PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale:
C07F 15/00, 15/02, 9/00 G01N 27/30	A1	WO 92/14741
		(43) Date de publication internationale: 3 septembre 1992 (03.09.92)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH92/00033

(22) Date de dépôt international: 19 février 1992 (19.02.92)

(30) Données relatives à la priorité:
91/02199 21 février 1991 (21.02.91) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US):* ASULAB S.A. [CH/CH]; Faubourg du Lac 6, CH-2501 Bienne (CH).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement) :* GRÄTZEL, Michael [DE/CH]; Chemin du Marquisat 7A, CH-1025 St-Sulpice (CH). FRASER, David [GB/CH]; Chemin des Cyprès 4, CH-1800 Vevey (CH). NAZEERUDDIN, Mohammed, Khaja [IN/CH]; Avenue du Tir-Fédéral 81, CH-2011 Chavannes (CH). ZAKEERUDDIN, Shaik, Mohammed [IN/CH]; Rue du Lac 25B, CH-1020 Renens (CH).

(74) Mandataire: I C B; Ingénieurs Conseils en Brevets SA, Passage Max-Meuron 6, CH-2001 Neuchâtel (CH).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BG, CA, CH (brevet européen), CS, DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), NO, PL, RO, RU, SE (brevet européen), US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: MONO, BIS OR TRIS (2,2'-SUBSTITUTED BIPYRIDINE) COMPLEXES OF A METAL SELECTED AMONGST IRON, RUTHENIUM, OSMIUM OR VANADIUM AND PREPARATION METHODS THEREOF

(54) Titre: COMPLEXES MONO, BIS OU TRIS (2,2'-BIPYRIDINE SUBSTITUEE) D'UN METAL CHOISI PARMI LE FER, LE RUTHENIUM, L'OSMIUM OU LE VANADIUM ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract

The present invention relates to a new family of mono, bis or tris (2,2'-substituted bipyridine) complexes of a metal selected amongst iron, ruthenium, osmium or vanadium, the bipyridine being substituted by at least one electron donor group. According to the invention, said electron donor group is selected amongst a hydroxy group, an alkoxy group, an aryloxy group or a primary, secondary or tertiary amine group. The invention also relates to the method for the preparation of such complexes.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une nouvelle famille de complexes mono, bis ou tris (2,2'-bipyridine substituée) d'un métal choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium, la bipyridine étant substituée par au moins un groupe donneur d'électrons. Selon l'invention ce groupe donneur d'électrons est choisi parmi un groupe hydroxy, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire. L'invention concerne également les procédés de préparation de ces complexes.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche
AU	Australie
BB	Barbade
BE	Belgique
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarie
BJ	Bénin
BR	Brésil
CA	Canada
CF	République Centrafricaine
CG	Congo
CH	Suisse
CI	Côte d'Ivoire
CM	Cameroun
CS	Tchécoslovaquie
DE	Allemagne
DK	Danemark
ES	Espagne
FI	Finlande
FR	France
GA	Gabon
GB	Royaume-Uni
GN	Guinée
GR	Grèce
HU	Hongrie
IE	Irlande
IT	Italie
JP	Japon
KP	République populaire démocratique de Corée
KR	République de Corée
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxembourg
MC	Monaco
MG	Madagascar
ML	Mali
MN	Mongolie
MR	Mauritanie
MW	Malawi
NL	Pays-Bas
NO	Norvège
PL	Pologne
RO	Roumanie
RU	Fédération de Russie
SD	Soudan
SE	Suède
SN	Sénégal
SU	Union soviétique
TD	Tchad
TG	Togo
US	Etats-Unis d'Amérique

COMPLEXES MONO, BIS OU TRIS (2,2'- BIPYRIDINE SUBSTITUEE) D'UN METAL CHOISI PARMI LE FER, LE RUTHENIUM, L'OSMIUM OU LE VANADIUM ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

La présente invention concerne une nouvelle famille de complexes mono, bis ou tris (2,2' - bipyridine substituée) d'un métal choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium, la bipyridine étant substituée par au moins un groupe donneur d'électrons. Cette invention concerne également les procédés de préparation de ces complexes.

La détermination de la concentration de certains composants et notamment du glucose dans les liquides biologiques a été considérablement améliorée par l'emploi de capteurs ampérométriques utilisant une électrode revêtue d'un médiateur et d'une enzyme spécifique dudit composant, par exemple la glucose oxydase pour la détection du glucose. Ces capteurs permettent en effet de mesurer le transfert d'électrons intervenant entre l'enzyme et l'électrode, par l'intermédiaire du médiateur, ce transfert d'électrons étant proportionnel à la quantité de composant se trouvant dans l'échantillon de liquide biologique à tester.

La qualité de ces capteurs, c'est-à-dire leur précision, la reproductibilité des résultats donnés par plusieurs capteurs d'une même série, leur fiabilité et la rapidité de leur temps de réponse dépend largement du médiateur utilisé.

On connaissait jusqu'à présent, par exemple d'après le brevet US 4 545 382 de la société Genetics International, des médiateurs tels que le polyviologène, le chloranile, le fluoranile ou le ferrocène.

Toutefois ces médiateurs présentent un certain nombre d'inconvénients.

Ils ne transférent pas suffisamment rapidement les électrons entre l'enzyme et l'électrode et de ce fait le temps de réponse du capteur est assez long. De plus, certains de ces médiateurs comme le ferrocène sont assez volatils ou instables particulièrement lorsqu'ils sont exposés à la lumière et les capteurs doivent être conservés sous des conditions assez strictes de lumière et de température. En outre, certains médiateurs notamment le ferrocène,

se décomposent dans l'eau par hydrolyse ce qui est gênant lorsque les capteurs sont utilisés dans le sang.

Enfin, l'oxygène entre en compétition avec certains de ces médiateurs et les résultats des mesures de la concentration en glucose varient suivant la quantité d'oxygène présente dans le sang. Ceci peut être gênant suivant que l'on travaille sur du sang veineux ou du sang artériel.

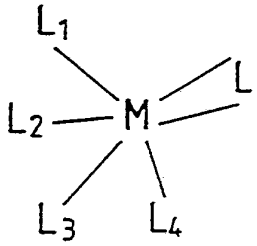
En conséquence, il était souhaitable de chercher, et de préparer des médiateurs rapides, stables et n'ayant pas de problèmes d'interférence avec l'oxygène.

Cette recherche de médiateurs à conduit à la préparation d'une nouvelle famille de complexes mono, bis ou tris (2,2' - bipyridine substituée) d'un métal choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium, la bipyridine étant substituée par au moins un groupe donneur d'électrons.

Cette nouvelle famille de complexes présente un intérêt non seulement du point de vue théorique, mais surtout en raison de ces bonnes propriétés de médiateur et des nombreuses autres applications pratiques qu'elle pourrait avoir.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante de la famille de complexes et de plusieurs modes de réalisation des procédés de préparation de ces complexes.

La nouvelle famille de complexes mono, bis ou tris (2,2' - bipyridine substituée) d'un métal M, présente la formule générale (I) suivante :



(I)

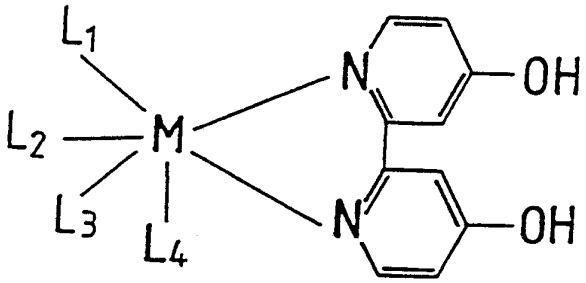
dans laquelle M est choisi parmi le fer, l'osmium, le ruthénium ou le vanadium.

L représente une bipyridine substituée par au moins un groupe donneur d'électrons, conférant au complexe les propriétés d'oxydoréduction souhaitées pour un médiateur. Ce groupe donneur d'électrons est de préférence choisi parmi un groupe OH, un groupe alkoxy,

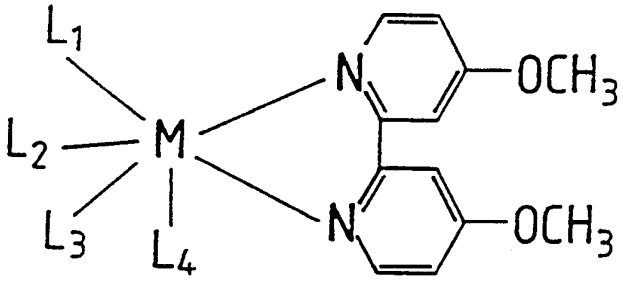
un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

L_1, L_2, L_3, L_4 sont des ligands formant un complexe de coordination avec le fer, l'osmium, le ruthénium ou le vanadium.

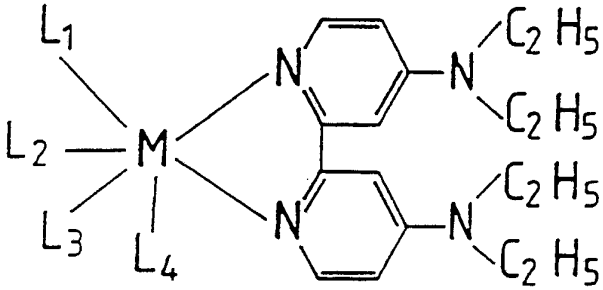
On notera également que dans ces complexes, le ligand L représente de préférence, une bipyridine bisubstituée en position 4,4' et plus particulièrement la 4,4'- dihydroxy - 2,2' - bipyridine, la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, ou la 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine connue également sous le nom de 4,4' - bis (N,N - diéthylamino) - 2,2' - bipyridine, les complexes présentant alors les formules générales suivantes, référencées (II), (III) et (IV) respectivement :



(II)



(III)



(IV)

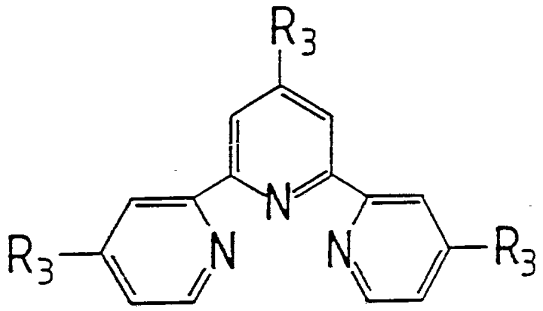
Les ligands L_1, L_2, L_3 et L_4 sont des ligands mono, bi, tri ou tétradentés et peuvent se combiner de la façon suivante :

- soit L_1, L_2, L_3 et L_4 représentent chacun un ligand monodenté et sont totalement ou partiellement identiques entre eux ou différents les uns des autres,
- soit L_1 et L_2 forment ensemble un ligand bidenté et L_3 et L_4 sont identiques ou différents et représentent chacun un ligand monodenté,
- soit L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté,
- soit L_1 représente un ligand monodenté et L_2, L_3 et L_4 forment ensemble un ligand tridenté,
- soit L_1, L_2, L_3 à L_4 forment ensemble un ligand tétradenté.

Parmi les ligands monodentés que l'on peut utiliser, on citera : CN^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, H_2O, NH_3, la triphénylphosphine, les trialkylphosphines, les amines primaires, secondaires ou tertaires, la pyridine ou les pyridines substituées par Cl, NH_2, NO_2 ou par un groupe alkyle.

Parmi les ligands bidentés que l'on peut utiliser, on citera : l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique $O^-CO-CO-O^-$, l'acétylacétone $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, la glycine $NH_2-CH_2-COO^-$, et de préférence, les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 pouvant être identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

Parmi les ligands tridentés, on utilisera de préférence la terpyridine de formule générale (V)

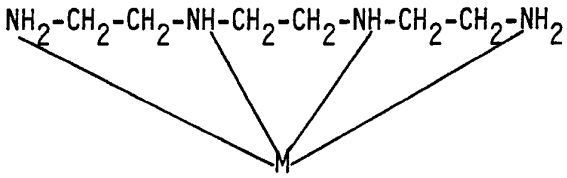


(V)

dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle.

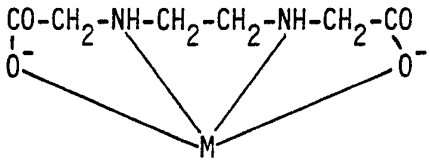
Parmi les ligands tétradentés, on utilisera de préférence

- le triéthylène tétraamine :



schématisé ci-dessus en coordination avec le métal M, et

- l'acide éthylène diamine diacétique:



schématisé également en coordination avec le métal M.

Lorsque L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté et que ces deux ligands bidentés sont identiques au ligand L, on obtient un complexe tris (ligand L) d'un métal M choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium.

Les complexes tris (ligand L) préférés de la présente invention sont :

- les complexes tris (4,4' - dihydroxy - 2,2'- bipyridine) du métal M, et
- les complexes tris (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M, et
- les complexes tris (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2'- bipyridine) du métal M.

Lorsque L_1 et L_2 forment ensemble un premier ligand bidenté et que L_3 et L_4 forment ensemble un second ligand bidenté et que de plus seul le premier ligand bidenté est identique au ligand L, on obtient un complexe bis (ligand L) du métal M, M étant tel que défini ci-dessus.

Les complexes bis (ligand L) préférés de la présente invention sont :

- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1,10 phénanthroline) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) d'un métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1, 10 - phénanthroline) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N' - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,

- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1, 10 - phénanthroline) du métal M.

Lorsque L_1 et L_2 forment ensemble un premier ligand bidenté et que L_3 et L_4 forment ensemble un second ligand bidenté et que de plus ce premier et ce second ligand sont différents du ligand L, on obtient un complexe mono (ligand L) d'un métal M choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium.

Lorsque ce premier ligant (L_1, L_2) et ce second ligand (L_3, L_4) sont identiques, les complexes mono (ligand L) préférés de la présente invention, sont les suivants :

- les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine), bis (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,7 - dihydroxy - 1, 10 - phénanthroline) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (2,2' - bipyridine) du métal M,
- les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M,

- les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M,

Lorsque ledit premier ligand (L_1, L_2) et ledit second ligand (L_3, L_4) sont différents, les complexes mono (ligand L) préférés sont les suivants :

- les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' bipyridine) du métal M.

La présente invention fournit aussi des procédés de préparation des complexes décrits précédemment.

L'invention concerne notamment un procédé de préparation d'un complexe tris (ligand L) d'un métal M choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium. Le ligand L est un ligand bidenté choisi parmi la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine ou la 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine.

De manière générale, ce procédé consiste à :

- faire réagir un sel soluble du métal M avec une quantité sensiblement stoechiométrique d'un ligand A en présence de solvants appropriés pour dissoudre ce ligand, puis à,

- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température voisine de la température d'ébullition de ces solvants.

Le ligand A est dans la plupart des cas identique au ligand L ou en est suffisamment proche pour se transformer en ce ligand L, au cours de la réaction. Le ligand A peut, par exemple, être de même nature que le ligand L, mais être substitué différemment. Ceci est le cas dans l'exemple 1, ou l'on part d'une bipyridine bisubstituée par deux groupes méthoxy pour aboutir à une bipyridine bisubstituée par deux groupes hydroxy. Dans l'exemple 1, ainsi que dans les exemples 5 et 11 décrits ci-après, on utilise la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine pour otenir des complexes avec la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine, car cette dernière n'est pas disponible commercialement, compte tenu des difficultés et des coûts de fabrication.

La nature du sel soluble du métal M varie en fonction de ce dernier. Suivant que le métal M est du fer, du ruthénium, de l'osmium ou du vanadium, les sels solubles sont respectivement du $FeCl_2$, du K_2OsCl_6, du $RuCl_3$ ou du VCl_3.

L'invention concerne premièrement un procédé de préparation d'un complexe tris (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) d'un métal M choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium.

De manière générale, ce procédé consiste à :

- faire réagir un sel soluble du métal M, M étant tel que défini ci-dessus, avec une quantité sensiblement stoechiométrique de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, en présence d'éthylène glycol, puis à,
- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C.

Les sels solubles du métal M sont identiques à ceux qui ont été décrits précédemment.

Le choix du solvant utilisé (éthylène glycol) permet de travailler à des températures élevées (190 à 200°C environ) et de rompre uniquement la liaison entre OCH_3 et la bipyridine, sans que d'autres modifications chimiques n'interviennent.

Une fois que la liaison OCH_3 est rompue, les groupes OH peuvent ensuite se former pour aboutir à un complexe tris (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) du métal M.

Un exemple précis d'obtention de l'un de ces complexes est donné ci-après.

Exemple 1

Préparation du complexe tris (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans 10 ml d'éthylène glycol et on y ajoute 0,144 g (0,67 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine. Puis on laisse cette solution refluer pendant au moins 24 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C environ, de préfé-

rence à 195°C. Une couleur brune apparaît. Après avoir laissé refroidir la solution à température ambiante, on la concentre à la moitié de son volume d'origine. On précipite le produit sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique dans la solution d'éthylène glycol.

On filtre le complexe obtenu, on le lave avec un mélange (1:10 vol/vol) d'acétone et diéthyléther puis on le sèche sous vide élevé.

On obtient un complexe tris (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) d'osmium, présentant les propriétés physico-chimiques suivantes :

- Analyse élémentaire

Formule : $C_{32}H_{24}N_6O_{12}F_6OsS_2$ (1,55 H_2O) (mesures faites avec le trifluorométhansulfonate)

	calculé	trouvé
C	35,56 %	35,75 %
H	2,53 %	3,02 %
N	7,78 %	7,10 %
H_2O	2,58 %	2,58 %

- Potentiel d'oxydo-réduction E° (potentiel normal)

Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel l'acétonitrile en présence de $LiCl_4$ 0,2 M , et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux, on obtient E° = + 280 mV (par rapport à une électrode de référence au calomel SCE),

Dans un solvant aqueux : PBS (solution de tampon phosphate : NaCl 100mM, NaH_2PO_4 10mM, ajusté d'abord à pH 7,4, puis à pH1 et à pH13) avec une électrode en carbone, on obtient :

- pH = 1 E° = + 150 mV (SCE)
- pH = 13 E° = - 1V (SCE)

- RMN

L'échantillon dissous dans CD_2Cl_2 ne présente aucun pic OCH_3 à 4,1 ppm, ce qui indique l'hydrolyse complète de ces groupes pour former des groupes OH. On observe des pics de protons aromatiques entre 6,8 ppm et 8 ppm, par rapport à un standard de tétraméthylsilane.

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1} cm^{-1})$
239	13850
269	13300
300	12600
357	11500
385	10858
474	7430
512	6240
654	1475
712	1156

Lorsque le ligand L est la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - biypridine, le procédé de préparation du complexe tris (ligand L) de métal M consistera à :

- faire réagir un sel soluble du métal M avec une quantité sensiblement stoechiométrique de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine en présence de méthanol, de DMF (diméthylformamide) et/ou d'eau, puis à,
- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphèrique et à une température comprise entre 70 et 80°C environ.

Le choix des solvants utilisés (méthanol, DMF et/ou eau) est important car il permet contrairement à l'exemple 1 de travailler à des températures relativement basses (environ 70 à 80°C) et d'éviter ainsi la rupture de la liaison entre le groupe OCH_3 et la bipyri-

dine. De plus, ces solvants permettent de réduire le métal M d'un état d'oxydation + 3 à un état + 2 pour le ruthénium, d'un état + 4 à un état + 2 pour l'osmium et d'un état + 3 à un état + 2 pour le vanadium. Le fer ne change pas d'état d'oxydation, il est déjà dans l'état d'oxydation + 2. Toutefois, on notera que pour le vanadium, il est nécessaire d'utiliser des réactifs supplémentaires pour atteindre l'état d'oxydation 0 désiré.

Un exemple précis d'obtention de l'un de ces complexes est donné ci-après.

Exemple 2

Préparation d'un complexe tris (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans un mélange de 5 ml d'eau, 5 ml de méthanol et 5 ml de DMF. On ajoute à cette solution 0,144 g (0,67 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine et l'on fait refluer l'ensemble pendant au moins 60 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 70 et 80°C environ.

Une couleur brune apparaît. Après refroidissement à température ambiante, on filtre la solution et on élimine complètement le solvant par évaporation rotative. On ajoute alors une quantité minimum d'éthanol pour dissoudre le produit et l'on filtre ensuite la solution pour éliminer le KCl insoluble. On fait ensuite précipiter le produit sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique dilué. On filtre alors le complexe, puis on le lave avec un mélange 1:10 vol/vol d'acétone et de diéthyléther, et enfin on le sèche sous vide élevé.

On obtient un complexe tris (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) d'osmium présentant les propriétés physico-chimiques suivantes :

- Analyse élémentaire

Formule : $C_{38}H_{36}N_6O_{12}F_6OsS_2$ (1,11 H_2O) (mesure faite avec le trifluorométhansulfonate)

	calculé	trouvé
C	39,45 %	39,13 %
H	3,33 %	3,27 %
N	7,26 %	7,41 %
H_2O	1,73 %	1,73 %

- Potentiel d'oxydo-réduction E° (potentiel normal)

Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel l'acétonitrile, en présence de $LiClO_4$ 0,2 M , et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux, on obtient E° = + 325 mV, par rapport à une électrode de référence au calomel (SCE).
Dans un solvant aqueux PBS (solution de tampon phosphate : NaCl 100mM, NaH_2PO_4 10 mM, ajusté à pH 7,4), avec une électrode en carbone, on obtient E° = + 225 mV.

- RMN

L'échantillon dissous dans CD_2Cl_2 présente un pic OCH_3 à 4,1 ppm et des pics de protons aromatiques entre 6,8 ppm et 8,0 ppm, par rapport à un standard de tétraméthylsilane.

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1} cm^{-1})$
228	80800
271	70800
333	22236
385	16012
397	15296
470	12564
510	11404
630	4820
696	4012

Le procédé de préparation général d'un complexe tris (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) d'un métal M, choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium va maintenant être décrit.

Ce procédé consiste à :

- faire réagir un sel soluble du métal M avec une quantité sensiblement stoechiométrique de 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine, en présence d'éthylène glycol, puis à,
- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C environ, de préférence à 195°C.

Le sel soluble de métal M est identique à ceux décrits précédemment.

Un exemple précis d'obtention de l'un de ces complexes est donné ci-après.

Exemple 3

Préparation d'un complexe tris (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans 10 ml d'éthylène

glycol et on y ajoute 0,193 g (0,64 mmol) de 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine. On laisse refluer cette solution pendant au moins 10 heures, sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C environ, de préférence à 195°C. Après avoir laissé refroidir la solution à température ambiante, on la filtre et on concentre le solvant à la moitié de son volume d'origine. On précipite le produit sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique.

On filtre le complexe obtenu, on le lave avec un mélange (1:10 vol/vol) d'acétone et de diéthyléther et on le sèche sous vide élevé.

La présente invention concerne également la préparation de complexe bis (ligand L) mono (ligand B) d'un métal M choisi parmi le fer, l'osmium, le ruthénium ou le vanadium, le ligand L étant choisi parmi la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine ou la 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) et le ligand B étant un ligand bidenté tels que ceux cités au début de la description.

La préparation de ce complexe nécessite l'emploi d'un complexe bis (ligand L) Cl_2 dudit métal M.

Un mode de réalisation de ce complexe (bis ligand L) Cl_2 dudit métal M va maintenant être décrit. Toutefois, il est bien évident que le complexe bis (ligand L) Cl_2 du métal M utilisé dans la préparation du complexe bis (ligand L) mono (ligand B) du métal M, ne nécessite pas obligatoirement d'être préparé comme décrit ici.

La préparation du complexe bis (ligand L) Cl_2 d'un métal M choisi par le fer, l'osmium, le ruthénium ou le vanadium, le ligand L étant choisi parmi la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine ou la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine, consiste de manière générale à :

- faire réagir un sel soluble du métal M, (M étant tel que défini ci-dessus), avec une quantité sensiblement stoechiométrique de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine en présence d'un mélange de solvants appropriés, notamment par exemple, l'eau et le méthanol dans le cas du premier ligand L et l'éthylène glycol dans le deuxième cas, puis à,

- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et par exemple, à une température comprise entre 70 et 80°C si l'on utilise l'eau et le méthanol ou à une température comprise entre 190 et 200°C si l'on utilise l'éthylène glycol.

La préparation de ce même complexe lorsque le ligand L est la 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine consiste de manière générale à :

- faire réagir un sel soluble du métal M, M étant tel que défini ci-dessus, avec une quantité sensiblement stoechiométrique de 4,4' - bis (N, N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine en présence de DMF, puis à
- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 150 et 155°C.

Dans ces deux cas, les sels solubles de métal M sont tels que décrits précédemment.

Trois exemples de préparation plus précis sont donnés ci-après.

Exemple 4

Préparation d'un complexe bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans un mélange de 5 ml d'eau et 5 ml de méthanol et on ajoute à la solution 0,90 g (0,42 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine. On laisse refluer la solution pendant au moins 2 heures, sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 70 et 80°C. Une couleur violet foncé apparaît. On laisse refroidir la solution à température ambiante et on élimine complètement le solvant par évaporation rotative. On ajoute alors 10 ml d'eau. Ensuite, on isole le complexe bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium par filtration, on le lave avec de l'eau puis avec un mélange d'acétone et de diéthyléther (1:6 vol/vol) pour éliminer les traces de ligand qui n'ont pas réagi. Enfin, on sèche ce complexe sous vide élevé.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ce produit sont donnés ci-après.

- Analyse élémentaire

Formule $C_{24}H_{24}N_4O_4OsCl_2$

	calculé	trouvé
C	41,56 %	42,02 %
H	3,49 %	3,73 %
N	8,08 %	8,45 %

Exemple 5

Préparation d'un complexe bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans un mélange de 2 ml d'eau et de 10 ml d'éthylène glycol et on ajoute à la solution 0,090 g (0,42 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine. On laisse refluer la solution pendant au moins 16 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence 195°C. Une couleur violet foncé apparaît. On refroidit la solution à température ambiante puis on la concentre par évaporation rotative. On précipite le produit obtenu par addition d'acétone. On isole le précipité par filtration, on le lave avec de l'acétone et de l'éther puis on le sèche sous vide élevé.

Le complexe bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux bleus. Le rendement est de 80 à 90 %.

Dans ces deux exemples 4 et 5 le choix des solvants et des températures de réaction a été dicté par les mêmes raisons que celles évoquées précédemment.

Exemple 6

Préparation d'un complexe bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium.

On dissout 0,100 g (0,21 mmol) de K_2OsCl_6 dans 10ml de DMF et on ajoute à la solution 0,125 g (0,42 mmol) de 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine.

On laisse refluer la solution pendant au moins 4 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphèrique et à une température comprise entre 150 et 155°C. On laisse refroidir la solution à température ambiante et on élimine complètement le solvant par évaporation rotative. On y ajoute 10ml d'eau froide et on isole le complexe bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium (qui est difficilement soluble) par filtration. Puis on lave ce complexe avec de l'eau froide puis avec un mélange (1:6 vol/vol) d'acétone et de diéthyléther pour éliminer les traces de ligand qui n'ont pas réagi, puis on le sèche sous vide élevé.

On va maintenant décrire la préparation du complexe bis (ligand L) mono (ligand B) d'un métal M, évoqué précédemment.

Ce procédé consiste à :

- faire réagir un complexe bis (ligand L) Cl_2 dudit métal M, avec une quantité sensiblement stoechiométrique de ligand B, en présence de solvants appropriés pour dissoudre ce complexe et le ligand B, puis à,
- faire refluer la solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température voisine de la température d'ébullition de ces solvants.

Toutefois, on notera comme précédemment qui si le ligand B est la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine on fera de préférence réagir le complexe chloré avec la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, puisque celle-ci est plus facilement disponible sur le marché.

Trois exemples de réalisation plus précis vont maintenant être décrits.

Exemple 7

Préparation d'un complexe bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On fait réagir 0,05 g (0,07 mmol) d'un complexe bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium avec 0,017 g (0,09 mmol) de 4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine en présence d'un mélange de 10 ml de DMF (diméthylformamide), 10 ml d'eau et 10 ml de méthanol. On fait refluer pendant au moins 40 heures sous une atmosphère d'azote à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 70 et 80°C. Ensuite, on laisse refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, on le filtre et on élimine complètement le solvant par évaporation rotative. On dissout alors le produit dans un minimum d'éthanol et on le précipite sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique. Enfin, on filtre le précipité, on le lave avec un mélange d'acétone et de diéthyléther (1:6 vol/vol) puis on le sèche sous vide élevé.

Ce complexe présente les propriétés physico-chimiques suivantes :

- Analyse élémentaire

Formule $C_{38}H_{36}N_6O_{10}F_6OsS_2$ $(0,90H_2O)$ (mesures faites avec le trifluorométhansulfonate)

	calculé	trouvé
C	40,71 %	41,03 %
H	3,40 %	3,46 %
N	7,5 %	7,58 %
F	10,17 %	10,24 %
H_2O	1,45 %	1,44 %

- Potentiel d'oxydo-réduction E°(potentiel normal)

Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel que l'acétonitrile en présence de $LiClO_4$ 0,2 M et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux : on obtient E° = + 450 mV (référence : électrode au calomel SCE). Dans un tampon phosphate PBS (NaCl 100mM, NaH_2PO_4 10 mM, ajusté à pH 7,4), avec une électrode en carbone vitreux, on obtient E° = + 340 mV (référence : électrode au calomel SCE).

- RMN

L'échantillon dissous dans du CD_2Cl_2 donne un pic pour OCH_3 à 4,1 ppm et un pic pour CH_3 à 2,65 ppm, ainsi que des pics de protons aromatiques entre 6,8 ppm et 8,0 ppm, par rapport à un standard de tétraméthylsilane.

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1}\ cm^{-1})$
216	108000
290	62000
336	15520
378	14580
462	13528
494	13376
628	6920
674	6540

Exemple 8

Préparation d'un complexe bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On fait réagir 0,05 g (0,07 mmol) de complexe bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium avec 0,017 g (0,09 mmol) de 4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine dans 10 ml d'éthylène glycol, puis on fait refluer l'ensemble pendant au moins 4 heures sous une atmosphère d'azote à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C. Une couleur brune apparaît. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis le solvant est concentré à la moitié de son volume d'origine. On fait précipiter le produit obtenu sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique dilué à la solution d'éthylène glycol. Le complexe bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium obtenu est filtré, lavé avec un mélange d'acétone et de diéthyléther (1:10 vol/vol) et séché sous vide élevé.

Exemple 9

Préparation d'un complexe bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On fait réagir 0,05 g (0,058 mmol) de complexe bis (4,4' - bis (N, N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium avec 0,014 g (0,07 mmol) de 4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine dans 10 ml d'éthylène glycol, puis on fait refluer cette solution pendant au moins 6 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C. On refroidit le mélange réactionnel à température ambiante, puis on le filtre et on concentre le solvant à la moitié de son volume d'origine. On fait précipiter le produit obtenu sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique. Le précipité est filtré, lavé avec un mélange (1:6 vol/vol) d'acétone et de diéthyléther puis séché sous vide élevé.

Les procédés de préparation qui viennent d'être décrits dans les exemples 7, 8 et 9 pour l'osmium peuvent être généralisés au fer, au ruthénium et au vanadium.

Enfin, l'invention concerne un procédé de préparation d'un complexe mono (ligand L) bis (ligand B) d'un métal M choisi parmi le fer, l'osmium, le ruthénium ou le vanadium. Le ligand L est choisi comme précédemment parmi la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine, la 4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine ou la 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine et le ligand B est un des ligands bidentés cités au début de la description.

D'une manière générale, ce procédé consiste à :

- faire réagir un complexe bis (ligand B) Cl_2 dudit métal M avec un ligand A en présence de solvants appropriés pour dissoudre ce complexe et le ligand A, le ligand A étant choisi de façon à se transformer en ligand L au cours de la réaction,
- faire refluer cette solution sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température voisine de la température d'ébullition desdits solvants.

Comme on l'a vu précédemment, le ligand A est généralement identique au ligand L ou est de même nature que celui-ci avec des substitutions différentes. L'exemple 11 illustre ce dernier cas, par exemple.

Trois exemples de réalisation plus précis sont donnés ci-après.

Exemple 10

Préparation d'un complexe mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On fait réagir 0,05 g (0,08 mmol) d'un complexe bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium dont la préparation est connue en soi avec 0,022 g (1,0 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine dans un mélange de 10 ml de DMF (diméthylformamide), 10 ml d'eau et 10 ml de méthanol. On fait refluer la solution pendant au moins 40 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 70 et 80°C. Le

mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, filtré et le solvant est complètement éliminé par évaporation rotative.

Le produit est dissous dans un minimum d'éthanol, puis précipité sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique. Le complexe obtenu sous forme d'un précipité est filtré avec un mélange d'acétone et de diéthyléther (1:6 vol/vol), puis séché sous vide élevé.

Ce complexe présente les propriétés physico-chimiques suivantes :

- Potentiel d'oxydo-réduction E° (potentiel normal)

Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel que l'acétonitrile en présence d'un sel de $LiClO_4$ 0,2 M et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux, on obtient E° = + 500 mV (électrode de référence au calomel SCE).

Dans un tampon phosphate PBS (NaCl 100mM, NaH_2PO_4 10mM, ajusté à pH 7,4) avec une électrode en carbone vitreux, on obtient E° = + 390 mV (électrode de référence au calomel SCE).

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1} cm^{-1})$
222	70248
290	61806
340	13919
380	13884
452	12113
498	12119
624	4763
684	4061

Exemple 11

Préparation d'un complexe mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

Le procédé est semblable à celui décrit dans l'exemple 10, sauf que l'on fait réagir 0,05 g (0,08 mmol) de complexe bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium avec 0,0195 g (0,09 mmol) de 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine dans 10 ml d'éthylène glycol et que l'on fait refluer sous une atmosphère d'azote pendant au moins 16 heures, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C.

Exemple 12

Préparation d'un complexe mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) d'osmium.

On fait réagir 0,05 g (0,08 mmol) d'un complexe bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) Cl_2 d'osmium dont la préparation connue en soi, avec 0,026 g (0,08 mmol) de 4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine dans 10 ml d'éthylène glycol. On fait refluer la solution pendant au moins 6 heures sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, filtré et le solvant est concentré à la moitié de son volume d'origine. On fait précipiter le produit sous forme de trifluorométhansulfonate par addition d'acide trifluorométhansulfonique dilué. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec un mélange (1:6 vol/vol) d'acétone et de diéthyléther, puis séché sous vide élevé.

Ce qui vient d'être décrit dans les exemples 10, 11 et 12 pour l'osmium peut être généralisé au fer, au ruthénium et au vanadium.

Dans les exemples 1 à 3 et 7 à 12, on isole le produit final par addition d'acide trifluorométhansulfonique. Toutefois, il est bien évident que l'on pourrait obtenir d'autres sels en choisissant des réactifs appropriés. Ainsi, on pourrait obtenir des hexafluorophos-

phates par addition d'hexafluorophosphate de potassium. Dans le cas de l'osmium et de l'emploi de K_2OsCl_6 comme produit de départ, on pourrait obtenir des chlorures par addition de diéthyléther.

Exemple 13

Préparation d'un complexe tris (4,4'-diamino-2,2'bipyridine) de ruthénium).

On dissout 0,1g (0,38 mmol) de 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine. On laisse refluer cette solution pendant au moins 4 heures, sous une atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 190 et 200°C, de préférence à 195°C. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute 5 ml d'acétone et 20 ml de diéthyléther. L'éther est ensuite séparé et enlevé. On a à nouveau ajouté 20 ml d'éther et répété ce processus jusqu'au point où le complexe est précipité. On isole ce complexe par filtration, on le lave avec de l'éther et on le sèche sous vide élevé.

- Potentiel d'oxydo-réduction E°(potentiel normal)

Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel que l'acétonitrile en présence de $LiClO_4$ (0,2 M) et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux : on obtient E° = + 450 mV (référence : électrode au calomel (SCE)). Dans un tampon phosphate PBS (NaCl 100 mM, NaH_2PO_4 10 mM, ajusté à pH 7,4), avec une électrode en carbon vitreux : on obtient E° = + 170 mV (référence : électrode au calomel (SCE)).

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1} cm^{-1})$
354	17655
394	11988
472	8064
514	9444

Exemple 14

Préparation d'un complexe tris (4,4'-diamino-2,2'-bipyridine) de fer.

On dissout 0,1 g (0,50 mmol) de $FeCl_2.4H_2O$ dans 10 ml d'eau. Cette solution est ajoutée, goutte à goutte, à une solution d'éthanol à ébulition (10 ml) qui contient 0,29 g (1,55 mmol) de 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine. Une couleur pourpre apparaît. Après refroidissement à température ambiante, on fait précipiter le complexe par l'addition de diéthyl éther (20 ml). On isole ce complexe par filtration, on le lave avec un mélange 1:6 vol/vol d'acétone et diéthyléther, et on le sèche sous vide élevé.

- Potentiel d'oxydo-réduction E°(potentiel normal)

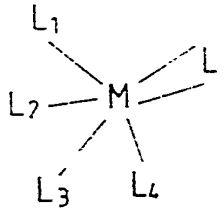
Lorsque l'on dissout le complexe dans un solvant organique tel que l'acetonitrile en présence de $LiClO_4$ (0,2 M) et que l'on effectue une mesure potentiodynamique avec une électrode en carbone vitreux : on obtient E° = + 225 mV (référence : électrode au calomel (SCE)). Dans un tampon phosphate PBS (NaCl 50 mM, NaH_2PO_4 5 mM, ajusté à pH 7,4), avec une électrode en carbone vitreux : on obtient E° = + 70 mV) référence : électrode au calomel (SCE)).

- Données du spectre d'absorption des ondes UV et visibles

longueur d'onde λ max (nm)	coefficient d'extinction $\varepsilon(M^{-1}\ cm^{-1})$
252	110800
366	24800
494	7780
580	10600

REVENDICATIONS

1. Complexe mono, bis ou tris (2,2'- bipyridine substituée) d'un métal M, caractérisé par la formule générale (I) suivante

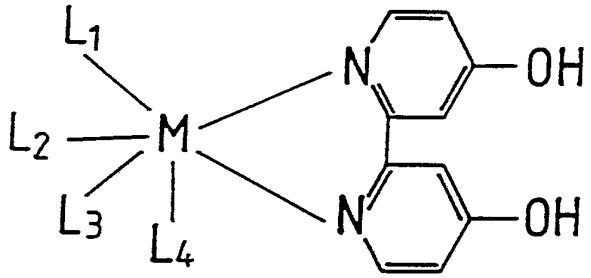


(I)

dans laquelle M est choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium, L représente une 2,2'- bipyridine substituée par au moins un groupe donneur d'électrons et L_1, L_2, L_3, L_4 sont des ligands formant un complexe de coordination avec le métal M.

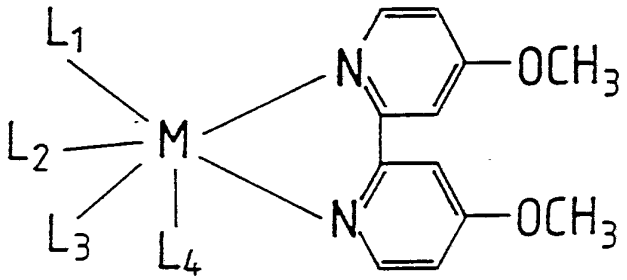
2. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe donneur d'électrons est choisi parmi un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

3. Complexe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que L représente la 4,4'- dihydroxy - 2,2' - bipyridine, le complexe présentant alors la formule générale (II)



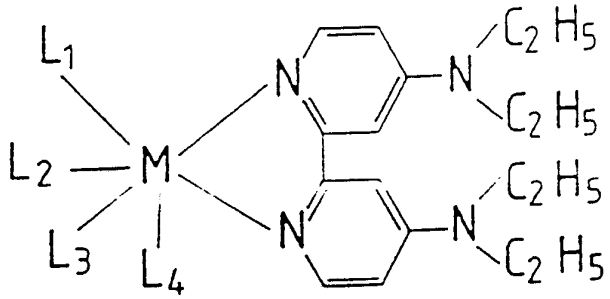
(II)

4. Complexe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que L représente la 4,4'- diméthoxy - 2,2'- bipyridine, le complexe présentant alors la formule générale (III)



(III)

5. Complexe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que L représente la 4, 4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2'- bipyridine, le complexe présentant alors la formule générale (IV)



(IV)

6. Complexe selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que L_1 et L_2 forment ensemble un ligand bidenté choisi parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénantrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire et en ce que L_3 et L_4 sont identiques ou différents et représentent chacun un ligand monodenté choisi parmi CN^-, Cl^-, B_r^-, I^-, SCN^-, H_2O, NH_3, la triphénylphosphine, les trialkylphosphines, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, la pyridine ou les pyridines substituées par Cl, NH_2, NO_2 ou un groupe alkyle.

7. Complexe selon la revendication 6 caractérisée en ce que L_1 et L_2 forment ensemble un ligand identique à L et en ce que L_3 et L_4 sont identiques à Cl^-.

8. Complexe selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté, ces deux ligands bidentés pouvant être identiques ou différents, et étant choisis parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydro-

gène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

9. Complexe selon la revendication 8, caractérisé en en ce qu'il est choisi parmi les complexes tris (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bypiridine) du métal M, les complexes tris (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M ou les complexes tris (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) du métal M, M étant choisi parmi le fer, le ruthénium, l'osmium ou le vanadium.

10. Complexe selon les revendications 3 et 8, caractérisé en ce que L_1 et L_2 forment ensemble la 4, 4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine et en ce que L_3 et L_4 forment ensemble un ligand bidenté choisi parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

11. Complexe selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M ou les complexes bis (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) du métal M.

12. Complexe selon les revendications 4 et 8, caractérisé en ce que L_1 et L_2 forment ensemble la 4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine et en ce que L_3 et L_4 forment ensemble un ligand bidenté choisi parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide

oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

13. Complexe selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1, 10 - phénanthroline) du métal M, les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) du métal M ou les complexes bis (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) du métal M.

14. Complexe selon les revendications 5 et 8, caractérisé en ce que L_1 et L_2 forment ensemble la 4,4' - bis (N,N - éthylamino - 2,2' - bipyridine et en ce que L_3 et L_4 forment ensemble un ligand bidenté choisi parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

15. Complexe selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - bis (N,N

- éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dialkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) du métal M ou les complexes bis (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) mono (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M.

16. Complexe selon les revendications 3 et 8, caractérisé en ce que le L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté, ces deux ligands étant identiques et étant choisis parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2, pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

17. Complexe selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M ou les complexes mono (4,4' dihydroxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M.

18. Complexe selon la revendication 4 et 8, caractérisé en ce que le L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté, ces deux ligands étant choisis parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différents et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

19. Complexe selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4, 4' - diméthoxy - 2, 2' - bipyridine) bis (2, 2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) bis (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M ou les complexes mono (4,4' - diméthoxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - dihydroxy - 2,2' - bipyridine) mono (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M.

20. Complexe selon la revendication 5 et 8, caractérisé en ce que le L_1 et L_2 d'une part et L_3 et L_4 d'autre part forment respectivement un ligand bidenté, ces deux ligands étant choisi parmi l'éthylène diamine, le 1,2 - bis (2 - pyridyl) éthane, l'acide oxalique, l'acétylacétone, la glycine ou les bipyridines et les phénanthrolines bisubstituées par un groupe R_1 et un groupe R_2, R_1 et R_2 étant identiques ou différentes et représentant chacun l'hydrogène, NO_2, Cl, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe OH, un groupe alkoxy, un groupe aryloxy ou un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

21. Complexe selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les complexes mono (4,4' bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4,4' - diméthyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4 - alkyl - 2,2' - bipyridine) du métal M, les complexes mono (4,4' - bis (N,N - éthylamino) - 2,2' - bipyridine) bis (4,7 - dihydroxy - 1,10 - phénanthroline) du métal M.

22. Complexe selon les revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le métal M est l'osmium.

23. Complexe selon les revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le métal M est le ruthénium.

24. Complexe selon les revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le métal M est le fer.

25. Procédé de préparation d'un complexe selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'on fait agir un sel soluble au métal M successivement avec des quantités stoechiométriquement nécessaires de ligands L_1, L_2, L_3, L_4 ou d'une association de ces ligands en mode bidenté, en chauffant le mélange au sein d'un solvant organique.

26. Médiateur pour capteur ampérométrique caractérisé en ce qu'il est choisi parmi le complexes selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 92/00033

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] C 07 F 15/00 C 07 F 15/02 C 07 F 9/00 G 01 N 27/30

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	C 07 F G 01 N

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	WO, A, 8602734 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL INC.) 9 May 1986, see the whole document	1-26
X	WO, A, 9005732 (THE TRUSTEES OF COLUMBIA UNIVERSITY IN THE CITY OF NEW YORK) 31 May 1990, see the whole document	1-26
X	EP, A, 0178450 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.) 23 April 1986, see the whole document	1-26
X	EP, A, 0074807 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND) 23 March 1983, see the whole document	1-26
X	GB, A, 956242 (THE AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY) 22 April 1984, see the whole document	1-26

./...

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
6 April 1992 (06.04.92)	23 April 1992 (23.04.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS [14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, [16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents [17]	No. des revendications visées [18]
X	GB,A, 956242 (THE AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY) 22 avril 1984, voir le document en entier	1-26
X	Organic Magnetic Resonance, vol. 22, no. 6, juin 1984, M.J. COOK et al.: "Luminescent metal complexes 4+-13C NMR spectra of the tris chelates of substituted 2,2'-bipyridyls and 1,10-phenanthrolines with ruthenium(II) and osmium(II)", pages 388-394, voir le document en entier	1-26
X	Chemical Abstract, vol. 53, (Columbus, Ohio, US), G.F. SMITH et al.: "4,4'-Substituted 2,2'-bipyridines in chelation reactions with ferrous iron", voir abrégé no. 11087d, & ANALYST 83, 661-6(1958), voir le article en entier	1-26
X	Monatshefte für Chemie, vol. 119, no. 1, 1988, W. NUSSBAUMER et al.: "Wasserphotolyse mit Hilfe von funktionellen Tris-(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Komplexen", pages 1-15, voir le document en entier	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 113, 1990, (Columbus, Ohio, US), L. DELLA CIANA et al.: "Synthesis and characterization of a new family of luminescent cis-(4,4'-X2-5,5'-Y2-2,2'-bipyridine)2Os(CO)CI(PF6) complexes (X = NEt2, OMe, Me, H, CL, Y = H; X = H, Y = Me; X = Y = Me): control of excited-state properties by bipyridyl substituents", voir page 814, abrégé no. 90292a, & INORG. CHEM. 1990, 29(15), 2792-8, voir le article en entier	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), K.J. TAKEUCHI et al.: "Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media", voir page 574, abrégé no. 16171w, & INORG. CHEM. 1984, 23(13), 1845-51, voir le article en entier	1-26
X	Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II, vol. 8, 1984, M.J. COOK et al.: "Luminescent metal complexes. Part 1. Tris-chelates of substituted 2,2'-bipyridyls with ruthenium(II) as dyes for luminescent solar collectors", pages 1293-1301, voir le article en entier	1-26

-/-

International Application No. PCT/CH 92/00033

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II, vol. 8, 1984, M.J. COOK et al.: "Luminescent metal complexes. Part 2. A model for the luminescence properties of the tris-chelates of substituted 2,2'-bipyridyls with ruthenium (II)", pages 1303-1307, see the whole article	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 100, 1984, (Columbus, Ohio, US), E.C. CONSTABLE: "Nucleophilic attack upon coordinated heterocycles definitive evidence for the enhanced electrophilicity of coordinated pyridines", see page 701, abstract No. 150011b, & INORG. CHIM. ACTA 1984, 82(1), 53-7, see the whole article	1-26
	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, NO.13, 1988, M.K. NAZEERUDDIN et al.: "Spontaneous oxidation of water to oxygen by the mixed-valence mu-oxo ruthenium dimer L2(H2O)RuIII-O-RuIV(OH)L2 (L = 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid)", pages 872-874, see the whole article	1-26

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CH 9200033 SA 56313

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/04/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8602734	09-05-86	AU-A- 5020085	15-05-86
		EP-A- 0199804	05-11-86
		JP-T- 62500663	19-03-87
WO-A- 9005732	31-05-90	AU-A- 4647689	12-06-90
		CA-A- 2002380	07-05-90
EP-A- 0178450	23-04-86	CA-A- 1261744	26-09-89
		US-A- 5075447	24-12-91
		US-A- 4745076	17-05-88
		AU-B- 586831	27-07-89
		AU-A- 4733485	27-03-86
		JP-A- 61073066	15-04-86
EP-A- 0074807	23-03-83	GB-A- 2109396	02-06-83
		JP-A- 58055910	02-04-83
GB-A- 956242		CH-A- 415657	
		CH-A- 447190	
		FR-A- 1482811	
		NL-A- 260509	
		NL-A- 260510	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/CH 92/00033

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Int.Cl.5 C 07 F 15/00 C 07 F 15/02 C 07 F 9/00
G 01 N 27/30

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
Int.Cl.5	C 07 F G 01 N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,[12] des passages pertinents[13]	No. des revendications visées [14]
X	WO,A,8602734 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL INC.) 9 mai 1986, voir le document en entier	1-26
X	WO,A,9005732 (THE TRUSTEES OF COLUMBIA UNIVERSITY IN THE CITY OF NEW YORK) 31 mai 1990, voir le document en entier	1-26
X	EP,A,0178450 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.) 23 avril 1986, voir le document en entier	1-26
X	EP,A,0074807 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND) 23 mars 1983, voir le document en entier	1-26

-/-

° Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
06-04-1992	23 APR 1992
Administration chargée de la recherche internationale: OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé: MISS T. TAZELAAR

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	Organic Magnetic Resonance , vol. 22, No. 6, June 1984, M.J. COOK et al.:"Luminescent metal complexes 4+-13C NMR spectra of the tris chelates of substituted 2,2'-bipyridyls and 1,10-phenanthrolines with ruthenium(II) and osmium(II)", pages 388-394, see the whole document	1-26
X	Chemical Abstract, vol. 53, (Columbus, Ohio, US) G.F. SMITH et al.:"4,4'-Substituted 2,2'-bi-pyridines in chelation reactions with ferrous iron", see abstract No. 11087d, & ANALYST 83, 661-6(1958), see the whole article	1-26
X	Monatshefte für Chemie, vol.119, No. 1, 1988, W. NUSSBAUMER et al.: "Wasserphotolyse mit Hilfe von funktionellen Tris-(2,2'-bipyridin) ruthenium (II)-Komplexen", pages 1-15, see the whole document	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 113, 1990, (Columbus, Ohio, US), L. DELLA CIANA et al.: "Synthesis and characterization of a new family of luminescent cis-(4,4'-X2-5,5'-Y2-2,2'-bipyridine)2Os(CO)CI(PF6) complexes (X=NEt2, OMe, Me, H, CL, Y = H; X = H, Y = Me; X = Y = Me): control of excited-state properties by bipyridyl substituents", see page 814, abstract No. 90292a, & INORG. CHEM. 1990, 29(15), 2792-8, see the whole article	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), K.J. TAKEUCHI et al.: "Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenuim and osmium in aqueous media", see page 574, abstract No. 16171w, & INORG. CHEM 1984, 23(13), 1845-51, see the whole article	1-26
X	Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II, vol. 8, 1984, M.J. COOK et al.: "Luminescent metal complexes. part 1. Tris-chelates of substituted 2, 2'-bipyridyls with ruthenium (II) as dyes for luminescent solar collectors", pages 1293-1301 see the whole article	1-26

-/-

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS [14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, [16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents [17]	No. des revendications visées [18]
X	Journal of the Chemical Society Perkin Transactions II, vol. 8, 1984, M.J. COOK et al.: "Luminescent metal complexes. Part 2. A model for the luminescence properties of the tris-chelates of substituted 2,2'-bipyridyls with ruthenium(II)", pages 1303-1307, voir le article en entier	1-26
X	Chemical Abstracts, vol. 100, 1984, (Columbus, Ohio, US), E.C. CONSTABLE: "Nucleophilic attack upon coordinated heterocycles definitive evidence for the enhanced electrophilicity of coordinated pyridines", voir page 701, abrégé no. 150011b, & INORG. CHIM. ACTA 1984, 82(1), 53-7, voir le article en entier	1-26
A	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, no. 13, 1988, M.K. NAZEERUDDIN et al.: "Spontaneous oxidation of water to oxygen by the mixed-valence mu-oxo ruthenium dimer L2(H2O)RuIII-O-RuIV(OH)L2 (L = 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid)", pages 872-874, voir le article en entier	1-26

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

CH 9200033
SA 56313

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/04/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 8602734	09-05-86	AU-A- 5020085	15-05-86
		EP-A- 0199804	05-11-86
		JP-T- 62500663	19-03-87
WO-A- 9005732	31-05-90	AU-A- 4647689	12-06-90
		CA-A- 2002380	07-05-90
EP-A- 0178450	23-04-86	CA-A- 1261744	26-09-89
		US-A- 5075447	24-12-91
		US-A- 4745076	17-05-88
		AU-B- 586831	27-07-89
		AU-A- 4733485	27-03-86
		JP-A- 61073066	15-04-86
EP-A- 0074807	23-03-83	GB-A- 2109396	02-06-83
		JP-A- 58055910	02-04-83
GB-A- 956242		CH-A- 415657	
		CH-A- 447190	
		FR-A- 1482811	
		NL-A- 260509	
		NL-A- 260510	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82