium(I) complexes, the ground and excited state properties of these complexes are sensitive to variation in the axial donor ligand. A favourable selection of the axial ligand can modulate the MLCT excited state energy, giving rise to luminescence from either a combination of ligand localized and MLCT excited states, or just from the MLCT excited state, with an unusually long excited state lifetime and enhanced sensitivity to oxygen quenching.^[20] In the case of a strong ligand field axial ligand, the luminescence originates from the ^3IL states, which are lower in energy than the $^3\text{MLCT}$ state.^[21]

As part of our programme of designing and synthesizing new photosensitizers, we report herein on the synthesis, the electrochemical and spectroscopic properties of a novel series of Re(I) complexes of new 6,6'-disubstituted-4,4'-bipyrimidine ligands of type $[(\text{N-N})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]^n$ (Chart 5.1), in which N-N = 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (dpb) (**3b**), 6,6'-bis-(1-naphthyl)-4,4'-bipyrimidine, (dnb) (**3d**), 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (dmpb) (**3e**); and where for $n = 0$, X = Cl (**9**), and for $n = 1$, X = MeCN (**10**), 4-phenylpyridine (ppy) (**11**), 4-*t*Bu-pyridine (tBupy) (**12**).

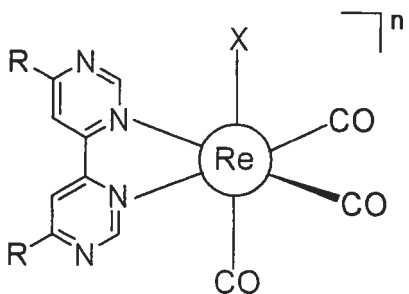
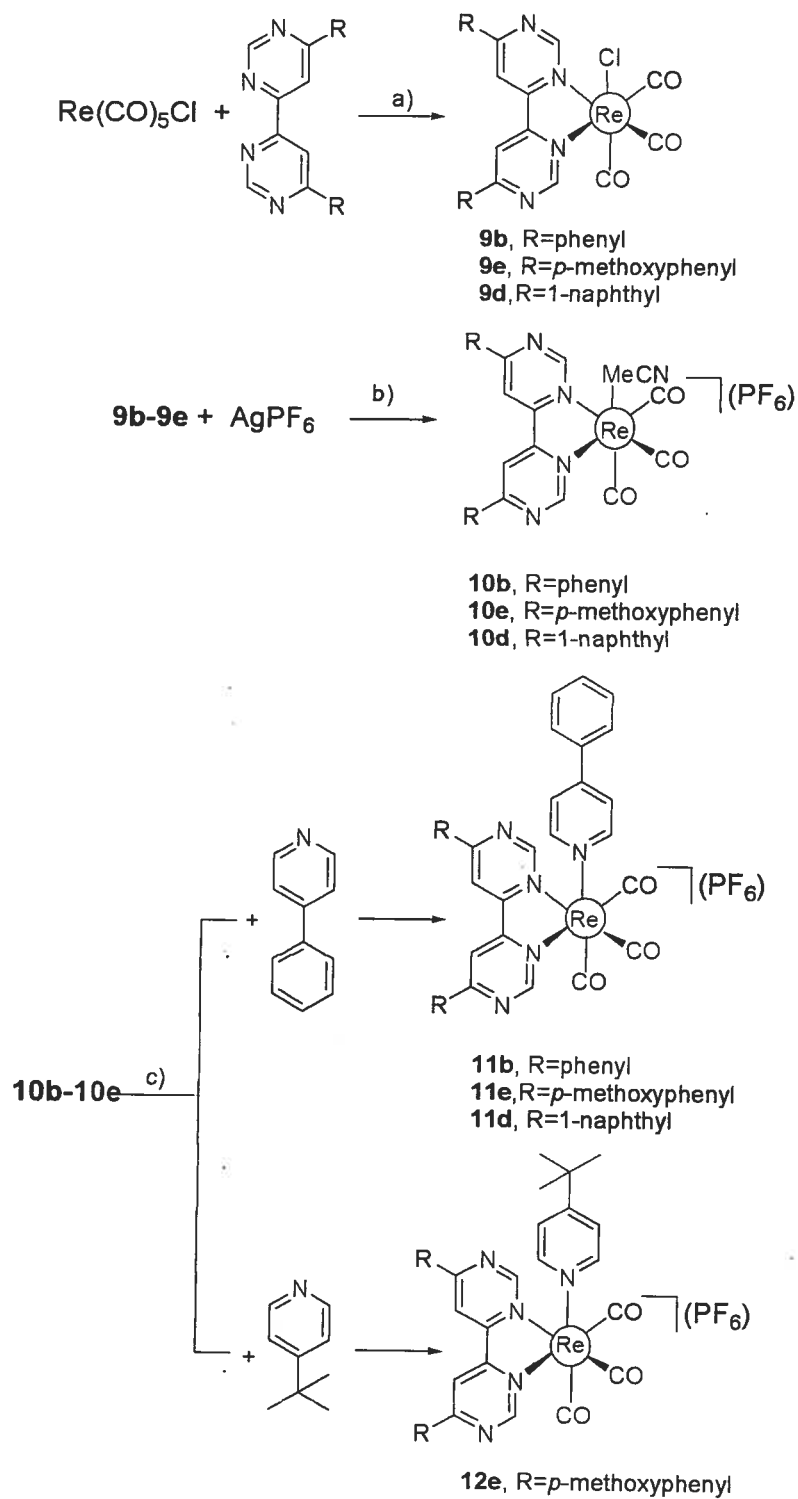


Chart 5.1. Various 6,6'- disubstituted-4,4'-bipyrimidine complexes of Re(I).

Results and discussion

Synthesis

The new $[(N-N)Re(CO)_3X]^n$ complexes were obtained via substitution reactions, as outlined in Scheme 5.1. In the first step (a) the chloride rhenium carbonyls **9b**, **9c** and **9e** were prepared in good yield by refluxing in toluene equivalent amounts of rhenium (I) pentacarbonyl chloride and the appropriate ligand **3b-3e**, respectively, following a previously established method.^[18] All of the complexes were recrystallized from hexane and their composition was confirmed by high resolution mass spectrometry. The intermediate ionic complexes $[(N-N)Re(CO)_3(MeCN)](PF_6)$ **10b**, **10d** and **10e** were synthesized by allowing the halide carbonyls **9b-9e** to react with 1 equiv. of $AgPF_6$ in acetonitrile overnight.^[22] After cooling, the $AgCl$ that formed during the reaction was removed by filtration. The addition of a saturated solution of NH_4PF_6 to the filtrate precipitated the complexes as their hexafluorophosphate salts. The partial removal of the solvent and addition of water resulted in the formation of corresponding complexes **10b-10e** in good yields.



Scheme 5.1. Synthesis of the complexes $[\text{Re}(\text{N-N})(\text{CO})_3\text{X}]^{\text{n}+}$. Reagents and conditions: a) toluene, reflux, 2h, yield: 39-84%; b) 1 equiv. AgPF_6 , acetonitrile, reflux, overnight, yields: 45-76%; c) 1 equiv. ppy or *t*-Bupy, respectively, yields: 63-84% (ppy), 70% (*t*-Bupy).

Complexes **10b-10e** were converted into their pyridine derivatives **11b-11e** and **12e** by refluxing them with the appropriate 4-substituted pyridine in THF overnight. The addition of water precipitated the desired compounds, which were further purified by diffusion of hexane into solutions of the respective complexes in chloroform.

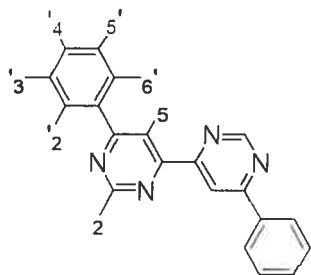
¹H NMR

All of the compounds were characterized by ¹H NMR spectroscopy, whereas only the complexes with the acetonitrile and pyridine ligands were soluble enough to ensure characterization by ¹³C NMR. The 400 MHz ¹H NMR data for the series of rhenium(I) complexes are displayed in Table 5.1 and Table 5.2 for the chelate ligands and axial ligands, respectively. The proton labeling scheme for ligands **3b-3e** is presented in Chart 5.2.

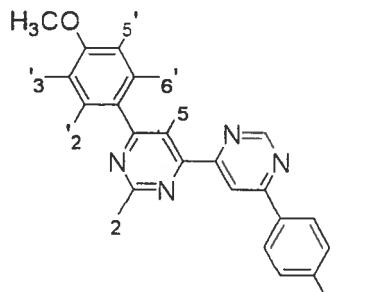
Table 5.1. ¹H NMR resonances for 6,6'-substituted-4,4'-bpm in [Re(N-N)(CO)₃X]ⁿ⁺ complexes.^a

Compound	2	5	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	<i>O-Me</i>
3b dpb	9.42	8.93	8.27	7.58	7.58	7.58	8.27			
3e dmpb	9.35	8.89	8.25	7.19		7.19	8.25			3.93
3d dnb	9.51	9.10	7.97	7.60	8.05	7.84	7.60	7.69	8.32	
9b Re(dpb)(CO) ₃ Cl	9.82	8.77	8.54	7.71	7.71	7.71	8.54			
9e Re(dmpb)(CO) ₃ Cl	9.12	8.73	8.29	7.14		7.14	8.29			4.02
9d Re(dnb)(CO) ₃ Cl	9.90	8.51	8.11	7.65	8.11	7.85	7.65	7.65	8.31	
10b [Re(dpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	9.59	8.97	8.41	7.68	7.68	7.68	8.41			
10e [Re(dmpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	9.52	8.88	8.43	7.11		7.11	8.43			3.93
10d [Re(dnb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	9.77	8.77	8.08	7.59	8.08	7.97	7.59	7.67	8.46	
11b [Re(dpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	9.72	9.13	8.50	7.70	7.70	7.70	8.50			
11e [Re(dmpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	9.60	8.94	8.52	7.10		7.10	8.52			3.94
11d [Re(dnb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	9.90	8.89	8.06	7.64	8.06	8.00	7.64	7.64	8.68	
12e [Re(dmpb)(CO) ₃ (<i>t</i> -Bupy)](PF ₆)	9.58	8.83	8.50	7.00		7.00	8.50		8.68	3.93

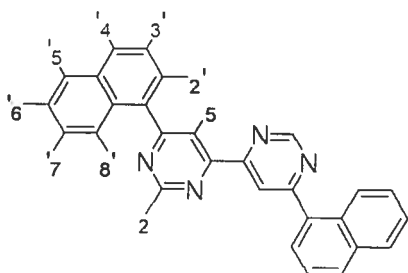
(a) CDCl₃ at 400 MHz, referenced to residual CHCl₃.



3b: 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (**dppb**)



3e: 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (**dmpb**)



3d: 6,6'-bis(1-naphthyl)-4,4'-bipyrimidine (**dnb**)

Chart 5.2. 6,6'-Disubstituted-4,4'-bipyrimidines **3b-3e** with their ^1H NMR labels.

The ^1H NMR spectra show that in most cases the signal of H2 proton of the pyrimidine ring is shifted to lower field with respect to the signal of the free ligand due to metal ion complexation (Table 5.1). This effect is also noted for the ^1H chemical shifts of the substituents of the pyrimidine rings. However, in the case of the H2 proton of complex **9e**, an opposite trend is noted; the proton is more shielded as compared to that of its free ligand **3e**. The electron donating nature of the methoxy group may contribute to the higher field resonance of H2 in **9e**. In the

neutral complexes **9b-9e**, the second proton of the pyrimidine ring, H₅, is shifted to higher field as compared to the free ligand due to metal ion complexation as the 4,4'-bipyrimidine core of the free ligand undergoes a *trans*-to-*cis* change in orientation of the N atoms about the pyrimidine-pyrimidine bond. Thus, the H₅ proton is no longer deshielded by the N lone pair of the other pyrimidine ring and it shifts upfield. In **10b-10e**, **11b-11e**, and **12e**, the effect is somewhat muted due to the positive charge of the complexes. The axial ligands only influence the ¹H NMR chemical shift of H₅ to a significant amount in complexes **9b-9e**.

For the axial pyridine ligand, an upfield shift of the pyridine ring protons was observed in most cases (Table 5.2), probably due to a π -back bonding effect. The downfield shift in the pyridyl resonances for 4-phenylpyridine in **11d** may be due to their proximity to the naphthyl groups on **3d** as compared to the substituents on **3b** and **3e**. The protons H_{2,6} of the phenyl substituent on pyridine are more deshielded as compared with the free 4-substituted pyridine, while the other protons are less influenced by coordination to the Re(I) center.

Table 5.2. ¹H NMR for the axial ligand 4-substituted-pyridine in complexes **11b-11e** and **12e**.^a

compound	pyridine		R		
			phenyl		<i>t</i> -Bu
	2.6	3.5	2',6'	3',4',5'	
4-phenylpyridine (ppy)	8.69	7.68	7.52	7.50	
4- <i>t</i> Bupyridine (<i>t</i> Bupy)	8.50	7.25			1.30
11b [Re(dpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	8.22	7.59	7.79	7.50	
11e [Re(dmpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	8.23	7.61	7.69	7.50	
11d [Re(dnb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	8.86	7.64	7.86	7.52	
12e [Re(dmpb)(CO) ₃ (<i>t</i> -Bupy)](PF ₆)	8.12	7.42			1.45

(a) CDCl₃ at 400 MHz, referred to residual CHCl₃.

X-ray crystal structures

The solid state structures of **9d** and **10e** were determined by X-ray crystallography and are presented with their atom labeling scheme in Figure 5.1 and Figure 5.2, respectively.^[23] Selected bond lengths and angles for the molecules are listed in Table 5.3 and Table 5.4, respectively. Both complexes feature distorted octahedral coordination around the rhenium ion. The Re-N bond lengths range from 2.165(11) to 2.194(2) Å, which are typical for Re(I) complexes.^[24] As shown in Figure 5.3, the aryl groups in complex **9d** exhibit twists of 21.8° and 28.4° between each 1-naphthyl substituent and the pyrimidine ring, which breaks the planar arrangement between them. In the case of complex **10e**, the *p*-methoxyphenyl substituents are twisted with dihedral angles of 5.2° and 4.0° around the pyrimidine rings. Furthermore, the two pyrimidine rings of the substituted bipyrimidine in **10e** are almost coplanar (0.4° between rings), which may promote better delocalization of the π -electronic system and confer better π -acceptor properties for this ligand, while the bpm ligand in **9d** displays an inter-ring angle of about 7.1°. Although this view is in the solid state, the structure of **9d** is clearly more distorted than that of **10e**. This is further supported by the slightly shorter bond lengths in the Re-N chelate of complex **10e** as compared with **9d**. For the carbonyls *trans* to the chelate ligand, the Re-CO_{eq} distances range between 1.909(13) and 1.934(3) Å, which agrees with the corresponding values found for other Re - α -diimine carbonyls.^[24] In the case of the carbonyl in *cis* position to the chelate ligand and referred to as the axial ligand, the distance Re-CO_{ax} is affected by the nature of the spectator ligand, X. The chlorine group is a good σ -donor and favors π -back donation from rhenium to the carbonyl in the *trans* position. Hence, the Re-C(3) in complex **9d** (1.910(3) Å) is shorter than in **10e**, (1.99(2) Å). The replacement of the chlorine with MeCN in **10e** also leads to a shortening of the C(3)-O(3) bond (1.106(19) vs. 1.150(4) Å for chlorine as the axial ligand) and a decrease of

the Re-C(3)-O(3) angle value ($171.90(17)^\circ$ vs. $176.2(3)^\circ$), due to the weaker σ -donor and better π -acceptor properties of acetonitrile compared to chlorine.

Table 5.3. Selected interatomic distances (Å) for (dnb)Re(CO)₃Cl (**9d**).

Re - N(1)	2.194(2)	C(1) - O(1)	1.137(4)
Re - N(3)	2.181(2)	C(2) - O(2)	1.141(4)
Re - Cl(1)	2.4742(7)	C(3) - O(3)	1.150(4)
Re - C(1)	1.934(3)	O(1) - C(1) - Re	178.9(3)
Re - C(2)	1.933(3)	O(2) - C(2) - Re	179.0(3)
Re - C(3)	1.910(3)	O(3) - C(3) - Re	176.2(3)

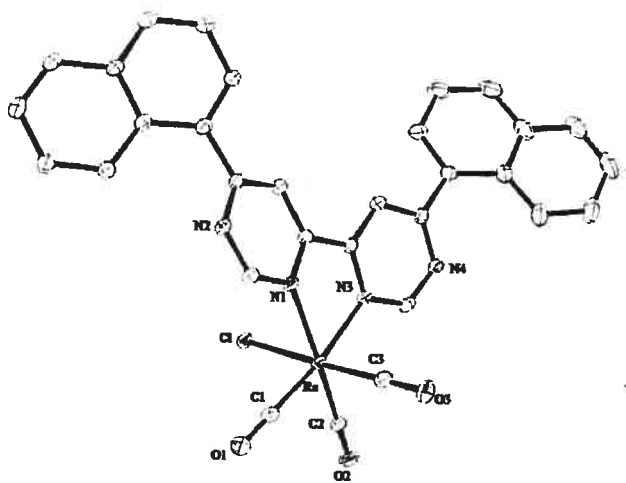


Figure 5.1. X-ray structure of **9d** as an ORTEP representation.^[25] Thermal ellipsoids are set at 30%. The hydrogen atoms and solvent of crystallization have been omitted for clarity.

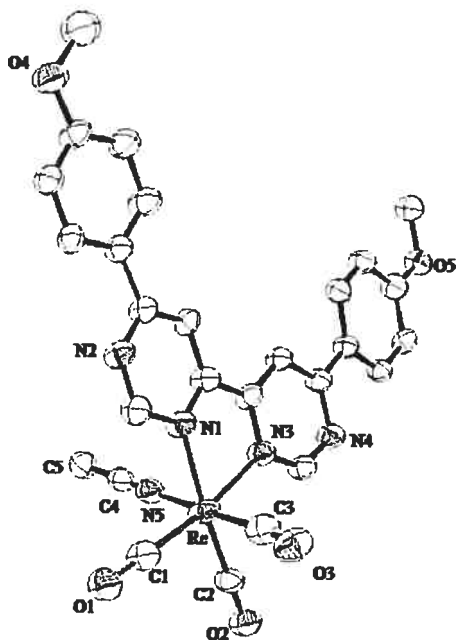


Figure 5.2. X-ray structure of **10e** as an ORTEP representation.^[25] Thermal ellipsoids are set at 30%. The hydrogen atoms, the anion and solvent of crystallization have been omitted for clarity.

Table 5.4. Selected interatomic distances (Å) and bond angles (deg) for [(dmpb)Re(CO)₃MeCN](PF₆) (**10e**).

Re - N(1)	2.179(10)	C(1) - O(1)	1.167(17)
Re - N(3)	2.165(11)	C(2) - O(2)	1.164(15)
Re - N(5)	2.074(13)	C(3) - O(3)	1.106(19)
Re - C(1)	1.931(15)	O(1) - C(1) - Re	175.70(14)
Re - C(2)	1.909(13)	O(2) - C(2) - Re	178.30(14)
Re - C(3)	1.99(2)	O(3) - C(3) - Re	171.90(17)
N(5) - C(4)	1.149(17)	N(5) - C(4) - C(5)	178.90(14)

Infrared spectroscopy

All of the newly synthesized complexes were characterized by vibrational spectroscopy in acetonitrile solutions and the wave numbers are listed in Table 5.5. The infrared spectra for all complexes exhibit three absorption bands in the carbonyl stretching region: a sharp intense band at about 2030-2040 cm⁻¹ and two lower-energy bands closely spaced, typical of rhenium(I) α -diimine tricarbonyl complexes.^[18,24] A decrease in the splitting of the low-energy band with the

π -acceptor character of the axial ligand has been noted. As a general trend, it could be noted that the of the CO stretching bands shift to higher frequencies as the chelate ligand becomes a better π -acceptor, as for pyridines **11b-11e** and **12e**, and a weaker donor ligand, as for **10b-10e**. The nature of the axial ligand also influences the position of the absorption bands to some extent. A better π -acceptor spectator ligand decreases the charge density on the rhenium center and, consequently, the intensity of the Re \rightarrow CO back-bonding. On the other hand, the π -donor Cl ligand increases the Re \rightarrow CO back bonding, which decreases the energy of the $\nu(\text{CO})$.

Table 5.5. Carbonyl ligand stretching frequencies of [(N-N)Re(CO)₃X]ⁿ complexes in acetonitrile solution.

compound			
9b Re(dpb)(CO) ₃ Cl	2033	1933(br)	
9e Re(dmpb)(CO) ₃ Cl	2032	1926	1907
9d Re(dnb)(CO) ₃ Cl	2029	1922	1906
10b [Re(dpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	2053	1945(br)	
10e [Re(dmpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	2041	1937	1925
10d [Re(dnb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆)	2034	1924	1908
11b [Re(dpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	2038	1923	1905
11e [Re(dmpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	2033	1916(br)	
11d [Re(dnb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆)	2025	1918	1908
12e [Re(dmpb)(CO) ₃ (<i>t</i> -Bupy)](PF ₆)	2031	1921	1916

Mass spectrometry

Mass spectrometry analyses of all of the substituted pyridine tricarbonyl complexes, as well as those with the acetonitrile axial ligand, only displayed the signal corresponding to the expected molecular mass. For the chloride as axial ligand, the signals detected in the MS spectra of the metal complexes corresponded to those of the complexes in which the chloride ion had been substituted by an acetonitrile molecule. The latter solvent molecule originates from the conditions used in the MS technique.

Electrochemistry

The electrochemical properties of the newly prepared complexes have been studied by cyclic voltammetry. The redox potentials are collected in Table 5.6. All of the complexes display one oxidation and two reduction processes in the potential region from +2.00 to -2.00 V. The oxidation is associated with a metal-centered reaction $\text{Re(I)} \rightarrow \text{Re(II)}$ and is irreversible in all cases. As noticed for other bidiazine rhenium complexes,^[10] the formation of the Re(II) species would allow for the loss of a carbonyl ligand. However, the nature of the bidiazine affects the oxidation potential values. The increasing in π -acceptor properties of the bidiazine ligand leads to a stabilization of the Re(I). Hence, the abstraction of the electron from the metal center occurs at more positive potentials for complex **9b** as compared with **9d** or **9e**. Additionally, the replacement of the chloride with a neutral axial ligand results in an anodic shift of E_{ox} , due to the positive charge of the complex and the weaker donor nature of these ligands. The nature of the N-based axial ligand affects the ease with which the metal is oxidized: a weaker σ -donor facilitates the oxidation process in the following order: $\text{MeCN} > \text{ppy} > t\text{Bupy}$. The substituent in 4-position on the pyridine ring has minimal effect on the oxidation of the metal center.

The two reversible or quasi-reversible reduction waves observed in the cyclic voltammograms of all of the complexes are bidiazine centered. In agreement with the low-lying π^* molecular orbital of the 6,6'-diphenyl-4,4'-bpm, the less negative reduction potential for this ligand is due to the more extended π -conjugation as compared with the other substituted bipyrimidines **3e** and **3d**. The donor effect of the methoxy group to the bpm ligand is illustrated by a cathodic shift for the first reduction potential in the case of the complexes with 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bpm as chelate. The first reduction potential of complexes with 1-naphthyl substituent on the bipyrimidine is more negative than that of phenyl or *p*-methoxyphenyl substituents due to the

non-planarity of the 1-naphthyl ring on the pyrimidine, which breaks the planarity and, consequently, the extent of electron delocalization. The variation of the axial ligand influences the reduction potential of the complexes. The increase in the π -acceptor properties of the monodentate pyridine ligand anodically shifts the reduction potential. Nevertheless, the reduction couples of complexes **11e** and **12e**, with the same chelate ligand and different substituents on the pyridine ring are very similar, indicating the minimal influence of the pyridine substituent on the electrochemical properties of the complexes.

Table 5.6. Half-Wave Potentials for $[\text{Re}(\text{N-N})(\text{CO})_3\text{X}]^{n+}$ complexes. ^a

complex	$E_{1/2}(\text{ox})$	$E_{1/2}(\text{red})$	
9b $\text{Re}(\text{dpb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ ^b	1.08 ^c	-0.66 (111)	-1.38 (105)
9e $\text{Re}(\text{dmpb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ ^b	1.07 ^c	-0.72 (113)	-1.35 (100)
9c $\text{Re}(\text{dnb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ ^b	1.07 ^c	-0.75 (105)	-1.36 (69)
10b $[\text{Re}(\text{dpb})(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$	1.44 ^c	-0.62 (99)	-1.29 ^c
10e $[\text{Re}(\text{dmpb})(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$	1.47 ^c	-0.65 (82)	-1.19 ^c
10d $[\text{Re}(\text{dnb})(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$	1.49 ^c	-0.67 (94)	-1.21 (101)
11b $[\text{Re}(\text{dpb})(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$	1.42 ^c	-0.65 (95)	-1.31 ^c
11e $[\text{Re}(\text{dmpb})(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$	1.43 ^c	-0.67 (61)	-1.21 (105)
11d $[\text{Re}(\text{dnb})(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$	1.45 ^c	-0.68 (86)	-1.19 (99)
12e $[\text{Re}(\text{dmpb})(\text{CO})_3(t\text{-Bupy})](\text{PF}_6)$	1.40 ^c	-0.68 (51)	-1.26 (65)

a) From cyclic voltammetry in acetonitrile/0.1 M in TBAP, unless stated otherwise. Potentials are in volts vs SCE, recorded at 25 ± 1 C at a sweep rate of 200 mV/s. The difference between cathodic and anodic peak potentials (millivolts) is given in parentheses. b) in DMF solutions; c) Irreversible; potential is given for the cathodic wave.

Spectroscopic properties

The electronic absorption spectral data of the prepared complexes are summarized in Table 5.7. The electronic absorption spectra of complexes **11b-11e** are shown in Figure 5.3, and those of the complexes **9e**, **10e**, **11e** and **12e** in Figure 5.4.

Table 5.7. Spectroscopic and Photophysical Data at 298K.

cpd	Absorption	Emission
	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{max} (nm)
9b Re(dpb)(CO) ₃ Cl ^a	464 (2380)	635
9e Re(dmpb)(CO) ₃ Cl ^a	460 (790)	561
9d Re(dnb)(CO) ₃ Cl ^a	431 (2790)	529
10b [Re(dpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆) ^b	388 (2000)	520
10e [Re(dmpb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆) ^b	379 (11800)	509
10d [Re(dnb)(CO) ₃ MeCN](PF ₆) ^b	380 (6000)	504
11b [Re(dpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆) ^b	396 (3560)	528
1e [Re(dmpb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆) ^b	386 (8590)	523
11d [Re(dnb)(CO) ₃ (ppy)](PF ₆) ^b	383 (3000)	519
12e [Re(dmpb)(CO) ₃ (<i>t</i> -Bupy)](PF ₆) ^b	388 (10000)	550

a) in deaerated chloroform solutions; b) in deaerated CH₃CN solutions.

The absorption spectra are dominated in the UV region by intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Each of the complexes displays moderately intense absorption bands at lower energy (379-464 nm). These transitions were assigned to a $d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{bpm})$ metal-to-ligand charge transfer. The position of the low-energy maxima is sensitive to the nature of the bidiazine ligand, shifting to longer wavelengths as the degree of π delocalization in the acceptor ligand increases. The MLCT absorption bands of the dpb complexes **9b-11b** (464, 388 and 396 nm, respectively) are red-shifted compared with those of the dmpb or dnb complexes, **9e-12e** and **9d-11d**, respectively. This is in accordance with the more extended π -conjugation of the dpb ligand, which stabilizes the π^* orbitals of the dpb ligand and, thus, lowers the ¹MLCT energy of its complexes. The electron-releasing substituent OMe- on the phenyl ring in the complexes **9e-12e** destabilizes to some extent the LUMO orbitals of the bidiazine **3e**, giving rise to absorptions at slightly higher energies. In the case of the 1-naphthyl substituted compounds **9d-11d**, the naphthyl ring does not favour a co-planar alignment of the naphthyl and pyrimidyl rings, which limits the extent of π -electron delocalization and consequently shifts hypsochromically the MLCT bands, as compared with the other substituted bidiazines.

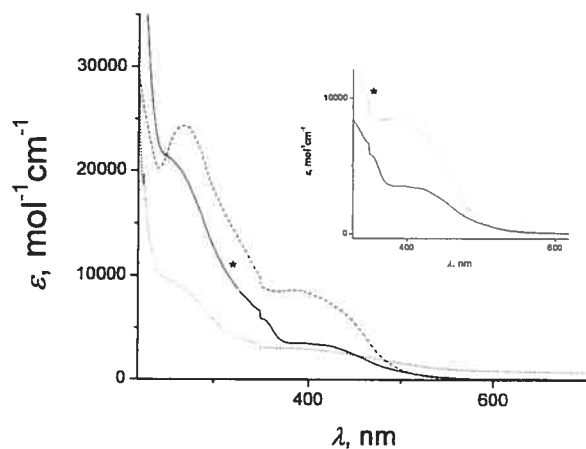


Figure 5.3. Room-temperature absorption spectra of $[(N-N)Re(CO)_3(ppy)](PF_6)$ in deaerated acetonitrile solution: **11b** (full line), **11e** (dashed line) and **11d** (dotted line).

The electron-donating/electron-withdrawing character of the spectator ligand also controls the energy of the $d\pi(Re) \rightarrow \pi^*(bpm)$ MLCT transition. The π -donor power of the chlorine axial ligand increases the charge density on the Re(I), making it more electron rich; this fact serves to lower the MLCT energy which involves the bpm ligands. An opposite effect is noticed for the π -acceptor spectator ligand, which stabilizes the t_{2g} metal-based orbitals and shifts the absorption maxima to increase the MLCT energy. Variation on the pyridine basicity has a slight influence on the position of the absorption bands. A possible explanation could be its greater influence over the e_g d orbitals,^[20] which are not involved in the metal-to-ligand charge transfer transition.

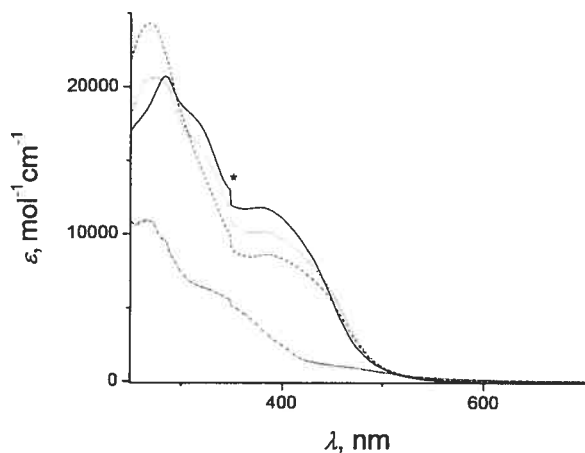


Figure 5.4. Absorption spectra of $(\text{dmbp})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}^{n+}$: **9e** (····), **10e** (—), **11e** (---) and **12e** (— · · ·).

The emission spectra of the complexes were recorded in acetonitrile solution and are exemplified in Figure 5.7. The emission maxima are gathered in Table 5.7. The emission spectra have been attributed mainly to the $^3\text{MLCT } d\pi \leftarrow \pi^*(\text{bpm})$ state. The emission maxima are red-shifted with the expanding conjugated structure of the chelate ligand in going from the complexes having identical chemical environments. This shift is similar to that observed in the electronic absorption spectra, following the order $\text{dpb} > \text{dmpb} > \text{dmb}$. The electron releasing methoxy group in the case of ligand **3e** leads to a blue-shift compared to **3b**, while the non-planar structure of **3d** further shifts the emission maxima to higher energy.

The variation of the axial ligand alters the energy of the lowest excited state. Consistent with the $^1\text{MLCT}$ assignments, the emission maxima follow the order: $\text{Cl} > \text{tBupy} > \text{ppy} > \text{MeCN}$, for which the complex with the lowest electron density on Re has the highest emission energy. Figure 5.5 shows emission spectra of complexes having same bidiazine ligand dmbp and different axial ligands, for which an increase in emission energy with an increase in π -acceptor

ability of the spectator ligand is noticed. Furthermore, in the case of the complex **11e**, two emissions were detected. A mix of $^3\text{MLCT}$ and ^3IL emissions is possible,^[26] with the $\text{Re } d\pi-\pi^*(\text{dmbp})$ $^3\text{MLCT}$ band found at higher energy.

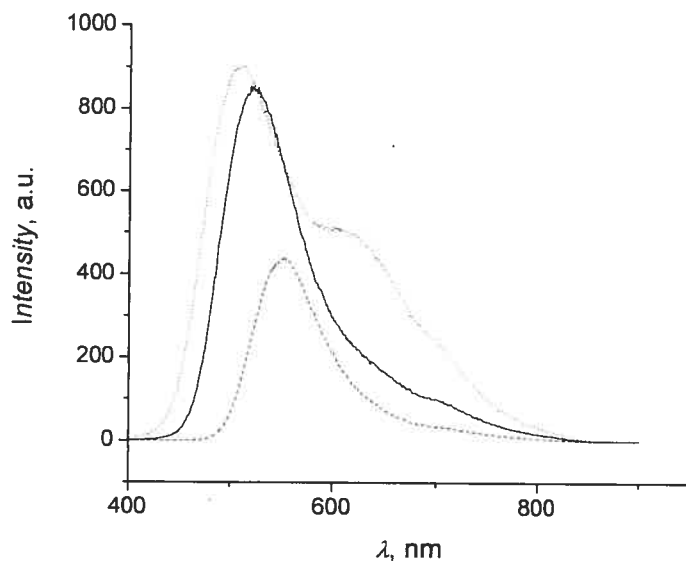


Figure 5.5. Emission spectra of the $[(\text{dmbp})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]^n$ complexes in acetonitrile solution: **10e** (dotted line), **11e** (full line), **12e** (dashed line).

Conclusions

The electrochemical and spectroscopic properties of a new series of bidiazine-based rhenium tricarbonyl complexes have been investigated. Disubstitution of the 4,4'-bipyrimidine ligand is an efficient way to tune the energy of the ground and excited states and, consequently, the spectroscopic and electrochemical properties of the complexes. The delocalization of the π -electronic system in the chelate ligand lowers the energy of the LUMO orbitals and red-shifts the absorption and emission bands, and allows more facile reduction of the complexes. Furthermore, variation of the axial ligand alters the energy of the lowest excited state by modifying the

electron density on rhenium center. Thus, Re(I) tricarbonyl complexes are more flexible towards potential chelating ligands as they still maintain higher energy excited states than Ru(II) or Os(II) complexes with π -accepting bidentate ligands. We are currently investigating the incorporation of these Re(I) complexes into larger polymetallic assemblies and will report on this work in due course.

Experimental

Materials: The ligands R_2bpm were synthesized according to a general procedure.^[27] Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was purchased from Aldrich and purified by recrystallization from toluene-methanol. Acetonitrile and dimethylformamide for photophysical and electrochemical experiments were of spectroscopic grade. High resolution mass spectrometry analyses were performed by Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal.

Instrumentation: Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in $CDCl_3$ and CD_3CN at room temperature (r.t.) on a Bruker AV400 spectrometer at 400 MHz for 1H NMR and at 100MHz for ^{13}C NMR. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to residual solvent protons (7.26 ppm for chloroform-d and 1.93 ppm for acetonitrile- d_3) and carbon resonance of the solvent. Accurate mass measurements were performed with an LC-MSD-TOF instrument from Agilent technologies in electrospray positive ionization mode. Electronic absorption and emission spectra were recorded on a Cary 500i UV-Vis-NIR spectrophotometer and a Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer, respectively. Electrochemistry data were collected in deaerated acetonitrile or DMF with 0.1 M Bu_4NPF_6 on a BAS CV-50W

Voltammetric Analyzer. Redox potentials were corrected by internal reference ferrocene (395 mV for acetonitrile vs SCE and 432mV for DMF vs SCE).

Preparation of compounds

General procedure for the synthesis of (N-N)Re(CO)₃Cl 9b-9e

Re(dpb)(CO)₃Cl (9b). A solution of 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (0.06 g, 0.19 mmol) and Re(CO)₅Cl (0.07 g, 0.19 mmol) in toluene was heated to reflux for 2 h. The precipitate that formed on cooling was dissolved in chloroform and was reprecipitated by addition of hexane and was isolated by filtration. Yield: 39%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.82 (s, 2H, H₂), 8.77 (s, 2H, H₅), 8.54 (d, *J* = 4 Hz, 4H, H_{2',6'}), 7.71 (m, 6H, H_{3',4',5'}). HRMS: calcd [M]⁺ for C₂₅H₁₇N₅O₃Re (M-Cl+C₂H₃N), 622.0883; found, 622.0862.

Re(dnb)(CO)₃Cl (9d). Yield: 73%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.90 (s, 2H, H₂), 8.51 (s, 2H, H₅), 8.31 (d, *J* = 6 Hz, 2H, H_{8'}), 8.11 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_{2',4'}), 7.85 (d, *J* = 6 Hz, 2H, H_{5'}), 7.65 (t, *J* = 7 Hz, 6H, H_{3',6',7'}). HRMS: calcd [M]⁺ for C₃₃H₂₁N₅O₃Re (M-Cl+C₂H₃N), 722.1196; found, 722.1191.

Re(dmpb)(CO)₃Cl (9e). Yield: 84%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.12 (s, 2H, H₂), 8.73 (s, 2H, H₅), 8.29 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{2',6'}), 7.14 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{3',5'}), 4.02 (s, 6H, O-Me). HRMS: calcd [M]⁺ for C₂₇H₂₁N₅O₅Re (M-Cl+C₂H₃N), 682.1094; found, 682.1114.

General procedure for the synthesis of [(N-N)Re(CO)₃MeCN](PF₆) 10b-10e.

[Re(dpb)(CO)₃MeCN](PF₆) (10b). To a solution of complex **9b** (0.07 g, 0.22 mmol) in acetonitrile was added 1 equiv. of AgPF₆ (0.056 g, 0.2 mmol) and the mixture was refluxed overnight. The resulting solution was filtered and a saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added to the filtrate. Partial removal of the solvent and addition of water gave a brown-yellow

precipitate in about 45% yield after filtration. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.59 (s, 2H, H_2), 8.97 (s, 2H, H_5), 8.41 (d, $J = 4$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 7.68 (m, 6H, $\text{H}_{3',4',5'}$). HRMS: calcd $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$, 622.0883; found, 622.0870.

$[\text{Re}(\text{dnb})(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$ (10d). Yield: 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.77 (s, 2H, H_2), 8.77 (s, 2H, H_5), 8.46 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_8), 8.08 (d, $J = 8$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',4'}$), 7.97 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_5), 7.67 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H_7), 7.59 (t, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{H}_{3',6'}$). HRMS: calcd $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$, 722.1196; found, 722.1185.

$[\text{Re}(\text{dmpb})(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$ (10e). Yield: 58%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.52 (s, 2H, H_2), 8.88 (s, 2H, H_5), 8.43 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 7.11 (d, $J = 9$ Hz, 4H, $\text{H}_{3',5'}$), 3.93 (s, 6H, O-Me). HRMS: calcd $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5\text{Re}$, 682.1094; found, 682.1092.

General procedure for the synthesis of $[(\text{N-N})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$ 11b-11e

$[\text{Re}(\text{dpb})(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$ (11b). A solution of **10b** (0.05 g, 0.06 mmol) in THF was heated overnight with 10 equiv of ppy (0.08 g, 0.6 mmol). After cooling, the addition of water precipitated the complex as hexafluorophosphate salt, which was isolated by filtration. Yield: 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.72 (s, 2H, H_2), 9.13 (s, 2H, H_5), 8.50 (d, $J = 4$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',6'}$), 8.22 (d, 2H, $\text{H}_{2,6\text{-py}}$), 7.79 (d, 2H, $\text{H}_{2',6'\text{-phenyl-py}}$), 7.70 (m, 6H, $\text{H}_{3',4',5'}$), 7.59 (d, 2H, $\text{H}_{3,5\text{-py}}$), 7.50 (m, 3H, $\text{H}_{3',4',5'\text{-phenyl-py}}$). HRMS: calcd $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$, 736.13529; found, 736.13499.

$[\text{Re}(\text{dnb})(\text{CO})_3(\text{ppy})](\text{PF}_6)$ (11d). Yield: 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 9.90 (s, 2H, H_2), 8.89 (s, 2H, H_5), 8.86 (d, 2H, $\text{H}_{2,6\text{-py}}$), 8.68 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_8), 8.06 (d, $J = 8$ Hz, 4H, $\text{H}_{2',4'}$), 8.00 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_5), 7.86 (d, 2H, $\text{H}_{2',6'\text{-phenyl-py}}$), 7.64 (m, 8H, $\text{H}_{3',6',7'}$, $\text{H}_{3,5\text{-py}}$), 7.59 (t, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{H}_{3',6'}$), 7.52 (m, 3H, $\text{H}_{3',4',5'\text{-phenyl-py}}$). HRMS: calcd $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$, 836.1666; found, 836.1657.

[Re(dmpb)(CO)₃(ppy)](PF₆) (11e). Yield: 76%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.60 (s, 2H, H₂), 8.94 (s, 2H, H₅), 8.52 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{2',6'}), 8.23 (d, 2H, H_{2,6-py}), 7.69 (d, 2H, H_{2',6'-phenyl-py}), 7.61 (d, 2H, H_{3,5-py}), 7.50 (m, 3H, H_{3',4',5'-phenyl-py}), 7.10 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{3',5'}), 3.93 (s, 6H, O-Me). HRMS: calcd [M]⁺ for C₃₆H₂₇N₅O₅Re, 796.15642; found, 796.15651.

[Re(dmpb)(CO)₃(*t*-Bupy)](PF₆) (12e). A solution of **10e** (0.05 g, 0.06 mmol) in THF was heated overnight with 10 equiv of *t*Bupy (0.08 mL, 0.5 mmol). After cooling, the addition of water precipitated the complex as hexafluorophosphate salt. Yield: 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.58 (s, 2H, H₂), 8.83 (s, 2H, H₅), 8.50 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{2',6'}), 8.12 (d, 2H, H_{2,6-py}), 7.42 (d, 2H, H_{3,5-py}), 7.00 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{3',5'}), 3.93 (s, 6H, O-Me), 1.45 (s, 9H, *t*Bu). HRMS: calcd [M]⁺ for C₃₄H₃₁N₅O₅Re, 776.18772; found, 776.18720.

Acknowledgement We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the Université de Montréal for financial support.

References

- [1] Creutz, C. ; Sutin, N., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1975, **72**, 2858.
- [2] Kober, E.M.; Marshall, J.L.; Dressick, W.J.; Sullivan, B.P.; Caspar, J.V.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2755.
- [3] Juris, A.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A, *Coord. Chem Rev.*, 1988, **84**, 85.
- [4] Medlycott, E.A.; Hanan, G.S., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133.
- [5] Polson, M.I.J.; Medlycott, E.A.; Hanan, G.S.; Mikelsons, L.; Taylor, N.J.; Watanabe, M.; Tanaka, Y.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S., *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 3640.

-
- [6] Anderson, P.A.; Keene, F.R.; Meyer, T.J.; Moss, J.A.; Strouse, G.F.; Treadway, J.A., *Dalton Trans.*, 2002, 3820.
- [7] Strouse, G.F.; Schoonover, J.R.; Duesing, R.; Boyde, S.; Jones Jr. W.E.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 473.
- [8] Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 147.
- [9] Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L., *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 993.
- [10] Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., *Helv. Chim Acta*, 1986, **69**, 1990.
- [11] Sullivan, B.P.; Meyer, T.J., *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1244.
- [12] Yang, L.; Ren, A.M.; Feng, J.K.; Liu, X.D.; Ma, Y.G.; Zhang, H.X., *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 5672.
- [13] Fang, Y.-Q.; Taylor, N.J.; Hanan, G.S.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S.; Nierengarten, H.; Dorselaer, A. Van H., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7912.
- [14] [14a] Dattelbaum, D.M.; Meyer, T.J., *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 4519; [14b] Hino, J.K.; Ciana, L.D.; Dressick, W.J.; Sullivan, B.P., *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 1072.
- [15] Wrighton, M.; Morse, D.L., *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 998.
- [16] Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E.C.; Thompson, A.M.W.C., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2759.
- [17] Kaim, W.; Kohlmann, S., *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 2909.
- [18] Kaim, W.; Kramer, H.E.A.; Vogler, C.; Rieker, J., *J. Organomet. Chem.* 1989, **367**, 107.
- [19] Ernst, S.; Kaim, W., *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 3578.
- [20] Sacksteder, L.A.; Zipp, A.P.; Brown, E.A.; Streich, J.; Demas, J.N.; DeGraff, B.A., *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 4335.

[21] Fredericks, S.M.; Luong, J.C.; Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 7415.

[22] Klein, A.; Vogler, C.; Kaim, W., *Organometallic*. 1996, **15**, 236.

[23] CCDC 263105 and 263106 contain the supplementary crystallographic data for this paper.

These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via

www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

[24] Wolcan, E.; Torchia, G.; Tocho, J.; Piro, O.E.; Juliarena, P.; Ruiz, G.; Feliz, M.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 2194.

[25] Farrugia, L.J., *J. Appl. Cryst* 1997, **30**, 565.

[26] Juris, A.; Campagna, S.; Bidd, I.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., *Inorg. Chem.* 1988, **27**, 4007.

[27] Ioachim, E.; Medlycott, E.A.; Polson, M.I.J.; Hanan, G.S., *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 3775-3780.

VI. Conclusions et projets futurs

Dans le cadre de notre programme, qui consiste à créer des ligands multidentates, des nouveaux ligands à base de 4,4'-bipyrimidine ont été synthétisés et caractérisés. Nous avons trouvé une méthode efficace et rapide de synthétiser des structures contenant des unités 4,4'-bipyrimidine. L'utilisation des enaminones dans la préparation des nouveaux ligands permet de les obtenir avec des bons rendements et la méthode peut être appliquée dans le design d'autres ligands multidentates à base d'azote. La plupart des nouveaux ligands se réduisent plus facilement que la 4,4'-bipyrimidine, grâce à la présence d'une meilleure délocalisation dans le ligand. Des ligands accepteurs avec des orbitales π^* de basse énergie peuvent être utilisés pour déplacer vers le rouge l'énergie de la bande MLCT. L'orbitale de plus basse énergie centrée sur le ligand amène des modifications importantes en ce qui concerne les propriétés électrochimiques des complexes de Ru(II), Re(I), Mo(0) et W(0) à base de ces nouveaux ligands.

Des nouveaux complexes hétéroleptiques de Ru(II) à base de bipyrimidines substituées ont été synthétisés et caractérisés et la structure d'un de ces complexes a été confirmée par la diffraction des rayons X. La présence des ligands accepteurs avec des orbitales π^* de basse énergie déplace vers le rouge la bande de transfert de charge métal-ligand Ru-bpm MLCT de plus basse énergie, tandis que les transitions MLCT Ru-bpy, aussi que les transitions centrées sur le ligand ($\pi \rightarrow \pi^*$) remplissent le spectre dans le domaine de plus hautes énergies. Les nouveaux complexes émettent en solution à la température ambiante, avec des durées de vie assez longues pour ce type de complexes. En même temps, le spectre d'émission est déplacé bathochromiquement par comparaison

à celui du complexe classique $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, et cet effet est attribué à la plus basse énergie du niveau π^* du ligand accepteur. La durée de vie n'est pas plus longue que celle du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Les complexes analogues d'osmium sont plus faciles à oxyder grâce à la présence des orbitales $d_{\pi}(\text{Os})$ de plus haute énergie par comparaison à celles de ruthénium. La même raison explique le déplacement bathochrome de la transition MLCT dans le cas des complexes de Os(II).

Les complexes homoleptiques de type $[\text{Ru}(\text{N-N})_3]^{2+}$, où N-N = 4,4'-bpm substituée ont été préparés et leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques ont été analysées. Ces complexes se réduisent plus facilement par comparaison au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dû à la présence des orbitales accepteurs de plus basse énergie dans le cas du ligand 4,4'-bipyrimidine substituée. Une meilleure délocalisation dans le cas de ce ligand stabilise les orbitales libres de type π^* et, par conséquence, baisse l'énergie d'absorption et d'émission pour les complexes homoleptiques de Ru(II) à base de 4,4'-bipyrimidine substituée. La présence du substituent thiophene pourrait offrir la possibilité de synthétiser des complexes polymétalliques par polymérisation électrochimique.

Une nouvelle famille de complexes de type tétracarbonyle de molybdène(0) et tungstène(0) à base de 4,4'-bipyrimidine substituée en position 6,6' a été aussi synthétisée et caractérisée. Le spectre d'absorption dans la région du visible de chaque composé indique un déplacement vers le rouge pour la bande de transfert de charge métal-ligand comparé à celui du complexe tétracarbonyle de 2,2'-bipyridine. Ceci démontre une meilleure délocalisation du système π -électronique dans la bipyrimidine substituée qui rend ces ligands des meilleurs accepteurs- π . Cette bande d'absorption est

déplacée vers plus basse énergie avec la diminution de la polarité du solvant. Les données électrochimiques sont en accord avec celles obtenues par spectroscopie d'absorption et indiquent que ces ligands sont des très bons accepteurs- π .

Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des nouveaux carbonyles de rhénium(I) à base de 4,4'-bpm substituées en positions 6,6' ont été investiguées. Il a été démontré que la substitution de la bipyrimidine baisse l'énergie de la transition MLCT et facilite en même temps la réduction de ces complexes. Les meilleures propriétés accepteurs de ces nouveaux ligands stabilisent les orbitales métalliques, en permettant l'oxydation des centres métalliques aux potentiels plus positifs. La variation du ligand axial peut aussi modifier l'énergie à laquelle les complexes absorbent et émettent.

Les nouveaux complexes métalliques décrits à parcour de ce mémoire peuvent être utilisées avec succès dans des systèmes qui reproduisent la photosynthèse naturelle, avec la photoréduction de l'eau et dioxyde de carbone.

Pour l'avenir, des nouveaux photosensibilisateurs polymétalliques peuvent être créés. La nouvelle méthode de synthèse par dimerization des nouveaux ligands décrite dans ce mémoire peut être utilisée pour la création des nouveaux ligands polydentates, comme il est suggéré dans la figure 6.1. Les complexes polymétalliques de ruthénium à base de ces nouveaux ligands proposés ci-dessus pourraient fonctionner comme antennes dans des systèmes récolteurs d'énergie utilisés dans la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique. Les ligands pont de type polyazine amènent les centres métalliques à proximité un de l'autre, en permettant le transfert d'énergie ou d'électron.

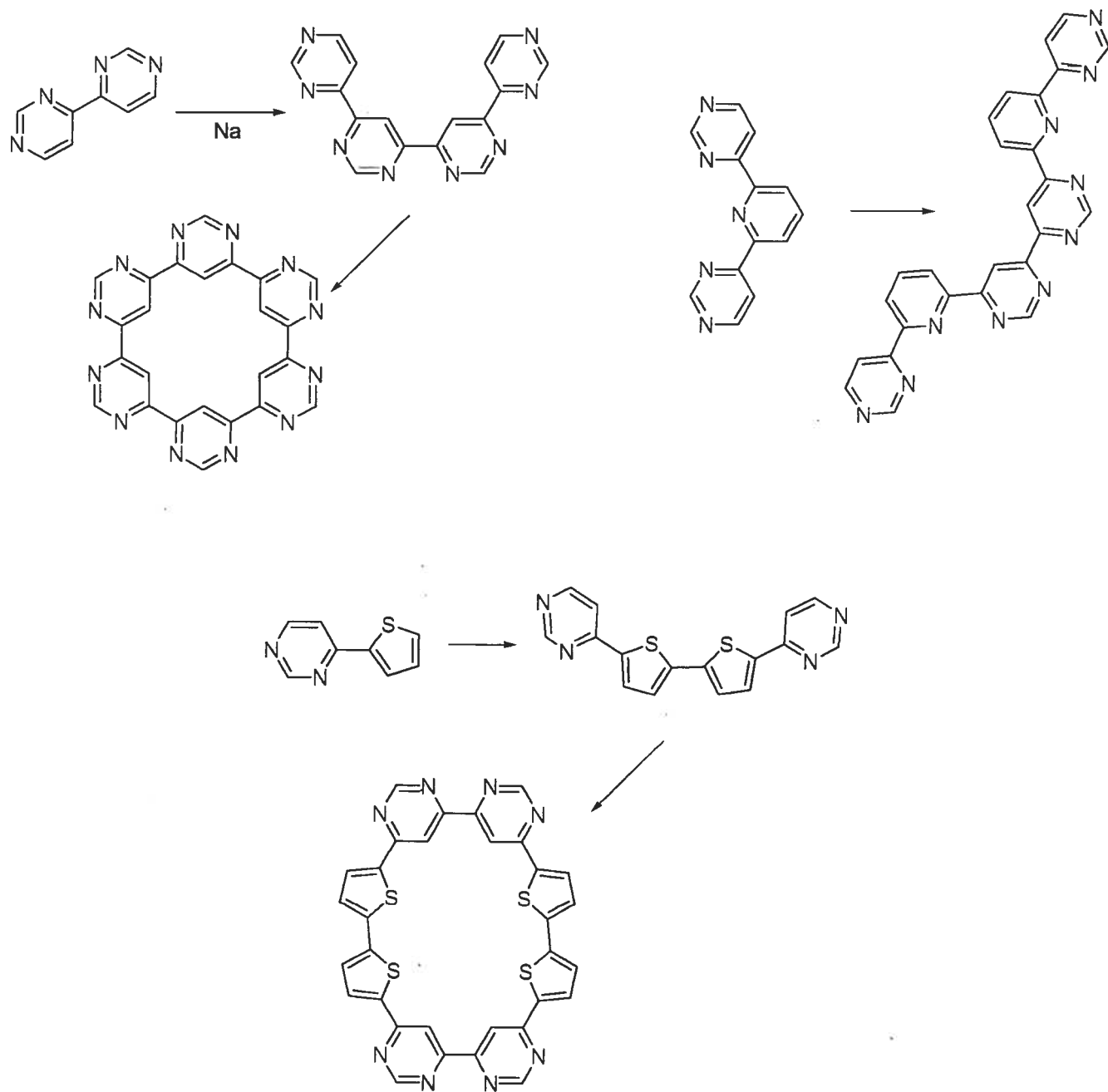


Figure 6.1. Models des nouveaux ligands polydentates.

Une autre application de ces ligands serait la création des systèmes polymétalliques mixte, à base de ruthénium et platinum, qui combine les propriétés luminescentes des complexes de Ru(II) avec celles thérapeutiques de complexes de platinum (Figure 6.2).

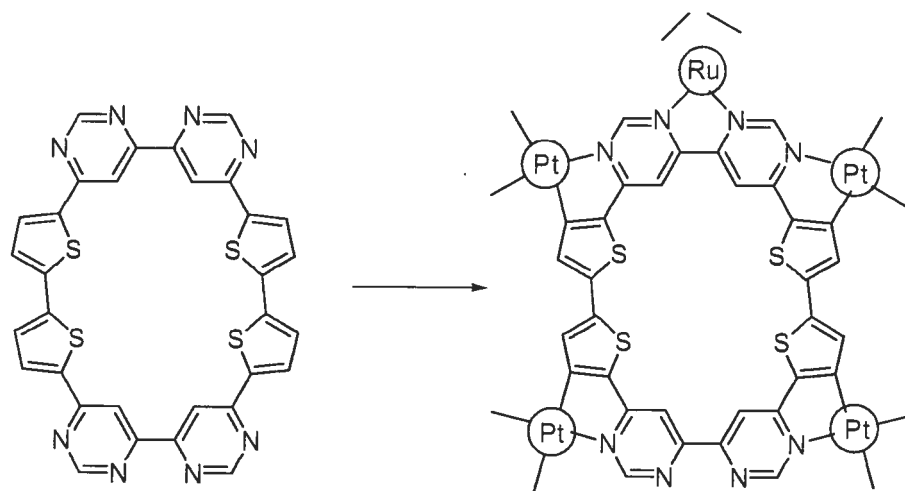


Figure 6.2. Un possible système polymétallique avec des applications en but médical.

Les complexes polymétalliques restent au milieu de l'intérêt de la recherche, grâce à une combinaison unique entre leur stabilité chimique et leurs propriétés électrochimiques et photophysiques. Ils sont utilisés comme colorant dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, comme unités redox actives dans différents dispositifs. Le transfert d'énergie est facilité par la présence d'un plus grand nombre de centres métalliques, qui rend en même temps les complexes comme meilleurs récolteurs d'énergie.

Annexes

Annexe I Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (3e).....	A-2
Annexe II Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(2'-thiènyle)-4,4'-bipyrimidine (3g).....	A-8
Annexe III Données cristallographiques supplémentaires, composé [Ru(bpy) ₂ (3b)](PF ₆) ₂ (4b).....	A-14
Annexe IV Données cristallographiques supplémentaires, composé (dnb)Re(bpy) ₂ (CO) ₃ Cl(9d).....	A-22
Annexe V Données cristallographiques supplémentaires, composé [(dmpb)Re(bpy) ₂ (CO) ₃ MeCN](PF ₆) (10e).....	A-30

Annexe I

Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (**3d**).

CCDC 262984 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Table II.1. Crystal data and structure refinement for 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (**3d**).

Empirical formula	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂
Formula weight	370.40
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 7.16740(10) Å α = 90 b = 8.32710(10) Å β = 98.0460(10) c = 14.9545(2) Å γ = 90
Volume	883.75(2)Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.392 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.744 mm ⁻¹
F(000)	388
Goodness-of-fit on F ²	1.091
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1348
R indices (all data)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1479
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.236 e/Å ³

Table I.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (**3d**).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	0.6654 (2)	0.4207 (2)	0.31679 (11)	0.0303 (4)
H1A	0.6639	0.5286	0.2904	0.045
H1B	0.7932	0.3951	0.3456	0.045
H1C	0.5788	0.4172	0.3620	0.045
O2	0.60715 (14)	0.30572 (12)	0.24703 (7)	0.0256 (3)
C3	0.4297 (2)	0.31966 (16)	0.20156 (10)	0.0204 (3)
C4	0.3799 (2)	0.20880 (16)	0.13266 (10)	0.0212 (3)
H4	0.4693	0.1313	0.1193	0.025
C5	0.2018 (2)	0.21053 (16)	0.08352 (10)	0.0206 (3)
H5	0.1693	0.1330	0.0373	0.025
C6	0.06809 (19)	0.32548 (16)	0.10101 (9)	0.0187 (3)
C7	0.1210 (2)	0.43698 (17)	0.16952 (10)	0.0216 (3)
H7	0.0325	0.5157	0.1824	0.026
C8	0.3000 (2)	0.43574 (17)	0.21939 (10)	0.0220 (3)
H8	0.3335	0.5135	0.2653	0.026
C9	-0.11958 (19)	0.32916 (16)	0.04511 (9)	0.0185 (3)
N10	-0.15498 (17)	0.21397 (15)	-0.01845 (8)	0.0230 (3)
C11	-0.3220 (2)	0.22053 (17)	-0.07018 (10)	0.0242 (4)
H11	-0.3452	0.1398	-0.1152	0.029
N12	-0.46058 (17)	0.32600 (14)	-0.06677 (8)	0.0215 (3)
C13	-0.42402 (19)	0.43980 (16)	-0.00293 (9)	0.0182 (3)
C14	-0.25503 (18)	0.44659 (16)	0.05433 (9)	0.0187 (3)
H14	-0.2317	0.5286	0.0986	0.022

Table I.3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (**3d**).

C1—O2	1.4346 (18)	C7—C8	1.391 (2)
O2—C3	1.3605 (17)	C9—N10	1.3492 (18)
C3—C4	1.392 (2)	C9—C14	1.3982 (19)
C3—C8	1.393 (2)	N10—C11	1.332 (2)
C4—C5	1.381 (2)	C11—N12	1.3323 (19)
C5—C6	1.405 (2)	N12—C13	1.3446 (18)
C6—C7	1.395 (2)	C13—C14	1.3831 (19)
C6—C9	1.481 (2)	C13—C13 ⁱ	1.492 (3)
C3—O2—C1	117.57 (11)	N10—C9—C14	120.13 (13)
O2—C3—C4	115.98 (12)	N10—C9—C6	116.69 (12)
O2—C3—C8	124.48 (13)	C14—C9—C6	123.16 (12)
C4—C3—C8	119.54 (13)	C11—N10—C9	116.42 (12)
C5—C4—C3	120.59 (13)	N10—C11—N12	128.24 (13)
C4—C5—C6	120.79 (13)	C11—N12—C13	114.80 (12)
C7—C6—C5	117.91 (13)	N12—C13—C14	122.35 (12)
C7—C6—C9	122.17 (12)	N12—C13—C13 ⁱ	116.36 (15)
C5—C6—C9	119.89 (13)	C14—C13—C13 ⁱ	121.30 (15)
C8—C7—C6	121.60 (13)	C13—C14—C9	118.06 (13)
C7—C8—C3	119.55 (13)		

Table I.4. Anisotropic parameters (\AA^2) for 6,6'-bis(*p*-methoxyphenyl)-4,4'-bipyrimidine (3d).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0250 (8)	0.0318 (8)	0.0310 (8)	-0.0012 (6)	-0.0070 (6)	-0.0010 (7)
O2	0.0192 (6)	0.0268 (6)	0.0287 (6)	0.0016 (4)	-0.0040 (4)	0.0002 (4)
C3	0.0179 (7)	0.0219 (7)	0.0209 (7)	-0.0009 (5)	0.0004 (5)	0.0059 (5)
C4	0.0202 (7)	0.0178 (7)	0.0254 (7)	0.0026 (5)	0.0029 (5)	0.0038 (5)
C5	0.0253 (8)	0.0165 (7)	0.0198 (7)	0.0004 (5)	0.0025 (5)	0.0014 (5)
C6	0.0197 (7)	0.0182 (7)	0.0182 (7)	0.0002 (5)	0.0020 (5)	0.0034 (5)
C7	0.0221 (8)	0.0212 (7)	0.0213 (7)	0.0040 (5)	0.0021 (5)	0.0000 (5)
C8	0.0209 (7)	0.0238 (7)	0.0207 (7)	-0.0005 (5)	0.0007 (5)	-0.0016 (5)
C9	0.0194 (7)	0.0181 (7)	0.0182 (7)	-0.0003 (5)	0.0034 (5)	0.0030 (5)
N10	0.0218 (7)	0.0212 (7)	0.0249 (7)	0.0019 (4)	-0.0002 (5)	-0.0033 (5)
C11	0.0275 (8)	0.0204 (7)	0.0237 (7)	0.0016 (5)	-0.0002 (6)	-0.0047 (6)
N12	0.0226 (7)	0.0201 (6)	0.0211 (6)	0.0005 (4)	0.0009 (5)	-0.0015 (4)
C13	0.0199 (7)	0.0174 (7)	0.0175 (7)	-0.0008 (5)	0.0031 (5)	0.0023 (5)
C14	0.0198 (7)	0.0180 (7)	0.0182 (7)	0.0002 (5)	0.0025 (5)	0.0001 (5)

Annexe II

Données cristallographiques supplémentaires, composé 6,6'-bis(2'-thiényl)-4,4'-bipyrimidine (**3g**).

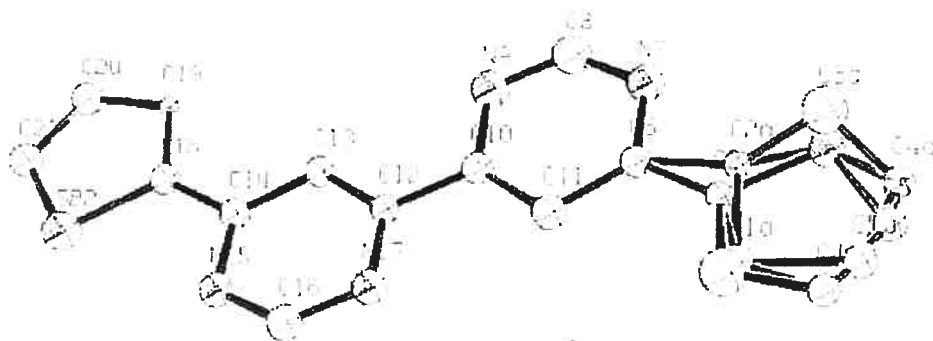


Fig. A-2. Structure du ligand 6,6'-bis(2'-thiènyle)-4,4'-bipyrimidine (**3g**).

Table II.1. Crystal data and structure refinement for 6,6'-bis(2'-thienyle)-4,4'-bipyrimidine (**3g**).

Empirical formula	$C_{16}H_{10}N_4S_2$
Formula weight	322.40
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	$a = 9.4379(3)$ Å $\alpha = 90$ $b = 21.3331(6)$ Å $\beta = 110.7200(10)$ $c = 7.3658(2)$ Å $\gamma = 90$
Volume	$1387.11(7)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.544 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.483 mm ⁻¹
Goodness-of-fit on F ²	0.927
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0764$, $wR_2 = 0.1914$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1300$, $wR_2 = 0.2168$
Largest diff. peak and hole	1.291 and -0.542 e/Å ³

Table II.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for 6,6'-bis(2'-thienyle)-4,4'-bipyrimidine (**3g**).

	Occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
S1	0.919 (5)	0.2999 (2)	0.68268 (9)	0.2274 (3)	0.0292 (8)
C2	0.919 (5)	0.3427 (6)	0.76046 (12)	0.2699 (10)	0.0167 (19)
C3	0.919 (5)	0.2171 (7)	0.8017 (3)	0.1709 (17)	0.045 (3)
H3	0.919 (5)	0.2177	0.8461	0.1815	0.054
C4	0.919 (5)	0.0902 (8)	0.7639 (3)	0.0529 (10)	0.0204 (19)
H4	0.919 (5)	-0.0029	0.7813	-0.0298	0.024
C5	0.919 (5)	0.1191 (4)	0.6971 (3)	0.0734 (9)	0.023 (2)
H5	0.919 (5)	0.0474	0.6656	0.0099	0.028
S1A	0.08	0.224 (3)	0.7891 (12)	0.166 (5)	0.0292 (8)
C2A	0.08	0.358 (5)	0.737 (2)	0.298 (10)	0.0167 (19)
C3A	0.08	0.291 (8)	0.676 (2)	0.306 (10)	0.045 (3)
H3A	0.081 (5)	0.3212	0.6462	0.4082	0.054
C4A	0.08	0.166 (7)	0.6706 (17)	0.121 (10)	0.0204 (19)
H4A	0.081 (5)	0.1337	0.6323	0.0532	0.024
C5A	0.08	0.098 (6)	0.731 (2)	0.054 (10)	0.023 (2)
H5A	0.081 (5)	-0.0013	0.7377	-0.0371	0.028
C6	1	0.4914 (5)	0.7808 (3)	0.3968 (8)	0.0215 (18)
N7	1	0.5861 (7)	0.7355 (3)	0.5032 (8)	0.0317 (17)
C8	1	0.7201 (9)	0.7548 (4)	0.6201 (11)	0.036 (2)
H8	1	0.7855	0.7232	0.6952	0.044
N9	1	0.7750 (6)	0.8120 (3)	0.6466 (8)	0.0321 (16)
C10	1	0.6821 (7)	0.8576 (3)	0.5365 (9)	0.0227 (18)
C11	1	0.5334 (8)	0.8456 (3)	0.4022 (10)	0.0276 (19)
H11	1	0.4690	0.8771	0.3247	0.033
C12	1	0.7463 (7)	0.9215 (3)	0.5626 (9)	0.0194 (17)
C13	1	0.8916 (7)	0.9340 (3)	0.6838 (9)	0.0209 (18)
H13	1	0.9575	0.9015	0.7525	0.025
C14	1	0.9392 (7)	0.9970 (3)	0.7024 (9)	0.0220 (18)
N15	1	0.8445 (6)	1.0433 (3)	0.6027 (7)	0.0261 (15)
C16	1	0.7071 (8)	1.0248 (3)	0.4875 (10)	0.030 (2)
H16	1	0.6410	1.0569	0.4161	0.036
N17	1	0.6516 (6)	0.9672 (3)	0.4603 (8)	0.0260 (15)
S22	1	1.1417 (2)	1.09356 (9)	0.8507 (3)	0.0352 (7)
C21	1	1.3168 (8)	1.0780 (3)	1.0080 (10)	0.0277 (19)
H21	1	1.3921	1.1090	1.0623	0.033
C20	1	1.3377 (8)	1.0155 (3)	1.0485 (10)	0.0254 (18)
H20	1	1.4298	0.9989	1.1365	0.031
C19	1	1.2102 (6)	0.9770 (3)	0.9480 (8)	0.0085 (15)
H19	1	1.2058	0.9327	0.9587	0.010
C18	1	1.0917 (7)	1.0155 (3)	0.8301 (9)	0.0222 (18)

Table II.3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for 6,6'-bis(2'-thienyle)-4,4'-bipyrimidine (**3g**).

S1—C5	1.7097 (10)	C8—H8	0.95
S1—C2	1.7103 (10)	N9—C10	1.367 (8)
C2—C3	1.4497 (10)	C10—C11	1.425 (9)
C2—C6	1.4501 (10)	C10—C12	1.476 (9)
C3—C4	1.4499 (7)	C11—H11	0.95
C3—H3	0.95	C12—N17	1.357 (8)
C4—C5	1.4492 (10)	C12—C13	1.372 (8)
C4—H4	0.95	C13—C14	1.408 (9)
C5—H5	0.95	C13—H13	0.95
S1a—C2a	1.707 (19)	C14—N15	1.360 (8)
S1a—C5a	1.712 (19)	C14—C18	1.467 (9)
C2a—C3a	1.46 (2)	N15—C16	1.334 (8)
C2a—C6	1.53 (5)	C16—N17	1.323 (8)
C3a—C4a	1.45 (2)	C16—H16	0.95
C3a—H3a	0.95	S22—C21	1.682 (7)
C4a—C5a	1.451 (19)	S22—C18	1.724 (7)
C4a—H4a	0.95	C21—C20	1.365 (9)
C5a—H5a	0.95	C21—H21	0.95
C6—N7	1.360 (8)	C20—C19	1.428 (8)
C6—C11	1.436 (9)	C20—H20	0.95
N7—C8	1.319 (9)	C19—C18	1.410 (8)
C8—N9	1.312 (8)	C19—H19	0.95
C5—S1—C2	93.6 (3)	N7—C8—H8	115.7
C3—C2—C6	125.1 (4)	C8—N9—C10	115.9 (6)
C3—C2—S1	113.5 (4)	N9—C10—C11	123.5 (6)
C6—C2—S1	121.3 (4)	N9—C10—C12	115.6 (6)
C2—C3—C4	108.6 (6)	C11—C10—C12	120.9 (6)
C2—C3—H3	125.7	C10—C11—C6	112.7 (6)
C4—C3—H3	125.7	C10—C11—H11	123.6
C5—C4—C3	113.6 (6)	C6—C11—H11	123.6
C5—C4—H4	123.2	N17—C12—C13	122.1 (6)
C3—C4—H4	123.2	N17—C12—C10	115.6 (6)
C4—C5—S1	110.7 (4)	C13—C12—C10	122.3 (6)
C4—C5—H5	124.7	C12—C13—C14	117.5 (6)
S1—C5—H5	124.7	C12—C13—H13	121.3
C2A—S1A—C5A	93.10 (14)	C14—C13—H13	121.3
C3A—C2A—C6	146 (3)	N15—C14—C13	120.9 (6)
C3A—C2A—S1A	111 (2)	N15—C14—C18	117.4 (6)
C6—C2A—S1A	101 (2)	C13—C14—C18	121.7 (6)
C4A—C3A—C2A	105 (2)	C16—N15—C14	115.7 (6)
C4A—C3A—H3A	127.6	N17—C16—N15	128.0 (7)
C2A—C3A—H3A	127.6	N17—C16—H16	116
C3A—C4A—C5A	111 (2)	N15—C16—H16	116
C3A—C4A—H4A	124.3	C16—N17—C12	115.9 (6)
C5A—C4A—H4A	124.3	C21—S22—C18	92.3 (3)
C4A—C5A—S1A	109.20 (18)	C20—C21—S22	112.0 (6)
C4A—C5A—H5A	125.4	C20—C21—H21	124
S1A—C5A—H5A	125.4	S22—C21—H21	124
N7—C6—C11	123.3 (5)	C21—C20—C19	114.7 (6)
N7—C6—C2	116.6 (5)	C21—C20—H20	122.7
C11—C6—C2	120.0 (5)	C19—C20—H20	122.7
N7—C6—C2A	95.90 (13)	C18—C19—C20	108.9 (5)
C11—C6—C2A	140.80 (14)	C18—C19—H19	125.5
C2—C6—C2A	20.80 (13)	C20—C19—H19	125.5
C8—N7—C6	115.9 (6)	C19—C18—C14	128.5 (6)
N9—C8—N7	128.6 (7)	C19—C18—S22	112.0 (5)
N9—C8—H8	115.7	C14—C18—S22	119.4 (5)

C5—S1—C2—C3	1.7 (8)	C8—N9—C10—C12	-178.2 (6)
C5—S1—C2—C6	-179.3 (6)	N9—C10—C11—C6	0.6 (9)
C6—C2—C3—C4	178.0 (8)	C12—C10—C11—C6	179.7 (6)
S1—C2—C3—C4	-3.00 (12)	N7—C6—C11—C10	-2.4 (9)
C2—C3—C4—C5	3.20 (12)	C2—C6—C11—C10	179.1 (6)
C3—C4—C5—S1	-2.0 (9)	C2A—C6—C11—C10	178 (5)
C2—S1—C5—C4	0.2 (6)	N9—C10—C12—N17	-177.0 (5)
C5A—S1A—C2A—C3A	-18 (6)	C11—C10—C12—N17	3.8 (9)
C5A—S1A—C2A—C6	174 (5)	N9—C10—C12—C13	2.3 (9)
C6—C2A—C3A—C4A	-171 (10)	C11—C10—C12—C13	-176.8 (6)
S1A—C2A—C3A—C4A	32 (7)	N17—C12—C13—C14	1.4 (9)
C2A—C3A—C4A—C5A	-33 (7)	C10—C12—C13—C14	-177.9 (6)
C3A—C4A—C5A—S1A	21 (7)	C12—C13—C14—N15	-0.4 (9)
C2A—S1A—C5A—C4A	-1 (6)	C12—C13—C14—C18	179.2 (6)
C3—C2—C6—N7	168.8 (9)	C13—C14—N15—C16	-0.7 (9)
S1—C2—C6—N7	-10.1 (9)	C18—C14—N15—C16	179.7 (5)
C3—C2—C6—C11	-12.60 (12)	C14—N15—C16—N17	0.9 (1)
S1—C2—C6—C11	168.5 (5)	N15—C16—N17—C12	0.1 (1)
C3—C2—C6—C2A	166 (10)	C13—C12—N17—C16	-1.2 (9)
S1—C2—C6—C2A	-13 (9)	C10—C12—N17—C16	178.1 (6)
C3A—C2A—C6—N7	19 (11)	C18—S22—C21—C20	-1.2 (6)
S1A—C2A—C6—N7	177 (3)	S22—C21—C20—C19	1.1 (8)
C3A—C2A—C6—C11	-162 (8)	C21—C20—C19—C18	-0.4 (8)
S1A—C2A—C6—C11	-3 (7)	C20—C19—C18—C14	-179.5 (6)
C3A—C2A—C6—C2	-164 (19)	C20—C19—C18—S22	-0.5 (6)
S1A—C2A—C6—C2	-5 (6)	N15—C14—C18—C19	180.0 (6)
C11—C6—N7—C8	2.4 (9)	C13—C14—C18—C19	0.4 (1)
C2—C6—N7—C8	-179.0 (6)	N15—C14—C18—S22	1.1 (8)
C2A—C6—N7—C8	-178 (3)	C13—C14—C18—S22	-178.6 (5)
C6—N7—C8—N9	-0.60 (11)	C21—S22—C18—C19	0.9 (5)
N7—C8—N9—C10	-1.00 (11)	C21—S22—C18—C14	-180.0 (5)
C8—N9—C10—C11	0.9 (1)		

Annexe III

Données cristallographiques supplémentaires, composé $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{3b})](\text{PF}_6)_2 (\mathbf{4b})$.

CCDC 262162 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

Table III.1. Crystal data and structure refinement for [Ru(bpy)₂(**3b**)](PF₆)₂ (**4b**).

Empirical formula	C ₄₀ H ₃₀ N ₈ Ru.(CH ₃ CN).2(PF ₆)
Formula weight	1054.78
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 13.0451(4) Å α = 90 b = 15.0205(5) Å β = 100.514(2) c = 21.4986(7) Å γ = 90
Volume	4141.8(2)Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.693 mm ⁻¹
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0460, wR ₂ = 0.11228
R indices (all data)	R ₁ = 0.0938, wR ₂ = 0.1376

Table III.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{3b})](\text{PF}_6)_2$ (**4b**).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ru1	0.15996 (3)	0.26930 (3)	0.257241 (18)	0.02636 (15)
N1	0.1119 (3)	0.3678 (3)	0.19055 (19)	0.0293 (10)
N2	0.0063 (3)	0.4890 (3)	0.1456 (2)	0.0363 (11)
N3	0.2657 (3)	0.2544 (2)	0.19731 (19)	0.0275 (9)
N4	0.4179 (3)	0.1929 (3)	0.1673 (2)	0.0362 (11)
N5	0.2297 (3)	0.1793 (3)	0.3248 (2)	0.0327 (10)
N6	0.2728 (3)	0.3480 (3)	0.31155 (19)	0.0308 (10)
N7	0.0454 (3)	0.2896 (3)	0.31029 (18)	0.0263 (9)
N8	0.0431 (3)	0.1852 (3)	0.21281 (18)	0.0281 (9)
C1	-0.0173 (5)	0.7193 (4)	-0.0261 (3)	0.0432 (14)
H1	-0.0358	0.7669	-0.0535	0.052
C2	0.0746 (4)	0.6729 (4)	-0.0266 (3)	0.0422 (14)
H2	0.1168	0.6887	-0.0553	0.051
C3	0.1044 (4)	0.6035 (4)	0.0151 (2)	0.0381 (13)
H3	0.1668	0.5737	0.0147	0.046
C4	0.0413 (4)	0.5778 (3)	0.0579 (2)	0.0326 (12)
C5	-0.0518 (4)	0.6240 (3)	0.0572 (3)	0.0381 (13)
H5	-0.0950	0.6077	0.0852	0.046
C6	-0.0809 (5)	0.6936 (4)	0.0156 (3)	0.0425 (14)
H6	-0.1434	0.7233	0.0157	0.051
C7	0.0687 (4)	0.5036 (3)	0.1035 (2)	0.0317 (12)
C8	0.0293 (4)	0.4219 (3)	0.1860 (2)	0.0349 (13)
H8	-0.0163	0.4115	0.2138	0.042
C9	0.1760 (4)	0.3817 (3)	0.1481 (2)	0.0308 (12)
C10	0.1555 (4)	0.4498 (3)	0.1041 (2)	0.0329 (12)
H10	0.1995	0.4594	0.0752	0.039
C11	0.2647 (4)	0.3192 (3)	0.1527 (2)	0.0301 (12)
C12	0.3425 (4)	0.1938 (4)	0.2007 (3)	0.0375 (13)
H12	0.3425	0.1478	0.2297	0.045
C13	0.4193 (4)	0.2598 (3)	0.1255 (2)	0.0313 (12)
C14	0.3411 (4)	0.3240 (3)	0.1167 (2)	0.0325 (12)
H14	0.3407	0.3691	0.0870	0.039
C15	0.5040 (4)	0.2585 (4)	0.0886 (2)	0.0343 (12)
C16	0.5444 (4)	0.1763 (4)	0.0747 (3)	0.0400 (13)
H16	0.5193	0.1243	0.0901	0.048
C17	0.6213 (4)	0.1714 (4)	0.0385 (3)	0.0439 (15)
H17	0.6479	0.1162	0.0298	0.053
C18	0.6590 (4)	0.2479 (4)	0.0151 (3)	0.0444 (15)
H18	0.7096	0.2445	-0.0102	0.053
C19	0.6209 (4)	0.3295 (4)	0.0297 (3)	0.0467 (15)
H19	0.6476	0.3812	0.0150	0.056
C20	0.5436 (4)	0.3355 (4)	0.0657 (3)	0.0408 (14)
H20	0.5181	0.3909	0.0748	0.049
C21	0.3286 (4)	0.3083 (4)	0.3637 (3)	0.0349 (12)
C22	0.4094 (4)	0.3514 (4)	0.4021 (3)	0.0475 (16)
H22	0.4464	0.3232	0.4378	0.057
C23	0.4348 (4)	0.4370 (4)	0.3871 (3)	0.0475 (16)
H23	0.4889	0.4672	0.4126	0.057
C24	0.3793 (4)	0.4769 (4)	0.3340 (3)	0.0425 (14)
H24	0.3966	0.5340	0.3227	0.051
C25	0.2984 (4)	0.4321 (3)	0.2979 (2)	0.0329 (12)

	x	y	z	U_{eq}
H25	0.2598	0.4604	0.2628	0.040
C'26	0.3017 (4)	0.2147 (4)	0.3725 (3)	0.0359 (13)
C'27	0.3495 (4)	0.1639 (4)	0.4229 (3)	0.0455 (15)
H27	0.3965	0.1900	0.4556	0.055
C'28	0.3272 (5)	0.0739 (4)	0.4245 (3)	0.0494 (16)
H28	0.3580	0.0388	0.4585	0.059
C'29	0.2588 (4)	0.0375 (4)	0.3751 (3)	0.0444 (15)
H29	0.2452	-0.0234	0.3746	0.053
C'30	0.2099 (4)	0.0904 (3)	0.3262 (3)	0.0375 (13)
H30	0.1624	0.0649	0.2936	0.045
C'31	-0.0435 (4)	0.2403 (3)	0.2936 (2)	0.0282 (11)
C'32	-0.1246 (4)	0.2446 (3)	0.3266 (2)	0.0325 (12)
H32	-0.1831	0.2088	0.3151	0.039
C'33	-0.1178 (4)	0.3028 (4)	0.3773 (3)	0.0381 (13)
H33	-0.1721	0.3074	0.3998	0.046
C'34	-0.0294 (4)	0.3535 (3)	0.3937 (2)	0.0345 (13)
H34	-0.0235	0.3934	0.4272	0.041
C'35	0.0503 (4)	0.3450 (3)	0.3600 (2)	0.0330 (12)
H35	0.1102	0.3790	0.3722	0.040
C'36	-0.0459 (4)	0.1857 (3)	0.2364 (2)	0.0296 (11)
C'37	-0.1334 (4)	0.1392 (3)	0.2068 (3)	0.0357 (13)
H37	-0.1942	0.1400	0.2237	0.043
C'38	-0.1297 (4)	0.0917 (4)	0.1521 (3)	0.0397 (13)
H38	-0.1882	0.0616	0.1311	0.048
C'39	-0.0383 (4)	0.0899 (4)	0.1293 (3)	0.0384 (13)
H39	-0.0337	0.0579	0.0929	0.046
C'40	0.0463 (4)	0.1357 (3)	0.1607 (2)	0.0332 (12)
H40	0.1085	0.1327	0.1455	0.040
P1	0.40881 (12)	0.59788 (10)	0.15839 (8)	0.0429 (4)
F11	0.4508 (3)	0.6887 (2)	0.13555 (19)	0.0709 (11)
F12	0.3819 (3)	0.6462 (2)	0.21924 (17)	0.0640 (10)
F13	0.5221 (3)	0.5737 (3)	0.19584 (19)	0.0731 (12)
F14	0.4328 (3)	0.5478 (2)	0.09658 (16)	0.0614 (10)
F15	0.2958 (3)	0.6206 (3)	0.12013 (18)	0.0663 (11)
F16	0.3680 (3)	0.5059 (2)	0.18168 (17)	0.0654 (11)
P2	0.22671 (12)	0.04105 (10)	0.03490 (7)	0.0378 (4)
F21	0.2093 (3)	-0.0636 (2)	0.02678 (17)	0.0576 (10)
F22	0.2156 (2)	0.0499 (2)	-0.03968 (13)	0.0449 (8)
F23	0.3486 (2)	0.0281 (2)	0.04081 (16)	0.0551 (9)
F25	0.1036 (3)	0.0542 (2)	0.02815 (15)	0.0577 (10)
F24	0.2361 (3)	0.0296 (3)	0.10963 (16)	0.0820 (14)
F26	0.2409 (3)	0.1447 (2)	0.0432 (2)	0.0818 (14)
C'51	0.3879 (6)	0.8818 (6)	0.2251 (4)	0.095 (3)
H51A	0.4095	0.8226	0.2165	0.143
H51B	0.4447	0.9124	0.2511	0.143
H51C	0.3677	0.9134	0.1860	0.143
C'52	0.2999 (8)	0.8771 (7)	0.2579 (5)	0.116 (4)
N53	0.2275 (8)	0.8756 (8)	0.2805 (5)	0.181 (6)

Table III.3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [Ru(bpy)₂(**3b**)](PF₆)₂ (**4b**).

Ru1–N7	2.061 (4)	C16–C17	1.379 (7)
Ru1–N3	2.065 (4)	C17–C18	1.381 (7)
Ru1–N5	2.069 (4)	C18–C19	1.380 (7)
Ru1–N6	2.073 (4)	C19–C20	1.382 (7)
Ru1–N8	2.073 (4)	C21–C22	1.376 (7)
Ru1–N1	2.076 (4)	C21–C26	1.470 (7)
N1–C8	1.338 (6)	C22–C23	1.381 (8)
N1–C9	1.363 (6)	C23–C24	1.372 (8)
N2–C8	1.330 (6)	C24–C25	1.368 (7)
N2–C7	1.340 (6)	C26–C27	1.378 (7)
N3–C12	1.345 (6)	C27–C28	1.386 (8)
N3–C11	1.365 (6)	C28–C29	1.371 (8)
N4–C12	1.321 (6)	C29–C30	1.378 (7)
N4–C13	1.350 (6)	C31–C32	1.379 (6)
N5–C30	1.361 (6)	C31–C36	1.474 (7)
N5–C26	1.366 (7)	C32–C33	1.387 (7)
N6–C25	1.353 (6)	C33–C34	1.373 (7)
N6–C21	1.358 (6)	C34–C35	1.377 (7)
N7–C35	1.347 (6)	C36–C37	1.391 (7)
N7–C31	1.367 (6)	C37–C38	1.384 (7)
N8–C36	1.349 (6)	C38–C39	1.369 (7)
N8–C40	1.352 (6)	C39–C40	1.369 (7)
C1–C6	1.384 (7)	P1–F11	1.581 (4)
C1–C2	1.388 (8)	P1–F15	1.589 (4)
C2–C3	1.384 (7)	P1–F12	1.590 (4)
C3–C4	1.395 (7)	P1–F13	1.591 (4)
C4–C5	1.397 (7)	P1–F16	1.593 (4)
C4–C7	1.484 (7)	P1–F14	1.607 (4)
C5–C6	1.383 (7)	P2–F26	1.574 (4)
C7–C10	1.390 (7)	P2–F23	1.584 (3)
C9–C10	1.385 (7)	P2–F22	1.589 (3)
C9–C11	1.479 (7)	P2–F21	1.593 (3)
C11–C14	1.373 (6)	P2–F25	1.598 (4)
C13–C14	1.391 (7)	P2–F24	1.598 (4)
C13–C15	1.474 (7)	C51–C52	1.455 (12)
C15–C20	1.392 (7)	C52–N53	1.138 (10)
C15–C16	1.395 (7)		
N7–Ru1–N3	174.79 (15)	N7–Ru1–N5	88.76 (15)

N3 - RU1 - N5	96.24 (15)	C6 - C5 - C4	121.2 (5)
N7 - RU1 - N6	96.66 (15)	C5 - C6 - C1	120.2 (5)
N3 - RU1 - N6	85.81 (16)	N2 - C7 - C10	119.5 (5)
N5 - RU1 - N6	78.55 (17)	N2 - C7 - C4	117.8 (4)
N7 - RU1 - N8	78.39 (15)	C10 - C7 - C4	122.7 (5)
N3 - RU1 - N8	99.50 (15)	N2 - C8 - N1	126.2 (5)
N5 - RU1 - N8	96.73 (17)	N1 - C9 - C10	120.3 (5)
N6 - RU1 - N8	173.31 (15)	N1 - C9 - C11	115.2 (4)
N7 - RU1 - N1	96.82 (15)	C10 - C9 - C11	124.5 (5)
N3 - RU1 - N1	78.38 (15)	C9 - C10 - C7	119.4 (5)
N5 - RU1 - N1	171.50 (16)	N3 - C11 - C14	121.3 (5)
N6 - RU1 - N1	94.38 (16)	N3 - C11 - C9	114.1 (4)
N8 - RU1 - N1	90.69 (15)	C14 - C11 - C9	124.6 (5)
C8 - N1 - C9	116.3 (4)	N4 - C12 - N3	126.8 (5)
C8 - N1 - RU1	128.4 (3)	N4 - C13 - C14	120.6 (5)
C9 - N1 - RU1	115.3 (3)	N4 - C13 - C15	116.8 (4)
C8 - N2 - C7	118.2 (5)	C14 - C13 - C15	122.6 (5)
C12 - N3 - C11	115.7 (4)	C11 - C14 - C13	118.4 (5)
C12 - N3 - RU1	128.0 (3)	C20 - C15 - C16	118.8 (5)
C11 - N3 - RU1	116.0 (3)	C20 - C15 - C13	122.8 (5)
C12 - N4 - C13	117.2 (5)	C16 - C15 - C13	118.4 (5)
C30 - N5 - C26	118.2 (5)	C17 - C16 - C15	120.6 (5)
C30 - N5 - RU1	126.6 (4)	C16 - C17 - C18	120.4 (5)
C26 - N5 - RU1	115.2 (3)	C19 - C18 - C17	119.3 (5)
C25 - N6 - C21	118.2 (5)	C18 - C19 - C20	121.0 (6)
C25 - N6 - RU1	126.0 (4)	C19 - C20 - C15	119.9 (5)
C21 - N6 - RU1	115.7 (3)	N6 - C21 - C22	121.7 (5)
C35 - N7 - C31	117.2 (4)	N6 - C21 - C26	114.9 (5)
C35 - N7 - RU1	126.6 (3)	C22 - C21 - C26	123.2 (5)
C31 - N7 - RU1	116.2 (3)	C21 - C22 - C23	119.1 (6)
C36 - N8 - C40	118.2 (4)	C24 - C23 - C22	119.3 (5)
C36 - N8 - RU1	115.7 (3)	C25 - C24 - C23	119.5 (5)
C40 - N8 - RU1	125.9 (3)	N6 - C25 - C24	122.1 (5)
C6 - C1 - C2	119.1 (5)	N5 - C26 - C27	121.7 (5)
C3 - C2 - C1	120.9 (5)	N5 - C26 - C21	115.1 (5)
C2 - C3 - C4	120.4 (5)	C27 - C26 - C21	123.1 (5)
C3 - C4 - C5	118.1 (5)	C26 - C27 - C28	119.5 (6)
C3 - C4 - C7	122.9 (5)	C29 - C28 - C27	118.7 (6)
C5 - C4 - C7	119.0 (5)	C28 - C29 - C30	120.4 (6)

N5 – C30 – C29	121.3 (5)	F12 – P1 – F16	90.0 (2)
N7 – C31 – C32	122.3 (4)	F13 – P1 – F16	88.6 (2)
N7 – C31 – C36	114.0 (4)	F11 – P1 – F14	90.9 (2)
C32 – C31 – C36	123.7 (5)	F15 – P1 – F14	88.5 (2)
C31 – C32 – C33	119.3 (5)	F12 – P1 – F14	178.4 (2)
C34 – C33 – C32	118.7 (5)	F13 – P1 – F14	90.5 (2)
C33 – C34 – C35	119.6 (5)	F16 – P1 – F14	88.9 (2)
N7 – C35 – C34	122.9 (5)	F26 – P2 – F23	91.0 (2)
N8 – C36 – C37	121.1 (4)	F26 – P2 – F22	91.0 (2)
N8 – C36 – C31	115.4 (4)	F23 – P2 – F22	89.83 (18)
C37 – C36 – C31	123.5 (4)	F26 – P2 – F21	178.5 (2)
C38 – C37 – C36	119.6 (5)	F23 – P2 – F21	90.51 (19)
C39 – C38 – C37	118.8 (5)	F22 – P2 – F21	89.28 (19)
C40 – C39 – C38	119.3 (5)	F26 – P2 – F25	89.1 (2)
N8 – C40 – C39	122.8 (5)	F23 – P2 – F25	179.4 (2)
F11 – P1 – F15	89.7 (2)	F22 – P2 – F25	89.57 (18)
F11 – P1 – F12	90.2 (2)	F21 – P2 – F25	89.5 (2)
F15 – P1 – F12	90.3 (2)	F26 – P2 – F24	90.4 (2)
F11 – P1 – F13	90.7 (2)	F23 – P2 – F24	90.8 (2)
F15 – P1 – F13	179.0 (2)	F22 – P2 – F24	178.4 (2)
F12 – P1 – F13	90.7 (2)	F21 – P2 – F24	89.3 (2)
F11 – P1 – F16	179.3 (2)	F25 – P2 – F24	89.8 (2)
F15 – P1 – F16	91.0 (2)	N53 – C52 – C51	175.90 (15)

Table III.4. Anisotropic parameters (\AA^2) for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{3b})](\text{PF}_6)_2$ ($\mathbf{4b}$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ru1	0.0303 (2)	0.02303 (19)	0.0274 (2)	-0.00047 (17)	0.00965 (15)	-0.00065 (18)
N1	0.028 (2)	0.029 (2)	0.031 (2)	-0.0035 (18)	0.0055 (19)	-0.0027 (19)
N2	0.041 (3)	0.036 (3)	0.034 (3)	0.003 (2)	0.011 (2)	0.005 (2)
N3	0.027 (2)	0.026 (2)	0.030 (2)	0.0023 (17)	0.0083 (18)	0.0006 (18)
N4	0.041 (3)	0.035 (3)	0.035 (3)	0.005 (2)	0.012 (2)	0.002 (2)
N5	0.036 (3)	0.031 (3)	0.033 (3)	0.0026 (19)	0.012 (2)	0.005 (2)
N6	0.030 (2)	0.031 (2)	0.032 (3)	0.0018 (18)	0.0062 (19)	-0.002 (2)
N7	0.032 (2)	0.025 (2)	0.023 (2)	0.0000 (17)	0.0076 (18)	0.0004 (17)
N8	0.037 (2)	0.021 (2)	0.027 (2)	-0.0017 (18)	0.0098 (19)	-0.0036 (18)
C1	0.052 (4)	0.038 (4)	0.037 (3)	-0.002 (3)	0.002 (3)	0.006 (3)
C2	0.050 (4)	0.040 (3)	0.037 (3)	-0.011 (3)	0.008 (3)	0.003 (3)
C3	0.041 (3)	0.034 (3)	0.039 (3)	0.000 (2)	0.008 (3)	0.003 (3)
C4	0.038 (3)	0.029 (3)	0.030 (3)	-0.003 (2)	0.007 (2)	-0.005 (2)
C5	0.047 (3)	0.032 (3)	0.038 (3)	0.000 (3)	0.015 (3)	0.002 (3)
C6	0.051 (4)	0.032 (3)	0.044 (4)	0.006 (3)	0.006 (3)	-0.006 (3)
C7	0.035 (3)	0.027 (3)	0.035 (3)	-0.003 (2)	0.008 (2)	-0.003 (2)
C8	0.041 (3)	0.032 (3)	0.034 (3)	0.003 (2)	0.014 (2)	0.003 (2)
C9	0.030 (3)	0.027 (3)	0.036 (3)	-0.002 (2)	0.009 (2)	-0.002 (2)
C10	0.036 (3)	0.030 (3)	0.034 (3)	-0.004 (2)	0.010 (2)	0.001 (2)
C11	0.032 (3)	0.026 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	0.007 (2)	-0.005 (2)
C12	0.035 (3)	0.039 (3)	0.040 (3)	0.003 (2)	0.011 (3)	0.000 (3)
C13	0.034 (3)	0.030 (3)	0.032 (3)	0.000 (2)	0.009 (2)	-0.004 (2)
C14	0.030 (3)	0.032 (3)	0.037 (3)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.001 (2)
C15	0.032 (3)	0.037 (3)	0.034 (3)	0.001 (2)	0.009 (2)	-0.001 (2)
C16	0.045 (3)	0.034 (3)	0.042 (3)	0.003 (3)	0.011 (3)	-0.005 (3)
C17	0.041 (3)	0.049 (4)	0.044 (4)	0.008 (3)	0.012 (3)	-0.007 (3)
C18	0.033 (3)	0.059 (4)	0.044 (4)	0.001 (3)	0.016 (3)	-0.007 (3)
C19	0.047 (4)	0.044 (4)	0.054 (4)	-0.010 (3)	0.021 (3)	-0.004 (3)
C20	0.046 (3)	0.033 (3)	0.047 (4)	0.002 (3)	0.017 (3)	-0.001 (3)
C21	0.035 (3)	0.032 (3)	0.040 (3)	0.002 (2)	0.011 (3)	-0.002 (3)
C22	0.043 (3)	0.051 (4)	0.042 (4)	0.007 (3)	-0.010 (3)	-0.006 (3)
C23	0.040 (3)	0.038 (3)	0.061 (4)	-0.008 (3)	-0.001 (3)	-0.016 (3)
C24	0.045 (4)	0.034 (3)	0.048 (4)	-0.005 (3)	0.006 (3)	-0.001 (3)
C25	0.035 (3)	0.032 (3)	0.034 (3)	-0.003 (2)	0.012 (2)	0.000 (2)
C26	0.037 (3)	0.041 (4)	0.032 (3)	0.003 (2)	0.011 (2)	0.002 (3)
C27	0.046 (4)	0.045 (4)	0.044 (4)	0.005 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)
C28	0.048 (4)	0.047 (4)	0.053 (4)	0.009 (3)	0.008 (3)	0.015 (3)
C29	0.049 (4)	0.035 (3)	0.052 (4)	0.006 (3)	0.019 (3)	0.012 (3)
C30	0.042 (3)	0.031 (3)	0.044 (3)	0.001 (2)	0.017 (3)	0.005 (3)
C31	0.032 (3)	0.023 (3)	0.030 (3)	0.001 (2)	0.007 (2)	0.001 (2)
C32	0.033 (3)	0.030 (3)	0.036 (3)	-0.004 (2)	0.012 (2)	-0.004 (2)
C33	0.040 (3)	0.037 (3)	0.041 (3)	0.006 (2)	0.017 (3)	-0.004 (3)
C34	0.045 (3)	0.035 (3)	0.027 (3)	-0.004 (2)	0.013 (2)	-0.007 (2)
C35	0.040 (3)	0.029 (3)	0.029 (3)	-0.004 (2)	0.005 (2)	-0.003 (2)
C36	0.036 (3)	0.027 (3)	0.028 (3)	0.000 (2)	0.010 (2)	-0.001 (2)
C37	0.033 (3)	0.034 (3)	0.043 (3)	-0.006 (2)	0.014 (2)	-0.008 (3)
C38	0.041 (3)	0.038 (3)	0.040 (3)	-0.010 (3)	0.009 (3)	-0.009 (3)
C39	0.052 (4)	0.033 (3)	0.033 (3)	-0.006 (3)	0.016 (3)	-0.010 (2)
C40	0.044 (3)	0.027 (3)	0.029 (3)	-0.003 (2)	0.010 (2)	-0.005 (2)
P1	0.0394 (9)	0.0370 (8)	0.0528 (10)	-0.0036 (7)	0.0097 (7)	0.0004 (7)
F11	0.084 (3)	0.039 (2)	0.095 (3)	-0.0108 (19)	0.032 (2)	0.007 (2)
F12	0.076 (3)	0.060 (3)	0.057 (2)	0.004 (2)	0.014 (2)	-0.0085 (19)
F13	0.054 (2)	0.060 (3)	0.096 (3)	0.0046 (19)	-0.011 (2)	-0.009 (2)
F14	0.079 (3)	0.049 (2)	0.061 (2)	0.0092 (19)	0.025 (2)	-0.0016 (18)
F15	0.054 (2)	0.069 (3)	0.074 (3)	0.0101 (19)	0.006 (2)	-0.006 (2)
F16	0.084 (3)	0.049 (2)	0.068 (3)	-0.019 (2)	0.026 (2)	0.0058 (19)

Annexe IV

Données cristallographiques supplémentaires, composé $(\text{dnb})\text{Re}(\text{bpy})_2(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**9d**).

CCDC 263105 contains the supplementary crystallographic data for this structure. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

Table IV.1. Crystal data and structure refinement for (dnb)Re(bpy)₂(CO)₃Cl (**9d**).

Empirical formula	C ₃₁ H ₁₈ ClN ₄ O ₃ Re
Formula weight	716.14
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 18.6881(4) Å α = 90 b = 22.4993(4) Å β = 108.7220(10) ° c = 13.0895(2) Å γ = 90
Volume	5212.51(17)Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.825 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.412 mm ⁻¹
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0254, wR ₂ = 0.0960
R indices (all data)	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0970

Table IV.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for $(\text{dnb})\text{Re}(\text{bpy})_2(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**9d**).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Re1	1.078627 (7)	0.454225 (5)	0.337614 (9)	0.02480 (5)
N3	1.09460 (14)	0.53157 (11)	0.24690 (19)	0.0256 (5)
N4	1.16235 (14)	0.61611 (11)	0.21919 (19)	0.0285 (5)
N1	0.96681 (13)	0.47366 (11)	0.22226 (19)	0.0253 (5)
N2	0.83991 (14)	0.44623 (11)	0.1234 (2)	0.0274 (5)
C22	1.10949 (18)	0.68465 (13)	0.0672 (3)	0.0314 (6)
C23	1.07278 (19)	0.68108 (15)	-0.0422 (3)	0.0378 (7)
H23	1.0473	0.6453	-0.0712	0.045
C24	1.0717 (2)	0.72819 (18)	-0.1118 (3)	0.0505 (9)
H24	1.0469	0.7240	-0.1871	0.061
C25	1.1061 (2)	0.77990 (18)	-0.0717 (4)	0.0553 (10)
H25	1.1043	0.8122	-0.1193	0.066
C26	1.1447 (2)	0.78681 (15)	0.0399 (4)	0.0461 (9)
C27	1.1788 (2)	0.84129 (17)	0.0812 (4)	0.0575 (12)
H27	1.1754	0.8737	0.0334	0.069
C28	1.2159 (2)	0.84825 (17)	0.1866 (5)	0.0667 (14)
H28	1.2381	0.8855	0.2128	0.080
C29	1.2220 (2)	0.80076 (19)	0.2585 (4)	0.0602 (11)
H29	1.2492	0.8059	0.3329	0.072
C30	1.1891 (2)	0.74690 (17)	0.2222 (3)	0.0481 (9)
H30	1.1938	0.7151	0.2717	0.058
C31	1.14868 (18)	0.73848 (14)	0.1129 (3)	0.0354 (7)
C20	1.10430 (17)	0.63165 (13)	0.1320 (2)	0.0271 (6)
C21	1.03785 (17)	0.59732 (13)	0.1013 (2)	0.0291 (6)
H21	0.9960	0.6081	0.0406	0.035
C18	1.03511 (18)	0.54804 (12)	0.1612 (2)	0.0266 (6)
C19	1.15543 (17)	0.56695 (13)	0.2710 (2)	0.0277 (6)
H19	1.1976	0.5557	0.3308	0.033
C16	0.96581 (17)	0.51181 (12)	0.1415 (2)	0.0261 (6)
C17	0.90513 (17)	0.51608 (13)	0.0494 (2)	0.0278 (6)
H17	0.9062	0.5422	-0.0071	0.033
C14	0.84121 (17)	0.48098 (13)	0.0405 (2)	0.0268 (6)
C15	0.90218 (18)	0.44387 (13)	0.2093 (2)	0.0287 (6)
H15	0.9007	0.4187	0.2669	0.034
C4	0.77637 (16)	0.48157 (13)	-0.0620 (2)	0.0261 (6)
C5	0.76659 (17)	0.53252 (13)	-0.1240 (2)	0.0279 (6)
H5	0.7985	0.5656	-0.0965	0.034
C6	0.71126 (18)	0.53738 (14)	-0.2262 (2)	0.0293 (6)
H6	0.7054	0.5734	-0.2659	0.035
C7	0.66597 (17)	0.48958 (14)	-0.2676 (2)	0.0305 (6)
H7	0.6291	0.4923	-0.3371	0.037
C8	0.67342 (17)	0.43641 (14)	-0.2084 (2)	0.0276 (6)
C9	0.62686 (17)	0.38679 (14)	-0.2542 (2)	0.0312 (6)
H9	0.5914	0.3897	-0.3247	0.037
C10	0.63274 (18)	0.33528 (14)	-0.1979 (3)	0.0344 (7)
H10	0.6010	0.3026	-0.2288	0.041
C11	0.68579 (18)	0.33025 (14)	-0.0936 (3)	0.0323 (7)
H11	0.6901	0.2938	-0.0555	0.039
C12	0.73087 (18)	0.37680 (13)	-0.0469 (2)	0.0299 (6)
H12	0.7653	0.3727	0.0241	0.036
C13	0.72720 (17)	0.43150 (13)	-0.1027 (2)	0.0258 (6)

C3	1.07308 (17)	0.50415 (14)	0.4529 (2)	0.0305 (6)
C2	1.18272 (18)	0.43644 (14)	0.4180 (2)	0.0284 (6)
O3	1.07400 (14)	0.53441 (11)	0.52411 (19)	0.0398 (5)
C1	1.04922 (18)	0.38564 (14)	0.4038 (2)	0.0301 (6)
O2	1.24409 (13)	0.42525 (10)	0.46450 (18)	0.0366 (5)
O1	1.03110 (15)	0.34509 (11)	0.44109 (19)	0.0430 (6)
Cl1	1.09040 (4)	0.39484 (3)	0.18471 (5)	0.03015 (15)
Re2	0.441360 (7)	0.576940 (5)	0.676704 (9)	0.02209 (5)
N5	0.46490 (13)	0.48674 (10)	0.73548 (17)	0.0212 (5)
N6	0.42734 (14)	0.38596 (10)	0.73654 (19)	0.0257 (5)
N7	0.54177 (14)	0.58274 (10)	0.81661 (18)	0.0213 (5)
N8	0.64358 (14)	0.63547 (10)	0.93886 (19)	0.0261 (5)
C72	0.72757 (17)	0.59136 (13)	1.1029 (2)	0.0273 (6)
C73	0.72601 (19)	0.55531 (14)	1.1879 (2)	0.0311 (7)
H73	0.6838	0.5299	1.1791	0.037
C74	0.7847 (2)	0.55518 (16)	1.2864 (3)	0.0378 (7)
H74	0.7824	0.5297	1.3431	0.045
C75	0.8456 (2)	0.59184 (17)	1.3007 (3)	0.0406 (8)
H75	0.8850	0.5920	1.3679	0.049
C76	0.85067 (19)	0.62970 (15)	1.2165 (3)	0.0365 (7)
C77	0.9145 (2)	0.66694 (17)	1.2320 (3)	0.0457 (9)
H77	0.9530	0.6676	1.3002	0.055
C78	0.9214 (2)	0.70157 (18)	1.1512 (3)	0.0488 (9)
H78	0.9644	0.7263	1.1629	0.059
C79	0.8652 (2)	0.70092 (16)	1.0504 (3)	0.0434 (8)
H79	0.8712	0.7245	0.9935	0.052
C80	0.80151 (19)	0.66688 (14)	1.0324 (3)	0.0352 (7)
H80	0.7635	0.6679	0.9637	0.042
C50	0.79136 (18)	0.62987 (14)	1.1152 (2)	0.0308 (6)
C70	0.66182 (17)	0.58746 (13)	1.0029 (2)	0.0246 (6)
C71	0.61936 (16)	0.53491 (12)	0.9750 (2)	0.0233 (6)
H71	0.6319	0.5008	1.0200	0.028
C68	0.55920 (16)	0.53403 (12)	0.8810 (2)	0.0214 (5)
C69	0.58510 (16)	0.63101 (13)	0.8492 (2)	0.0248 (6)
H69	0.5728	0.6651	0.8040	0.030
C66	0.51219 (16)	0.48085 (12)	0.8379 (2)	0.0218 (5)
C67	0.51442 (16)	0.42899 (12)	0.8944 (2)	0.0226 (6)
H67	0.5462	0.4256	0.9671	0.027
C64	0.46844 (16)	0.38071 (12)	0.8419 (2)	0.0232 (5)
C65	0.42603 (17)	0.43813 (13)	0.6895 (2)	0.0241 (6)
H65	0.3947	0.4416	0.6165	0.029
C54	0.46453 (17)	0.32524 (12)	0.9002 (2)	0.0257 (6)
C55	0.52441 (19)	0.31344 (13)	0.9927 (2)	0.0296 (6)
H55	0.5667	0.3395	1.0117	0.036
C56	0.5250 (2)	0.26465 (14)	1.0592 (3)	0.0366 (7)
H56	0.5672	0.2579	1.1218	0.044
C57	0.4646 (2)	0.22673 (14)	1.0339 (3)	0.0392 (8)
H57	0.4647	0.1941	1.0801	0.047
C58	0.4019 (2)	0.23554 (13)	0.9397 (3)	0.0370 (7)
C59	0.3398 (2)	0.19591 (15)	0.9150 (3)	0.0471 (9)
H59	0.3411	0.1633	0.9617	0.057
C60	0.2786 (2)	0.20361 (15)	0.8259 (3)	0.0471 (9)
H60	0.2372	0.1767	0.8107	0.057
C61	0.2766 (2)	0.25171 (15)	0.7560 (3)	0.0438 (8)
H61	0.2339	0.2569	0.6934	0.053
C62	0.33578 (19)	0.29111 (14)	0.7773 (3)	0.0355 (7)
H62	0.3331	0.3233	0.7293	0.043
C63	0.40063 (19)	0.28468 (12)	0.8692 (2)	0.0301 (6)
C53	0.49437 (19)	0.57297 (12)	0.5736 (2)	0.0284 (6)
O53	0.52541 (16)	0.57091 (10)	0.51109 (19)	0.0404 (6)
C52	0.42498 (18)	0.66068 (14)	0.6487 (2)	0.0309 (7)
O52	0.41468 (16)	0.71046 (10)	0.6325 (2)	0.0440 (6)
C51	0.3471 (2)	0.56309 (14)	0.5643 (2)	0.0324 (7)
O51	0.29013 (15)	0.55492 (12)	0.49935 (19)	0.0471 (6)
Cl3	0.37947 (4)	0.57886 (3)	0.81825 (5)	0.02829 (15)

Table IV.3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for (dnb)Re(bpy)₂(CO)₃Cl (**9d**).

Re1—C3	1.910 (3)	C24—C25	1.351 (6)
Re1—C2	1.933 (3)	C25—C26	1.415 (6)
Re1—C1	1.934 (3)	C26—C27	1.407 (5)
Re1—N3	2.181 (2)	C26—C31	1.434 (5)
Re1—N1	2.194 (2)	C27—C28	1.339 (7)
Re1—Cl1	2.4742 (7)	C28—C29	1.404 (7)
N3—C19	1.340 (4)	C29—C30	1.373 (5)
N3—C18	1.353 (4)	C30—C31	1.401 (5)
N4—C19	1.325 (4)	C20—C21	1.407 (4)
N4—C20	1.344 (4)	C21—C18	1.369 (4)
N1—C15	1.344 (4)	C18—C16	1.481 (4)
N1—C16	1.357 (4)	C16—C17	1.367 (4)
N2—C15	1.335 (4)	C17—C14	1.405 (4)
N2—C14	1.344 (4)	C14—C4	1.491 (4)
C22—C23	1.378 (5)	C4—C5	1.382 (4)
C22—C31	1.442 (4)	C4—C13	1.443 (4)
C22—C20	1.484 (4)	C5—C6	1.408 (4)
C23—C24	1.394 (5)	C6—C7	1.368 (4)
C7—C8	1.408 (4)	C74—C75	1.368 (5)
C8—C9	1.424 (4)	C75—C76	1.420 (5)
C8—C13	1.429 (4)	C76—C77	1.418 (5)
C9—C10	1.359 (5)	C76—C50	1.430 (4)
C10—C11	1.410 (4)	C77—C78	1.353 (6)
C11—C12	1.360 (4)	C78—C79	1.398 (5)
C12—C13	1.422 (4)	C79—C80	1.370 (5)
C3—O3	1.150 (4)	C80—C50	1.426 (5)
C2—O2	1.141 (4)	C70—C71	1.405 (4)
C1—O1	1.137 (4)	C71—C68	1.374 (4)
Re2—C53	1.915 (3)	C68—C66	1.485 (4)
Re2—C51	1.924 (3)	C66—C67	1.375 (4)
Re2—C52	1.925 (3)	C67—C64	1.418 (4)
Re2—N7	2.165 (2)	C64—C54	1.477 (4)
Re2—N5	2.165 (2)	C54—C55	1.385 (4)
Re2—Cl3	2.4795 (7)	C54—C63	1.453 (4)
N5—C65	1.344 (4)	C55—C56	1.398 (4)
N5—C66	1.355 (3)	C56—C57	1.368 (5)
N6—C65	1.322 (4)	C57—C58	1.416 (5)

N6 – C64	1.352 (4)	C58 – C59	1.416 (5)
N7 – C69	1.340 (4)	C58 – C63	1.435 (4)
N7 – C68	1.357 (4)	C59 – C60	1.358 (6)
N8 – C69	1.326 (4)	C60 – C61	1.410 (5)
N8 – C70	1.342 (4)	C61 – C62	1.374 (5)
C72 – C73	1.385 (4)	C62 – C63	1.414 (5)
C72 – C50	1.440 (4)	C53 – O53	1.146 (4)
C72 – C70	1.483 (4)	C52 – O52	1.145 (4)
C73 – C74	1.399 (4)	C51 – O51	1.144 (4)
C3 – RE1 – C2	89.55 (13)	C2 – RE1 – CL1	89.61 (9)
C3 – RE1 – C1	91.16 (13)	C1 – RE1 – CL1	92.48 (9)
C2 – RE1 – C1	88.40 (13)	N3 – RE1 – CL1	85.82 (6)
C3 – RE1 – N3	90.71 (11)	N1 – RE1 – CL1	82.14 (6)
C2 – RE1 – N3	99.89 (11)	C19 – N3 – C18	116.2 (3)
C1 – RE1 – N3	171.51 (11)	C19 – N3 – RE1	126.9 (2)
C3 – RE1 – N1	98.35 (11)	C18 – N3 – RE1	116.8 (2)
C2 – RE1 – N1	170.28 (11)	C19 – N4 – C20	117.8 (3)
C1 – RE1 – N1	97.03 (11)	C15 – N1 – C16	115.5 (2)
N3 – RE1 – N1	74.50 (9)	C15 – N1 – RE1	127.3 (2)
C3 – RE1 – CL1	176.24 (9)	C16 – N1 – RE1	115.73 (19)
C15 – N2 – C14	117.8 (3)	C7 – C8 – C9	119.7 (3)
C23 – C22 – C31	119.8 (3)	C7 – C8 – C13	120.9 (3)
C23 – C22 – C20	116.4 (3)	C9 – C8 – C13	119.4 (3)
C31 – C22 – C20	123.8 (3)	C10 – C9 – C8	120.5 (3)
C22 – C23 – C24	122.2 (3)	C9 – C10 – C11	120.2 (3)
C25 – C24 – C23	119.7 (4)	C12 – C11 – C10	121.0 (3)
C24 – C25 – C26	121.1 (3)	C11 – C12 – C13	121.0 (3)
C27 – C26 – C25	120.7 (4)	C12 – C13 – C8	117.9 (3)
C27 – C26 – C31	119.0 (4)	C12 – C13 – C4	124.5 (3)
C25 – C26 – C31	120.3 (3)	C8 – C13 – C4	117.6 (3)
C28 – C27 – C26	121.2 (4)	O3 – C3 – RE1	176.2 (3)
C27 – C28 – C29	120.4 (4)	O2 – C2 – RE1	179.0 (3)
C30 – C29 – C28	120.6 (4)	O1 – C1 – RE1	178.9 (3)
C29 – C30 – C31	120.5 (4)	C53 – RE2 – C51	90.42 (13)
C30 – C31 – C26	118.3 (3)	C53 – RE2 – C52	89.90 (12)
C30 – C31 – C22	124.9 (3)	C51 – RE2 – C52	87.84 (13)
C26 – C31 – C22	116.8 (3)	C53 – RE2 – N7	95.45 (11)
N4 – C20 – C21	119.8 (3)	C51 – RE2 – N7	171.52 (11)
N4 – C20 – C22	120.7 (3)	C52 – RE2 – N7	98.27 (11)

C72 – C73 – C74	121.9 (3)	C66 – C67 – C64	118.7 (3)
C75 – C74 – C73	119.7 (3)	N6 – C64 – C67	119.0 (2)
C74 – C75 – C76	121.1 (3)	N6 – C64 – C54	119.7 (2)
C77 – C76 – C75	120.4 (3)	C67 – C64 – C54	121.3 (2)
C77 – C76 – C50	119.8 (3)	N6 – C65 – N5	126.0 (3)
C75 – C76 – C50	119.7 (3)	C55 – C54 – C63	119.0 (3)
C78 – C77 – C76	121.0 (3)	C55 – C54 – C64	117.0 (3)
C77 – C78 – C79	120.1 (3)	C63 – C54 – C64	124.0 (3)
C80 – C79 – C78	121.0 (4)	C54 – C55 – C56	122.5 (3)
C79 – C80 – C50	121.0 (3)	C57 – C56 – C55	119.9 (3)
C80 – C50 – C76	117.0 (3)	C56 – C57 – C58	120.7 (3)
C80 – C50 – C72	125.0 (3)	C57 – C58 – C59	119.9 (3)
C76 – C50 – C72	118.0 (3)	C57 – C58 – C63	120.5 (3)
N8 – C70 – C71	120.4 (3)	C59 – C58 – C63	119.7 (3)
N8 – C70 – C72	118.4 (3)	C60 – C59 – C58	121.2 (3)
C71 – C70 – C72	121.2 (3)	C59 – C60 – C61	119.6 (3)
C68 – C71 – C70	118.4 (3)	C62 – C61 – C60	120.8 (3)
N7 – C68 – C71	120.6 (3)	C61 – C62 – C63	121.4 (3)
N7 – C68 – C66	114.8 (2)	C62 – C63 – C58	117.3 (3)
C71 – C68 – C66	124.5 (2)	C62 – C63 – C54	125.2 (3)
N8 – C69 – N7	125.8 (3)	C58 – C63 – C54	117.4 (3)
N5 – C66 – C67	120.9 (2)	O53 – C53 – RE2	179.2 (3)
N5 – C66 – C68	114.6 (2)	O52 – C52 – RE2	179.3 (3)
C67 – C66 – C68	124.6 (2)	O51 – C51 – RE2	178.3 (3)

Table IV.4. Anisotropic parameters (\AA^2) for $(\text{dnb})\text{Re}(\text{bpy})_2(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**9d**).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Re1	0.02612 (8)	0.02760 (8)	0.01649 (7)	0.00079 (5)	0.00098 (5)	-0.00088 (4)
N3	0.0260 (13)	0.0277 (12)	0.0201 (12)	-0.0001 (10)	0.0032 (10)	-0.0004 (9)
N4	0.0282 (13)	0.0306 (12)	0.0231 (12)	-0.0007 (10)	0.0034 (10)	-0.0039 (10)
N1	0.0213 (12)	0.0276 (12)	0.0213 (12)	0.0014 (9)	-0.0010 (9)	-0.0015 (9)
N2	0.0253 (13)	0.0291 (12)	0.0233 (12)	-0.0015 (10)	0.0016 (10)	-0.0028 (9)
C22	0.0281 (16)	0.0283 (15)	0.0359 (16)	0.0025 (12)	0.0078 (13)	0.0002 (12)
C23	0.0335 (17)	0.0379 (17)	0.0349 (17)	0.0016 (13)	0.0013 (14)	0.0054 (14)
C24	0.049 (2)	0.050 (2)	0.047 (2)	0.0023 (17)	0.0069 (17)	0.0212 (17)
C25	0.047 (2)	0.046 (2)	0.068 (3)	0.0054 (17)	0.012 (2)	0.0244 (19)
C26	0.0309 (18)	0.0303 (17)	0.078 (3)	0.0031 (13)	0.0189 (18)	0.0061 (17)
C27	0.034 (2)	0.0329 (18)	0.100 (4)	-0.0029 (15)	0.013 (2)	0.006 (2)
C28	0.042 (2)	0.0296 (19)	0.124 (4)	-0.0064 (16)	0.021 (3)	-0.016 (2)
C29	0.050 (2)	0.051 (2)	0.070 (3)	-0.0107 (19)	0.006 (2)	-0.026 (2)
C30	0.044 (2)	0.0397 (19)	0.058 (2)	-0.0065 (16)	0.0129 (18)	-0.0152 (17)
C31	0.0266 (16)	0.0311 (16)	0.0465 (19)	0.0007 (12)	0.0088 (14)	-0.0044 (14)
C20	0.0275 (15)	0.0273 (14)	0.0243 (14)	0.0020 (11)	0.0053 (12)	-0.0040 (11)
C21	0.0282 (16)	0.0306 (15)	0.0229 (14)	0.0006 (12)	0.0002 (12)	-0.0008 (12)
C18	0.0260 (15)	0.0271 (14)	0.0217 (14)	0.0023 (11)	0.0008 (12)	-0.0040 (10)
C19	0.0257 (15)	0.0351 (15)	0.0183 (13)	0.0000 (12)	0.0016 (11)	-0.0046 (11)
C16	0.0266 (15)	0.0264 (14)	0.0230 (14)	0.0012 (11)	0.0049 (12)	-0.0024 (11)
C17	0.0288 (15)	0.0276 (14)	0.0232 (14)	0.0013 (11)	0.0028 (12)	-0.0009 (11)
C14	0.0276 (15)	0.0270 (14)	0.0222 (14)	0.0021 (11)	0.0030 (12)	-0.0044 (11)
C15	0.0294 (16)	0.0306 (15)	0.0238 (15)	0.0000 (12)	0.0052 (12)	-0.0009 (12)
C4	0.0234 (14)	0.0300 (14)	0.0230 (14)	0.0018 (11)	0.0048 (11)	-0.0041 (11)
C5	0.0254 (15)	0.0310 (14)	0.0251 (14)	0.0006 (12)	0.0050 (12)	-0.0021 (11)
C6	0.0276 (16)	0.0344 (15)	0.0244 (15)	0.0037 (12)	0.0061 (12)	0.0038 (12)
C7	0.0265 (15)	0.0414 (17)	0.0216 (14)	0.0046 (12)	0.0050 (12)	-0.0009 (12)
C8	0.0235 (15)	0.0348 (15)	0.0233 (14)	0.0014 (12)	0.0058 (12)	-0.0044 (12)
C9	0.0245 (15)	0.0401 (16)	0.0258 (15)	0.0001 (12)	0.0035 (12)	-0.0083 (12)
C10	0.0320 (17)	0.0348 (16)	0.0349 (17)	-0.0068 (13)	0.0085 (13)	-0.0103 (13)
C11	0.0309 (16)	0.0311 (15)	0.0328 (16)	-0.0022 (12)	0.0072 (13)	-0.0040 (12)
C12	0.0295 (16)	0.0303 (15)	0.0274 (15)	0.0009 (12)	0.0057 (12)	-0.0010 (12)
C13	0.0221 (15)	0.0311 (15)	0.0235 (14)	0.0015 (11)	0.0063 (12)	-0.0034 (11)
C3	0.0278 (16)	0.0360 (16)	0.0252 (15)	-0.0034 (12)	0.0053 (12)	0.0020 (13)
C2	0.0327 (18)	0.0294 (14)	0.0198 (14)	0.0017 (12)	0.0041 (13)	-0.0008 (11)
O3	0.0440 (14)	0.0424 (12)	0.0339 (12)	-0.0060 (10)	0.0138 (11)	-0.0130 (10)
C1	0.0329 (16)	0.0320 (15)	0.0219 (14)	0.0000 (12)	0.0039 (12)	0.0010 (12)
O2	0.0329 (13)	0.0422 (13)	0.0272 (11)	0.0076 (9)	-0.0008 (10)	0.0000 (9)
O1	0.0516 (15)	0.0377 (12)	0.0359 (12)	-0.0039 (11)	0.0089 (11)	0.0052 (10)
Cl1	0.0332 (4)	0.0325 (3)	0.0211 (3)	0.0007 (3)	0.0035 (3)	-0.0034 (3)
Re2	0.02692 (8)	0.02145 (7)	0.01426 (7)	0.00074 (4)	0.00154 (5)	0.00115 (4)
N5	0.0258 (12)	0.0195 (10)	0.0164 (10)	-0.0003 (9)	0.0040 (9)	0.0005 (8)
N6	0.0303 (13)	0.0257 (12)	0.0201 (11)	-0.0023 (10)	0.0070 (10)	-0.0032 (9)
N7	0.0217 (12)	0.0227 (11)	0.0168 (11)	-0.0005 (9)	0.0025 (9)	-0.0010 (8)
N8	0.0285 (13)	0.0230 (11)	0.0246 (12)	-0.0015 (9)	0.0055 (10)	-0.0021 (9)
C72	0.0268 (15)	0.0292 (14)	0.0223 (14)	0.0002 (12)	0.0027 (12)	-0.0058 (11)
C73	0.0364 (17)	0.0321 (15)	0.0206 (14)	-0.0013 (13)	0.0033 (13)	-0.0051 (11)
C74	0.043 (2)	0.0448 (18)	0.0194 (15)	0.0006 (15)	0.0016 (14)	-0.0005 (13)
C75	0.0394 (19)	0.0520 (19)	0.0208 (15)	0.0006 (16)	-0.0038 (13)	-0.0066 (14)
C76	0.0312 (17)	0.0417 (18)	0.0316 (16)	-0.0026 (13)	0.0031 (13)	-0.0106 (14)
C77	0.0317 (18)	0.057 (2)	0.0390 (19)	-0.0084 (16)	-0.0019 (15)	-0.0169 (17)
C78	0.038 (2)	0.051 (2)	0.052 (2)	-0.0159 (16)	0.0063 (17)	-0.0169 (17)
C79	0.039 (2)	0.0415 (18)	0.045 (2)	-0.0102 (15)	0.0071 (16)	-0.0058 (15)
C80	0.0331 (17)	0.0379 (17)	0.0301 (16)	-0.0073 (13)	0.0040 (13)	-0.0046 (13)
C50	0.0289 (16)	0.0329 (15)	0.0268 (15)	-0.0021 (12)	0.0035 (12)	-0.0095 (12)
C70	0.0261 (15)	0.0274 (13)	0.0194 (13)	-0.0007 (11)	0.0064 (11)	-0.0042 (11)
C71	0.0268 (15)	0.0234 (13)	0.0184 (13)	0.0025 (11)	0.0056 (11)	0.0002 (10)
C68	0.0240 (14)	0.0229 (12)	0.0173 (12)	0.0000 (11)	0.0063 (11)	-0.0008 (10)

Annexe V

Données cristallographiques supplémentaires, composé

$[(\text{dmpb})\text{Re}(\text{bpy})_2(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$ (**10e**).

CCDC 263106 contains the supplementary crystallographic data for this structure. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

Table V.1. Crystal data and structure refinement for [(dmpb)Re(bpy)₂(CO)₃MeCN](PF₆) (10e).

Empirical formula	C ₂₇ H ₂₁ N ₅ O ₅ Re _{0.5} (C ₂ H ₃ N).(PF ₆)
Formula weight	847.18
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$\bar{P}1$
Unit cell dimensions	a = 13.1297(4) Å α = 113.6260(10)° b = 15.3942(5) Å β = 101.3190(10)° c = 18.9822(6) Å γ = 93.9720(10)°
Volume	3399.70(19)Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.655 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.127 mm ⁻¹
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0970, wR ₂ = 0.2977
R indices (all data)	R ₁ = 0.1405, wR ₂ = 0.3549

Table V.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)for [(dmpb)Re(bpy)₂(CO)₃MeCN](PF₆) (**10e**).

	Occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Re1	1	0.37603 (4)	0.80170 (4)	0.30729 (4)	0.0751 (3)
N5	1	0.2742 (9)	0.8650 (8)	0.2516 (6)	0.075 (3)
C4	1	0.2164 (11)	0.8994 (10)	0.2212 (8)	0.074 (4)
C5	1	0.1396 (12)	0.9450 (11)	0.1790 (9)	0.084 (4)
H5A	1	0.1788	1.0010	0.1780	0.126
H5B	1	0.0854	0.9656	0.2082	0.126
H5C	1	0.1072	0.8978	0.1250	0.126
C1	1	0.4618 (12)	0.7810 (11)	0.2319 (9)	0.086 (4)
O1	1	0.5130 (9)	0.7743 (8)	0.1868 (6)	0.100 (3)
C2	1	0.4655 (10)	0.9214 (10)	0.3757 (8)	0.072 (3)
O2	1	0.5219 (7)	0.9931 (7)	0.4180 (6)	0.082 (3)
C3	1	0.4693 (14)	0.7400 (13)	0.3625 (10)	0.093 (5)
O3	1	0.5297 (10)	0.7083 (9)	0.3895 (8)	0.108 (4)
N1	1	0.2543 (8)	0.6759 (7)	0.2371 (6)	0.070 (3)
N2	1	0.1747 (8)	0.5350 (7)	0.1213 (6)	0.071 (3)
N3	1	0.2588 (8)	0.8144 (7)	0.3752 (6)	0.067 (3)
N4	1	0.1917 (9)	0.8989 (8)	0.4858 (6)	0.070 (3)
C6	1	-0.3414 (18)	0.2196 (17)	-0.0380 (13)	0.132 (7)
H6A	1	-0.3724	0.1517	-0.0671	0.197
H6B	1	-0.3835	0.2627	-0.0390	0.197
H6C	1	-0.3123	0.2284	0.0205	0.197
O4	1	-0.2451 (9)	0.2341 (9)	-0.0639 (7)	0.109 (4)
C7	1	-0.1691 (12)	0.3105 (11)	-0.0106 (9)	0.082 (4)
C8	1	-0.1830 (13)	0.3727 (13)	0.0636 (9)	0.097 (5)
H8	1	-0.2459	0.3645	0.0795	0.117
C9	1	-0.0994 (12)	0.4475 (11)	0.1129 (9)	0.089 (4)
H9	1	-0.1059	0.4921	0.1631	0.107
C10	1	-0.0065 (10)	0.4572 (9)	0.0893 (7)	0.068 (3)
C11	1	0.0024 (11)	0.3943 (9)	0.0168 (7)	0.069 (3)
H11	1	0.0654	0.4002	0.0003	0.083
C12	1	-0.0813 (12)	0.3215 (11)	-0.0329 (8)	0.080 (4)
H12	1	-0.0755	0.2786	-0.0840	0.096
C13	1	0.0850 (10)	0.5335 (9)	0.1442 (7)	0.066 (3)
C14	1	0.0762 (10)	0.6041 (9)	0.2162 (7)	0.064 (3)
H14	1	0.0126	0.6047	0.2330	0.077
C15	1	0.1650 (10)	0.6737 (9)	0.2623 (8)	0.065 (3)
C16	1	0.2536 (12)	0.6076 (10)	0.1646 (8)	0.079 (4)
H16	1	0.3127	0.6119	0.1435	0.095
C17	1	0.1667 (10)	0.7527 (9)	0.3387 (7)	0.066 (3)
C18	1	0.0830 (10)	0.7640 (9)	0.3760 (7)	0.061 (3)
H18	1	0.0189	0.7196	0.3515	0.073
C19	1	0.0950 (10)	0.8407 (8)	0.4493 (7)	0.061 (3)
C20	1	0.2633 (10)	0.8834 (9)	0.4468 (7)	0.065 (3)
H20	1	0.3279	0.9269	0.4723	0.078
C21	1	0.0113 (9)	0.8618 (8)	0.4891 (7)	0.058 (3)
C22	1	-0.0876 (11)	0.8037 (9)	0.4592 (7)	0.069 (3)
H22	1	-0.0996	0.7459	0.4122	0.083
C23	1	-0.1674 (11)	0.8282 (9)	0.4960 (8)	0.071 (3)
H23	1	-0.2341	0.7877	0.4734	0.085
C24	1	-0.1535 (12)	0.9114 (10)	0.5663 (8)	0.076 (4)
C25	1	-0.0518 (10)	0.9681 (9)	0.5999 (7)	0.064 (3)

H25	1	-0.0376	1.0217	0.6501	0.077
C26	1	0.0245 (10)	0.9460 (8)	0.5609 (7)	0.061 (3)
H26	1	0.0899	0.9883	0.5820	0.073
O5	1	-0.2257 (8)	0.9391 (6)	0.6076 (5)	0.075 (2)
C27	1	-0.3275 (12)	0.8830 (10)	0.5762 (8)	0.078 (4)
H27A	1	-0.3608	0.8857	0.5261	0.116
H27B	1	-0.3717	0.9078	0.6139	0.116
H27C	1	-0.3238	0.8154	0.5658	0.116
Re2	1	0.33309 (6)	0.93120 (6)	0.73366 (5)	0.1003 (4)
N55	1	0.3637 (14)	0.8361 (14)	0.7779 (10)	0.147 (6)
C54	1	0.383 (3)	0.784 (2)	0.812 (2)	0.196 (14)
C55	1	0.446 (3)	0.710 (2)	0.831 (2)	0.211 (14)
H55A	1	0.5204	0.7354	0.8477	0.317
H55B	1	0.4292	0.6477	0.7879	0.317
H55C	1	0.4248	0.7049	0.8784	0.317
C51	1	0.3476 (13)	1.0297 (14)	0.8357 (10)	0.102 (5)
O51	1	0.3630 (12)	1.0916 (12)	0.8983 (10)	0.148 (5)
C52	1	0.4802 (14)	0.9623 (12)	0.7452 (10)	0.094 (5)
O52	1	0.5712 (9)	0.9787 (9)	0.7539 (7)	0.112 (4)
C53	1	0.3096 (11)	1.0173 (10)	0.6894 (8)	0.066 (3)
O53	1	0.2948 (8)	1.0794 (9)	0.6642 (6)	0.099 (3)
N6	1	0.1655 (10)	0.8769 (9)	0.7095 (7)	0.083 (3)
N7	1	0.0029 (10)	0.8769 (8)	0.7448 (7)	0.080 (3)
N8	1	0.2977 (9)	0.8103 (8)	0.6192 (7)	0.077 (3)
N9	1	0.3427 (11)	0.7050 (9)	0.5022 (8)	0.090 (4)
C56	1	-0.514 (3)	0.580 (3)	0.583 (2)	0.213 (14)
H56A	1	-0.4639	0.5348	0.5657	0.320
H56B	1	-0.5377	0.6002	0.5391	0.320
H56C	1	-0.5724	0.5499	0.5918	0.320
O6	1	-0.4651 (14)	0.6553 (13)	0.6434 (11)	0.147 (6)
C57	1	-0.3570 (15)	0.6827 (14)	0.6448 (12)	0.100 (5)
C58	1	-0.3098 (13)	0.6449 (12)	0.5836 (12)	0.098 (5)
H58	1	-0.3482	0.5949	0.5345	0.117
C59	1	-0.2072 (13)	0.6796 (11)	0.5935 (10)	0.089 (4)
H59	1	-0.1726	0.6510	0.5523	0.107
C60	1	-0.1536 (12)	0.7558 (11)	0.6627 (9)	0.085 (4)
C61	1	-0.2057 (13)	0.7947 (12)	0.7259 (10)	0.091 (4)
H61	1	-0.1671	0.8425	0.7761	0.109
C62	1	-0.3099 (15)	0.7636 (14)	0.7144 (12)	0.104 (5)
H62	1	-0.3484	0.7955	0.7520	0.124
C63	1	-0.0405 (12)	0.7931 (11)	0.6764 (9)	0.076 (4)
C64	1	0.0179 (11)	0.7506 (10)	0.6255 (9)	0.071 (3)
H64	1	-0.0109	0.6924	0.5796	0.085
C65	1	0.1232 (12)	0.7942 (10)	0.6416 (9)	0.079 (4)
C66	1	0.1029 (12)	0.9096 (11)	0.7566 (9)	0.080 (4)
H66	1	0.1335	0.9637	0.8054	0.095
C67	1	0.1966 (12)	0.7574 (10)	0.5901 (9)	0.076 (4)
C68	1	0.1690 (12)	0.6783 (10)	0.5188 (9)	0.075 (4)
H68	1	0.0996	0.6429	0.4994	0.090
C69	1	0.2440 (11)	0.6504 (9)	0.4752 (8)	0.072 (3)
C70	1	0.3634 (12)	0.7815 (11)	0.5720 (9)	0.080 (4)
H70	1	0.4315	0.8191	0.5898	0.096
C71	1	0.2175 (13)	0.5670 (11)	0.3958 (9)	0.083 (4)
C72	1	0.1236 (16)	0.5086 (13)	0.3596 (11)	0.100 (5)
H72	1	0.0695	0.5222	0.3873	0.121
C73	1	0.0995 (15)	0.4349 (13)	0.2899 (10)	0.096 (5)
H73	1	0.0320	0.3958	0.2682	0.115
C74	1	0.1803 (15)	0.4172 (12)	0.2490 (10)	0.091 (5)
C75	1	0.2795 (14)	0.4757 (12)	0.2808 (9)	0.090 (4)
H75	1	0.3337	0.4626	0.2532	0.108
C76	1	0.2948 (12)	0.5492 (11)	0.3500 (9)	0.081 (4)
H76	1	0.3598	0.5923	0.3707	0.098
O7	1	0.1572 (11)	0.3408 (9)	0.1742 (7)	0.107 (4)
C77	0.50	0.235 (3)	0.333 (3)	0.122 (2)	0.112 (8)
H77A	0.50	0.2200	0.2728	0.0766	0.168

H77B	0.50	0.3079	0.3386	0.1560	0.168
H77C	0.50	0.2381	0.3872	0.1075	0.168
C78	0.50	0.064 (3)	0.268 (3)	0.134 (2)	0.112 (8)
H78A	0.50	0.0055	0.2920	0.1635	0.168
H78B	0.50	0.0723	0.2079	0.1303	0.168
H78C	0.50	0.0325	0.2661	0.0795	0.168
P1	1	0.8809 (3)	0.7863 (3)	0.1902 (2)	0.0796 (1)
F11	1	0.8802 (8)	0.6799 (7)	0.1337 (6)	0.122 (3)
F12	1	1.0055 (7)	0.8045 (6)	0.2163 (5)	0.095 (2)
F13	1	0.8743 (8)	0.7540 (9)	0.2570 (7)	0.125 (3)
F14	1	0.7545 (7)	0.7704 (7)	0.1646 (6)	0.095 (3)
F15	1	0.8869 (9)	0.8215 (10)	0.1219 (7)	0.138 (4)
F16	1	0.8811 (8)	0.8947 (8)	0.2450 (7)	0.130 (4)
P2	1	0.8209 (4)	0.5046 (3)	0.3655 (3)	0.1010 (1)
F21	1	0.9118 (9)	0.5622 (9)	0.4441 (6)	0.118 (3)
F22	1	0.7600 (12)	0.4616 (12)	0.4122 (11)	0.176 (6)
F23	1	0.8846 (11)	0.4164 (9)	0.3420 (9)	0.145 (4)
F24	1	0.8844 (8)	0.5490 (7)	0.3223 (6)	0.112 (3)
F25	1	0.7573 (8)	0.5916 (7)	0.3883 (6)	0.105 (3)
F26	1	0.7282 (11)	0.4485 (9)	0.2884 (8)	0.157 (4)
C81	1	0.664 (2)	0.612 (2)	0.2282 (16)	0.145 (8)
H81A	1	0.6878	0.6449	0.2826	0.217
H81B	1	0.6628	0.6583	0.2020	0.217
H81C	1	0.7093	0.5656	0.2037	0.217
C82	1	0.563 (2)	0.562 (2)	0.2077 (17)	0.141 (8)
N83	1	0.484 (2)	0.513 (2)	0.2011 (15)	0.171 (8)

Table V.3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [(dmpb)Re(bpy)₂(CO)₃MeCN](PF₆)

(10e).

Re1—C2	1.909 (13)	N4—C19	1.376 (16)
Re1—C1	1.931 (15)	C6—O4	1.48 (3)
Re1—C3	1.99 (2)	O4—C7	1.375 (16)
Re1—N5	2.074 (13)	C7—C12	1.33 (2)
Re1—N3	2.165 (11)	C7—C8	1.41 (2)
Re1—N1	2.179 (10)	C8—C9	1.40 (2)
N5—C4	1.149 (17)	C9—C10	1.398 (19)
C4—C5	1.54 (2)	C10—C11	1.363 (16)
C1—O1	1.167 (17)	C10—C13	1.498 (17)
C2—O2	1.164 (15)	C11—C12	1.389 (19)
C3—O3	1.106 (19)	C13—C14	1.397 (15)
N1—C16	1.353 (16)	C14—C15	1.395 (17)
N1—C15	1.354 (16)	C15—C17	1.467 (16)
N2—C16	1.329 (17)	C17—C18	1.406 (17)
N2—C13	1.335 (16)	C18—C19	1.387 (15)
N3—C20	1.335 (15)	C19—C21	1.437 (16)
N3—C17	1.352 (16)	C21—C22	1.396 (17)
N4—C20	1.285 (16)	C21—C26	1.423 (15)
C22—C23	1.363 (17)	C60—C63	1.49 (2)
C23—C24	1.398 (18)	C61—C62	1.36 (2)
C24—O5	1.332 (17)	C63—C64	1.34 (2)
C24—C25	1.418 (19)	C64—C65	1.413 (19)
C25—C26	1.343 (17)	C65—C67	1.48 (2)
O5—C27	1.416 (17)	C67—C68	1.369 (19)
Re2—C53	1.845 (12)	C68—C69	1.390 (19)
Re2—C51	1.884 (17)	C69—C71	1.490 (19)
Re2—C52	1.905 (17)	C71—C72	1.35 (2)
Re2—N55	1.987 (19)	C71—C76	1.43 (2)
Re2—N8	2.155 (10)	C72—C73	1.31 (2)
Re2—N6	2.190 (12)	C73—C74	1.41 (2)
N55—C54	1.23 (2)	C74—O7	1.390 (19)
C54—C55	1.57 (3)	C74—C75	1.40 (2)
C51—O51	1.15 (2)	C75—C76	1.31 (2)
C52—O52	1.169 (18)	O7—C78	1.45 (4)
C53—O53	1.240 (16)	O7—C77	1.54 (4)

N6—C66	1.308 (17)	P1—F13	1.550 (12)
N6—C65	1.377 (17)	P1—F11	1.555 (10)
N7—C66	1.315 (18)	P1—F16	1.573 (10)
N7—C63	1.394 (19)	P1—F12	1.584 (9)
N8—C70	1.334 (17)	P1—F15	1.605 (14)
N8—C67	1.391 (18)	P1—F14	1.607 (9)
N9—C70	1.333 (18)	P2—F24	1.571 (12)
N9—C69	1.376 (18)	P2—F25	1.584 (11)
C56—O6	1.28 (4)	P2—F26	1.585 (13)
O6—C57	1.44 (2)	P2—F21	1.591 (12)
C57—C58	1.36 (3)	P2—F22	1.594 (16)
C57—C62	1.39 (3)	P2—F23	1.601 (13)
C58—C59	1.36 (2)	C81—C82	1.38 (3)
C59—C60	1.37 (2)	C82—N83	1.19 (3)
C60—C61	1.44 (2)		
C2—RE1—C1	89.6 (6)	C1—RE1—N3	170.8 (5)
C2—RE1—C3	87.9 (7)	C3—RE1—N3	95.6 (6)
C1—RE1—C3	90.3 (7)	N5—RE1—N3	82.2 (4)
C2—RE1—N5	92.9 (5)	C2—RE1—N1	171.0 (4)
C1—RE1—N5	91.8 (6)	C1—RE1—N1	98.1 (5)
C3—RE1—N5	177.8 (6)	C3—RE1—N1	96.7 (6)
C2—RE1—N3	97.7 (4)	N5—RE1—N1	82.3 (4)
N3—RE1—N1	74.2 (4)	C18—C19—C21	123.00 (11)
C4—N5—RE1	178.80 (12)	N4—C20—N3	128.50 (12)
N5—C4—C5	178.90 (14)	C22—C21—C26	116.30 (11)
O1—C1—RE1	175.70 (14)	C22—C21—C19	122.7 (1)
O2—C2—RE1	178.30 (14)	C26—C21—C19	121.00 (11)
O3—C3—RE1	171.90 (17)	C23—C22—C21	121.50 (11)
C16—N1—C15	117.00 (11)	C22—C23—C24	121.60 (13)
C16—N1—RE1	125.3 (9)	O5—C24—C23	125.70 (14)
C15—N1—RE1	117.0 (7)	O5—C24—C25	116.60 (12)
C16—N2—C13	119.70 (11)	C23—C24—C25	117.60 (12)
C20—N3—C17	115.80 (11)	C26—C25—C24	120.00 (11)
C20—N3—RE1	126.5 (9)	C25—C26—C21	122.80 (11)
C17—N3—RE1	117.2 (8)	C24—O5—C27	117.9 (1)

C20—N4—C19	117.60 (11)	C53—RE2—C51	90.5 (8)
C7—O4—C6	116.20 (13)	C53—RE2—C52	89.0 (7)
C12—C7—O4	116.00 (12)	C51—RE2—C52	89.0 (7)
C12—C7—C8	122.00 (13)	C53—RE2—N55	177.0 (6)
O4—C7—C8	122.00 (13)	C51—RE2—N55	91.5 (8)
C9—C8—C7	116.60 (14)	C52—RE2—N55	88.9 (8)
C10—C9—C8	120.90 (13)	C53—RE2—N8	92.5 (5)
C11—C10—C9	119.80 (12)	C51—RE2—N8	172.4 (6)
C11—C10—C13	119.60 (12)	C52—RE2—N8	98.0 (6)
C9—C10—C13	120.60 (11)	N55—RE2—N8	85.8 (6)
C10—C11—C12	119.40 (13)	C53—RE2—N6	94.1 (6)
C7—C12—C11	121.40 (13)	C51—RE2—N6	97.7 (6)
N2—C13—C14	120.40 (11)	C52—RE2—N6	172.6 (6)
N2—C13—C10	118.3 (1)	N55—RE2—N6	87.8 (6)
C14—C13—C10	121.30 (11)	N8—RE2—N6	75.1 (4)
C15—C14—C13	117.00 (12)	C54—N55—RE2	174 (2)
N1—C15—C14	121.80 (11)	N55—C54—C55	153 (3)
N1—C15—C17	115.10 (11)	O51—C51—RE2	175.70 (17)
C14—C15—C17	123.00 (11)	O52—C52—RE2	177.10 (17)
N2—C16—N1	123.60 (13)	O53—C53—RE2	176.20 (11)
N3—C17—C18	120.10 (11)	C66—N6—C65	115.80 (13)
N3—C17—C15	115.30 (11)	C66—N6—RE2	126.7 (1)
C18—C17—C15	124.50 (11)	C65—N6—RE2	117.2 (9)
C19—C18—C17	119.20 (11)	C66—N7—C63	116.30 (12)
N4—C19—C18	118.60 (11)	C70—N8—C67	116.00 (12)
N4—C19—C21	118.5 (1)	C70—N8—RE2	126.3 (1)
C67—N8—RE2	117.7 (9)	C76—C75—C74	117.60 (1)
C70—N9—C69	117.50 (13)	C75—C76—C71	122.60 (1)
C56—O6—C57	114 (3)	C74—O7—C78	129 (2)
C58—C57—C62	123.10 (18)	C74—O7—C77	118 (2)
C58—C57—O6	126.30 (18)	C78—O7—C77	113 (2)
C62—C57—O6	110.10 (18)	F13—P1—F11	88.9 (7)
C59—C58—C57	119.40 (18)	F13—P1—F16	92.9 (7)
C58—C59—C60	120.30 (17)	F11—P1—F16	178.2 (8)
C59—C60—C61	119.00 (15)	F13—P1—F12	90.8 (6)
C59—C60—C63	121.50 (15)	F11—P1—F12	90.6 (5)
C61—C60—C63	119.30 (14)	F16—P1—F12	89.7 (5)
C62—C61—C60	120.50 (17)	F13—P1—F15	179.0 (7)

C61—C62—C57	116.70 (18)	F11—P1—F15	92.1 (7)
C64—C63—N7	120.60 (14)	F16—P1—F15	86.1 (7)
C64—C63—C60	122.80 (14)	F12—P1—F15	89.5 (6)
N7—C63—C60	116.60 (13)	F13—P1—F14	89.5 (6)
C63—C64—C65	118.60 (14)	F11—P1—F14	90.6 (6)
N6—C65—C64	120.30 (13)	F16—P1—F14	89.1 (5)
N6—C65—C67	114.70 (12)	F12—P1—F14	178.7 (6)
C64—C65—C67	125.00 (13)	F15—P1—F14	90.1 (6)
N6—C66—N7	128.10 (14)	F24—P2—F25	91.3 (5)
C68—C67—N8	121.10 (14)	F24—P2—F26	93.2 (8)
C68—C67—C65	123.90 (14)	F25—P2—F26	88.0 (6)
N8—C67—C65	115.00 (12)	F24—P2—F21	87.7 (6)
C67—C68—C69	119.20 (14)	F25—P2—F21	90.8 (6)
N9—C69—C68	119.80 (12)	F26—P2—F21	178.5 (8)
N9—C69—C71	118.50 (13)	F24—P2—F22	177.9 (8)
C68—C69—C71	121.50 (13)	F25—P2—F22	88.8 (8)
N9—C70—N8	126.40 (14)	F26—P2—F22	88.9 (9)
C72—C71—C76	115.40 (15)	F21—P2—F22	90.2 (8)
C72—C71—C69	126.00 (15)	F24—P2—F23	88.7 (7)
C76—C71—C69	118.50 (14)	F25—P2—F23	179.7 (9)
C73—C72—C71	126.40 (19)	F26—P2—F23	91.7 (7)
C72—C73—C74	115.90 (19)	F21—P2—F23	89.5 (7)
O7—C74—C75	120.60 (16)	F22—P2—F23	91.1 (8)
O7—C74—C73	117.60 (17)	N83—C82—C81	167 (3)
C75—C74—C73	121.80 (16)		

Table V.4. Anisotropic parameters (\AA^2) for $[(\text{dmpb})\text{Re}(\text{bpy})_2(\text{CO})_3\text{MeCN}](\text{PF}_6)$ (**10e**).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Re1	0.0582 (4)	0.0639 (4)	0.0753 (5)	-0.0006 (3)	0.0220 (3)	0.0009 (3)
N5	0.066 (6)	0.075 (6)	0.068 (6)	0.000 (5)	0.025 (5)	0.013 (5)
C4	0.075 (7)	0.068 (7)	0.061 (6)	-0.008 (5)	0.035 (5)	0.003 (5)
C5	0.091 (8)	0.079 (7)	0.083 (7)	0.007 (6)	0.026 (6)	0.036 (6)
C1	0.077 (7)	0.076 (7)	0.084 (7)	0.012 (6)	0.030 (6)	0.008 (6)
O1	0.089 (6)	0.103 (7)	0.092 (6)	0.014 (5)	0.041 (5)	0.016 (5)
C2	0.063 (6)	0.071 (7)	0.068 (6)	-0.001 (5)	0.026 (5)	0.012 (5)
O2	0.067 (5)	0.076 (5)	0.082 (5)	-0.003 (4)	0.020 (4)	0.013 (4)
C3	0.083 (8)	0.086 (8)	0.095 (8)	0.007 (7)	0.018 (7)	0.026 (6)
O3	0.091 (6)	0.098 (7)	0.120 (7)	0.015 (5)	0.004 (5)	0.043 (6)
N1	0.060 (5)	0.058 (5)	0.069 (5)	0.007 (4)	0.019 (4)	0.005 (4)
N2	0.064 (5)	0.057 (5)	0.070 (6)	0.010 (4)	0.016 (4)	0.006 (4)
N3	0.064 (5)	0.060 (5)	0.067 (5)	0.002 (4)	0.015 (4)	0.017 (4)
N4	0.074 (6)	0.058 (5)	0.064 (5)	-0.001 (4)	0.017 (5)	0.013 (4)
C6	0.115 (10)	0.131 (11)	0.124 (10)	0.000 (8)	0.029 (8)	0.032 (8)
O4	0.096 (7)	0.100 (7)	0.094 (6)	-0.016 (5)	0.026 (5)	0.007 (5)
C7	0.076 (7)	0.073 (7)	0.069 (7)	0.008 (6)	0.014 (6)	0.002 (5)
C8	0.086 (8)	0.102 (9)	0.078 (7)	-0.003 (7)	0.022 (6)	0.015 (6)
C9	0.076 (7)	0.080 (7)	0.079 (7)	0.000 (6)	0.025 (6)	-0.001 (6)
C10	0.068 (6)	0.060 (6)	0.063 (6)	0.009 (5)	0.022 (5)	0.010 (5)
C11	0.080 (7)	0.063 (6)	0.056 (6)	0.014 (5)	0.019 (5)	0.017 (5)
C12	0.087 (7)	0.071 (7)	0.064 (6)	0.004 (6)	0.024 (6)	0.009 (5)
C13	0.066 (6)	0.054 (6)	0.061 (6)	0.012 (5)	0.024 (5)	0.003 (5)
C14	0.071 (6)	0.058 (6)	0.050 (5)	0.014 (5)	0.016 (5)	0.009 (4)
C15	0.059 (6)	0.051 (6)	0.074 (6)	0.010 (5)	0.022 (5)	0.011 (5)
C16	0.081 (7)	0.068 (7)	0.074 (7)	0.010 (6)	0.027 (6)	0.014 (5)
C17	0.061 (6)	0.062 (6)	0.055 (6)	0.008 (5)	0.012 (5)	0.006 (5)
C18	0.060 (6)	0.053 (6)	0.055 (6)	0.004 (5)	0.020 (5)	0.006 (4)
C19	0.067 (6)	0.042 (5)	0.061 (6)	0.001 (4)	0.019 (5)	0.009 (4)
C20	0.062 (6)	0.053 (6)	0.063 (6)	0.003 (5)	0.016 (5)	0.007 (5)
C21	0.058 (6)	0.045 (5)	0.059 (6)	0.006 (4)	0.018 (5)	0.011 (4)
C22	0.082 (7)	0.055 (6)	0.059 (6)	-0.002 (5)	0.030 (5)	0.008 (5)
C23	0.071 (6)	0.056 (6)	0.070 (6)	-0.001 (5)	0.027 (5)	0.009 (5)
C24	0.083 (7)	0.065 (7)	0.073 (7)	0.009 (6)	0.028 (6)	0.020 (5)
C25	0.069 (6)	0.053 (6)	0.053 (5)	0.011 (5)	0.013 (5)	0.006 (4)
C26	0.063 (6)	0.050 (5)	0.059 (6)	0.001 (5)	0.017 (5)	0.014 (5)
O5	0.086 (5)	0.058 (5)	0.075 (5)	0.007 (4)	0.038 (4)	0.013 (4)
C27	0.082 (7)	0.066 (7)	0.075 (7)	0.010 (6)	0.034 (6)	0.013 (5)
Re2	0.0744 (5)	0.0853 (6)	0.0981 (6)	-0.0026 (4)	0.0361 (4)	-0.0087 (4)
N55	0.111 (9)	0.182 (11)	0.107 (8)	-0.001 (8)	0.055 (7)	0.010 (7)
C54	0.196 (17)	0.193 (16)	0.198 (16)	0.025 (10)	0.040 (10)	0.086 (11)
C55	0.211 (16)	0.210 (16)	0.214 (16)	0.016 (10)	0.051 (10)	0.094 (11)
C51	0.088 (8)	0.102 (9)	0.091 (8)	0.014 (7)	0.034 (7)	0.011 (6)
O51	0.124 (8)	0.140 (9)	0.144 (9)	0.034 (7)	0.049 (7)	0.016 (7)
C52	0.088 (8)	0.088 (8)	0.094 (8)	0.006 (6)	0.036 (7)	0.021 (6)
O52	0.084 (6)	0.115 (7)	0.112 (7)	0.011 (5)	0.035 (5)	0.018 (5)
C53	0.092 (7)	0.058 (6)	0.068 (6)	-0.003 (5)	0.015 (5)	0.050 (5)
O53	0.064 (5)	0.106 (7)	0.090 (6)	0.003 (5)	0.030 (4)	-0.001 (5)
N6	0.078 (6)	0.070 (6)	0.084 (6)	0.000 (5)	0.034 (5)	0.010 (5)
N7	0.083 (6)	0.069 (6)	0.083 (6)	0.004 (5)	0.031 (5)	0.022 (5)
N8	0.072 (6)	0.063 (6)	0.077 (6)	0.006 (5)	0.025 (5)	0.009 (5)
N9	0.092 (7)	0.077 (6)	0.092 (7)	0.028 (5)	0.040 (6)	0.018 (5)
C56	0.220 (17)	0.211 (17)	0.212 (17)	0.042 (10)	0.053 (10)	0.091 (11)
O6	0.132 (9)	0.128 (9)	0.173 (10)	0.001 (7)	0.022 (7)	0.064 (8)
C57	0.098 (9)	0.093 (8)	0.115 (9)	0.002 (7)	0.018 (7)	0.055 (7)
C58	0.085 (8)	0.083 (8)	0.115 (9)	0.000 (6)	0.022 (7)	0.035 (7)

C59	0.085 (8)	0.075 (7)	0.097 (8)	0.009 (6)	0.016 (6)	0.030 (6)
C60	0.078 (7)	0.074 (7)	0.096 (8)	-0.004 (6)	0.024 (6)	0.030 (6)
C61	0.093 (8)	0.088 (8)	0.098 (8)	0.002 (6)	0.034 (7)	0.043 (7)
C62	0.103 (9)	0.107 (9)	0.109 (9)	0.005 (7)	0.038 (7)	0.049 (7)
C63	0.081 (7)	0.073 (7)	0.084 (7)	0.006 (6)	0.025 (6)	0.040 (6)
C64	0.076 (7)	0.058 (6)	0.081 (7)	0.007 (5)	0.023 (6)	0.030 (5)
C65	0.077 (7)	0.066 (7)	0.080 (7)	0.001 (5)	0.030 (6)	0.015 (5)
C66	0.076 (7)	0.077 (7)	0.078 (7)	0.006 (6)	0.034 (6)	0.019 (6)
C67	0.085 (7)	0.063 (7)	0.078 (7)	0.014 (6)	0.023 (6)	0.027 (6)
C68	0.081 (7)	0.057 (6)	0.085 (7)	0.010 (5)	0.022 (6)	0.029 (5)
C69	0.079 (7)	0.057 (6)	0.074 (7)	0.011 (5)	0.025 (6)	0.020 (5)
C70	0.079 (7)	0.077 (7)	0.079 (7)	0.011 (6)	0.025 (6)	0.027 (6)
C71	0.091 (8)	0.074 (7)	0.082 (7)	0.016 (6)	0.024 (6)	0.030 (6)
C72	0.112 (9)	0.082 (8)	0.092 (8)	0.006 (7)	0.034 (7)	0.019 (6)
C73	0.105 (9)	0.092 (8)	0.090 (8)	0.016 (7)	0.023 (7)	0.039 (7)
C74	0.106 (9)	0.074 (7)	0.091 (8)	0.033 (7)	0.023 (7)	0.030 (6)
C75	0.097 (8)	0.089 (8)	0.085 (7)	0.029 (7)	0.039 (6)	0.028 (6)
C76	0.076 (7)	0.073 (7)	0.084 (7)	0.017 (6)	0.021 (6)	0.021 (6)
O7	0.124 (7)	0.090 (6)	0.097 (7)	0.028 (6)	0.036 (6)	0.023 (5)
C77	0.116 (10)	0.109 (10)	0.110 (10)	0.020 (7)	0.029 (7)	0.045 (7)
C78	0.116 (10)	0.109 (10)	0.110 (10)	0.020 (7)	0.029 (7)	0.045 (7)
P1	0.066 (2)	0.068 (2)	0.081 (2)	0.0028 (16)	0.0289 (17)	0.0042 (1)
F11	0.107 (6)	0.097 (6)	0.123 (6)	0.020 (5)	0.031 (5)	0.006 (5)
F12	0.081 (5)	0.088 (5)	0.105 (5)	0.012 (4)	0.031 (4)	0.025 (4)
F13	0.095 (6)	0.156 (8)	0.124 (7)	0.008 (5)	0.040 (5)	0.054 (6)
F14	0.074 (5)	0.093 (5)	0.106 (5)	0.008 (4)	0.025 (4)	0.031 (4)
F15	0.098 (6)	0.167 (8)	0.143 (7)	0.012 (6)	0.037 (5)	0.057 (6)
F16	0.099 (6)	0.099 (6)	0.148 (7)	0.025 (5)	0.035 (5)	0.005 (5)
P2	0.094 (3)	0.062 (2)	0.128 (4)	-0.009 (2)	0.010 (3)	0.033 (2)
F21	0.104 (6)	0.139 (7)	0.107 (6)	0.015 (5)	0.040 (5)	0.040 (5)
F22	0.169 (9)	0.159 (9)	0.233 (10)	0.014 (7)	0.060 (7)	0.112 (8)
F23	0.142 (8)	0.092 (6)	0.186 (9)	0.020 (6)	0.030 (6)	0.050 (6)
F24	0.126 (6)	0.101 (6)	0.102 (6)	0.029 (5)	0.039 (5)	0.029 (5)
F25	0.102 (6)	0.095 (6)	0.111 (6)	0.005 (4)	0.032 (5)	0.034 (5)
F26	0.143 (8)	0.111 (7)	0.165 (8)	0.020 (6)	0.004 (6)	0.023 (6)
C81	0.137 (11)	0.147 (11)	0.158 (12)	0.032 (9)	0.034 (8)	0.073 (9)
C82	0.133 (11)	0.133 (11)	0.152 (12)	0.018 (9)	0.039 (9)	0.052 (9)
N83	0.154 (12)	0.174 (12)	0.179 (12)	0.015 (9)	0.042 (9)	0.069 (9)



Faint, illegible text at the bottom right of the page.