



HAL
open science

Synthèse de nouveaux ligands tridentates : préparation et étude physico-chimique des complexes de Ruthénium (II) correspondants

Stéphanie Etienne

► **To cite this version:**

Stéphanie Etienne. Synthèse de nouveaux ligands tridentates : préparation et étude physico-chimique des complexes de Ruthénium (II) correspondants. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2005. Français. NNT : 2005METZ022S . tel-01752382

HAL Id: tel-01752382

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752382>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie Moléculaire

Par

Stéphanie ETIENNE

Synthèse de nouveaux ligands tridentates. Préparation et étude physico-chimique des complexes de Ruthénium (II) correspondants.

Soutenue le 28 octobre 2005 devant la commission d'examen

Dr J.-P. COLLIN Directeur de recherche CNRS à l'Université Louis Pasteur – Strasbourg (Rapporteur)

Pr M. LECOUCVEY Professeur à l'Université Paris 13 – Paris13 (Rapporteur)

Dr M. BILLON Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier – Grenoble (Examinateur)

Pr J.-B. REGNOUF DE VAINS Professeur à l'Université Henri Poincaré – Nancy (Examinateur)

Pr M. BELEY Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz – Metz (Directeur de thèse)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et de Biochimie Pharmacologique sous la direction du Professeur Marc BELEY.

A la clôture de ce manuscrit, remercier toutes les personnes ayant contribué à mes travaux de thèse et m'ayant entourée durant cette période n'est pas chose aisée tant elles sont nombreuses.

Résumer l'ensemble de ces personnes en une liste de noms me semble inapproprié.

Aussi, je remercierai simplement et bien plus sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, de manière professionnelle et/ou personnelle, à l'avancée de ces travaux.

SOMMAIRE

PARTIE A

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART</u>	5
I. COMPLEXES DE RUTHENIUM (II) MONONUCLEAIRES	10
1. <i>Fonctionnalisation des ligands terpyridiniques dans les complexes de ruthénium (II)</i>	10
a. Incorporation directe d'un groupement électroattracteur ou électrodonneur	10
b. Co-planéité des groupements aromatiques sur les ligands tpy	12
2. <i>Les systèmes multichromophoriques</i>	13
3. <i>Modification du squelette tridentate</i>	14
a. Caractère σ -donneur	14
b. Diminution de la tension de cycle dans le ligand tridentate	17
c. Caractère π -accepteur	18
II. LES COMPLEXES BINUCLEAIRES TERPYRIDINIQUES	19
1. <i>Exemples de ligands pontants offrant une grande communication entre les centres métalliques</i>	20
a. Systèmes pontés par le ligand tppz	21
b. Systèmes pontés par tpy-(Ph) n -tpy	22
c. Systèmes pontés par tpy-(Ethin) n -tpy	23
d. Systèmes pontés par dpb-(Ph) n -dpb	23
2. <i>Classification des complexes à valence mixte et couplage électronique</i>	24
3. <i>Stabilité du complexe à valence mixte</i>	25
III. LES CELLULES SOLAIRES DSSC	26
1. <i>Principe et fonctionnement d'une cellule DSSC</i>	26
2. <i>Composants d'une cellule DSSC</i>	28
a. L'électrode semi-conductrice	28
b. Le photosensibilisateur	29
c. L'électrolyte et le couple régénérateur	31

<u>CHAPITRE 2</u> : PREPARATION ET ETUDE DE COMPLEXES DE	
RUTHENIUM (II) CYCLOMETALLES	33
I. INTRODUCTION	35
II. PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE COMPLEXES DE RUTHENIUM(II)	
BINUCLEAIRES CYCLOMETALLANTS	36
A. <i>Introduction</i>	36
B. <i>Synthèse des ligands ancillaires</i>	39
1. Méthode de Kröhnke	40
2. Méthode de Cave et Raston	41
3. Méthode sur alumine	42
C. <i>Synthèse des ligands pontants</i>	44
1. Synthèse du ligand Lp₁	44
2. Synthèse du ligand Lp₂	45
3. Synthèse du ligand Lp₃ monocyclométallant	47
a. Par la voie de la benzopyridoïne (voie 1)	48
b. Par la voie de la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone (voie 2)	49
c. Par la voie de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone (voie 3)	53
D. <i>Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)</i>	55
1. Préparation des complexes Ru(L)Cl ₃	56
2. Préparation des complexes mononucléaires	57
3. Préparation des complexes binucléaires	58
E. <i>Caractérisation et étude photophysiques des complexes</i>	60
1. Spectroscopie ¹ H RMN	60
2. Spectroscopie de masse	60
3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible	61
4. Spectroscopie d'émission	64
5. Electrochimie	65
III. PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE D'UN COMPLEXE CYCLOMETALLANT	
PORTEUR D'UNE FONCTION CARBOXYLIQUE	69
A. <i>Synthèse des ligands</i>	70
B. <i>Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)</i>	70
1. Préparation des complexes porteurs d'un furanne	71
2. Oxydation du groupement furanne directement sur les complexes	71

C. <i>Caractérisation et étude photophysiques des complexes</i>	73
1. Spectroscopie ¹ H RMN	73
2. Spectroscopie de masse	73
3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible	73
4. Spectroscopie d'émission	75
5. Electrochimie	75
6. Performances des complexes C ₉ et C ₁₀ en photosensibilisation	77
IV. CONCLUSION	82
V. PARTIE EXPERIMENTALE	84

CHAPITRE 3 : PREPARATION DE COMPLEXES DE RUTHENIUM(II)

PORTEURS D'UN GROUPEMENT O-ALKYL THIOPHENE EN POSITION 4'	101
I. INTRODUCTION	103
II. SYNTHÈSE DES LIGANDS	106
1. <i>A partir de la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine</i>	106
2. <i>A partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone</i>	107
a. Synthèse de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone	109
b. Synthèse des dérivés thiophéniques	110
c. Condensation de la 4'-Hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine sur les dérivés thiophéniques	111
III. PREPARATION DES COMPLEXES TERPYRIDINIQUES DE RUTHENIUM	112
1. <i>Préparation des complexes homoleptiques de Ruthénium (II)</i>	113
2. <i>Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)</i>	113
IV. CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOPHYSIQUES DES COMPLEXES	115
1. <i>Spectres d'absorption UV/Visible</i>	115
2. <i>Spectres d'émission</i>	118
3. <i>Etude électrochimique</i>	118
V. ELECTROPOLYMERISATION DU COMPLEXE C ₁₅	121
VI CONCLUSION	124
VII. PARTIE EXPERIMENTALE	125

PARTIE B

<u>CHAPITRE 1</u> : INTRODUCTION	135
1. LES MOYENS DE DETECTION DES THIOLS	138
2. LES QUINONES ET LES THIOLS	141
3. NOTRE TRAVAIL DE RECHERCHE	142

<u>CHAPITRE 2</u> : MODIFICATION D'ELECTRODES POUR DETECTION DE THIOLS	145
I. INTRODUCTION	147
II. SYNTHÈSE DU 1-[2-(1,4)-BENZOQUINONYL]-2-[3-THIENYL]ETHYNE 24	150
1. <i>A partir de la 1,4-hydroquinone</i>	153
a. Première étape : bromation de la 1,4-hydroquinone	153
b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira	154
c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne	156
2. <i>A partir de la 1,4-(hydroxyméthyl)quinone</i>	157
a. Première étape : bromation du 1,4-diméthoxybenzène	157
b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira	158
c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne	158
d. Quatrième étape : second couplage de Sonogashira	159
e. Cinquième étape : oxydation déméthylante par le CAN	160
III. MODIFICATION D'ELECTRODES	160
1. <i>Electropolymérisation du composé 35</i>	160
2. <i>Caractérisation du polymère</i>	161
3. <i>Oxydation du dépôt</i>	163
4. <i>Caractérisation du dépôt oxydé</i>	163
IV. ADDITION D'UN THIOL ET CARACTÉRISATION DU DÉPÔT	164
V. CONCLUSION	165
VI. PARTIE EXPERIMENTALE	167

<u>CHAPITRE 3</u> : PREPARATION ET ETUDE DE COMPLEXES DE RUTHENIUM PORTEURS DE GROUPEMENTS QUINONIQUES	171
I. INTRODUCTION	173

II. SYNTHÈSE DES LIGANDS	174
1. Synthèse du ligand L_7 , la 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-,2':6':2''-terpyridine	174
2. Synthèse du ligand L_7 , la 4'-(thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine	178
III. PRÉPARATION DES COMPLEXES	178
1. Préparation du complexe homoleptique C_{20}	178
2. Préparation du complexe homoleptique quinonique C_{19}	179
3. Préparation du complexe hétéroleptique C_{22}	181
4. Préparation du complexe hétéroleptique C_{18}	183
IV. CARACTÉRISATION DES COMPLEXES PRÉPARÉS	183
1. Spectres infra-rouge	183
2. Spectres d'absorption UV/Visible	186
3. Étude électrochimique	187
V. ÉTUDE DE L'ADDITION DU GSH SUR LE COMPLEXE HOMOLEPTIQUE QUINONIQUE	189
1. Conditions opératoires	189
2. Analyse électrochimique	189
VI. ESSAIS D'ÉLECTROPOLYMÉRISATION DE C_{23}	191
VII. CONCLUSION	192
VIII. PARTIE EXPÉRIMENTALE	193

PARTIE A :
Complexes de Ruthénium (II) en tant que
photosensibilisateurs

INTRODUCTION

Face aux besoins sans cesse croissants en énergie de notre société actuelle, et à la baisse des ressources fossiles, de nombreuses techniques de production d'énergie, basées sur des énergies renouvelables, se développent depuis de nombreuses années. Plus particulièrement, le recours au photovoltaïque est une méthode bien présente sur le marché. Toutefois, les cellules solaires actuellement commercialisées sont constituées de silicium dont le prix a considérablement augmenté ces dernières années. Une alternative à ces cellules consiste à sensibiliser un semi-conducteur, comme le dioxyde de titane, par des complexes de métaux de transition.

Dans ce contexte, l'objectif des recherches de la première partie de ce mémoire a été de chercher de nouveaux sensibilisateurs de TiO_2 , dont la stabilité et/ou l'efficacité seraient accrues par rapport aux colorants actuels.

Le premier chapitre présentera un état de l'art des complexes de ruthénium (II) et de leur utilisation en tant que photosensibilisateurs dans des cellules solaires de type DSSC. Dans le second chapitre, nous verrons la préparation des complexes binucléaires de Ruthénium (II) présentés dans la figure 1. Ces complexes ont été envisagés dans le but d'induire un fort couplage électronique et donc une forte communication entre les deux centres métalliques par un ligand pontant de petite taille ; la cycloméatallation devrait en plus offrir une meilleure collecte des photons dans la région du visible, en particulier vers le rouge.

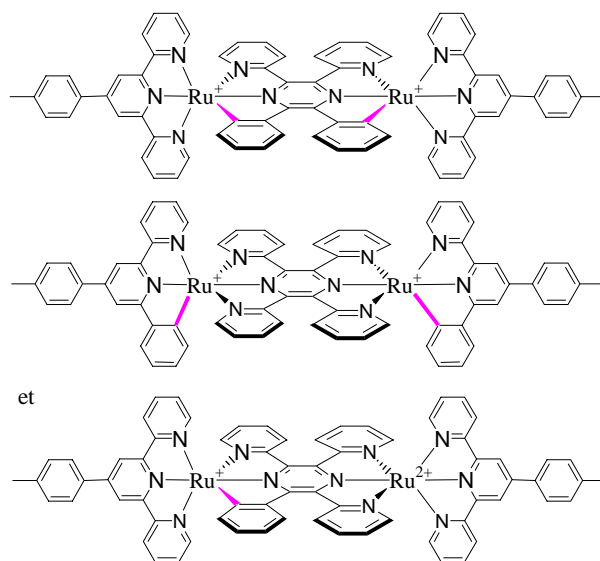


Figure 1

Toujours dans le but d'améliorer les propriétés photophysiques des sensibilisateurs et principalement d'étendre le spectre d'absorption vers le rouge *via* la cycloméatallation, il a également été préparé, dans ce chapitre, un complexe de Ruthénium (II) mononucléaire cycloméatallant porteur d'une fonction carboxylique, présenté à la figure 2.

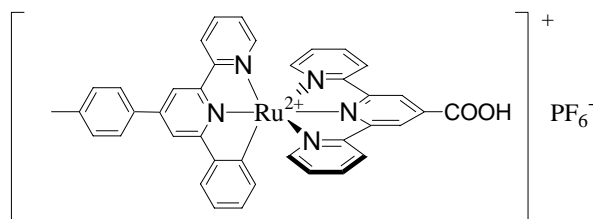


Figure 2

Les spectres électroniques et le comportement électrochimique de ces complexes ont été étudiés et comparés à ceux de leur analogue non-cycloméatallé. Le complexe présenté ci-dessus a été testé dans une cellule DSSC en collaboration avec le Professeur Bignozzi de l'Université de Ferrare.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation d'une terpyridine en vue d'une application dans les cellules DSSC, cette fois tout solides. Pour cela, nous avons étudié des complexes porteurs d'un groupement thiophène, chromophore électropolymérisable. Constable *et al.*¹ ont montré que l'introduction d'un groupement thiényl sur une terpyridine dans un complexe de type $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ baisse considérablement l'efficacité de la cellule solaire. Ils observent une injection inefficace de l'électron depuis le sensibilisateur dans la bande de conduction du semi-conducteur, l'électron excité restant localisé sur le thiophène.

Partant de ces conclusions, nous avons cherché à éviter la délocalisation de l'électron excité sur le groupement thiényl en coupant la conjugaison électronique entre ce groupement et l'entité terpyridinique, tout en gardant ce précurseur d'électropolymérisation. Dans cette optique, nous avons préparé des complexes de ruthénium(II) homoleptiques d'une part, pour étudier l'effet d'un groupement $\text{O}(\text{CH}_2)$ -thiophène et sa polymérisation, et hétéroleptiques d'autre part, présentant le ligand terpy-furanne précurseur du groupement carboxylique, pour la sensibilisation de TiO_2 (figure 19).

¹ E. Figgemeier, V. Aryanos, E. C. Constable, R. W. Handel, C. E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 117

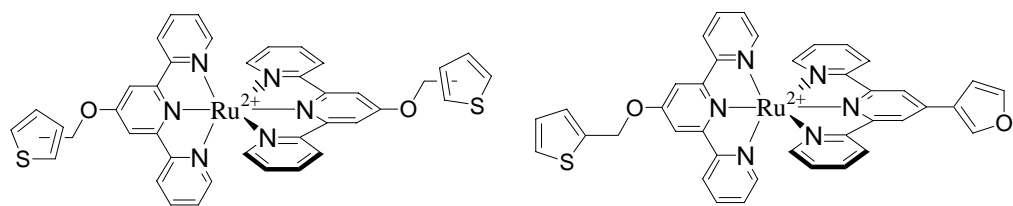


Figure 19

La substitution en position 2 du thiophène permettra la formation de polymères linéaires, et celle en position 3 de polymères pendants.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Les complexes polypyridiniques de ruthénium (II) ont été largement étudiés ces dernières décennies². Leurs riches propriétés photophysiques en font des candidats très intéressants en tant que photosensibilisateurs dans les systèmes de capture d'énergie lumineuse (LHDs pour Light Harvesting Devices). Les complexes de Ruthénium (II) absorbent l'énergie dans la région visible du spectre, donnant naissance à un état excité singulet ¹MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer). L'état ¹MLCT se désactive rapidement via un croisement intersystème (I.S.C.) à un état triplet excité ³MLCT, d'énergie plus basse (environ 0,7 eV) qui constitue un état émissif dans les complexes de métaux de transition oligopyridiniques (schéma 1). En plus du processus radiatif (phosphorescence) depuis l'état ³MLCT, deux chemins non-radiatifs sont possibles pour revenir à l'état fondamental (GS) : soit directement par croisement intersystème (I.S.C.), soit par conversion interne (I.C.) vers l'état ³MC. Ce dernier est un état non émissif et subit une désactivation rapide par production de chaleur. L'état excité triplet ³MLCT doit donc avoir une durée de vie suffisamment longue pour transférer un électron ou de l'énergie à un accepteur approprié.

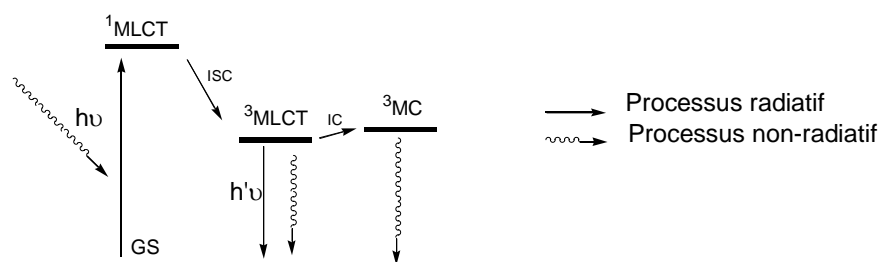


Schéma 1 : Transitions photophysiques dans les complexes de Ru(II)

Des systèmes artificiels de stockage chimique de l'énergie lumineuse sont basés sur le motif $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ en raison de la longue durée de vie de son état excité à température ambiante (1100 ns)¹.

² A. Juris, V. Balzani, F. Barigeletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85

Les durées de vie des états excités des complexes de ruthénium(II) polypyridiniques doivent être optimisées pour permettre un transfert d'énergie ou d'électron avant que la désactivation de cet état excité ait lieu³.

Pour permettre la séparation de charges qui va induire le stockage de l'énergie, les durées de vie de luminescence peuvent être ajustées en modifiant les propriétés des états excités qui sont intimement dépendantes des ligands coordonnant le ruthénium (II)⁴. Ainsi, la conception et la synthèse de nouveaux ligands et leur complexation au ruthénium (II) est d'une importance capitale⁵.

La substitution des bipyridines dans les complexes de type $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ conduit, en plus des formes Δ et Λ , à des isomères facial (fac) et méridional (mer) (figure 1)⁶.

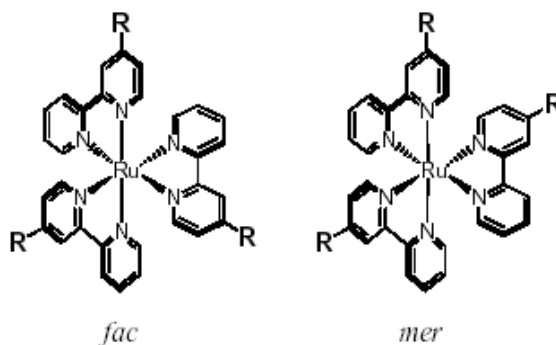


Figure 1 : Isomères facial (fac) et méridional (mer) dans $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$

Bien que des méthodes pour séparer les isomères et obtenir des complexes énantio purs basés sur $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ont été développées⁷, l'attention s'est tournée vers la synthèse de complexes plus facilement accessibles d'un point de vue synthétique, basés sur des ligands tridentates comme la 2,2':6',2''-terpyridine (tpy). Contrairement aux systèmes bipyridiniques, $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a un temps de luminescence relativement long dans une matrice rigide à 77K ; par contre, à température ambiante, cet état excité est vite entièrement désactivé avec une durée de vie de seulement 250 ps⁸. Les ligands tridentates rigides créent une distorsion par rapport à la géométrie octaédrique idéale dans les complexes de ruthénium(II). En effet, les

³ E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 147

⁴ J.A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P.A. Anderson, F.R. Keene, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2242

⁵ C.J. Elsevier, J. Reedijk, P.H. Walton, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 242, 47

⁶ J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993

⁷ F.M. MacDnnell, M.-J. Kim, K.L. Wouters, R. Konduri, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 47

⁸ J.R. Winkler, T.L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 2381

angles N-Ru-N trans sont plus petits ($158,6^\circ$) dans un complexe terpyridinique que dans un complexe bipyridinique ($173,0^\circ$)^{9,10}. Ceci donne naissance à une force de champ du ligand plus faible, ce qui diminue l'énergie de l'état excité triplet dd 3MC (figure 2)¹¹. Une baisse de la différence d'énergie entre les états 3MLCT et 3MC est alors observée et l'état 3MC devient accessible depuis l'état 3MLCT , facilitant ainsi une désactivation non-radiative vers l'état fondamental (GS).

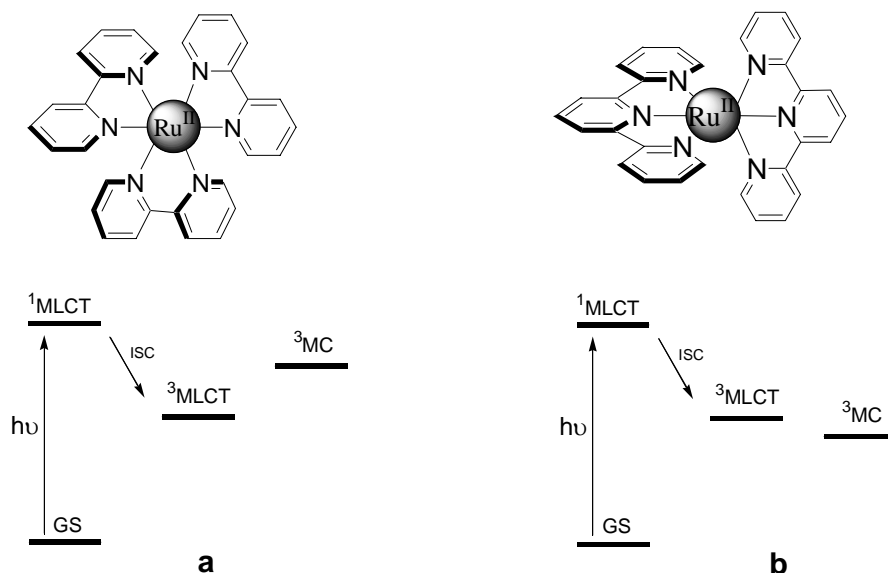


Figure 2 : Comparaison des états excités de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (a) par rapport à $Ru(tpy)_2^{2+}$ (b)

Bien que les ligands tridentates permettent d'éviter les problèmes associés à la stéréochimie des complexes $Ru(bipy)_3^{2+}$, ceci coûte la perte des excellentes propriétés photophysiques de ces derniers.

Des stratégies synthétiques sont alors utilisées pour améliorer les propriétés photophysiques des complexes de Ruthénium(II) de ces ligands tridentates. L'approche la plus classique est de jouer sur les différences d'énergie entre les états 3MLCT et 3MC des complexes pour minimiser la désactivation non-radiative depuis l'état 3MC vers l'état fondamental. La déstabilisation de l'état 3MC ou la stabilisation de l'état 3MLCT , ou les deux,

⁹ D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2935

¹⁰ S. Pyo, E. Perez-Cordero, S. G. Bott, L. Echegoyen, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3337

¹¹ J. M. Calvert, J. V. Caspar, R. A. Binstead, T. D. Westmoreland, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6620

conduit à une différence d'énergie plus importante entre ces deux états. Toutefois, si l'état $^3\text{MLCT}$ est trop bas en énergie, la durée de vie de l'état excité va être plus courte, en raison d'un retour vers le GS rendu plus facile par la faible différence d'énergie entre les deux états.

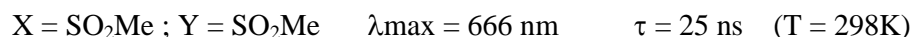
Une autre méthode consiste à introduire un chromophore avec une énergie triplet comparable à l'état excité $^3\text{MLCT}$ du complexe, produisant ainsi un effet bichromophorique et une augmentation substantielle de la durée de vie de la luminescence à température ambiante.

I. Complexes de Ruthénium (II) mononucléaires

1. Fonctionnalisation des ligands terpyridiniques dans les complexes de ruthénium (II)

a. Incorporation directe d'un groupement électroattracteur ou électrodonneur

Une large variété de complexes de type $[\text{Ru}(\text{tpy-X})(\text{tpy-Y})]$ a été synthétisée dans lesquels X et Y sont des groupements électroattracteurs et/ou électrodonneurs, substituant l'hydrogène en position 4' du noyau pyridinique central¹². Il a été démontré que les ligands portant des groupements électroattracteurs conduisent à des complexes qui absorbent à des énergies plus faibles en raison d'une plus grande stabilisation de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) basée sur le ligand par rapport à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), basée elle sur le métal. L'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ est ainsi abaissée et l'occupation de l'état ^3MC est alors réduite. Les durées de vie de luminescence sont augmentées. Ceci a lieu notamment avec des groupements fortement électroattracteurs^{10,11,13}; par exemple :



Un déplacement similaire des bandes d'absorption vers le rouge a également été observé quand X et Y sont des groupements électrodonneurs (EDGs) car ils déstabilisent l'orbitale HOMO basée sur le métal de manière plus importante qu'ils ne déstabilisent la

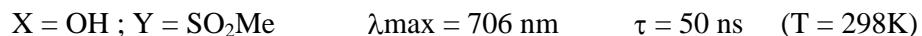
¹² M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2759

¹¹ J. M. Calvert, J. V. Caspar, R. A. Binstead, T. D. Westmoreland, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6620

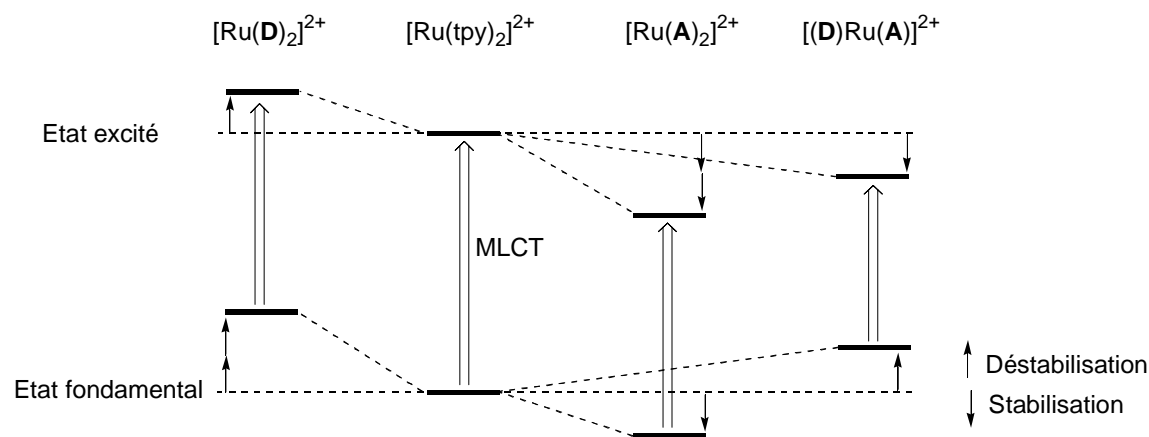
¹³ E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 855

LUMO basée sur le ligand. Pourtant, les EDGs ne déstabilisent pas l'état 3MC et les désactivations non-radiatives vers le GS sont facilitées.

Les durées de vie les plus grandes ont été trouvées pour des complexes porteurs à la fois de groupements électroattracteurs et électrodonneurs :



La différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité est la conséquence de différentes interactions entre le substituant et le métal. Considérons un complexe portant deux groupements accepteurs. Les ligands, et donc le complexe tout entier, sont stabilisés par le groupement électroattracteur à la fois dans son état fondamental et dans son état excité dans lequel chaque ligand forme un radical anion. D'un autre côté, dans son état excité, l'espèce M(III) ne reçoit aucune charge de compensation de la part du ligand accepteur « spectateur », qui n'est pas impliqué dans la transition MLCT, et ainsi l'état excité du complexe est davantage stabilisé qu'en l'absence de groupement électroattracteur (figure 3).



Effet de stabilisation dans les états excités :

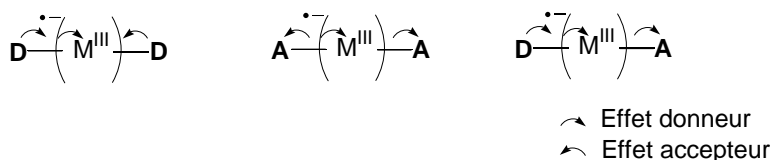


Figure 3 : Effets des substituants donneur et accepteur sur la transition MLCT dans les complexes $[Ru(tpy)_2]^{2+}$

L'opposé est vrai pour les groupements donneurs. Dans l'état excité, le complexe est stabilisé de manière significative par les deux substituants donneurs.

Il faut souligner ici la stabilisation de l'état excité par délocalisation de l'électron dans la LUMO par interaction π - π interligand qui peut modifier l'influence des effets σ donneurs et accepteurs.

b. Co-planéité des groupements aromatiques sur les ligands tpy

La substitution en position 4' de la terpyridine par un groupement phényle conduit à des complexes de ruthénium avec des propriétés qui ne peuvent être expliquées d'une manière simple en terme de caractère électroattracteur ou électrodonneur.

Le paramètre de Hammett pour un groupement phényle est le même que pour un atome d'hydrogène¹⁴ ; on attend donc des propriétés similaires à une terpyridine non-substituée, à des complexes $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$. Pourtant, la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ (481 nm) et la bande d'émission $^3\text{MLCT}$ (715 nm) sont à des énergies plus basses pour $[\text{Ru}(\text{Ph-tpy})_2]^{2+}$ comparé à $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, qui absorbe et émet respectivement à 475 nm et 629 nm. L'état $^3\text{MLCT}$ est stabilisée par le substituant phényle de manière plus importante que la $^1\text{MLCT}$, phénomène observé dans un grand nombre de systèmes similaires^{14,15}. A l'état fondamental, le cycle benzénique tourne autour du noyau pyridinique central en raison d'interactions stériques défavorables entre les H ortho intercycliques (figure 4).

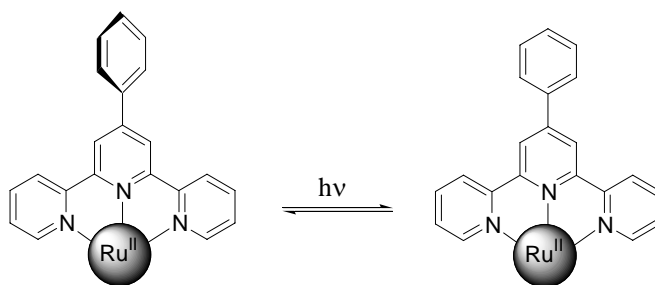


Figure 4 : Complexes de Ru(II) 4'-phényl-terpy non co-planaire (à gauche) et co-planaire (à droite)

¹⁴ C. R. Hecker, A. K. I. Gushust, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 538

¹⁵ G. F. Strousse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, Jr et T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 473

Dans l'état excité, il y a modification de l'angle dièdre entre le noyau phényle et le noyau pyridinique central pour donner un arrangement co-planaire. Ainsi, l'état excité $^3\text{MLCT}$ est plus stabilisé (λ d'émission plus élevée) grâce à une délocalisation étendue des électrons que dans l'état fondamental. Le complexe $[\text{Ru}(\text{Ph-tpy})_2]^{2+}$ présente un temps de luminescence à température ambiante d'environ 4 ns. Un effet similaire est observé dans $[\text{Ru}(p\text{-tolyl-tpy})_2]^{2+}$ (0,95 ns).

2. Les systèmes multichromophoriques

La stratégie pour améliorer la durée de vie de l'état excité qui a montré le plus de succès à ce jour est l'approche multichromophorique. Cette approche consiste en la combinaison de complexes polypyridiniques avec un chromophore organique ayant des états excités triplets (de longue durée de vie et non émissifs) à des états d'énergie proches de l'état $^3\text{MLCT}$ du chromophore métallique^{16,17}. Un transfert d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et le plus bas état excité triplet organique peut avoir lieu¹⁸, le triplet organique peut alors jouer un rôle de site de stockage de l'énergie, avec comme résultat une plus longue durée de luminescence.

Prenons l'exemple du complexe de base de Ru(II) possédant un ligand (terpy-An) c'est-à-dire dans lequel une entité anthracène (An) est reliée directement en position 4' du noyau pyridinique central (figure 5)¹⁹. Bien que le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy-An})_2]^{2+}$ ne soit pas luminescent à température ambiante, l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ est bien supérieure à l'état non-émissif ^3An et le transfert d'énergie irréversible a donc lieu entraînant une désactivation de l'état excité.

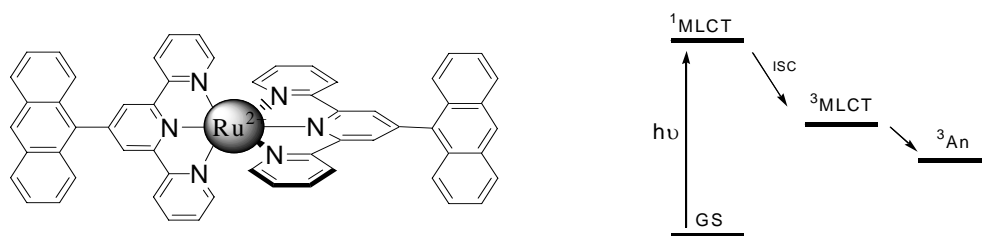


Figure 5 : Désactivation de l'état $^3\text{MLCT}$ dans $[\text{Ru}(\text{tpy-An})_2]^{2+}$

¹⁶ W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2917

¹⁷ J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11012

¹⁸ A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 43 et réf citées

¹⁹ G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 277, 225

La substitution en position 4' des terpyridines par un groupement pyrimidyle peut être utilisée pour ajuster l'énergie de la $^3\text{MLCT}$ et l'entité anthracène greffée directement en position 5 de la pyrimidine²⁰ (figure 6).

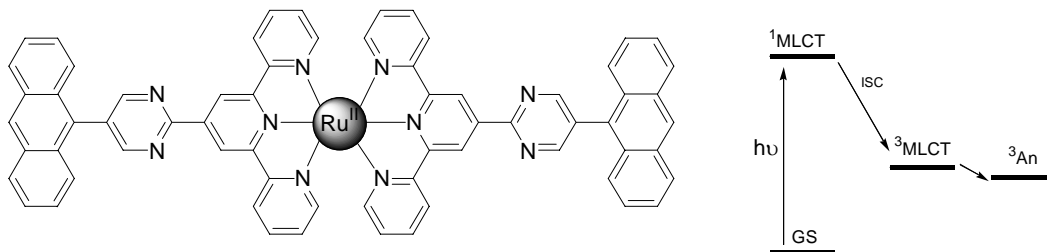


Figure 6 : Effet bichromophorique dans $[\text{Ru}(\text{tpy-pm-An})_2]^{2+}$: transfert d'énergie depuis la $^3\text{MLCT}$ vers ^3An et retour efficace

Le complexe terpyridinique présentant le substituant 5-(9-anthryl)-pyrimid-2-yl voit l'énergie de sa $^3\text{MLCT}$ plus basse que dans le complexe ne présentant pas l'entité pyrimidyle. Les états $^3\text{MLCT}$ et ^3An sont alors pratiquement isoénergétiques et un transfert d'énergie peut alors avoir lieu. Le complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{tpy-pm-An})_2]^{2+}$ montre un double processus radiatif vers l'état fondamental. Un premier état émissif avec une durée de luminescence initiale de 6 ns est suivi par un second état ayant une plus longue durée de vie de l'état excité à température ambiante (1806 ns). Le premier état est attribué à l'état $^3\text{MLCT}$ basé sur l'unité pyrimyl-terpyridine, et le second est dû à la naissance d'un transfert depuis l'état ^3An qui remplit de nouveau l'état $^3\text{MLCT}$ après une première émission.

3. Modification du squelette tridentate

a. Caractère σ -donneur

Les ligands ayant un fort caractère σ -donneur déstabilisent les orbitales basées sur le métal alors qu'ils ont un effet minime sur les orbitales π du second ligand tridentate dans un complexe hétéroleptique. Ils ont donc une grande influence sur les énergies des orbitales moléculaires impliquées dans les processus de MLCT. Par conséquent, les ligands fortement donneurs abaissent l'énergie des états $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ réduisant efficacement les transferts vers l'état ^3MC . Toutefois, si l'état $^3\text{MLCT}$ est trop bas en énergie, un processus non-radiatif

²⁰ R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1608

vers l'état fondamental peut avoir lieu. Les deux moyens majeurs d'augmenter le caractère donneur sont la cycloméallation et l'introduction d'hétérocycles fortement donneurs sur le ligand tridentate.

Cycloméallation

Le remplacement d'une liaison Ru-N par une liaison Ru-C modifie les propriétés redox et photophysiques du complexe. Les ligands tridentates cycloméallants offrent une alternative pour ajuster les énergies des orbitales HOMO et LUMO. Ils présentent un caractère fortement σ -donneur et augmentent de manière significative le gap d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC dans les complexes hétéroleptiques composés d'une part d'un ligand terpyridinique N,N,N et d'un ligand cycloméallé N,N,C ou N,C,N d'autre part.

Un déplacement vers le rouge dans l'énergie d'absorption est observé pour la bande $^1\text{MLCT}$ en comparaison avec leurs analogues non-cycloméallés. La cycloméallation augmentant la densité électronique autour du métal, l'orbitale HOMO centrée sur le métal est déstabilisée et ainsi la différence d'énergie HOMO-LUMO est réduite. Bien que les processus non-radiatifs soient ainsi réduits, les complexes cycloméallés émettent peu à température ambiante car le gap d'énergie entre l'état $^3\text{MLCT}$ et l'état GS diminue ; ainsi, les processus non-radiatifs via ce chemin alternatif deviennent possibles.

Les ligands tridentates cycloméallants dans lesquels un cycle phényle remplace un cycle pyridinique, périphérique ou central, ont été développés pour induire une cycloméallation N,N,C ou N,C,N respectivement. Des travaux ont été réalisés sur la 6-phényl-2,2'-bipyridine (bpy-Ph) pour obtenir un motif de coordination N,N,C²¹.

La signature de ce type de complexes est le blindage particulier en RMN ^1H des signaux des protons adjacents au carbone cycloméallé.

Dans les complexes à ligands tridentates, une *ortho*-substitution du noyau périphérique conduit à une plus grande tension de cycle et ainsi, une plus grande distorsion par rapport à la géométrie octaédrique idéale. La force du champ du ligand étant alors plus faible, ceci conduit à un état ^3MC inférieur en énergie et à une surface de croisement plus activée entraînant des processus non-radiatifs. Par conséquent, les effets favorables de la σ -donation

²¹ E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chim. Acta.*, **1993**, 211, 101

contrecarrent les effets défavorables de la tension de cycle dans les complexes cyclométallés²².

La substitution avec des groupements aromatiques en position *ortho* de l'azote peut aussi stabiliser l'état ³MLCT. Une structure cristalline de [Ru(mappy)(dtp)]⁺ (figure 7) indique des interactions π - π interligand qui intensifient la délocalisation de l'état ³MLCT, et ainsi augmentent la durée de vie de l'état excité à température ambiante à 107 ns²¹.

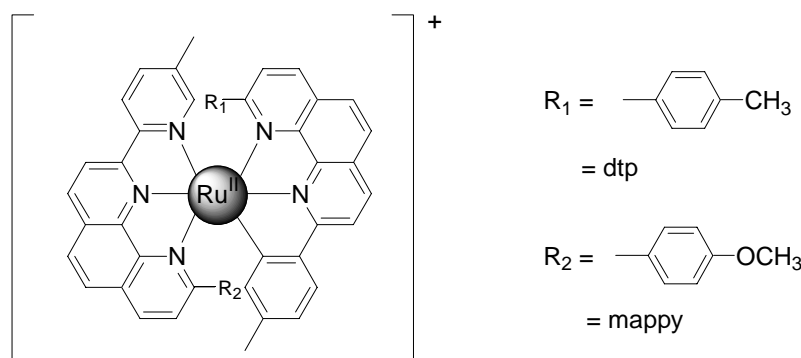


Figure 7 : Complexe cyclométallé [Ru(mappy)(dtp)]⁺

Le mode de coordination N,C,N est obtenu en utilisant le ligand di-1,3-(2-pyridyl)benzène (dpd) qui donne par réaction avec Ru(tpy)Cl₃ le complexe hétéroleptique cyclométallé [Ru(tpy)(dpb)]⁺²³. Comme pour le système N,N,C, les transitions d'absorption et d'émission sont déplacées vers le rouge ($\lambda_{\text{max,abs}} = 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 784 \text{ nm}$). La durée de vie de l'état excité est de 4,5 ns²⁴, soit 18 fois supérieure à celle de [Ru(tpy)₂]²⁺. Un nombre important d'analogues fonctionnalisés ont été synthétisés comme intermédiaires de synthèse dans la construction de complexes multinucléaires²⁵.

En dehors de l'incorporation de cycles benzéniques dans le squelette terpyridinique, le thiophène a été introduit pour diriger la formation de complexes cyclométallés²⁶. Le ligand 6-(2-thiényl)-2,2'-bipyridine peut être utilisé pour augmenter le caractère σ -donneur à travers la cyclométallation ou au contraire de diminuer le caractère σ -donneur à travers le mode de

²² F. Barigelletti, B. Ventura, J.-P. Collin, R. Kayhanian, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 113 et réf citées

²³ M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4539

²⁴ M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.*, **1994**, 332, 2543

²⁵ C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3717

²⁶ E. C. Constable, R. P. G. Henney, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2335 et réf citées

coordination N,N,S. Il est intéressant de noter que le mode de coordination est dépendant du pH et peut être ainsi modulé (figure 8)²⁷.

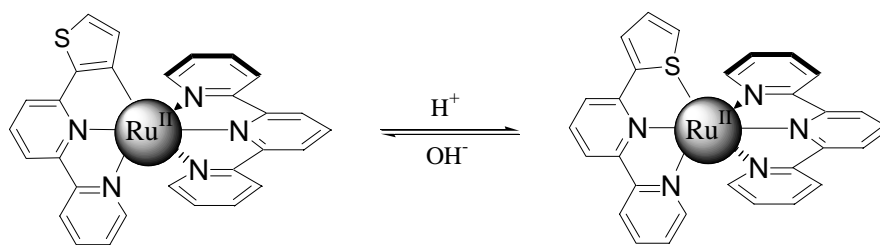


Figure 8 : Cycloméatallation réversible du ligand thiophène-bipyridine

Les N-hétérocycles alternatifs à la pyridine en tant que forts σ -donneurs

Le caractère σ -donneur d'un ligand peut être augmenté tout en maintenant le mode de coordination N,N,N en modifiant l'hétérocycle dans le ligand tridentate. Le triazole déprotonné et les cycles tétrazoles ont été incorporés dans le squelette tridentate avec de très bons résultats car les ligands chargés négativement sont des σ -donneurs plus efficaces que des ligands basés sur des terpyridines non chargées²⁸. La densité électronique est augmentée sur le centre métallique Ru(II), ce qui augmente le gap d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC .

b. Diminution de la tension de cycle dans le ligand tridentate

Une autre manière d'augmenter la force du champ de ligand est de réduire la distorsion dans les complexes à ligands tridentates, ce qui augmente l'énergie des orbitales situées sur le métal. Un ligand plus flexible a été obtenu en ajoutant un espaceur méthylique entre deux noyaux pyridiniques (figure 9)²⁹. La durée de vie de la luminescence à température ambiante pour le complexe homoleptique présentant le ligand 6-(2-picolyl)-2,2'-bipyridine est de 17-18ns, soit 70 fois plus grande que celle de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

²⁷ E. C. Constable, S. J. Dunne, D. G. F. Rees, C. X. Schmitt, *Chem. Commun.*, **1996**, 1169

²⁸ M. Duatti, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J.G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8377

²⁹ H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, M. Ktitikos, L. Sun, B. Akermark, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 337

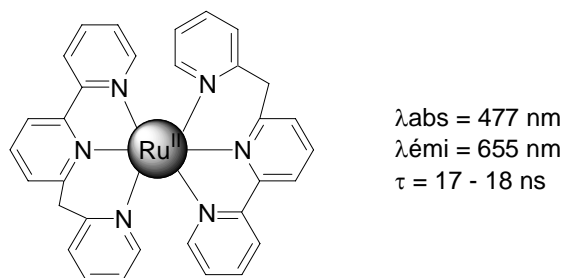


Figure 9 : Diminution de la tension de cycle dans le ligand tridentate

c. Caractère π -accepteur

Il vient d'être montré dans ces complexes que le caractère σ -donneur pouvait modifier les niveaux d'énergie associés aux orbitales basées sur le métal. Une autre approche est d'utiliser des ligands π -accepteurs pour réduire l'énergie de l'état $^1\text{MLCT}$ et ainsi de l'état $^3\text{MLCT}$.

L'introduction d'hétérocycles tels que la pyrazine dans les ligands tridentates (figure 14) augmente le caractère π -accepteur de ces ligands. Les complexes synthétisés à partir du ligand 2,6-dipyridazinylpyridine (figure 10)³⁰ montrent de faibles émissions à température ambiante ($\tau = 18\text{ns}$). L'état excité est plus long que dans l'analogue 4'-tolyl-2,2':6',2''-terpyridine $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$ ($\tau = 11 \text{ ns}$).

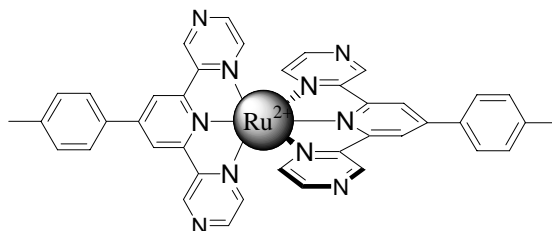


Figure 10 : Complexe de Ru(II) de 2,6-dipyridazinylpyridine

Conclusion

L'optimisation des propriétés photophysiques de complexes mononucléaires de Ru(II) à ligands tridentates est un sujet très étudié dans le domaine de la chimie des polypyridines. Les différentes approches couramment utilisées pour la synthèse de nouveaux ligands et de leurs complexes afin d'augmenter leur luminescence à température ambiante³¹ ont été

³⁰ G. R. Newkome, K. S. Koo, H. J. Kim, C. N. Moorefield, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3367 et réf citées

³¹ E.A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 133

résumées dans ce paragraphe. Il est clair d'après la littérature actuelle que des potentiels importants existent pour augmenter les durées de vie de luminescence des complexes tridentates de Ru(II) en utilisant la combinaison de stratégies décrites ici.

II. Les complexes binucléaires terpyridiniques

Dans les complexes binucléaires, les constituants métalliques sont liés par des ligands pontants. Dans de nombreux cas, les entités coordonnées des ligands pontants sont liées (et séparées par un espaceur) (figure 11).

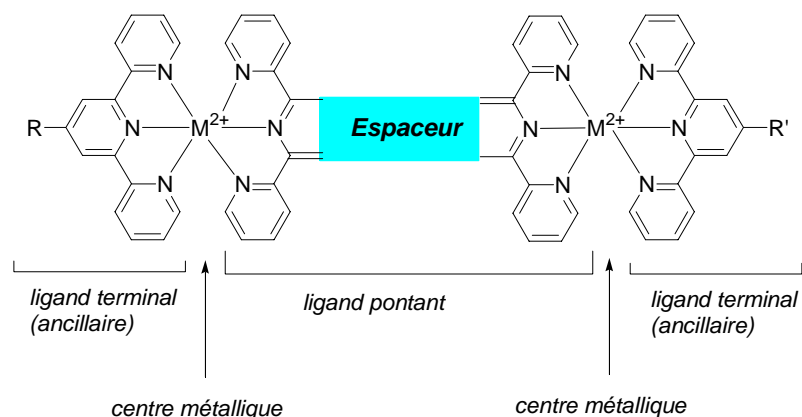


Figure 11 : Exemple de complexe binucléaire

Ces complexes combinant différents centres métalliques introduisent un gradient de potentiel le long duquel un transfert d'énergie ou d'électrons photoinduit peut être initié. La stabilisation de complexes de ruthénium dinucléaires est mise en évidence selon plusieurs caractéristiques :

- ✓ une plus large bande d'absorption λ_{max} , qui démontre que la transition $GS \rightarrow {}^1MLCT$ est plus basse en énergie ;
- ✓ des coefficients d'extinction molaire plus élevés,
- ✓ de plus grandes longueurs d'onde pour l'émission, qui indique que la différence ${}^3MLCT \rightarrow GS$ est plus petite ;
- ✓ et de plus longues durées de vie des états excités résultant d'une séparation plus grande des états 3MLCT et 3MC , augmentant l'énergie d'activation des processus non-radiatifs.

Le rôle joué par les ligands pontants dans les complexes binucléaires est important pour plusieurs raisons :

- ✓ de part leurs sites coordinants, ils contribuent (avec les ligands terminaux) à déterminer les propriétés redox et spectroscopiques des centres métalliques,
- ✓ les espaceurs et les connections entre les espaceurs et les sites coordinants déterminent la structure du système supramoléculaire,
- ✓ la nature chimique du ligand pontant (site coordonnant + espaceur) contrôle la communication électronique entre les centres métalliques.

Ainsi, le choix des ligands pontants est crucial pour obtenir des complexes binucléaires présentant une luminescence, montrant des propriétés électrochimiques intéressantes et donnant naissance à un transfert d'énergie et d'électrons.

1. Exemples de ligands pontants offrant une grande communication entre les centres métalliques

Une large variété de ligands pontants a été utilisée ces dernières années^{32,33}. Certains d'entre eux sont simples, comme par exemple l'ion CN^- . Dans la plupart des cas, les ligands pontants contiennent des entités coordinantes de type pyridine qu'elles soient directement liées ou séparées par un espaceur.

Quand l'espaceur lié aux sites coordinants du ligand pontant n'est pas rigide (comme par exemple une chaîne alkyle telle que $(\text{CH}_2)_n$), la discussion des résultats (en particulier les taux de transfert d'énergie et d'électrons) ne peut être que vague car la géométrie du système (comme la distance métal-métal) n'est pas définie. De tels systèmes voient également leurs propriétés limitées car ils ne permettent pas un transfert de l'énergie à travers de longues distances en raison de l'absence de conjugaison électronique.

Ainsi, des espaceurs rigides et permettant une conjugaison électronique entre les centres métalliques sont préférés.

L'importance des ligands pontants dans la détermination du couplage électronique entre les constituants métalliques est largement reconnue. Les paramètres qui gouvernent l'étendue de l'interaction sont le recouvrement des orbitales et les orbitales HOMO-LUMO

³² "Tridentate Bridging Ligands in the Construction of Stereochemically Defined Supramolecular Complexes" Jones, S.W.; Jordan M.R.; Brewer, K.J. In *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; Ramamurthy, V., Schanze, K.S., Ed.; *Molecular and Supramolecular Photochemistry*; Marcel Dekker : New York, **1999**, Vol. 4, Chapter 4 et références citées

³³ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759 et références citées

du ligand pontant. Les ligands pontants ayant des orbitales vides de faible énergie maximisent les interactions *via* un transfert d'énergie à travers les liaisons.

a. Systèmes pontés par le ligand tppz

Le premier ligand tridentate de type polyazine décrit pour former des complexes de Ru(II) polynucléaires a été la 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (schéma 2).

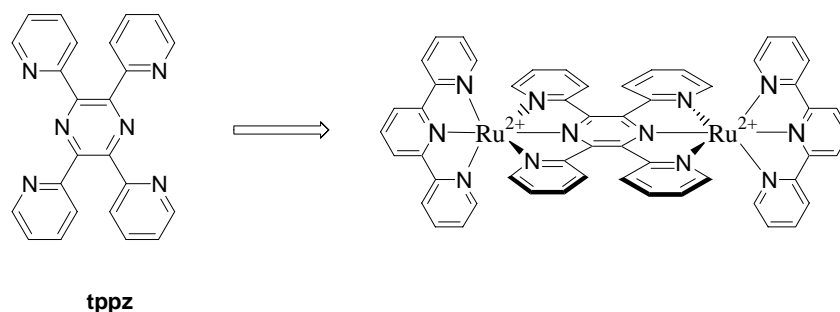


Schéma 2

Il s'agit d'un complexe linéaire et rigide avec d'intéressantes propriétés électrochimiques et photophysiques. Une grande communication entre les centres métalliques est notamment observé dans le complexe binucléaire $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{34}$. Ceci est montré par la présence de deux processus redox (1,71 / 1,40 V) distincts séparés par plus de 0,3V. Notons qu'en dépit du même environnement, chaque cation ruthénium présente un potentiel redox différent. Ceci montre que lorsque le ligand pontant permet une grande communication, les processus redox du premier métal influence de manière significative le processus du deuxième centre métallique. La seconde chélation stabilise les complexes binucléaires à travers le couplage intermétallique; ceci est démontré par des déplacements significatifs vers le rouge des maxima des bandes d'absorption et d'émission, et par des durées de luminescence plus importantes par rapport aux complexes mononucléaires. Pour $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tpy})]$, une luminescence de 100 ns (833nm) est observée indiquant que la $^3\text{MLCT}$ est stabilisée par rapport au ^3MC par la présence du second métal.

³⁴ R. P. Thummel, S. Chirayil, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 154, 77

b. Systèmes pontés par tpy-(Ph)_n-tpy

Une autre approche est de complexer deux entités terpyridiniques séparées par un ou plusieurs groupements phényles (figure 12).

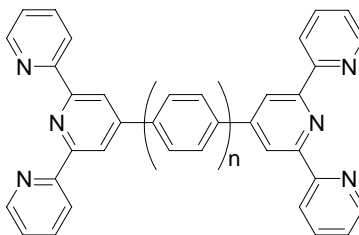


Figure 12 : Motif tpy-(Ph)_n-tpy

L'espaceur utilisé affecte la distance métal-métal et l'étendue du couplage électronique à travers le ligand pontant. Constable *et al.* et Sauvage *et al.* ont étudié le couplage électronique dans des complexes binucléaires présentant des ligands pontants de différentes longueurs, testant ainsi l'effet de la distance sur le couplage électronique entre les centres métalliques^{35,36,37,38,39}. Cette série de complexes stéréochimiquement définis sont portés dans un mode rigide et linéaire avec une distance métal-métal bien définie (11 à 20 Å pour n = 0 à 2).

Dans les complexes directement reliés avec tpy-tpy, contrairement à ceux présentant le ligand tppz, des processus redox simultanés du Ru montre que le couplage entre les centres métalliques n'est pas aussi fort.

Lorsque le nombre de groupements phényle augmente, les transitions MLCT vers le ligand pontant sont déplacées vers de plus grandes énergies. Ceci est dû à l'interaction de plus en plus faible entre les entités terpyridiniques du ligand pontant dont la planéité diminue lorsque n augmente.

³⁵ E.C. Constable, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **1990**, 1405

³⁶ J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

³⁷ F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E.C. Constable, A.M.W. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7692

³⁸ F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E.C. Constable, A.M.W. Thompson, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *132*, 209

³⁹ C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3717

c. Systèmes pontés par tpy-(Ethyne)n-tpy

Ziessel *et al.* ont utilisé des ligands pontants de type bis-terpyridinique séparés par des groupements éthyne^{40,41,42}(figure 13). Comme dans les cas précédents, ces ligands génèrent des complexes binucléaires linéaires.

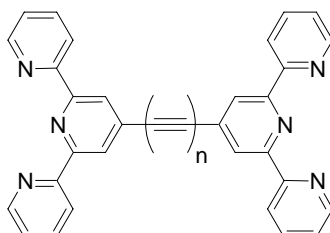


Figure 13 : Motif tpy-(ethyn)n-tpy

De longues durées de vie de luminescence ont été obtenues pour ces complexes pontés par un groupe alcyne et diénique. Par exemple, le maxima d'émission du complexe correspondant à n=1 et n=2 apparaît respectivement à 515 et 512 nm avec des durées de vie relativement importantes, ce qui indique une stabilisation de l'état excité.

d. Systèmes pontés par dpb-(Ph)n-dpb

Des sites cyclométallants dans les ligands pontants avec comme espaceurs des groupements phényle peut encore plus stabiliser le complexe^{43,44,45}. Le site de cyclométtallation peut être réalisé sur le noyau aromatique central ou sur le noyau périphérique (figure 14).

⁴⁰ A.C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1994**, 33, 1884

⁴¹ V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1995**, 34, 2705

⁴² V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1995**, 34, 1100

⁴³ M. Beley, J.P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8521

⁴⁴ M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, P. Laine, J.P. Launay, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1994**, 33, 1775

⁴⁵ F. Barigelleti, L. Flamigni, M. Guardigli, A. Juris, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 136

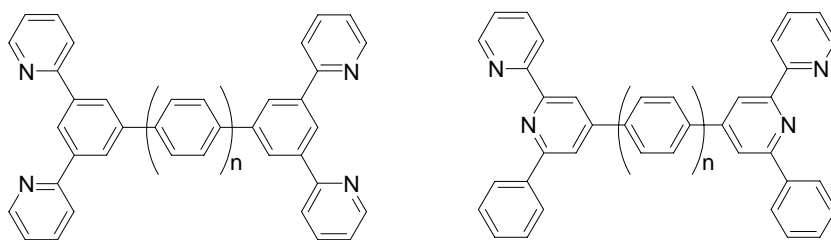


Figure 14 : Motifs dpb-(Ph)n-dpb

En raison du caractère fortement donneur du ligand cyclométallant, le degré d'intervalence dans les complexes cyclométallants est meilleur que dans les analogues non-cyclométallants ainsi l'interaction entre les centres métalliques est étendue. Comme déjà vu dans le paragraphe précédent, la conséquence sur les propriétés de ces complexes est d'abaisser le niveau luminescent $^3\text{MLCT}$, augmentant ainsi la différence entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , conduisant à des luminescences à de plus grandes longueurs d'onde avec des durées de vie plus courte. Lorsque le nombre de groupements phényle espaceurs augmente, le transfert d'énergie est effectivement abaissé, mais elle est moins prononcée pour les complexes cyclométallés par rapport aux analogues non-cyclométallés.

2. Classification des complexes à valence mixte et couplage électronique

Considérons un complexe de ruthénium (II) binucléaire symétrique. Si l'un des centres métalliques est oxydé, il peut se former une espèce à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$. Les caractéristiques de la transition électronique $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}} + h\nu \rightarrow [\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}]^*$, donnent des informations sur le degré d'interaction entre les deux centres métalliques. Cette transition est appelée transition MMCT (Metal-to-Metal Charge Transfer) et est observée dans le proche infra-rouge.

La classification de Robin et Day⁴⁶ basée sur la force de l'interaction est largement utilisée. Dans cette classification, le type I indique qu'aucune interaction entre les centres métalliques n'a lieu. Dans les composées de classe III, les deux centres métalliques interagissent de manière importante et l'ensemble est vu comme une longue molécule et non comme un système multicomposant. Le type II montre une interaction importante entre les constituants qui conservent toutefois les propriétés individuelles de chaque entité. Meyer *et al.* ont ensuite introduit une nouvelle classification. Le type II/III, dans lequel l'interaction peut

⁴⁶ M. B Robin, P Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247

être inversée entre le type II et le type III, en fonction des conditions de solvant utilisé. La force de l'interaction est généralement exprimée en utilisant les paramètres de Hush, H_{AB} (en cm^{-1}), qui peuvent être déterminés à partir d'une analyse des bandes d'intervalle des complexes à valence mixte observées dans le proche infrarouge.

Le couplage électronique peut être calculé à partir des paramètres caractéristiques de la bande d'intervalle :

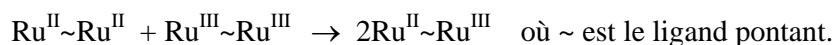
$$H_{AB} = \frac{[4,2 \cdot 10^{-4}) \cdot \epsilon \cdot \nu \Delta\nu_{1/2}]^{1/2}}{d}$$

où ν est la position de la bande intervalente en cm^{-1} (nombre d'onde), $\Delta\nu_{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur (cm^{-1}), ϵ son coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et d est la distance intermétallique en Å .

3. Stabilité du complexe à valence mixte

La stabilité du complexe à valence mixte est déterminée par la constante de proportionnement encore appelée constante de médiamutation et notée K_c .

La stabilité d'un complexe à valence mixte correspondant à l'équilibre suivant :



La constante thermodynamique K_c est définie par la relation :

$$K_c = \frac{[\text{Ru}^{\text{II}} \sim \text{Ru}^{\text{III}}]^2}{[\text{Ru}^{\text{II}} \sim \text{Ru}^{\text{II}}] \cdot [\text{Ru}^{\text{III}} \sim \text{Ru}^{\text{III}}]}$$

Cette valeur peut être calculée par la méthode électrochimique de Shain et Meyers⁴⁷. Elle est alors déterminée par la différence ΔE observée entre les potentiels redox E_1 et E_2 $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ des deux centres métalliques et est calculée selon la relation suivante :

$$R. T. \ln K_c = F(E_2 - E_1)$$

$$R. T. \ln K_c = F. \Delta E \quad \text{soit } K_c = e^{(F. \Delta E / RT)} = 10^{\Delta E / 59,16}$$

La valeur de K_c est influencée par plusieurs facteurs, notamment par le couplage électronique et la distance intermétallique. (F représente le faraday)

⁴⁷ R.L. Meyers, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 980

Les complexes polypyridiniques de ruthénium (II) présentent des propriétés photophysiques intéressantes et peuvent ainsi être utilisés en tant que photosensibilisateurs dans les systèmes de capture d'énergie lumineuse notamment dans les cellules solaires de type DSSC. En effet, ces complexes devraient permettre de couvrir la collecte des photons sur un plus grand domaine spectral en mettant éventuellement deux cations différents, d'accroître la valeur de ϵ grâce à l'existence des deux centres métalliques.

III. Les cellules solaires DSSC

Les systèmes photovoltaïques sont basés sur le concept de la séparation de charge à l'interface de deux matériaux de mécanisme de conduction différent. Jusqu'à présent, ce domaine est dominé par les systèmes à jonction P/N à l'état solide, généralement constitués de silicium.

Une nouvelle approche, les cellules solaires DSSC⁴⁸, pour Dye-Sensitized Solar Cells, fournit une alternative intéressante d'un point de vue économique et technique.

1. Principe et fonctionnement d'une cellule DSSC

Contrairement aux systèmes conventionnels dans lesquels le semi-conducteur remplit à la fois la tâche d'absorber la lumière et celle de transporteur de charge, ces deux fonctions sont séparées dans les DSSC. La lumière est absorbée par un sensibilisateur fixé à un semi-conducteur à large gap de morphologie nanocristalline⁴⁹. La séparation de charge se fait à l'interface de l'électrode *via* un transfert d'électron depuis le sensibilisateur dans la bande de conduction du semi-conducteur.

⁴⁸ (a) M. Grätzel, *J. PhotoChem. Photobiol. C : Photochemistry review*, **2003**, 4, 145 ; (b) K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 347

⁴⁹ (a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 335, 737 ; (b) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 338

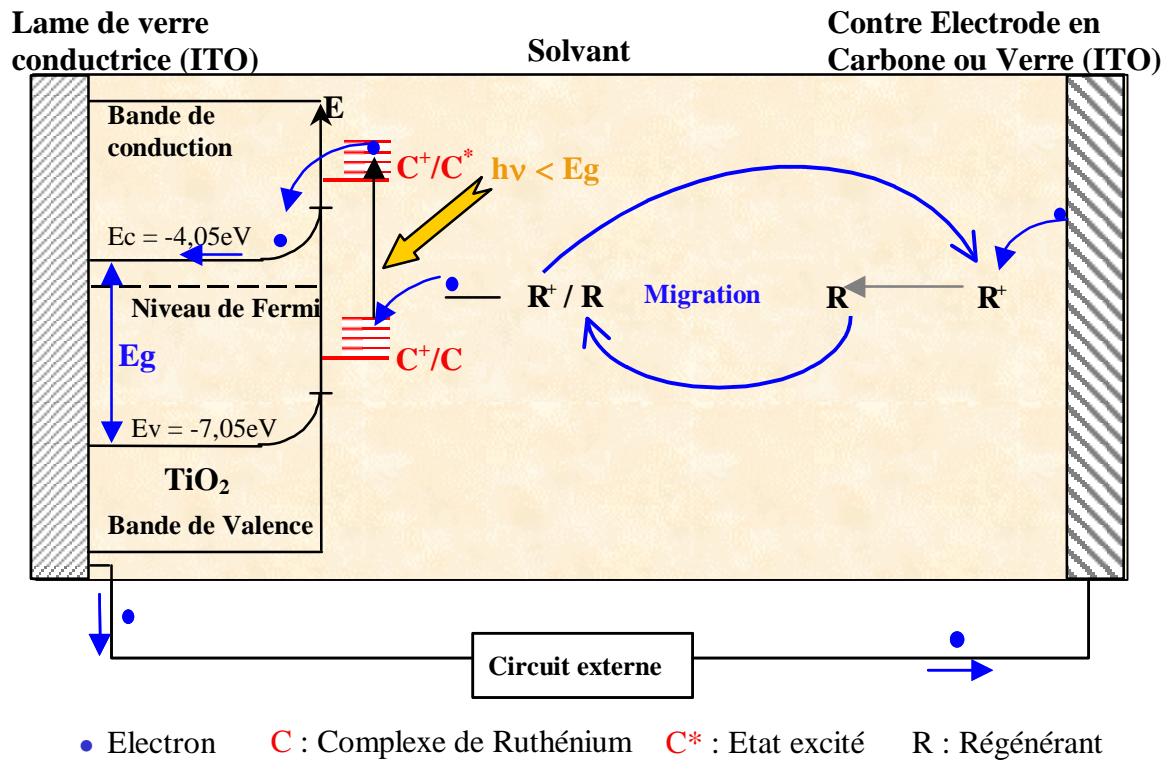
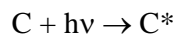
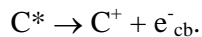


Schéma 3 : Principe de fonctionnement d'une DSSC

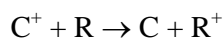
La cellule est constituée d'une électrode semi-conductrice sensibilisée par un colorant et d'une contre-électrode ; l'espace entre ces deux électrodes étant rempli d'un électrolyte contenant un couple rédox (R^+/R) (schéma 2). Le sensibilisateur ou colorant C^* , excité par absorption d'un photon :



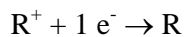
injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur :



Le colorant ainsi oxydé est alors réduit par le donneur d'électron présent dans l'électrolyte R :



Les électrons injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur sont collectés par l'électrode, passent à travers le circuit extérieur puis arrivent jusqu'à la contre-électrode où ils régénèrent l'agent rédox :



Ainsi, à la fois le sensibilisateur et le couple redox sont régénérés et le cycle peut recommencer : absorption d'un photon, injection d'un électron dans la bande de conduction

du semi-conducteur, travail de l'électron dans le circuit extérieur, régénération du colorant par l'électrolyte puis régénération de l'agent réducteur par l'électron injecté arrivant à la contre-électrode.

2. Composants d'une cellule DSSC

Une DSSC comme montré sur le schéma 2, est constituée de trois éléments essentiels à son bon fonctionnement : l'électrode semi-conductrice, le photosensibilisateur et l'électrolyte contenant le couple régénérateur.

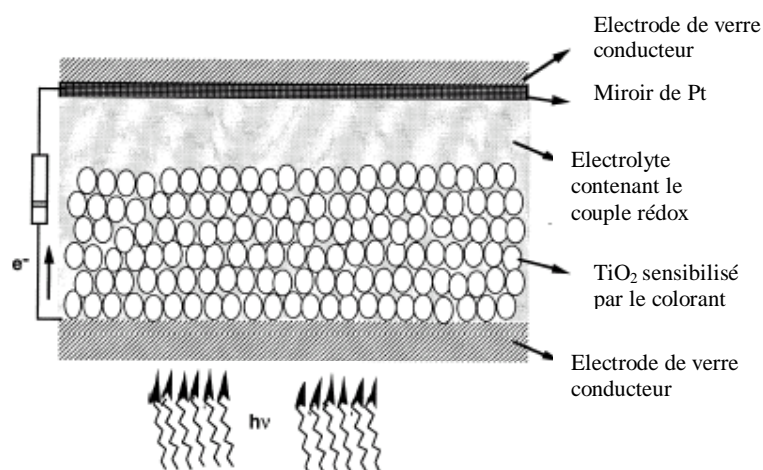


Schéma 4 : Schéma d'une DSSC

a. L'électrode semi-conductrice

Cette électrode est un des éléments essentiels dans la cellule DSSC car elle sert en tant que :

- ✓ surface capable de lier le colorant,
- ✓ chemin pour le courant électrique,
- ✓ et structure poreuse qui permet d'obtenir la plus grande surface spécifique.

Le dioxyde de titane⁵⁰ (anatase) est couramment utilisé comme matériau semi-conducteur dans les cellules solaires photoélectrochimiques car il présente de nombreux avantages : très grande stabilité, faible coût, largement disponible, non toxique, matériau bio-

⁵⁰ (a) M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 171 ; (b) Kamat, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 267 ; (c) M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49

compatible, et déjà utilisé autant dans des applications domestiques que dans la pigmentation des peintures.

D'autres semi-conducteurs à large gap peuvent toutefois être également envisagés, comme l'oxyde de zinc ZnO ⁵¹, et Nb_2O_5 ⁵².

b. Le photosensibilisateur

Le second élément clé d'une cellule, qui nous intéresse plus particulièrement dans nos travaux, est le photosensibilisateur. Il doit être capable d'absorber la lumière, d'injecter un électron dans le semi-conducteur, d'accepter un électron par action du couple rédox, et répéter ce cycle. Ainsi, pour être efficace, le colorant doit remplir certains critères :

- ✓ un spectre d'absorption couvrant au maximum le spectre solaire,
- ✓ une grande stabilité dans ses états excité, fondamental et oxydé,
- ✓ un potentiel d'oxydation à l'état excité plus négatif que le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, pour assurer l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur,
- ✓ un potentiel d'oxydation à l'état fondamental supérieur à celui du réducteur présent dans l'électrolyte, pour permettre sa régénération,
- ✓ porteur de groupements d'ancrage avec l'électrode semi-conductrice, tels que groupements carboxyliques, phosphoniques,
- ✓ une bonne injection des électrons excités dans la bande de conduction du semi-conducteur,
- ✓ et bien sûr un faible coût.

De nombreuses recherches sont réalisées en vue de développer des photosensibilisateurs satisfaisant tous ces critères.

Les meilleures performances tant en terme de rendements de conversion qu'en terme de stabilité à long terme ont été obtenues en utilisant des complexes polypyridiniques de ruthénium(II) et d'osmium(II), composés présentant des bandes d'absorption qui couvrent une large fraction de la lumière visible.

⁵¹ K. Tennakone, G.R.R. Kumara, I.R.M. Kottega, V.S.P. Kottegoda, *Chem. Commun.*, **1999**, 15

⁵² K. Sayama, H. Suguhara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3825

Grätzel et son équipe sont parvenus à atteindre des efficacités de l'ordre de 10% en utilisant des complexes de ruthénium (II) polypyridiniques fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques. Le complexe de ruthénium *cis*-RuL₂(NCS)₂ où L est l'acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylique⁵³ (figure 15), connu sous le nom de colorant N3, demeure à ce jour parmi les complexes les plus étudiés et les plus efficaces.

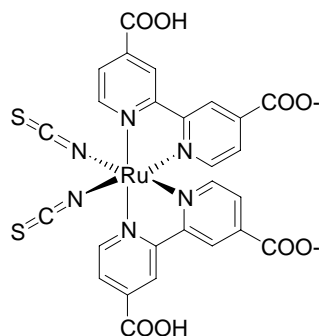


Figure 15 : Structure du colorant N3

Découverte en 1993, sa performance n'a pas été égalée par les autres complexes étudiés jusqu'à la découverte en 2001 du « black-dye »^{54,55} tri(cyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate de ruthénium(II) (figure 16), qui offrait alors un taux de conversion de 7,1%. Des progrès ont été réalisés depuis pour atteindre des rendements de plus de 10% actuellement.

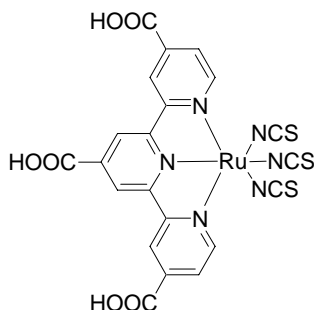


Figure 16 : Structure du « black-dye »

⁵³ Sundström et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 489

⁵⁴ M.K. Nazeeruddin, I. Kay, A. Rodicio, R. Humphrey-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382

⁵⁵ (a) M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **1997**, 1705 (b) M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphrey-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613

D'autres structures ont été envisagées pour les colorants organiques. Les porphyrines et les phtalocyanines ont attiré l'attention car très proches des procédés naturels photosynthétiques. Les porphyrines ne sont pas pour le moment compétitives au N3 ou au « black-dye » en raison de leur faible d'absorption dans le domaine de la lumière rouge . Les phtalocyanines montrent par contre une absorption dans ce domaine. Mais, d'autres problèmes surviennent, notamment le fait que le niveau d'énergie de la LUMO est pour l'instant trop bas pour permettre l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

c. L'électrolyte et le couple régénérateur

Le troisième élément est l'électrolyte contenant le couple régénérateur. Ce couple redox doit satisfaire certains critères. Sa forme réduite doit pouvoir régénérer le colorant après injection de l'électron dans la bande de conduction et ce avant que l'électron n'arrive à la contre-électrode. Le couple qui s'est avéré le plus efficace à ce jour est le couple I/I_3^- dans une solution d'acétonitrile ou de 3-méthoxypropionitrile. Quelques gouttes de solution concentrée sont placées entre l'électrode nanocristalline sensibilisée et la contre-électrode FTO recouverte de platine. La cellule est alors scellée pour éviter tout problème d'évaporation.

Les électrolytes liquides présentent tout de même de sérieux inconvénients dans la production et l'utilisation des cellules photovoltaïques, problèmes d'étanchéité et de pertes d'efficacité dues à la présence d'impuretés oxydables⁵⁶. Des essais ont été réalisés en vue de le rendre plus visqueux par ajout de gels, ou encore de le remplacer par des solides inorganiques ou des conducteurs organiques⁵⁷. Plusieurs types de matériaux ont été testés pour réaliser des cellules entièrement solides :

- ✓ Des polymères conducteurs d'ions⁵⁸,
- ✓ Des matériaux inorganiques semi-conducteurs de type p tels que CuCN ou CuSCN⁵⁹,
- ✓ Des conducteurs de trous organiques tels que les poly-arylamines⁶⁰,

⁵⁶ M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 171

⁵⁷ (a) G.R.A. Kumare, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, *Langmuir*, **2002**, 18, 10493 ; (b) Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Synth. Methods*, **2002**, 131, 185 ; (c) S. Spiekermann; G. Smestad, J. Kowalik, L.M. Tolbert, M. Grätzel, *Synt. Methods*, **2001**, 121, 1603

⁵⁸ F.Cao, G. Oskam, P.C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17071

⁵⁹ B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1349

✓ Des polymères tels que les polypyrroles⁶¹ ou polythiophènes⁶².

Les polymères d'hétérocycles tels que le pyrrole⁶³ et le thiophène présentent un intérêt particulier car l'électron serait transmis de manière directe au photosensibilisateur oxydé afin de le régénérer.

Les complexes de Ruthénium (II) présentés dans ce mémoire ont été utilisés dans deux applications différentes. Dans la première partie, nous avons cherché à préparer de nouveaux photosensibilisateurs de TiO₂ dans les cellules solaires de type DSSC. Dans une deuxième partie, des complexes de Ruthénium (II) fonctionnalisés sont envisagés en tant que capteurs chimiques.

⁶⁰ J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.*, **1997**, 89, 815

⁶¹ U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, 395, 544

⁶² (a) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **1997**, 471 ; (b) E. Figgermeier, V. Aryanos, E.C. Constable, R. W. Handel, C.E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 117

⁶³ K. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Cells*, **1998**, 55, 113

**CHAPITRE 2 : PREPARATION ET ETUDE DE
COMPLEXES DE RUTHENIUM (II)
CYCLOMETALLES**

CHAPITRE 2 :
PREPARATION ET ETUDE DE COMPLEXES DE RUTHENIUM (II)
CYCLOMETALLES

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur l'effet de la cycloméallation dans des complexes binucléaires (figure 20).

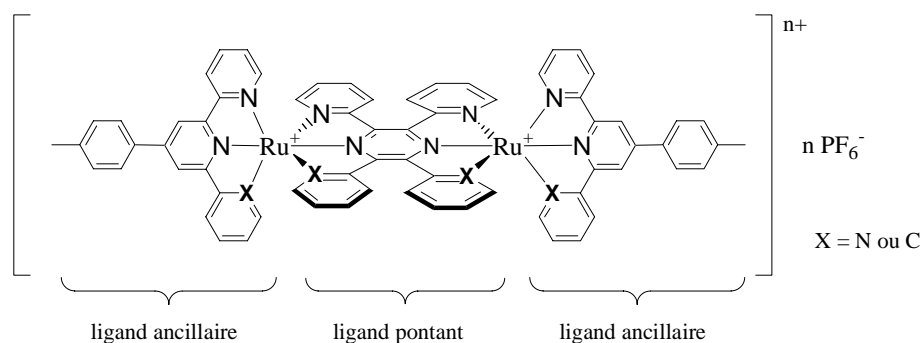


Figure 20 : Complexes binucléaires cibles

Un point important dans les complexes binucléaires est un bon transfert de l'électron et de l'énergie le long de la molécule, le choix du ligand pontant étant donc très important. C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier des complexes bisRuthénium présentant un ligand pontant à centre pyrazinique. En effet, le couplage électronique entre les centres métalliques augmente inversement avec la distance. Dans le complexe [(tpy)Ru(tppz)Ru(tpy)] où tppz est le ligand 2,3,4,5-tétrakispyridyl-pyrazine, le couplage électronique H_{AB} est de 0,4 eV⁶⁴. D'autre part, le remplacement d'une liaison Ru-N par une liaison Ru-C augmentant la densité électronique autour du métal et la cycloméallation présentant un caractère fortement donneur, l'association de cette faible distance intermétallique et de la cycloméallation devrait favoriser le couplage électronique entre les deux métaux. Toutefois, la liaison Ru-C étant plus courte que la liaison Ru-N, des problèmes de stabilité des complexes binucléaires, dus à une distorsion trop importante du ligand tridentate et/ou à une oxydation du cation métallique, peuvent apparaître. La cycloméallation a été étudiée sur le ligand pontant d'une part, et sur les ligands ancillaires d'autre part (figure 20).

⁶⁴ J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

Dans une dernière partie, l'effet de la cycloméallation dans un complexe hétéroleptique de Ruthénium (II) porteur d'une fonction carboxylique sur le second ligand (figure 21) a été étudié par comparaison avec les propriétés photophysiques de l'analogue non-cycloméallé. Le caractère fortement donneur de la cycloméallation devrait abaisser l'énergie de la transition MLCT et ainsi étendre la collecte des photons vers le rouge.

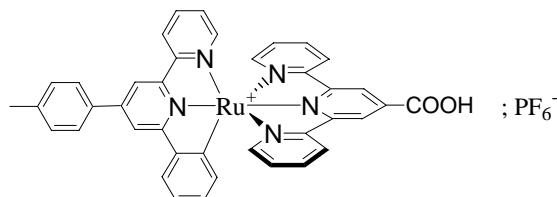


Figure 21 : Complexe mononucléaire cible cycloméallé porteur d'une fonction carboxylique

II. Préparation et étude physicochimique de complexes de ruthénium(II) binucléaires cycloméallants

A. Introduction

En 1959, Goodwins et Lions⁶⁵ décrivent pour la première fois l'utilisation de la 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (figure 22) en tant que ligand tridentate. Pourtant, ils écrivent qu'une seule chélation est possible en raison des répulsions stériques existant entre les protons H_a et H_b.

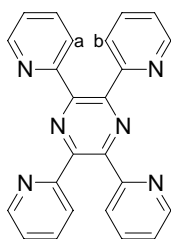


Figure 22 : Ligand tppz (2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine)

Ils considéraient que les répulsions des quatre noyaux pyridiniques pendant les empêchent d'être coplanaires avec le noyau pyrazinique, condition qu'ils pensaient essentielle à une bis-complexation.

⁶⁵ H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 6415

En 1986, Thummel et Yahng⁶⁶ montrent que la complexation peut avoir lieu même si l'angle dièdre entre les deux centres pyridiniques adjacents est supérieur à 35°.

En 1988, Thummel et Chirayil⁶⁷ décrivent la synthèse du complexe binucléaire [(tpy)Ru(tppz)Ru(tpy)]⁴⁺. Limitant la distance intermétallique, le ligand tppz a alors été largement étudié⁶⁸.

Sauvage *et al.*^{64,69} publient une étude du couplage électronique dans des complexes binucléaires présentant des ligands pontants de différentes longueurs, testant ainsi l'effet de la distance sur le couplage électronique entre les centres métalliques. Ils observent alors un très fort couplage électronique lors de l'utilisation du ligand pontant tppz ($H_{ab} = 0,4$ eV) et constaté que le couplage électronique augmente inversement avec la distance.

Par contre, dans ce complexe binucléaire, la répulsion stérique des atomes d'hydrogène a et b induit une rotation des noyaux pyridiniques, ce qui réduit la planéité du ligand pontant. Ainsi, Gourdon *et al.*⁷⁰ décrivent en 1998, la synthèse d'un ligand similaire mais dans lequel il ne peut y avoir de répulsions de ce type et donc de manque de planéité : ils utilisent le ligand tétrapyrido[3,3-a :3',2'-c :2'',3''-h :3''',2'''-j]phénazine (tphz), comme présenté dans la figure 23.

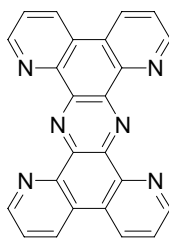


Figure 23 : Ligand tphz

Dans le complexe binucléaire de Ru(II) avec la tpy pour ligands ancillaires, ils observent que la constante de comproportionation est très élevée ($K_c = 2,7 \times 10^7$), supérieure à celle du complexe présentant le ligand tppz ($K_c = 1,7 \times 10^5$) et que logiquement un plus petit gap d'énergie HOMO-LUMO du ligand pontant est obtenu avec le ligand tphz (0,93 eV) par comparaison avec la tppz (1,3 eV). Par contre, pour le complexe [(tpy)Ru(tphz)Ru(tpy)]⁴⁺, le

⁶⁶ R. P. Thummel, Y. Yahng, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2527

⁶⁷ R. P. Thummel, S. Chirayil, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 154, 77

⁶⁸ (a) R.R. Ruminski, R.T. Cambron, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1575 ; (b) L.M. Vogler, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 818 ; (c) L.M. Vogler, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

⁶⁴ J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

⁶⁹ C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3717

⁷⁰ A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

couplage électronique est très faible : $H_{ab} = 0,050$ eV. Ils en concluent que dans ce cas, ces résultats « contradictoires » sont dus à un effet allostérique par lequel un changement de la sphère de coordination de l'atome de ruthénium a des conséquences sur le second site de coordination. Le pincement d'un des sites lors de la métallation entraîne un élargissement du second site de chélation.

En 2003, ces mêmes auteurs⁷¹ ont étendu ce travail en étudiant le ligand analogue potentiellement bis-cyclométallant, dibenzo[a:c](dipyrido[2,3-h:2',3'-j])phénazine noté dpdbphzH₂ (figure 24).

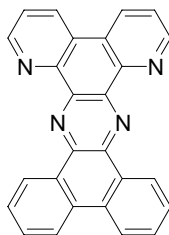


Figure 24 : Ligand dpdbphzH₂

Nous avons vu, dans le chapitre 1, que le remplacement d'une liaison Ru-N par une liaison Ru-C modifie les propriétés photophysiques des complexes. En particulier, la cyclométallation, présentant un caractère fortement donneur, abaisse le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO, augmente la densité électronique autour du métal et donc devrait accroître le couplage électronique entre les centres métalliques.

Par contre, la liaison Ru-C étant plus courte que la liaison Ru-N, la cyclométallation induit une plus grande distorsion dans le complexe. En effet, c'est ce qu'observent également Gourdon *et al.* dans ce type de complexes. Ainsi, le complexe mononucléaire monocyclométallé est obtenu sans difficulté particulière ; par contre, le complexe binucléaire n'est pas bis-cyclométallé. La cyclométallation d'un des sites tridentates induit une importante distorsion du ligand pontant tphz qui garde la planéité mais avec un élargissement du deuxième site de chélation ; dans ces conditions, le carbanion est alors trop loin de l'atome de ruthénium empêchant une deuxième cyclométallation et c'est une molécule de solvant qui vient complexer le métal.

⁷¹ V. Duprez, J.-P. Launay, A. Gourdon, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 343, 395

Ayant connaissance au début de notre travail d'une partie de ces résultats, nous avons cherché à combiner cette faible distance intermétallique induite par les ligands pontants à centre pyrazinique et la cycloméallation. Ils devraient tous deux entraîner un fort couplage électronique entre les centres métalliques. La combinaison de ces deux effets a été étudiée d'une part, par l'utilisation de ligands pontants à centre pyrazinique cyclométallants et d'autre part, par l'utilisation de ligands ancillaires cyclométallants tout en gardant le motif tppz pour le ligand pontant (figure 22). La faible rigidité des ligands pontants cyclométallants envisagés par rapport au ligand dpdbphzH₂ (figure 24) devrait rendre possible la bis-chélation tridentée. Les trois complexes cibles sont présentés dans la figure 25.

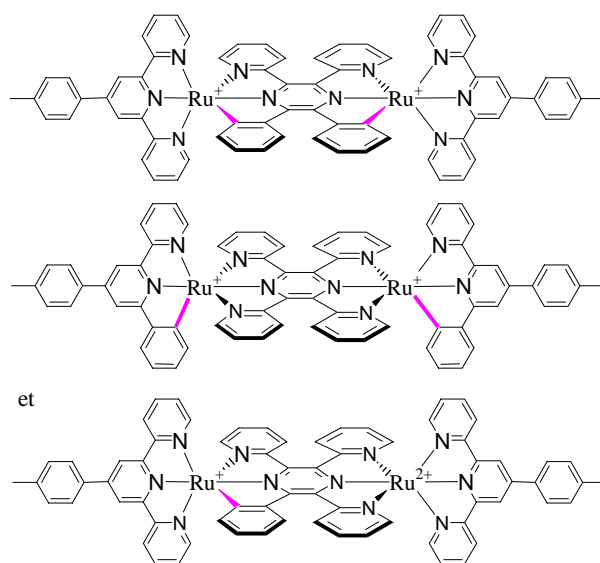


Figure 25 : Complexes cyclométallés binucléaires cibles

Après avoir synthétiser les ligands, les complexes envisagés ont été préparés, caractérisés et leurs propriétés physicochimiques étudiées.

B. Synthèse des ligands ancillaires

La préparation des ligands terpyridiniques peut se faire selon différentes méthodes qui ont fait récemment l'objet de deux revues^{72,73}. Nous décrivons ici uniquement la méthode de

⁷² M. Heller, U. Schubert, *Eur.J. Org. Chem.*, **2003**, 947

⁷³ R.A. Fallahpour, *Synthesis*, **2003**, 2, 155

Kröhnke⁷⁴, première méthode de synthèse des terpyridines, puis des variantes qui nous ont permis de préparer les ligands ancillaires recherchés :

- ✓ la 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L₁**,
- ✓ et la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, **L₂**.

1. Méthode de Kröhnke

Cette méthode⁷⁶ requiert trois étapes :

- ✓ La première est la formation d'une chalcone par condensation de Claisen de la 2-acétylpyridine sur un aldéhyde en présence de soude dans le méthanol :

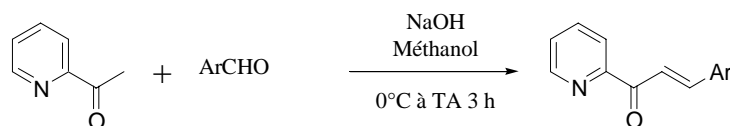


Schéma 5

Il est important de travailler à 0°C pendant environ une heure afin d'éviter les réactions secondaires possibles des aldéhydes en milieu basique notamment la réaction de Cannizzarro et/ou des réactions de polymérisation.

- ✓ La deuxième étape consiste en la formation d'un sel de pyridinium **1**, forme active de la 2-acétylpyridine (schéma 6). En effet, l'acidité du proton en α de l'entité pyridinium étant augmentée, il peut être arraché dans des conditions plus douces. De plus, l'entité pyridinium, constituant un très bon groupement partant va faciliter l'aromatization dans l'étape suivante.

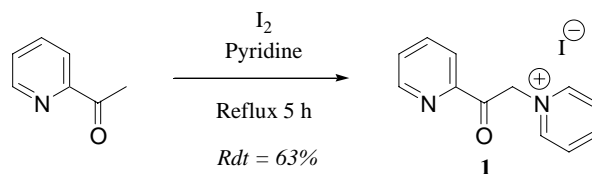


Schéma 6

⁷⁴ F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1, 1

Ce sel est facilement préparé à partir de 2-acétylpyridine et de diode au reflux de la pyridine. Il suffit ensuite de le filtrer, et de le rincer avec de l'éthanol froid.

- ✓ La dernière étape consiste à faire réagir la chalcone et le sel de pyridinium en présence d'une source d'ammoniac, ici l'acétate d'ammonium, au reflux de l'acide acétique.

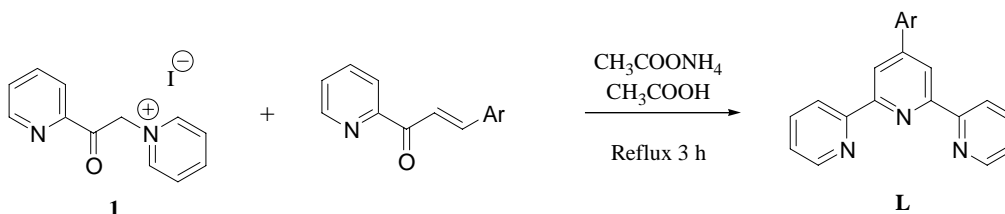


Schéma 7

Cette méthode présente l'inconvénient de devoir isoler les intermédiaires réactionnels et de conduire aux terpyridines avec de faibles rendements.

2. Méthode de Cave et Raston

Une variante de la réaction de Kröhnke, dite sans solvant, a été publiée par Cave et Raston⁷⁵ assez récemment.

D'un point de vue expérimental, elle consiste dans un premier temps, à broyer dans un mortier deux équivalents de 2-acétylpyridine, 2,2 équivalents de NaOH et un équivalent de l'aldéhyde approprié. On passe d'une gomme collante à une poudre ; cette poudre, correspondant à la 1,5-dicétone intermédiaire, est ensuite placée dans un ballon contenant de l'acide acétique et de l'acétate d'ammonium pour l'étape de cyclisation de la terpyridine.

D'un point de vue réactionnel (schéma 8), elle se déroule donc en trois étapes :

- ✓ réaction aldolique entre la 2-acétylpyridine (un équivalent) et l'aldéhyde aromatique pour conduire à une chalcone,
- ✓ la chalcone réagit ensuite selon une addition de Michaël avec le second équivalent de 2-acétylpyridine en utilisant la soude comme base,
- ✓ enfin, le traitement de la 1,5-dicétone alors formée par l'acétate d'ammonium au reflux de l'acide acétique conduit à la terpyridine souhaitée.

⁷⁵ (a) G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.*, **2000**, 22, 2199 ; (b) G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.*, **2001**, 21, 2159 ; (c) G.W.V. Cave, C.L. Raston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **2001**, 24, 3258

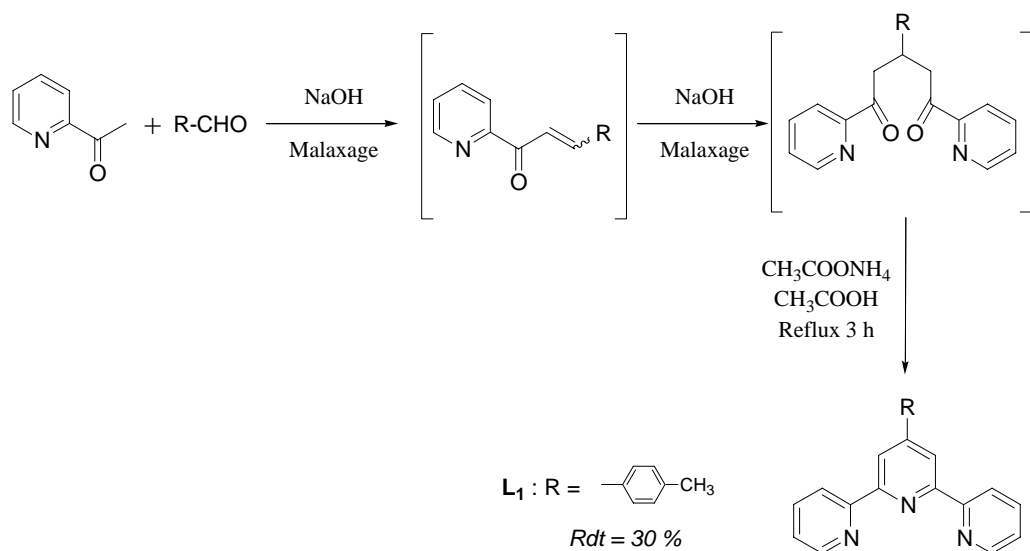


Schéma 8

Après purification sur colonne d'alumine avec le chloroforme en tant qu'éluant, le ligand **L**₁, la 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, a été obtenu de cette manière avec des rendements variant de 20 à 30% (schéma 8).

Cette méthode est intéressante car plus rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant pas l'isolement d'intermédiaires réactionnels. Par contre, la préparation des terpyridines selon cette méthode n'est pas répétable car le milieu réactionnel a tendance à coller aux parois du mortier et du pilon ; ainsi, il est difficile de reproduire les mêmes conditions réactionnelles d'un essai à l'autre. De plus, elle conduit aux terpyridines avec de faibles rendements.

3. Méthode sur alumine

Les inconvénients de la méthode de Cave et Raston mais aussi ses avantages ont conduit à sa modification dans une autre méthode, dite aussi « sans solvant » a été développée au laboratoire⁷⁶. Dans celle-ci, la base utilisée est l'alumine, de plus faible basicité que la soude ; cela permet donc d'éviter les réactions secondaires rencontrées par la mise en œuvre de la méthode de Cave et Raston. Par contre, l'utilisation de cette base ne permet pas de

⁷⁶ J. Husson, E. Migianu, M. Beley, G. Kirsch, *Synthesis*, **2004**, 2, 267

conduire à la 1,5-dicétone directement (schéma 9), et dans ce sens, elle constitue une combinaison de la méthode de Cave et Raston et de celle de Kröhnke.

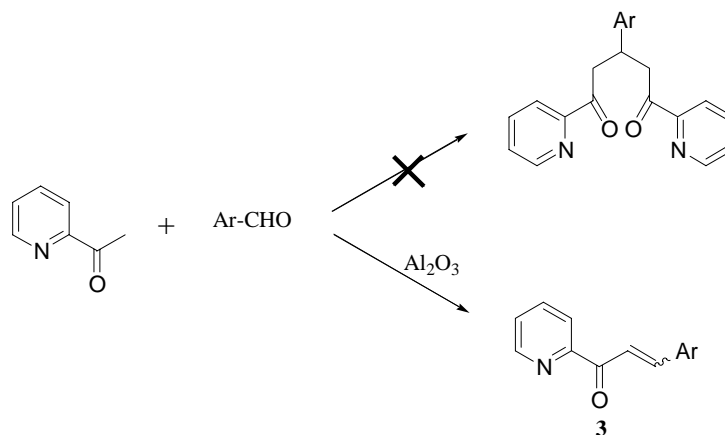


Schéma 9

Comme présenté dans le schéma 10, cette méthode se déroule en deux étapes :

- ✓ la première est la formation de la chalcone, sans solvant et en quelques minutes,
- ✓ la deuxième consiste, comme dans la méthode de Kröhnke, à faire réagir cette chalcone avec le sel de pyridinium adéquat en présence de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ au reflux du méthanol.

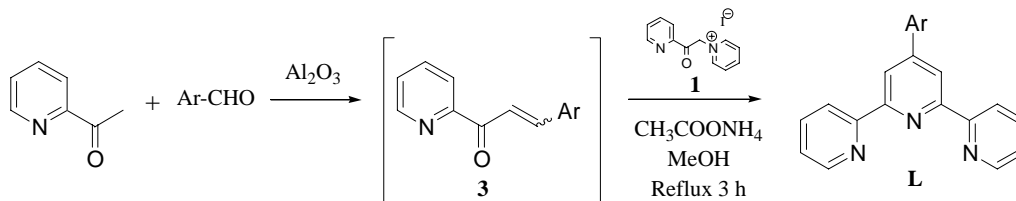


Schéma 10

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser le ligand **L**₂, la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, avec un rendement de 46 % (schéma 11).

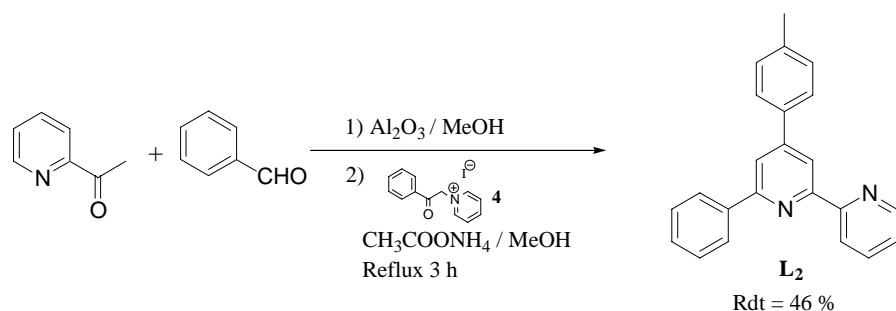


Schéma 11

C. Synthèse des ligands pontants

Les ligands pontants à synthétiser sont présentés figure 26.

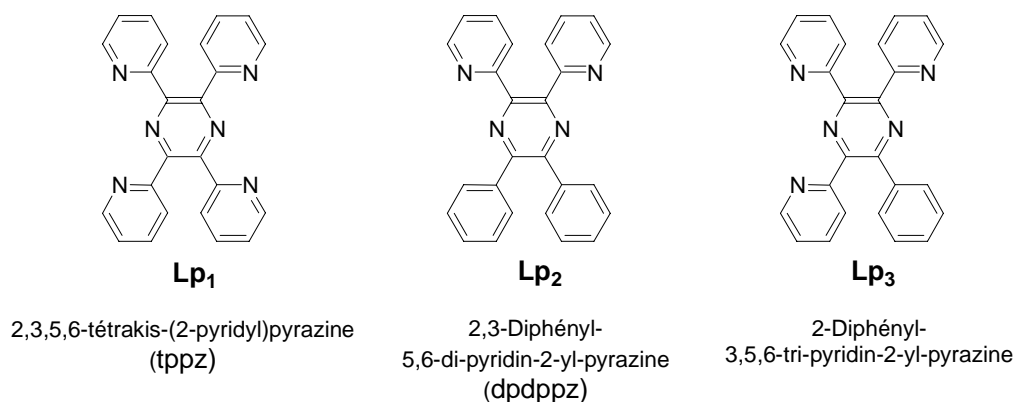


Figure 26 : Ligands pontants cibles

1. Synthèse du ligand **Lp₁**

Le ligand pontant **Lp₁** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions⁶⁵ en deux étapes. La première consiste en une réaction de condensation benzoïne, réaction catalysée par du cyanure de sodium (schéma 12).

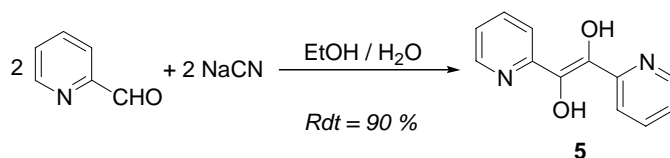


Schéma 12

⁶⁵ H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 6415

Le groupement formyle du 2-pyridinecarboxaldéhyde subit très facilement la condensation de type benzoïne en raison de la stabilisation par liaison hydrogène des énédiols formés, comme représenté dans la figure 27.

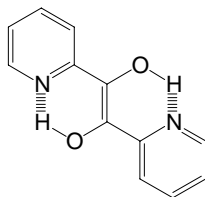


Figure 27 : Stabilisation de la pyridoïne par liaisons hydrogène

La deuxième étape est une étape de condensation de la pyridoïne **5** en présence d'acétate d'ammonium à 140°C (schéma 13). A température ambiante, la pyrazine précipite et est récupérée par simple filtration.

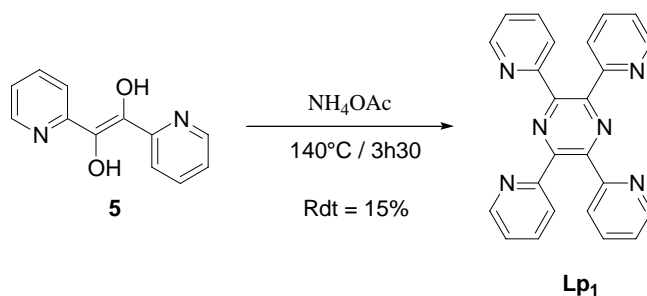


Schéma 13

2. Synthèse du ligand **Lp2**

La méthode la plus classique de synthèse des pyrazines est la condensation d'une diamine et d'une dicétone. Dans notre cas, deux voies de rétrosynthèse présentées dans le schéma 14 peuvent être envisagées selon cette méthode.

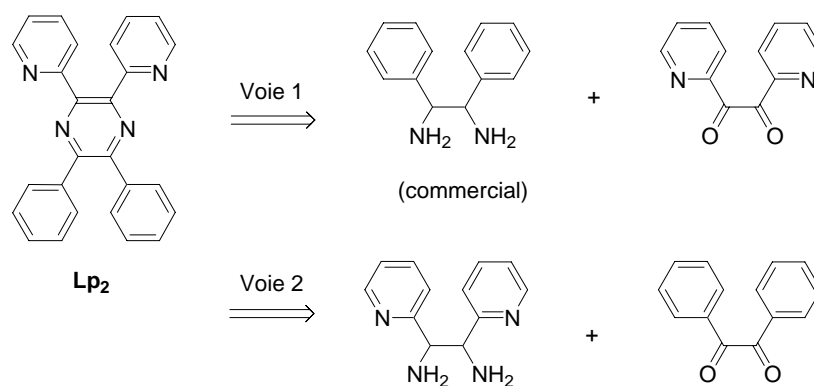


Schéma 14

Le synthon 1,2-diphényléthylènediamine étant commercial, notre choix s'est porté sur la voie 1. Il est alors nécessaire de préparer le synthon 1,2-di(2'-pyridyl)éthanedione.

Préparation de la 1,2-di(2'-pyridyl)éthanedione

Comme nous l'avons vu dans la synthèse du ligand pontant **Lp₁**, une réaction de condensation benzoïne à partir du 2-pyridylcarboxaldéhyde conduit au composé **5**. Une oxydation de ce dernier par réaction avec du dioxyde de manganèse dans le chloroforme à température ambiante, suivie d'une recristallisation, conduit à la 1,2-di(2'-pyridyl)éthanedione **6** (schéma 15).

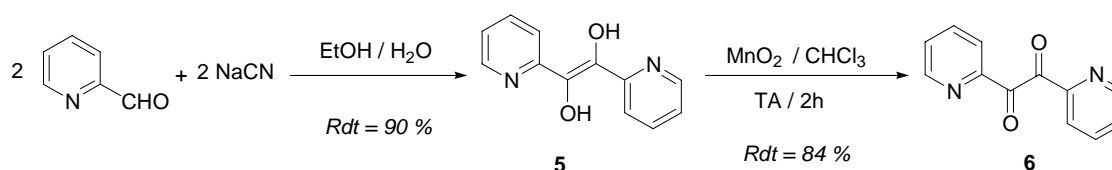


Schéma 15

Synthèse de la pyrazine

La condensation de la dicétone **6** avec la 1,2-diphényléthylènediamine, suivie d'une oxydation par le chloranil au reflux du xylène conduit à la pyrazine attendue **Lp₂**. Celle-ci est ensuite purifiée par recristallisation dans le xylène et est obtenue avec un rendement global de 71 % (schéma 16).

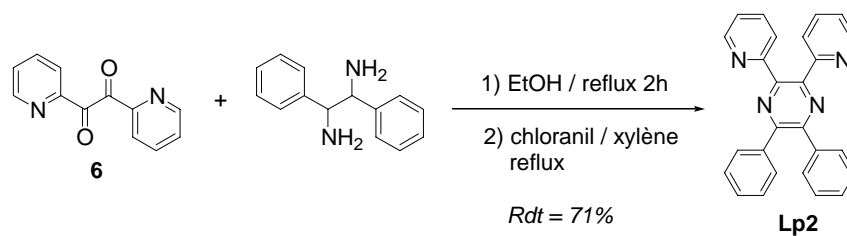


Schéma 16

3. Synthèse du ligand **Lp₃** monocyclométallant

Se basant sur les synthèses déjà réalisées dans ce chapitre, nous avons choisi la voie de rétrosynthèse présentée dans le schéma 17 afin de conduire au ligand **Lp₃**.

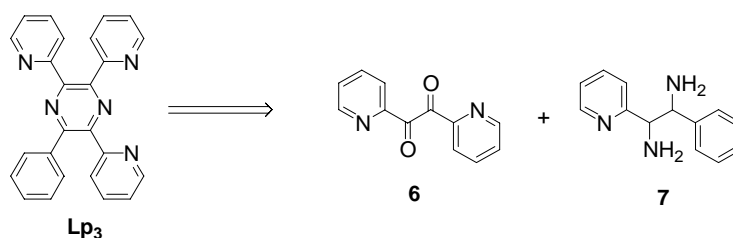


Schéma 17

La préparation du synthon **6** ayant déjà été décrite dans le paragraphe II, voyons la synthèse du synthon diamine **7**.

Dans la rétrosynthèse envisagée (schéma 18), la diamine **7** peut être synthétisée par réduction de la dioxime **8** correspondante elle-même obtenue à partir de la dicétone **9**.

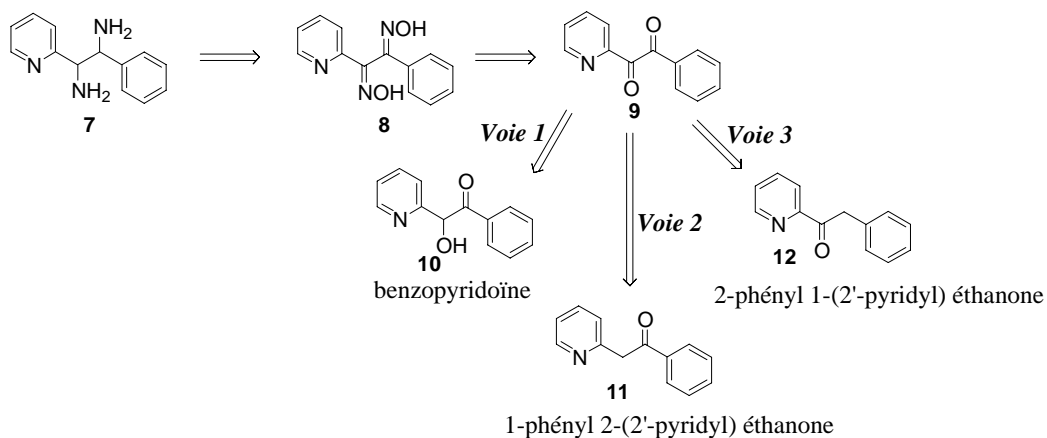


Schéma 18

La préparation de la dicétone peut être envisagée de différentes manières et notamment à partir des trois composés proposés ici :

- ✓ la benzopyridoïne **10** (voie 1),
- ✓ la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone **11** (voie 2),
- ✓ la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone **12** (voie 3).

a. Par la voie de la benzopyridoïne (voie 1)

La synthèse de la benzopyridoïne a été envisagée de deux manières (schéma 19) :

- ✓ par addition nucléophile du lithien de la picoline sur le phénylgyoxal **13**,
- ✓ par la réaction de condensation benzoïne.

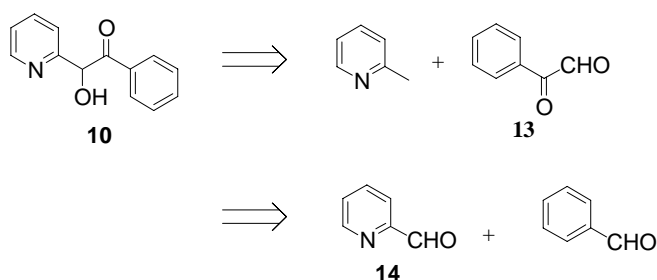


Schéma 19

i. Préparation de la benzopyridoïne par l'intermédiaire du phénylgyoxal

Le phénylgyoxal **13** est obtenu par oxydation grâce à SeO_2 de l'acétophénone dans un mélange eau / dioxane⁷⁷ (schéma 20).

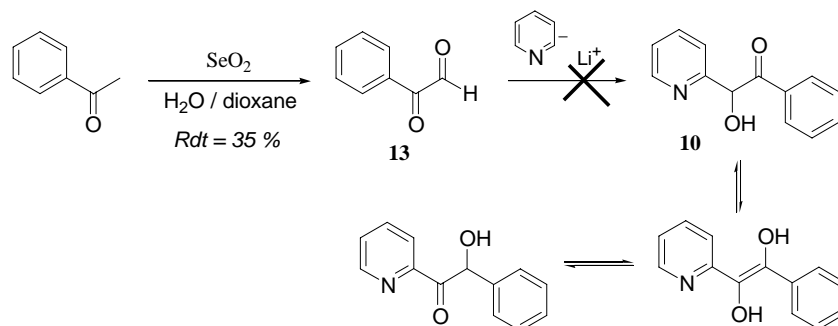


Schéma 20

⁷⁷ *Organic Reactions*, 5, 331

L'addition nucléophile du lithien de la pyridine sur le composé **13** devrait conduire à la benzopyridoïne **10**. Par contre, le phénylglyoxal n'existe que sous forme d'hydrate. Un essai a donc été réalisé en présence de tamis moléculaire afin de piéger cette eau constitutive. Cet essai n'ayant pas abouti, nous nous sommes donc intéressés à d'autres stratégies.

ii. Préparation de la benzopyridoïne par condensation benzoïne

Comme nous l'avons déjà vu, la réaction de condensation benzoïne consiste à condenser deux aldéhydes grâce à un catalyseur (NaCN), pour obtenir une α -hydroxycétone. La réversibilité de la réaction benzoïne peut être utilisée pour la préparation de benzoïnes mixtes.

Par addition à une solution éthanolique de cyanure de sodium, d'une mole de benzoïne et de deux moles d'un aldéhyde différent, il est possible d'obtenir une nouvelle benzoïne mixte.

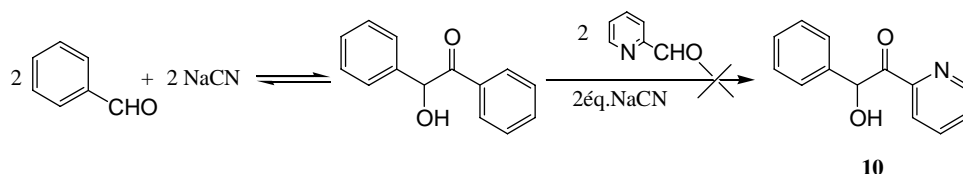


Schéma 21

Lors des essais réalisés, nous avons obtenu un mélange des deux benzoïnes symétriques : la pyridoïne et la benzoïne mais non la benzopyridoïne attendue. Etant donnée la réversibilité de la réaction, la préparation de benzoïnes mixtes ne peut se faire qu'à condition qu'elles soient plus stables que les benzoïnes symétriques. Or, la pyridoïne étant stabilisée par liaisons hydrogène, nous pensons que l'équilibre est déplacé et qu'ainsi seules les deux benzoïnes symétriques sont obtenues.

b. Par la voie de la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone (voie 2)

i. Préparation de la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone par condensation du bromure de phénylmagnésium sur le 2-pyridyl acétonitrile

Les cétones peuvent être préparées par une réaction d'addition nucléophile d'un réactif de Grignard sur un nitrile, suivie d'une hydrolyse en milieu acide. En adaptant cette réaction à

notre cas, nous avons envisagé d'obtenir la cétone **11** par addition du bromure de phénylmagnésium sur le 2-pyridylacétonitrile **15** (schéma 22).

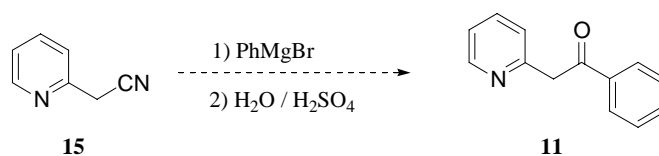


Schéma 22

La synthèse du nitrile **15** a été envisagée à partir de l'alcool correspondant.

Synthèse du 2-pyridyl carbinol

Des essais de réduction de l'acide picolinique ont été réalisés avec différents réducteurs. L'utilisation de LiAlH_4 n'a conduit à l'alcool qu'avec un très faible rendement (10%). D'autres hydrures ont été testés comme les complexes BH_3 / THF et $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3 / \text{THF}$ et n'ont pas menés au produit désiré mais au 2-pyridinecarboxaldéhyde.

Le 2-pyridyl méthanol a finalement été obtenu avec un rendement de 90% par réduction du 2-pyridinecarboxaldéhyde avec NaBH_4 (schéma 23).

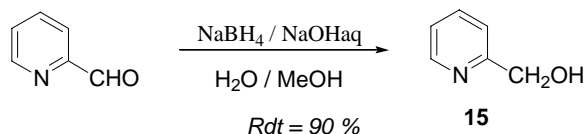


Schéma 23

Synthèse du 2-pyridylacétonitrile

Deux voies ont été ensuite envisagées pour obtenir le nitrile correspondant, la première en une étape et la seconde plus courante nécessitant deux étapes.

✓ *par substitution nucléophile du 2-pyridyl carbinol*

R. Davis et K.G. Untch⁷⁸ décrivent la préparation d'un nitrile à partir de l'alcool correspondant en une seule étape. Nous l'appliquons dans notre cas (schéma 24) :

⁷⁸ R. Davis, K. G. Untch, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2985

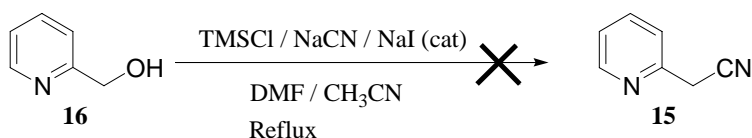


Schéma 24

Comme présenté dans le schéma 25, le mécanisme de cette réaction donne lieu à deux intermédiaires :

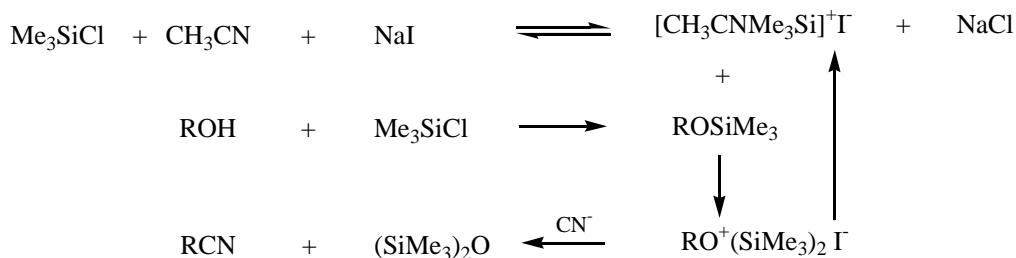


Schéma 25

Dans un premier essai, nous n'avons obtenu que l'éther silylé. Celui-ci a été utilisé dans un deuxième essai qui même par ajout de TMSCl, NaCN et NaI en quantité catalytique n'a pas conduit au nitrile **15**.

Ces essais n'ayant pas abouti, nous avons choisi une voie plus courante en deux étapes dont les rendements sont en général excellents. Il s'agit de synthétiser la 2-chlorométhylpyridine puis d'effectuer une substitution nucléophile de l'atome de chlore par l'ion cyanure.

✓ *Par l'intermédiaire du dérivé chloré :*

Le dérivé chloré **17** a été obtenu à partir du 2-pyridylméthanol par substitution nucléophile en présence de chlorure de thionyle (schéma 26).

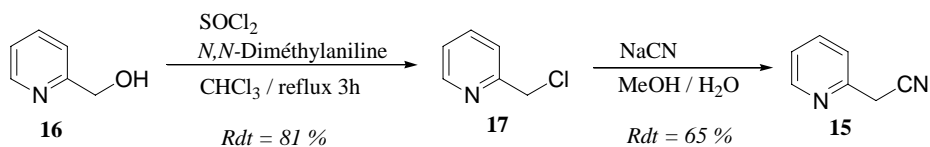


Schéma 26

Une réaction de substitution nucléophile en présence de cyanure de sodium conduit au 2-pyridyl acétonitrile **15** avec un rendement de 65%.

Condensation du bromure de phénylmagnésium sur le 2-pyridyl acétonitrile

Des essais d'addition du bromure de phénylmagnésium sur le nitrile **15** n'ont pas conduit à la cétone **11** (schéma 27).

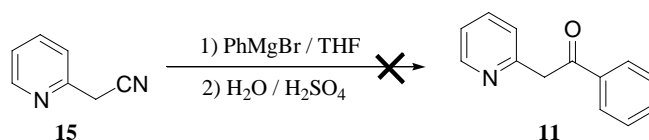


Schéma 27

ii. Préparation de la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone par l'intermédiaire du carbanion de la 2-picoline

Les protons du groupement méthyl de la 2-picoline sont acides et peuvent donc réagir avec une base. Le carbanion ainsi formé devrait alors attaquer un groupement benzoyl pour aboutir à la cétone **11** (schéma 28).

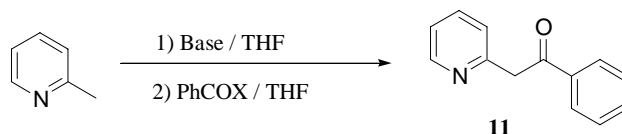


Schéma 28

Parmi les trois bases utilisées, seule l'utilisation du LDA a conduit à la cétone **11** avec de très faibles rendements.

Essai	Base	Substituant X	Conditions	Résultats
1	NaH	EtO	15h / reflux	-
2	PhLi	EtO	15h / TA	-
3	PhLi	Cl	15h / TA	-
4	LDA	Cl	15h / TA	Rdt = 4%
5	LDA	Cl	15h / TA	Rdt = 3 %

Tableau 1 : Conditions testées pour la synthèse de la cétone **11**

Cette voie a été testée suite au rendement encourageant de Katritzky *et al.*⁷⁹ (57 %) résultats publiés après Bergman et Rosenthal⁸⁰ qui n'avaient obtenu qu'un rendement de 7 %.

iii. Préparation de la 1-phényl 2-(2'-pyridyl) éthanone par substitution nucléophile de la 2-bromopyridine

Dans le but de rendre les protons en α de la fonction carbonyle plus acides par rapport de l'acétophénone, nous partons du composé **16** qui contient un groupement activant (CO₂Et) qu'on éliminera par la suite (schéma 29). La substitution nucléophile de la 2-bromopyridine par le carbanion obtenu conduirait au composé **17** qui serait ensuite hydrolysé puis décarboxylé en milieu acide pour aboutir à la cétone **11**.

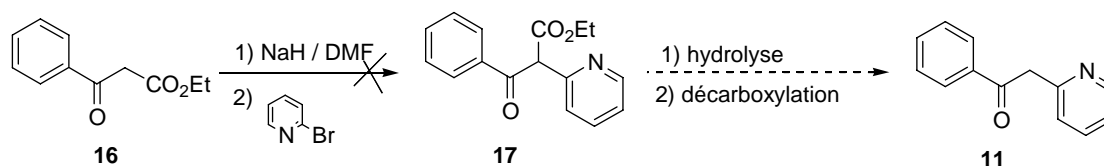


Schéma 29

Le produit attendu avant hydrolyse n'a pas été obtenu, nous retrouvons les produits de départ.

c. Par la voie de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone (voie 3)

i. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone

Eistert et Endres⁸¹ décrivent la synthèse de la cétone **12** par réaction du bromure de benzylmagnésium sur le 2-pyridylacétonitrile suivie d'une hydrolyse acide. Le composé **12** a été obtenu selon cette méthode, après purification sur colonne de silice, avec un rendement de 93 % (schéma 30).

⁷⁹ A.R. Katritzky ; C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **1984**, 2,333

⁸⁰ E. Bergmann, W. Rosenthal, *J. Prakt. Chem.*, **1932**, 135, 267

⁸¹ B. Eistert, E. Endres, *Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, 734, 56

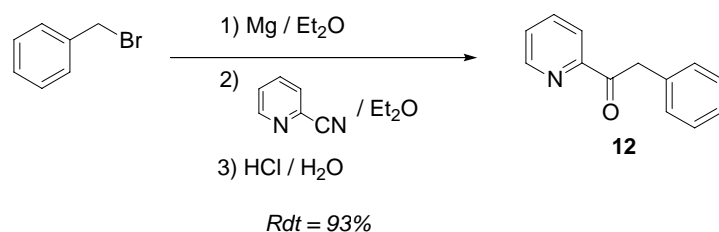


Schéma 30

ii. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthane dione

Heitzler⁸² décrit l'oxydation de la cétone **12** par l'acide méta-chloro perbenzoïque, *m*CPBA, suivie d'un traitement au diiode. Cette voie n'a pas abouti à la dicétone désirée **9** (schéma 31).

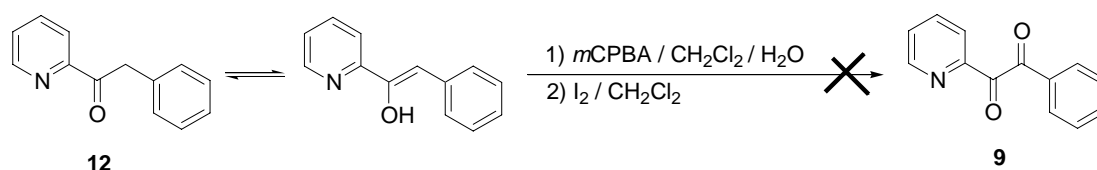


Schéma 31

De manière plus classique, l'oxydation de la cétone **12** par du dioxyde de sélénium dans un mélange dioxane / H₂O a conduit à la dicétone avec un rendement satisfaisant (schéma 32).

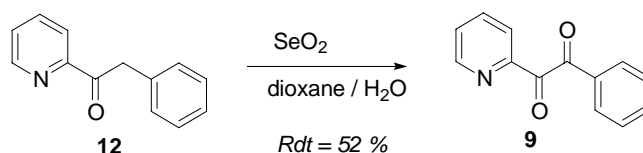


Schéma 32

iii. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthylène dioxime

La dioxime correspondante **8** a été ensuite préparée en présence d'un excès d'hydroxylamine dans un mélange éthanol / eau⁸³ et obtenue avec un rendement de 72 %.

⁸² F. R. Heitzler, *Synlett*, **1999**, 8, 1203

⁸³ M. Putala, N. Kastner-Pustet, A. Mannschreck, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2001**, 12, 3333

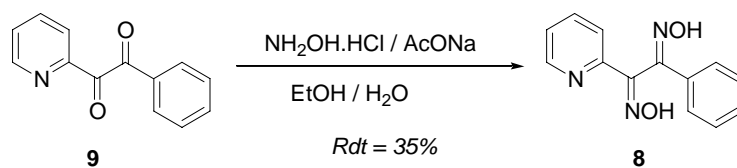


Schéma 33

iv. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthylènediamine

Une réduction des fonctions oximes⁸³ par SnCl₂ devrait conduire à la diamine correspondante **7** (schéma 34). A ce jour, un seul essai qui s'est révélé infructueux a été réalisé. D'autres essais ou méthodes sont à étudier.

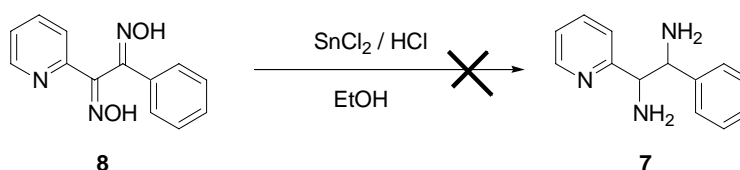


Schéma 34

Disposant des ligands pontants **Lp₁** et **Lp₂**, des complexes binucléaires de ruthénium (II) ont été préparés puis leurs propriétés physico-chimiques étudiées.

D. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)

Les complexes hétéroleptiques de ruthénium(II) ont été préparés, classiquement, à partir des complexes de ruthénium Ru(L)Cl₃, les trois ligands chloro étant ensuite substitués par le deuxième ligand tridentate.

Au cours des premiers essais, nous avons voulu préparer le complexe binucléaire de Ru(II) présentant le ligand pontant bis-cyclométallant **Lp₂** en mettant en réaction 2 équivalents de 4'-tolyl-terpyridine (ttpy) avec un équivalent de ligand pontant **Lp₂** (voie 1

⁸³ M. Putala, N. Kastner-Pustet, A. Mannschreck, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2001**, *12*, 3333

schéma 35). Nous avons alors obtenu très majoritairement le complexe mononucléaire monocyclométallé.

Des essais ont également été réalisés à partir du ligand pontant complexé de part et d'autre par le ruthénium $\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{dpdppz})\text{RuCl}_3$ (voie 2 schéma 35), mais ce composé n'est soluble dans aucun solvant testé, DMF, n-BuOH, éthylène glycol notamment.

Aussi, notre stratégie de synthèse a été de préparer dans un premier temps les complexes mononucléaires puis de les remettre en réaction avec un équivalent de ligand ancillaire complexé au ruthénium (voie 3 schéma 35).

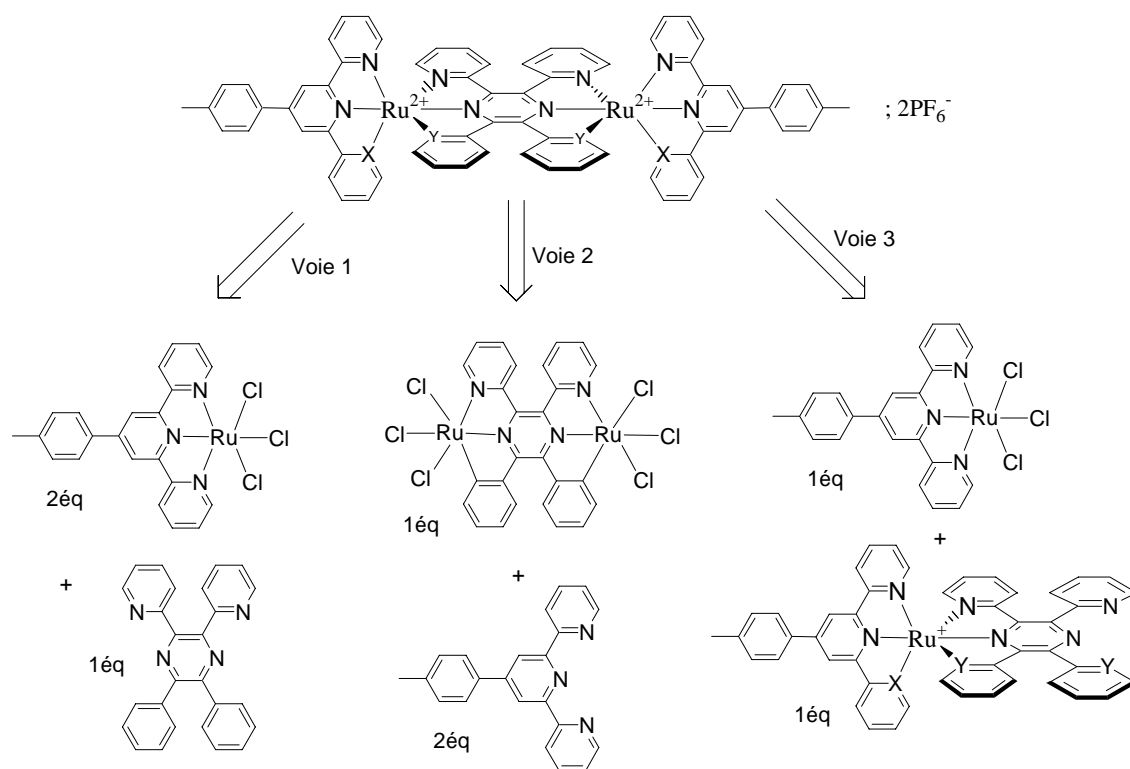


Schéma 35

1. Préparation des complexes $\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_3$

Les complexes $\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_3$ sont préparés en chauffant à reflux une solution éthanolique contenant 1,1 équivalents de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et un équivalent de ligand (schéma 36). Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, le complexe précipite, il suffit alors de le filtrer et de le laver à l'éthanol.

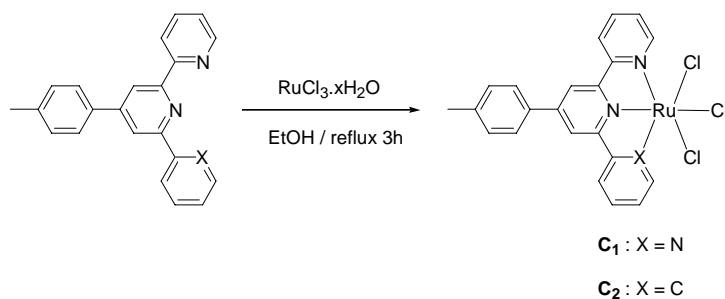


Schéma 36

Ces complexes de ruthénium une fois séchés au dessiccateur sont directement engagés dans la deuxième étape de synthèse. Ils sont très difficilement analysables en raison de leur insolubilité dans les solvants usuels d'analyse.

2. Préparation des complexes mononucléaires

Les complexes $\text{Ru}(\mathbf{L})\text{Cl}_3$ précédemment préparés sont chauffés au reflux de l'acétone en présence d' AgBF_4 ; les ligands chloros sont ainsi substitués par des molécules de solvant, plus labiles, qui rendra plus facile la coordination par le deuxième ligand (schéma 37). Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur célite pour éliminer le chlorure d'argent. Après ajout de DMF afin de ne pas chauffer le composé à sec, l'acétone est évaporée sous vide et le deuxième ligand est ajouté en présence d'un réducteur, la N-éthylmorpholine dans notre cas. En effet, dans les complexes C_1 et C_2 , le ruthénium est au degré d'oxydation (III).

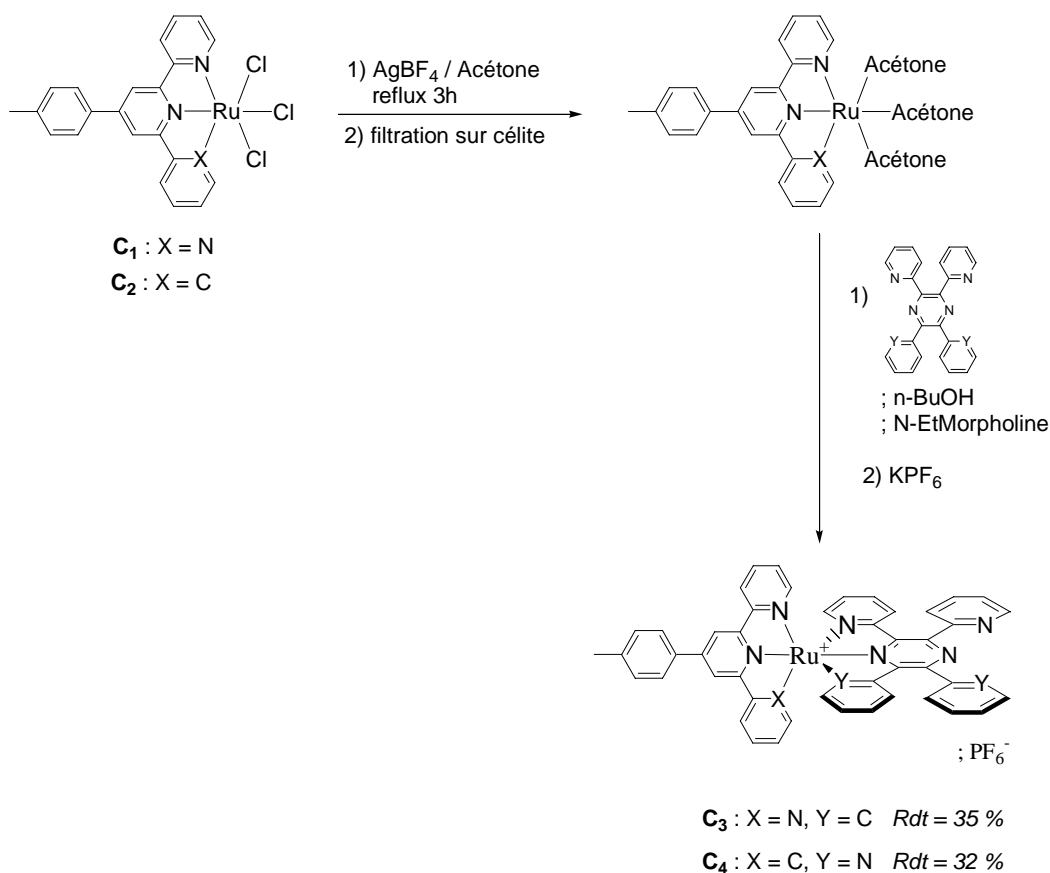


Schéma 37

Les complexes mononucléaires sont purifiés sur colonne de silice avec comme éluant un mélange acétone/eau/KNO₃ saturée 9 : 1 : 0,1. Après précipitation sous forme de sels d'hexafluorophosphate, les complexes **C₃** et **C₄** sont obtenus avec des rendements de 35 % et 32 % respectivement.

Ces complexes mononucléaires sont ensuite mis en réaction pour obtenir les complexes binucléaires.

3. Préparation des complexes binucléaires

Un équivalent de ligand ancillaire complexé à RuCl₃ est de la même manière que précédemment « déchloré » par AgBF₄ puis mis en réaction avec un équivalent de complexe mononucléaire (schéma 38).

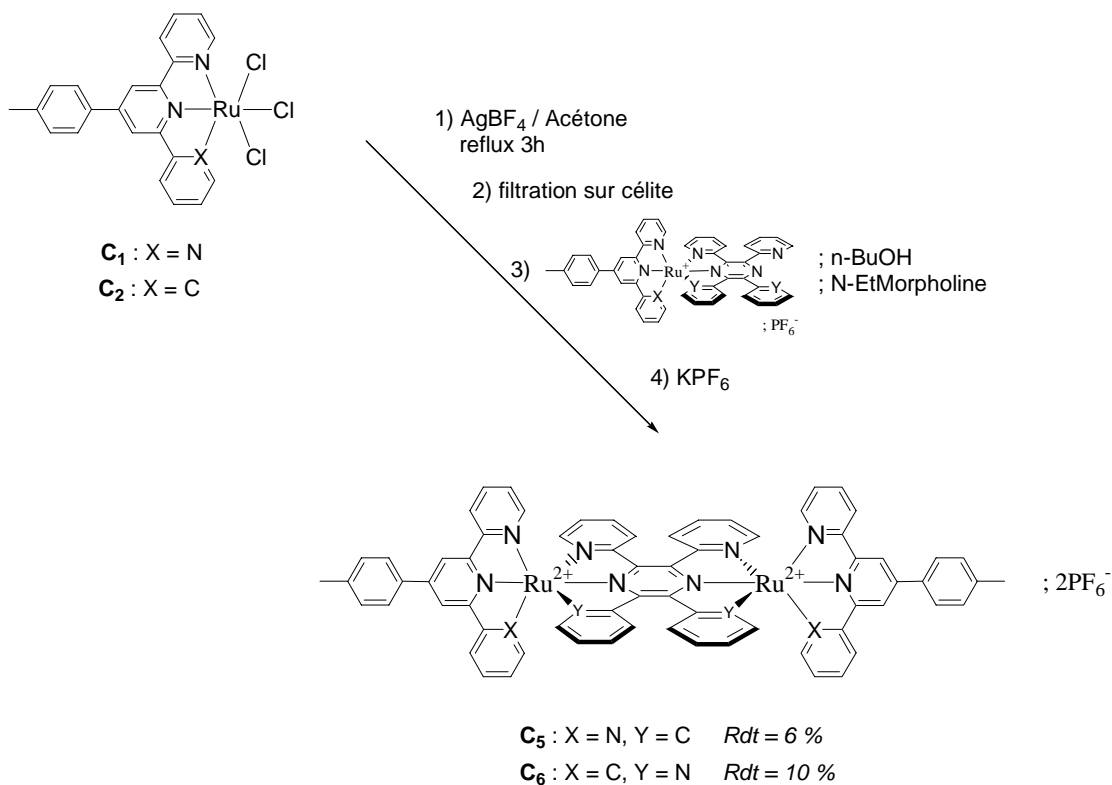


Schéma 38

La synthèse de ces complexes a présenté de nombreux problèmes, notamment de faibles rendements dus à l'instabilité présumée des complexes bis-cyclométallés. En effet, nous avons observé que le complexe C_5 est instable après plusieurs heures en solution. L'un des sites cyclométallés se décomplexe vraisemblablement au profit d'une molécule de solvant. La purification sur colonne doit donc se faire très rapidement ainsi que la précipitation avec l'anion hexafluorophosphate comme contre ion. Une analyse des complexes par spectroscopie de masse selon la méthode électrospray est à exclure car elle semble provoquer une décomplexation suite à l'augmentation du degré d'oxydation du ruthénium. Dans le cas du complexe C_6 , le ligand semble trop court pour réaliser une bis-cyclométallation qui entraînerait une distorsion trop importante pour que le ligand bis-cyclométallé soit stable.

E. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

1. Spectroscopie ^1H RMN

Une caractéristique des produits cyclométallés est un blindage des signaux en RMN ^1H des protons en alpha de la cyclométtallation qui résonnent à des déplacements chimiques autour de 5-6 ppm seulement.

L'ajout d'un réducteur comme l'hydrosulfite de sodium dissout dans quelques gouttes de D_2O permet de réduire le ruthénium(II) éventuellement oxydé en Ru(III) qui pourrait empêcher une bonne résolution du spectre. Malgré ceci, l'analyse des spectres RMN s'est révélée très difficile pour les complexes préparés qu'il s'agisse des mononucléaires ou des dinucléaires (*cf* annexes). Davantage d'accumulations et une fréquence de résonance plus élevée semblent nécessaires. Remarquons aussi que pour le complexe C_6 , deux isomères, présentés dans la figure 27, à priori non séparables sont probablement obtenus dans une proportion 50/50, ce qui rend l'identification encore plus compliquée.

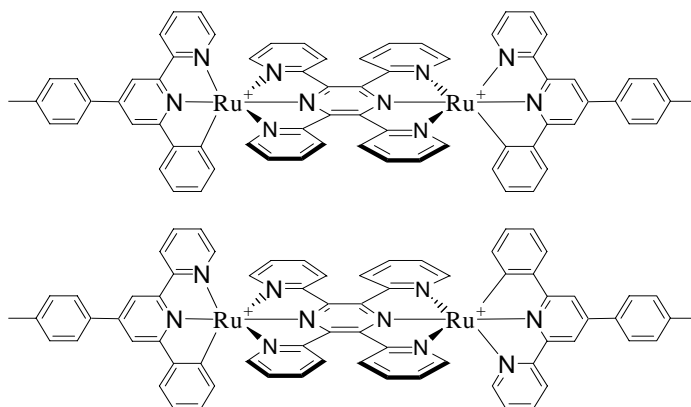


Figure 27 : Deux isomères possibles

2. Spectroscopie de masse

Les complexes mononucléaires ont été caractérisés par la méthode électrospray. Les pics caractéristiques observés sont alors $[\text{M-PF}_6]^+$.

Par contre, les complexes binucléaires étant instables, ils se décomplexent lors de leur caractérisation selon le mode électrospray. L'analyse de ces complexes a donc été réalisée

selon la méthode MALDI-TOFF, méthode d'ailleurs émergente pour ce type de composés⁸⁴. Les pics caractéristiques observés ont alors été $[M-2PF_6]^+$ pour C_5 et $[M-2PF_6-2H]^+$ pour C_6 ; le pic correspondant au complexe est également présent dans le spectre de masse des composés binucléaires.

3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible

Les résultats des mesures obtenus sont présentés dans le tableau 2.

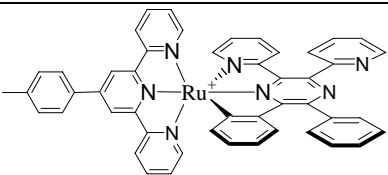
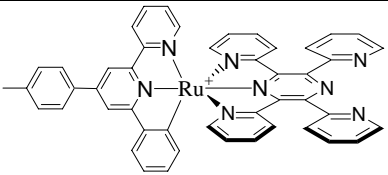
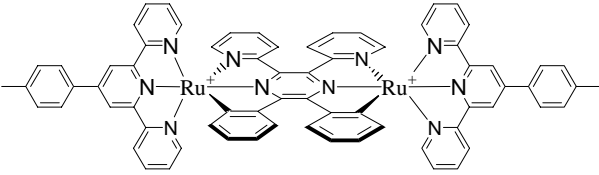
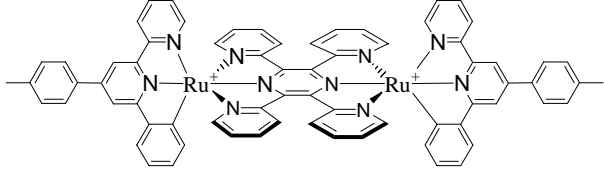
Complexe	λ_{\max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	E_{MLCT} (eV)
 C₃	529 363 318 283	6,5 11,4 19,5 24,1	2,34
 C₄	509 338 313 285	13,7 36,2 37,2 44,4	2,44
 C₅	565 378 315 286	12 17 47 62	2,19
 C₆	530 365 314 287	22 38 105 126	2,34

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes C_3 à C_6

⁸⁴ J. E. Ham, B. Durham, J. R. Scott, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2003**, 14, 393

Les spectres UV-Visible ont été réalisés dans l'acétonitrile en présence d'un réducteur pour s'assurer de la présence de la forme Ru(II).

Les spectres d'absorption des complexes préparés sont caractérisés par trois transitions dans l'UV et une dans la région du visible, de plus faible intensité (tableau 2).

Les transitions de plus grandes énergies, sont centrées sur les ligands (^1LC). Les complexes présentent tous des bandes d'absorption aux alentours de 315 et 285 nm. Par analogie à $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$, ces transitions peuvent être attribuées au ligand tridentate porteur du groupement tolyle. La troisième bande observée dans l'UV entre 338 et 378nm selon le complexe est attribuée au ligand pyrazinique ou son analogue orthométallant. Ceci est en accord avec le fait que dans les complexes binucléaires, le ligand pontant est le plus affecté par une seconde chélation. Pour un même ligand on remarque que la seconde métallation entraîne un déplacement bathochrome entre 15 et 40 nm .

Les transitions observées dans le visible correspondent à des transitions $^1\text{MLCT}$ depuis le métal (HOMO) vers le ligand (LUMO). Les valeurs de l'énergie de ces transitions ont été calculées et sont résumées dans le tableau 2.

Dans le complexe non cyclométallé $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})]^{2+}$, l'énergie de transition est de 2,61 eV (tableau 3). Comme attendu dans les complexes mononucléaires cyclométallés, cette énergie est abaissée ; en effet, elle est respectivement de 2,34 et 2,44 eV pour les complexes **C₃** et **C₄**. On peut noter que la baisse de l'énergie de la transition $^1\text{MLCT}$ est plus importante lorsque la cyclométallation est située sur le ligand pyrazinique. Ceci confirme que l'électron excité est situé sur ce ligand. Lors de la coordination du second centre métallique, l'énergie de la transition MLCT est encore plus abaissée en raison de la stabilisation de l'orbitale LUMO.

Dans le complexe $[(\text{ttpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{ttpy})]^{4+}$, complexe analogue à **C₅** et **C₆** non-cyclométallé, la transition $^1\text{MLCT}$ est de 2,24 eV. Le complexe **C₅** présente une énergie de transition MLCT de 2,19 eV ; ce qui reflète bien l'effet de la cyclométallation qui réduit le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO. Par contre, un phénomène étonnant est constaté pour le complexe **C₆**. En effet, en dépit du caractère fortement donneur de la cyclométallation, l'énergie de la transition MLCT est de 2,34 eV, soit supérieure à l'analogue non-cyclométallé. Cette observation n'est à ce jour pas expliquée. Notons que les bandes d'absorption observées dans le visible sont des bandes très larges, sous forme de plateau dans les complexes binucléaires. Ce qui rend la détermination de λ_{max} imprécise. De plus, notre résultat est comparé avec une valeur de la littérature dans le même solvant, l'acétonitrile, bien

connu pour absorber l'eau. Or, la quantité d'eau dans le solvant va modifier sa polarité, facteur très important dans les composés à valence mixte (effet push/pull).

On peut remarquer que l'énergie de la transition MLCT du complexe binucléaire présentant la phénazine, $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tphz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$, est de 1,93 eV, plus basse encore que dans les complexes biscyclométallés préparés. Ceci est expliqué par le fort caractère accepteur et polyaromatique de la phénazine utilisée, ainsi que par la planéité de ce ligand pontant.

A titre de comparaison, les résultats obtenus pour les complexes porteurs des ligands pontants présentés en introduction figurent dans le tableau 3.

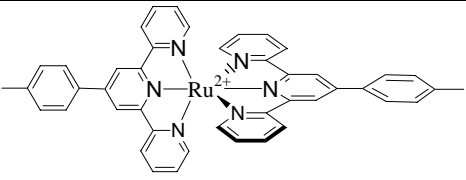
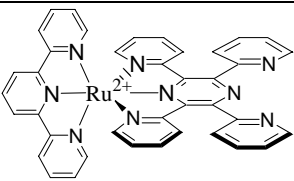
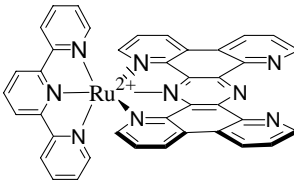
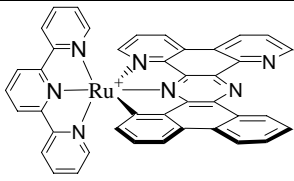
Complexe	λ_{max} (nm) ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)) [CH ₃ CN]	E _{MLCT} (eV)
 [Ru(tpy) ₂] ²⁺ réf ⁸⁵	490 (29,3) , 310 (75,8), 284 (68,0)	2,53
 [(tpy)Ru(tppz)] ²⁺ réf ^{68c}	474 (16,0) , 310 (10,6), 274 (10,0), 224 (13,3)	2,61
 [(tpy)Ru(tphz)] ²⁺ réf ⁷⁰	519 (8,9) , 485 (7,0), 450 (6,8), 369 (18,9), 333 (18,6), 320 (26,4), 308 (26,6), 274 (30,0)	2,38
 [(tpy)Ru(dbdpzh)] ⁺ réf ⁷¹	557 (10,5) , 385 (14,0), 316 (23,5), 266 (28,9), 240 (33,4)	2,23

Tableau 3 : Spectres d'absorption de complexes analogues décrits dans la littérature

⁸⁵ J.- P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, V. Balzani, L. De Cola, L. Flamigni, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4230

^{68c} L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

⁷⁰ A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

⁷¹ V. Duprez, J.-P. Launay, A. Gourdon, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 343, 395

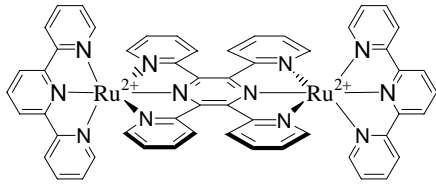
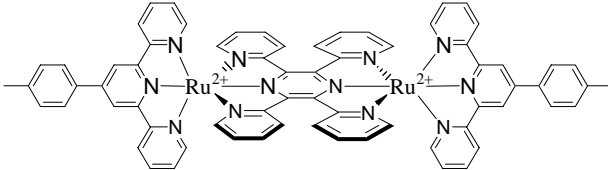
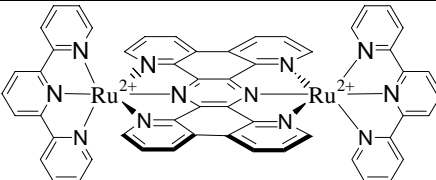
Complexe	λ_{\max} (nm) ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)) [CH ₃ CN]	E_{MLCT} (eV)
 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ réf ^{68c}	548 (36,0) , 374 (33,0), 332 (34,4), 300 (69,4), 274 (49,9)	2,26
 $[(\text{ttpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{ttpy})]^{4+}$ réf ⁶⁴	553 (65,3) , 374 (44,7), 296 (116,0)	2,24
 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tphz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ réf ⁷⁰	643 (16,3) , 472 (12,4), 373 (30,1), 333 (52,7), 307 (71,3), 270 (77,0), 262 (78,9)	1,93

Tableau 3 (suite) : Spectres d'absorption de complexes analogues décrits dans la littérature

4. Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission de ces nouveaux complexes ont été enregistrés à température ambiante dans des solutions désaérées, avec une densité optique <0,1.

Aucun des complexes cyclométallés **C₃**, **C₄**, **C₅** et **C₆** n'émet à température ambiante. Ceci peut être expliqué par la dissymétrie des complexes et par la distorsion engendrée par la cyclométtallation. En effet, les distorsions dans les complexes tridentates ont pour effet de rapprocher les niveaux énergétiques ³MLCT et ³MC, entraînant ainsi une désactivation plus rapide de l'état excité⁸⁶. Dans ces complexes, les effets de la cyclométtallation ne semblent pas suffisants pour contrecarrer les effets de distorsion et de dissymétrie.

^{68c} L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

⁶⁴ J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

⁷⁰ A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

⁸⁶ V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Warwick, **1991**

5. Electrochimie

Les résultats obtenus pour les complexes C_3 à C_6 sont présentés dans le tableau 4.

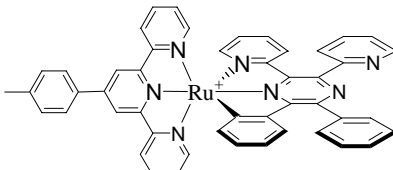
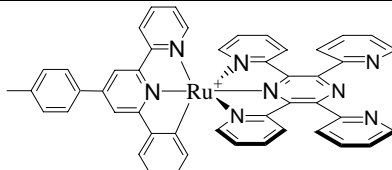
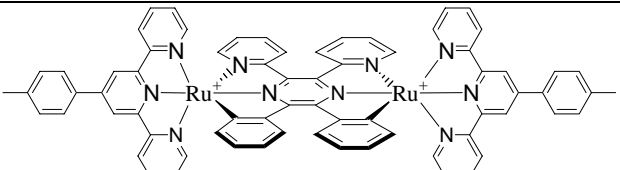
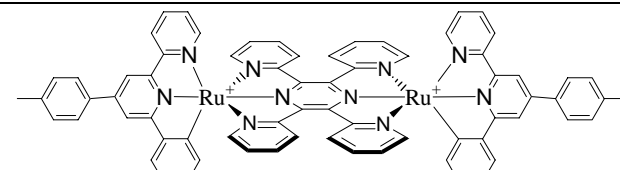
Complexe	E_p V/SCE	ΔE_p (mV)	Attribution	Kc
 C_3	0,83 -1,19 -1,40 -1,56	110 Irrév Irrév Irrév	Ru^{II}/Ru^{III}	/
 C_4	0,86 -0,76 -1,19 -1,45	70 Irrév Irrév Irrév	Ru^{II}/Ru^{III}	/
 C_5	0,65 0,48 aucun signal détecté en réduction	70 60	Ru^{II}/Ru^{III} Ru^{II}/Ru^{III}	$7,5 \cdot 10^2$
 C_6	0,91 0,39 -0,98 -1,51	80 70 Irrév Irrév	Ru^{II}/Ru^{III} Ru^{II}/Ru^{III}	$6,2 \cdot 10^8$

Tableau 4 : Caractéristiques électrochimiques des complexes caractéristiques C_3 à C_6

D'une façon générale, les voltampérogrammes des complexes présentent deux domaines :

- Le domaine des potentiels positifs (0 à 1,6 V/ECS). On observe dans cette zone les vagues d'oxydation relatives au couple Ru^{III}/Ru^{II} , et éventuellement une vague relative à l'oxydation du groupement substitué sur la terpyridine.
- Le domaine des potentiels négatifs (0 à $-2,0$ V/ECS), correspondant à la réduction. Dans cette zone, sont observées les vagues de réduction relatives à l'addition d'électrons sur le ou les ligands.

Domaine des potentiels négatifs

En réduction, trois vagues irréversibles sont observées. La première vague de réduction établit le niveau de l'énergie de l'orbitale LUMO π^* centrée sur un ligand. On constate qu'elle se situe à des énergies bien plus hautes dans le complexe **C₃** (-1,19 V) que dans le complexe **C₄** (-0,76 V). Ceci est en accord avec l'addition d'un électron dans l'orbitale de plus basse énergie LUMO que nous avons vue localisée sur les ligands pyraziniques pontant. La cyclométtallation augmentant la densité électronique, le ligand cyclométtallant central est plus difficile à réduire d'où une déstabilisation de cette orbitale .

Toutefois, par rapport à **C₄**, le complexe dinucléaire **C₆**, présente un premier potentiel de réduction plus négatif de 0,2V ; ceci confirme le fait que la réduction ne se fait pas sur le ligand ancillaire puisqu'ils sont identiques dans **C₄** et **C₆**. Le ligand central pyrazinique est plus riche en électrons en raison du composé à valence mixte que nous allons mettre en évidence en oxydation. L'électron échangé entre les deux métaux étant momentanément situé sur le ligand central. Des mesures RPE seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Domaine des potentiels positifs

L'oxydation des complexes mononucléaires s'effectue à des potentiels légèrement plus bas dans le complexe **C₃** (0,83 V) que dans le complexe **C₄** (0,86 V). Ces valeurs reflètent la cyclométtallation du ruthénium qui abaisse le potentiel redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ d'environ 0,7 V par substitution de N par C. L'énergie de l'orbitale HOMO est un peu plus déstabilisée dans le complexe présentant la cyclométtallation sur le ligand pyrazinique.

Les complexes binucléaires **C₅** (0,65 / 0,48 V) et **C₆** (0,91 / 0,39 V) montrent deux vagues réversibles. Nous sommes bien en présence de complexes à valences mixtes. Ces valeurs nettement plus basses que celles du complexe analogue (distances intermétalliques pratiquement identiques) non-cyclométtallé $[(\text{tpp})\text{Ru}(\text{tpp})\text{Ru}(\text{tpp})]^{4+}$ (1,70/ 1,40V) reflètent là encore l'effet de la cyclométtallation et de la deuxième chélation qui rendent la première oxydation plus facile.

Les constantes de comproportionation, **Kc**, reflètent la stabilité du complexe à valence mixte et ont été calculées, comme expliqué dans le chapitre 1, selon la méthode électrochimique⁸⁷ en utilisant la relation suivante : $Kc = e^{(F \cdot \Delta E / RT)} = 10^{\Delta E / 59,16}$

A titre de comparaison, les résultats obtenus pour les complexes porteurs des ligands pontants présentés en introduction figurent dans le tableau 5.

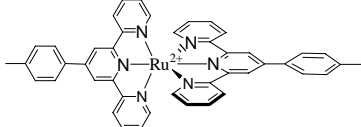
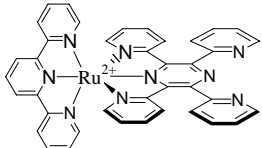
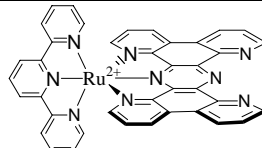
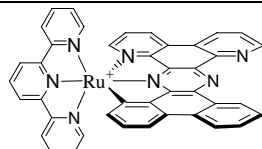
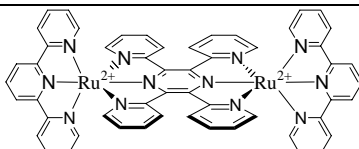
Complexe	E _p (V/SCE)	Kc
 [Ru(tpy) ₂] ²⁺ réf ⁸⁵	1,25 -1,24 ; -1,47	/
 [(tpy)Ru(dbdp-phz)] ²⁺ réf ^{68c}	1,50 -0,95 ; -1,40 ; -1,60	/
 [(tpy)Ru(tphz)] ²⁺ réf ⁷⁰	1,65 -0,61 ; -0,75 ; -1,26	/
 [(tpy)Ru(dbdp-phz)] ²⁺ réf ⁷¹	0,82 -1,07 ; -1,56 ; -1,62	/
 [(tpy)Ru(tpp)Ru(tpy)] ⁴⁺ réf ^{68c}	1,71 ; 1,40 -0,39 ; -0,86 ; -1,43	1,7.10 ⁵

Tableau 5 : Comportement électrochimique des complexes analogues décrits dans la littérature

⁸⁷ R.L. Meyers, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 980

⁸⁵ J.- P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, V. Balzani, L. De Cola, L. Flamigni, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4230

^{68c} L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 898

⁷⁰ A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5336

⁷¹ V. Duprez, J.-P. Launay, A. Gourdon, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *343*, 395

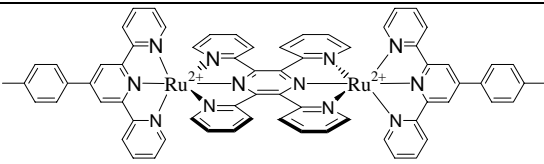
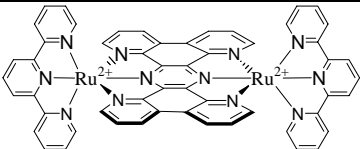
Complexe	E_p (V/SCE)	Kc
 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpp})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ réf ⁶⁴	1,70 ; 1,40 -0,35 ; -0,85 ; -1,40	$1,7 \cdot 10^5$
 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tphz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ réf ⁷⁰	1,87 ; 1,43 -0,24 ; -0,84 ; -1,50	$2,7 \cdot 10^7$

Tableau 5 (suite) : Comportement électrochimique des complexes analogues décrits dans la littérature

Dans le complexe C_5 , la différence entre le premier et le second potentiel d'oxydation est de 170 mV ; elle est significativement moins importante que dans le complexe non-cyclométallé ($\Delta E = 300$ mV). Les liaisons Ru-C étant plus courtes que les liaisons Ru-N, la distorsion induite par la bis-cyclométtation sur le ligand pontant dans C_5 doit diminuer la conjugaison électronique et ainsi $\Delta E_{1/2}$, entraînant une valeur de la constante Kc plus faible. Remarquons que des complexes binucléaires bis-cyclométallés ont déjà été préparés⁶⁸ et n'ont pas posé ce problème d'instabilité. Le problème ici peut être lié à la petite taille du ligand pontant qui semble ne pas pouvoir subir une déformation angulaire suffisamment importante, pour assurer une bonne coordination. Des cations légèrement plus gros tels que Os(II) sont à envisager.

Au contraire, dans C_6 où la cyclométtation est réalisée depuis les ligands ancillaires, la constante Kc, qui est de $6,2 \cdot 10^8$, est multipliée par un facteur d'environ $4 \cdot 10^3$ par rapport à l'analogue non-cyclométallé. Cette valeur est particulièrement remarquable et plus importante d'un facteur 10 que dans le complexe présentant le ligand phénazine $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tphz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ qui était une des valeurs les plus élevées pour une distance internucléaire de l'ordre de 7 \AA .

Toutefois, les quantités obtenues sont de l'ordre de 5 mg et nous n'avons pas pu approfondir la caractérisation de ces complexes et particulièrement la détermination de la

⁶⁴ J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

⁷⁰ A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

⁶⁸ C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3717

bande d'intervallence qui permet d'obtenir la couplage électronique caractérisé par la valeur de H_{ab} .

III. Préparation et étude physicochimique d'un complexe cyclométallant porteur d'une fonction carboxylique

A notre connaissance, aucun complexe de ruthénium(II) cyclométallé n'a été étudié en tant que photosensibilisateur de TiO_2 . Aussi, nous avons voulu étudier l'effet de la cyclométallation dans un complexe mononucléaire de ruthénium(II) à ligand tridentate, utilisé en tant que photosensibilisateur de TiO_2 dans une cellule solaire de type DSSC. Pour cela, le complexe envisagé est constitué d'une part d'un ligand tridentate cyclométallant et d'autre part, d'un ligand terpyridinique porteur d'une fonction carboxylique qui permettra l'accrochage sur TiO_2 (figure 28).

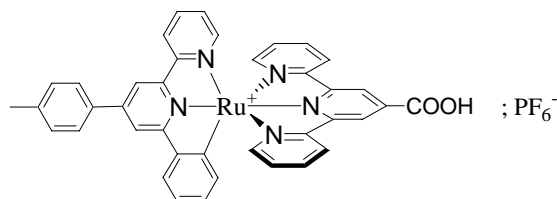


Figure 28 : Complexe cyclométallé porteur d'une fonction carboxylique envisagé

Plusieurs méthodes de synthèse sont décrites dans la littérature pour préparer des complexes porteurs de fonctions carboxyliques :

- ✓ oxydation de la 4'-méthyl-2,2':6',2''-terpyridine⁸⁸,
- ✓ carbéthoxylation de la 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine en présence de CO et d'éthanol⁸⁹,
- ✓ couplage de Stille entre la 2-(tributylstannyl)pyridine et le 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle⁹⁰.

Pour notre part, nous avons choisi d'appliquer une méthode récemment développée au laboratoire à partir des complexes correspondants porteurs d'un groupement furanne précurseur de la fonction carboxylique par oxydation par le permanganate de potassium⁹¹.

⁸⁸ S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, F.P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalynasundaram, M. Grätzel, V. Shklover, T. Haibach, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5937

⁸⁹ A. El-ghayouri, R. Ziessel, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 4473

⁹⁰ R. A. Fallahpour, *Synthesis*, **2000**, 8, 1138

⁹¹ J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1767

Les propriétés photophysiques du complexe envisagé et notamment sa capacité d'injection de l'électron dans la bande conduction du semi-conducteur ont été étudiées.

A. Synthèse des ligands

Les ligands nécessaires à la synthèse des complexes envisagés sont :

- ✓ la 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L₁**,
- ✓ la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, **L₂**,
- ✓ et la 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L₃**, qui à partir du complexe de ruthénium(II) mènera, par oxydation au KMnO₄, au complexe porteur de la fonction COOH.

La synthèse des ligands **L₁** et **L₂** ayant été abordée dans le premier paragraphe, voyons à présent la synthèse de la 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine.

Le ligand **L₃** a été préparé selon la méthode sur alumine⁸⁰, expliquée dans le paragraphe précédent et a été obtenu avec un rendement de 41% (schéma 39).

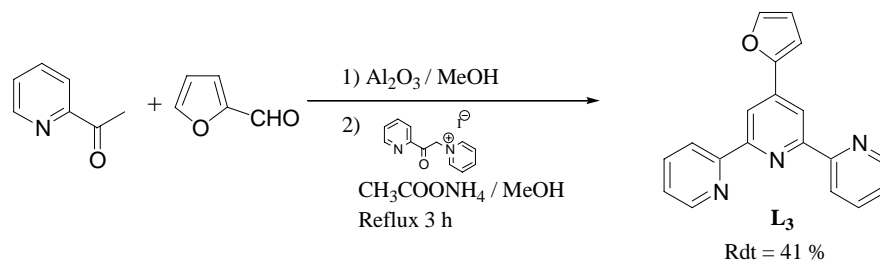


Schéma 39

B. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)

Les complexes porteurs d'une fonction carboxylique ont été préparés en deux étapes :

- ✓ préparation du complexe hétéroleptique porteur d'un groupement furanne,
- ✓ oxydation du groupement furanne par le permanganate de potassium.

1. Préparation des complexes porteurs d'un furanne

Comme décrit précédemment, ces complexes hétéroleptiques de ruthénium(II) ont été préparés en deux étapes (schéma 40).

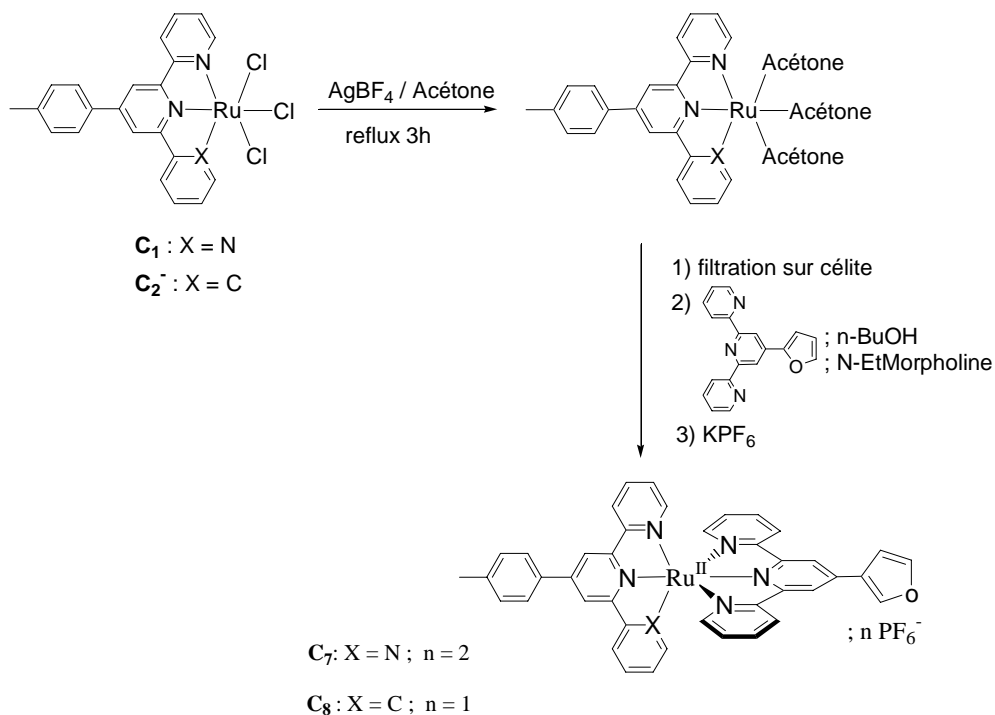


Schéma 40

Les complexes **C₇** et **C₈** ont été directement engagés dans l'étape d'oxydation, sans purification préalable.

2. Oxydation du groupement furanne directement sur les complexes

L'oxydation du furanne a été réalisée à température ambiante par réaction d'un large excès de permanganate de potassium dans un mélange eau/acétonitrile 1:1 en milieu basique⁹¹ (schéma 41).

⁹¹ J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 1767

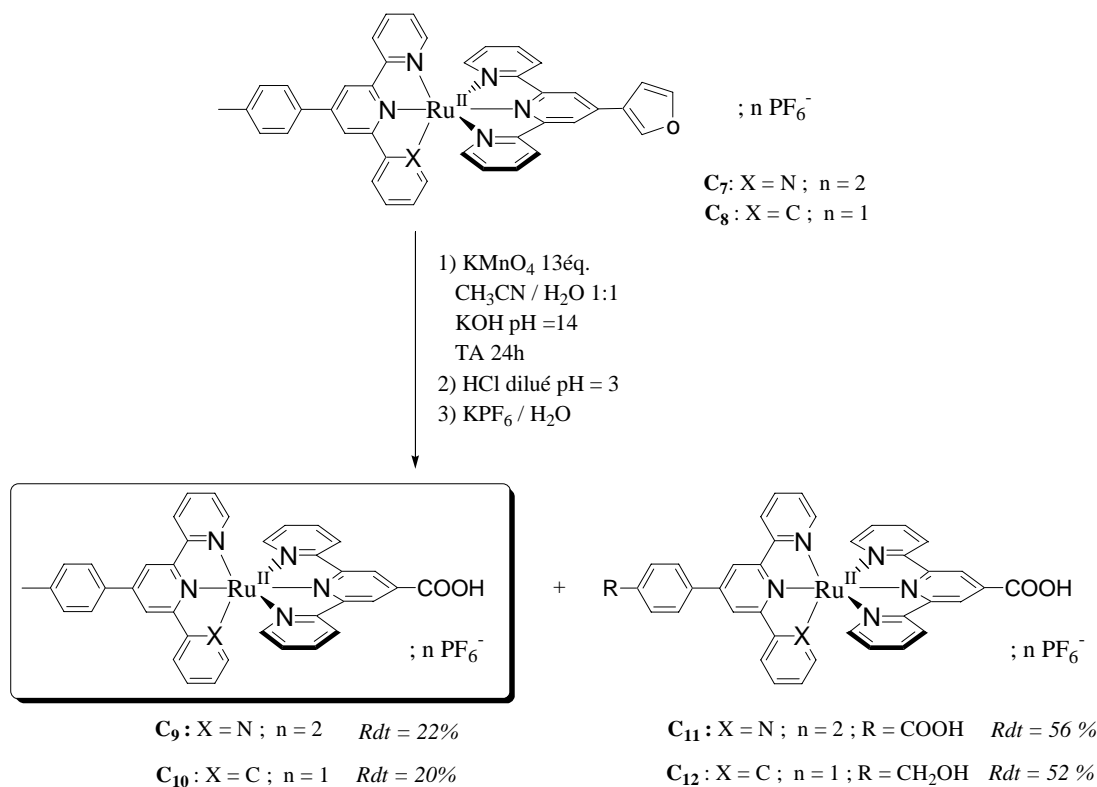


Schéma 41

Le traitement de la réaction consiste à neutraliser l'excès de permanganate et régénérer le ruthénium sous son degré d'oxydation II par utilisation de Na₂S₂O₄, à filtrer sur Célite le dioxyde de manganèse formé, à acidifier le milieu par ajout d'HCl dilué et enfin à précipiter le complexe par addition d'un excès de KPF₆ dissous dans de l'eau distillée et à évaporer l'acétonitrile. Le complexe est récupéré par filtration sur fritté. Un point important dans le traitement de la réaction est l'étape d'acidification. Le pH doit être ajusté à 3 afin d'éviter une éventuelle décomplexation par protonation du carbanion impliqué dans la cycloméallation.

Les complexes C₉ et C₁₀ ont été obtenus avec des rendements de 22 % et 20 % respectivement.

Comme on pouvait le prévoir, deux produits sont obtenus pour chaque complexe mis en réaction : le produit attendu, porteur de la fonction acide (C₉ et C₁₀), et celui dans lequel le CH₃ du groupement tolyle est oxydé en acide carboxylique pour le complexe non-cyclométallé (C₁₁) et en alcool pour le complexe cyclométallé (C₁₂) (schéma 41).

C. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

1. Spectroscopie ^1H RMN

Une caractéristique des produits cyclométallés est un blindage des signaux des protons en alpha de la cycloméallation qui résonnent à des déplacements chimiques autour de 5-6 ppm seulement.

Comme mentionné précédemment, afin d'avoir une résolution suffisante pour l'interprétation du spectre du complexe cyclométallé, il est souvent nécessaire d'ajouter dans le tube RMN contenant le complexe dissous dans CD_3CN , 2-3 gouttes d'une solution d'hydrosulfite de sodium dissous dans D_2O .

2. Spectroscopie de masse

Pour ces composés, l'analyse a été faite selon la méthode électrospray qui ne pose ici aucun problème de décomplexation.

Plusieurs fragments sont observés, dont les pics caractéristiques $[\text{M}-2\text{PF}_6^-]/2$ pour les complexes chargés deux fois positivement, et $[\text{M}-\text{PF}_6^-]$ pour les complexes chargés une seule fois comme c'est le cas des complexes mononucléaires cyclométallés.

3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible

Les spectres UV-Visible présentés au tableau 6 ont été réalisés dans l'acetonitrile.

Les spectres d'absorption des complexes C_9 et C_{10} sont caractérisés par deux transitions dans l'UV et une plus faible dans la région du visible (tableau 6). Les transitions de plus grandes énergies, donc de plus faibles longueurs d'ondes sont centrées sur les ligands (^1LC).

La transition MLCT est observée à 486 nm pour le complexe non-cyclométallé C_9 , et à 517 nm pour le complexe cyclométallé C_{10} . Comme attendu, cette transition est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde dans les complexes cyclométallés. Le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est alors réduit en raison du caractère fortement donneur de la cycloméallation comme expliqué dans le chapitre 1.

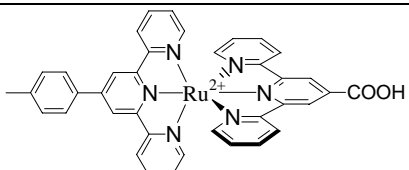
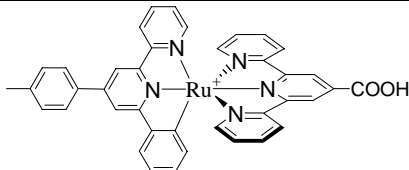
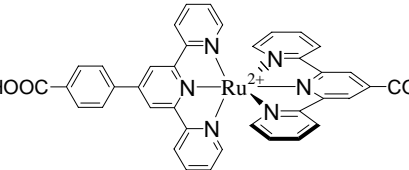
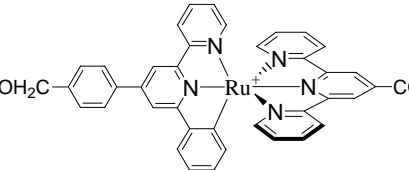
Complexe	λ_{max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	E _{MLCT} (eV)
 C₉	486 310 274	9.4 26.6 22.0	2,55
 C₁₀	517 321 283	6.9 18.2 28.0	2,40
 C₁₁	484 313 333 275	Non déterminé car produit que partiellement soluble	2,56
 C₁₂	531 347 326 313 278	7,6 13,0 18,9 20,2 31,7	2,34

Tableau 6 : Caractéristiques d'absorption des complexes **C₉** à **C₁₂**

En comparant les deux complexes non-cyclométallés obtenus **C₉** et **C₁₁**, nous pouvons noter que la transition MLCT est observée à des longueurs d'onde très proches. La substitution du groupement toyle par le groupement φ -COOH a donc peu d'effets sur l'énergie de la transition MLCT. Par contre, en comparant les complexes cyclométallés **C₁₀** et **C₁₂**, la substitution du groupement toyle par un groupement φ -CH₂OH dans le complexe **C₁₀** diminue considérablement le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO. En effet, celui-ci est plus donneur que le groupement toyle ; comme vu en introduction, l'ajout de groupements donneurs abaisse l'énergie de la transition MLCT.

4. Spectroscopie d'émission

Comme précédemment, les spectres d'émission ont été enregistrés pour les complexes dans des solutions désaérées, avec une densité optique <0,1, et ce à 25°C.

Seul le complexe **C₁₀** émet à température ambiante à 760 nm avec un faible rendement quantique (<5.10⁻⁵). De la même manière que dans le paragraphe 1, cette faible valeur de rendement quantique ainsi que l'absence de luminescence des autres complexes peuvent être expliquées d'une part par la dissymétrie des complexes qui désactive l'état excité.

5. Electrochimie

Les résultats obtenus pour les complexes sont présentés dans le tableau 7.

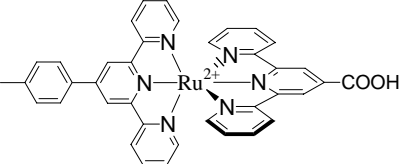
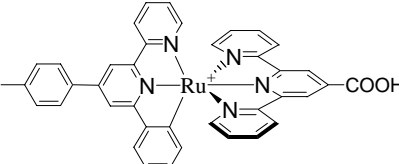
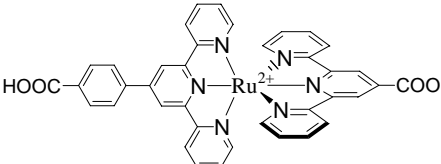
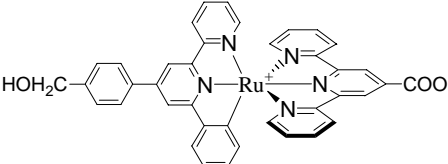
Complexe	E _p V/SCE	ΔE _p (mV)	Attribution
 C₉	+0,97 -1,14 -1,44 -1,58	60 100 Irrév Irrév	Ru ^{II} /Ru ^{III}
 C₁₀	+1,15 +0,56 -0,99 -1,32 -1,65	160 100 Irrév Irrév Irrév	Ru ^{III} /Ru ^{IV} Ru ^{II} /Ru ^{III}
 C₁₁	+1,04 -1,30 -1,54	60 Irrév Irrév	Ru ^{II} /Ru ^{III}
 C₁₂	+1,03 +0,35 -1,16 -1,47	Irrév 60 Irrév Irrév	Ru ^{III} /Ru ^{IV} Ru ^{II} /Ru ^{III}

Tableau 7 : Caractéristiques électrochimiques des complexes **C₉** à **C₁₂**

Par voltampérométrie cyclique, une seule vague d'oxydation est observée pour les complexes non-cyclométallés, contrairement aux complexes cyclométallés qui en présentent deux.

La vague d'oxydation correspondant à l'oxydation du Ru(II) en Ru(III) permet de comparer la position des orbitales HOMO des deux complexes **C₉** et **C₁₀** et donc l'effet de la cyclométallation. La valeur de $E_{1/2}$ pour le couple Ru^{III} / Ru^{II} est de 0,97 V et de 0,56 V respectivement pour les complexes non-cyclométallé, **C₉**, et cyclométallé, **C₁₀**. La cyclométallation a donc pour conséquence une déstabilisation de 0,41 V de l'énergie de l'orbitale HOMO. La substitution du groupement tolyle par le groupement ϕ -COOH dans le complexe **C₁₁** n'augmente que très légèrement le potentiel d'oxydation du couple Ru^{III}/Ru^{II}. Dans le complexe cyclométallé, le groupement ϕ -CH₂OH obtenu a pour effet de diminuer encore davantage ce potentiel (0,35 V) par rapport à la cyclométallation seule (0,56 V).

Une deuxième vague d'oxydation irréversible est observée pour les complexes **C₁₀** et **C₁₂**, et semble correspondre à l'oxydation du couple Ru^{III} / Ru^{IV}. Le courant qui y correspond augmente avec la teneur en eau de l'électrolyte ; nous pensons donc l'attribuer à un phénomène d'électrocatalyse de l'eau en O₂ grâce au Ru^{IV}. Cette hypothèse est toutefois à confirmer.

Dans le domaine des potentiels négatifs, les complexes **C₉** et **C₁₀** présentent chacun trois vagues, centrées sur les ligands. La première vague de réduction est située à -1,14 V pour le complexe non-cyclométallé **C₉** et -0,99 V pour le complexe cyclométallé **C₁₀**. L'orbitale LUMO est donc déstabilisée de 0,15 V dans le complexe cyclométallé en raison du caractère fortement donneur de la cyclométallation.

La cyclométallation déstabilise davantage l'orbitale HOMO que l'orbitale LUMO du comme attendu et décrit dans l'introduction.

Dans les complexes **C₁₁**, la substitution du groupement tolyle par le groupement ϕ -COOH abaisse le premier potentiel de réduction ; on passe de -1,14 V dans **C₉** à -1,30 V dans **C₁₁**. Dans le complexe **C₁₂**, le groupement -CH₂OH par son effet donneur déplace le premier potentiel de réduction vers des potentiels plus négatifs (-1,16 V contre -0,95 V dans **C₁₀**). L'effet plus surprenant du groupement ϕ - COOH est à confirmer, nous sommes peut être en présence de l'espèce déprotonée.

6. Performances des complexes C₉ et C₁₀ en photosensibilisation

La détermination de la performance d'une cellule solaire est donnée par deux paramètres : l'efficacité de conversion des photons incidents en courant (IPCE) pour une radiation monochromatique et l'efficacité globale de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique η_{eff} .

La valeur de l'IPCE est le rapport entre le photocourant observé et le flux de photons incidents, sans correction des pertes de réfléchissement pendant l'excitation optique à travers le verre conducteur :

$$\text{IPCE} = \frac{\text{Nb d'électrons passant à travers le circuit externe}}{\text{Nb de photons incidents}}$$

La valeur de l'IPCE peut être considérée comme le rendement quantique effectif du système. Il est le produit de trois facteurs :

- ✓ L'efficacité de la capture de la lumière LHE, qui dépend des propriétés spectrales et photophysiques du sensibilisateur,
- ✓ Le rendement de l'injection de charge ϕ_{inj} , qui dépend du potentiel redox de l'état excité et de sa durée de vie,
- ✓ L'efficacité de la collecte de charge η_{el} , qui dépend de la structure et de la morphologie de TiO₂ :

$$\text{IPCE} = (\text{LHE}) \cdot (\phi_{\text{inj}}) \cdot (\eta_{\text{el}})$$

Des électrodes semi-conductrices de TiO₂ ont été sensibilisées et étudiées par le Pr Bignozzi à l'Université de Ferrara.

Les figures 29 et 30 représentent les spectres d'absorption des complexes C₉ et C₁₀ absorbés à la surface de TiO₂.

On constate que les spectres d'absorption sont similaires à ceux des complexes en solution et présentent une MLCT à 489 et 515 nm pour les complexes C₉ et C₁₀ respectivement.

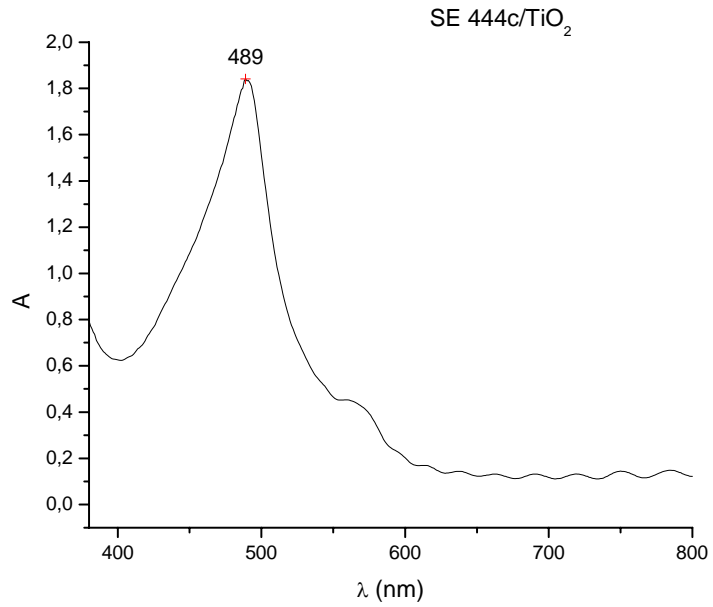


Figure 29 : Spectre d'absorption du complexe non-cyclométablé C₉ adsorbé sur TiO₂.

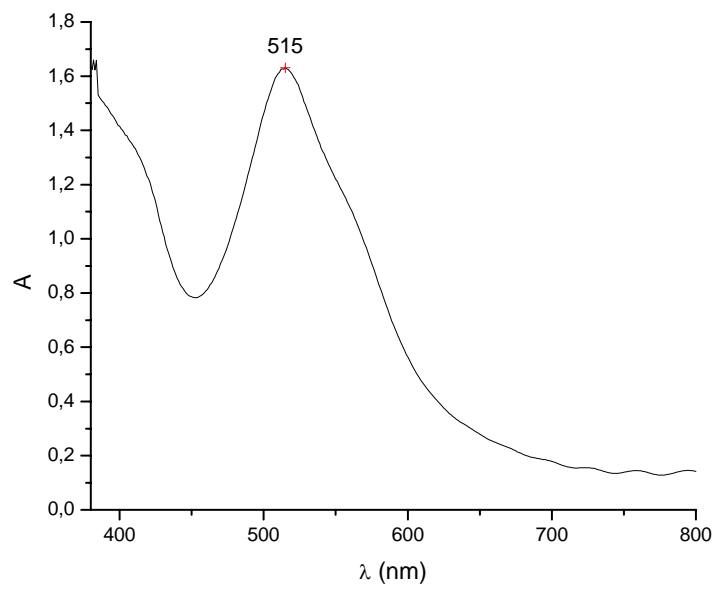


Figure 30 : Spectre d'absorption du complexe non-cyclométablé C₁₀ adsorbé sur TiO₂.

Les figures 31 et 32 représentent l'IPCE des complexes dans la cellule.

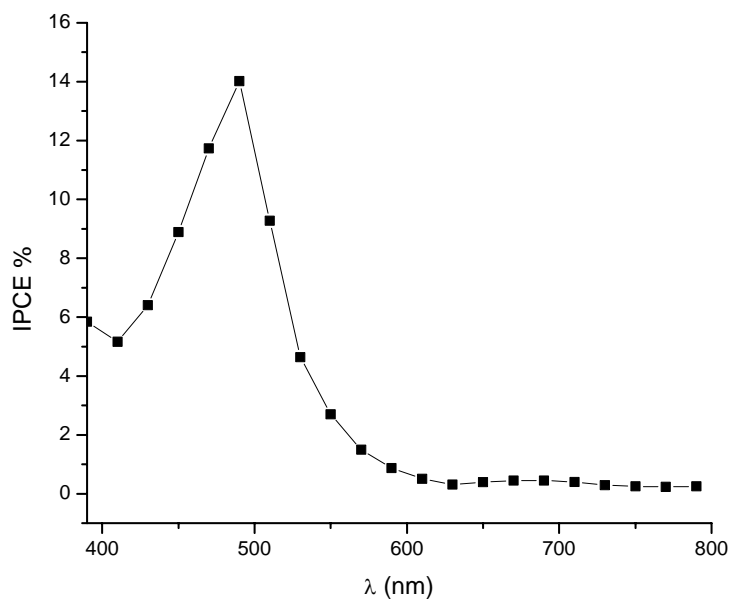


Figure 31 : Spectre de photoaction de C_9 , mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple I_3^-/I^- 0,5/0,05 M dans l'acétonitrile

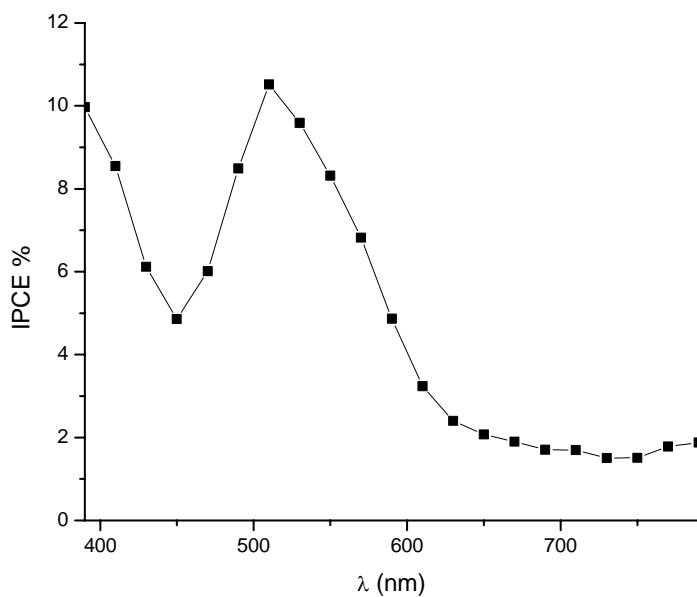


Figure 32 : Spectre de photoaction de C_{10} , mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple I_3^-/I^- 0,5/0,05 M dans l'acétonitrile

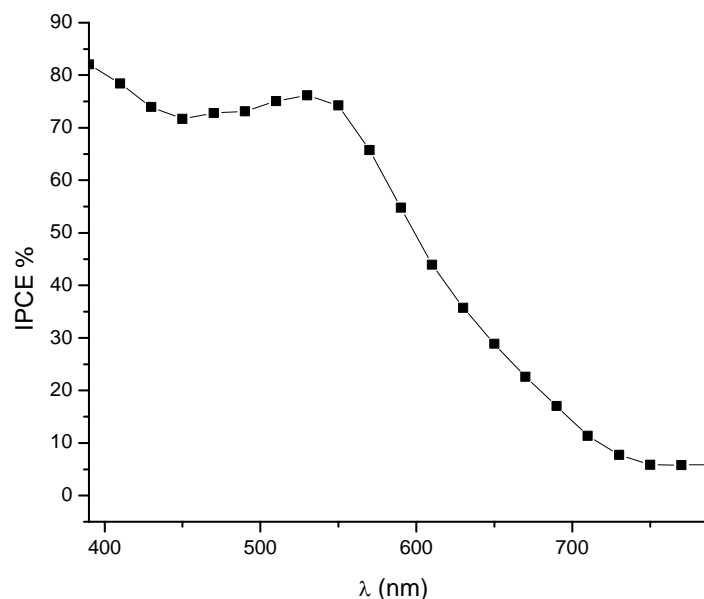


Figure 33 : Spectre de photoaction de N3 ($[\text{Ru}(\text{H}_2\text{DCB})_2(\text{NCS})_2]$), mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple I^-/I_3^- 0,5/0,05 M dans l'acétonitrile

Les spectres de photoaction des complexes C_9 et C_{10} montrent une valeur d'IPCE maximale de l'ordre de 15 et 10 % respectivement, aux longueurs d'onde d'absorption maximales, 489 et 515 nm respectivement. Les spectres de photoaction sont très proches des spectres d'absorption observés une fois les complexes adsorbés à la surface de TiO_2 . Ceci montre bien que l'état excité du sensibilisateur est responsable du photocourant.

La faible efficacité de conversion observée par rapport au standard N3 (figure 34) ne peut être expliquée par une faible efficacité de capture de la lumière puisque pour les deux complexes C_9 et C_{10} les photoélectrodes sensibilisées montrent dans le visible une densité optique (1,8 et 1,6 respectivement) suffisamment élevée pour permettre une quasi-totale absorption des photons de ce domaine spectral. D'autre part, les potentiels redox des colorants sont assez positifs pour subir une réduction par le couple I^-/I_3^- qui agit comme transporteur de l'électron dans les cellules DSSC. Aussi, cette faible valeur d'IPCE ne peut pas être due à une régénération lente du colorant du moins si on se base sur les valeurs des potentiels redox des colorants et du couple I^-/I_3^- .

Une autre explication envisageable est le fait que l'efficacité d'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur dépend du couplage électronique, du type de liaison formée avec TiO_2 et du potentiel d'oxydation de l'état excité. Les deux complexes C_9

et **C**₁₀ montrent un potentiel d'oxydation de l'état excité de l'ordre de -1,0 V/SCE, ce qui est environ 400-500mV plus négatif que le niveau de la bande de conduction de TiO₂ en présence de cations du lithium dans l'acétonitrile. Ainsi, le potentiel de l'état excité ne peut pas être responsable de la faible valeur de l'IPCE. En se basant sur les λ_{max} d'absorption dans le visible, la position du couple Ru/Ru* est :

✓ pour **C**₉ : $0,97 - 1240/486 = -1,58V /SCE$

✓ pour **C**₁₀ : $1,15 - 1240/515 = -1,24V/SCE$

Enfin, le couplage électronique entre les états excités et la bande de conduction du dioxyde de titane peut être un facteur limitant de l'injection de charge : il est possible qu'un seul groupement carboxylique ne permette pas un recouvrement satisfaisant entre les orbitales moléculaires anti-liantes de la terpyridine impliquée dans la transition MLCT et les états accepteur du semi-conducteur. En effet, le complexe analogue à **C**₉, (préparé dans un travail précédent du laboratoire thèse de J.C. Raboin) porteur de deux fonctions carboxyliques (figure 34), montre une valeur d'IPCE maximale de l'ordre de 70% pour λ = 500 nm⁹² (valeur comparable au résultat obtenu avec N3).

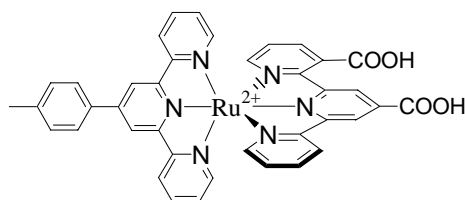


Figure 34 : Complexe analogue à **C**₉ porteur de deux fonctions carboxyliques

Il est également possible que l'orbitale LUMO soit centrée sur le ligand porteur du groupement tolyle et que l'électron excité soit alors localisé sur ce ligand tridentate plutôt que sur la terpyridine accrochée au TiO₂. En effet, dans le complexe analogue à **C**₉ portant deux groupements carboxyliques (figure 34), le premier potentiel de réduction est observé à -1,38 V. L'orbitale LUMO est donc plus haute en énergie dans ce complexe que dans **C**₉.

La présence d'un seul groupement carboxylique abaisse l'énergie de l'orbitale LUMO. L'électron excité ne semble plus être localisé sur la terpyridine porteuse de la fonction carboxylique mais au contraire par celle portant le groupement tolyle. Ce phénomène n'est

⁹² M. Beley, C.- A. Bignozzi, G. Kirsch, M. Alebbi, J.-C. Raboin, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 318, 197

pas compensé dans **C**₁₀. La présence d'une seule fonction carboxylique sur une terpyridine semble un facteur défavorable à la sensibilisation de TiO₂.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, deux types de complexes ont été préparés et leurs propriétés physicochimiques étudiées.

Dans un premier temps, l'association de la cycloméallation et d'une faible distance intermétallique a été envisagée (figure 35).

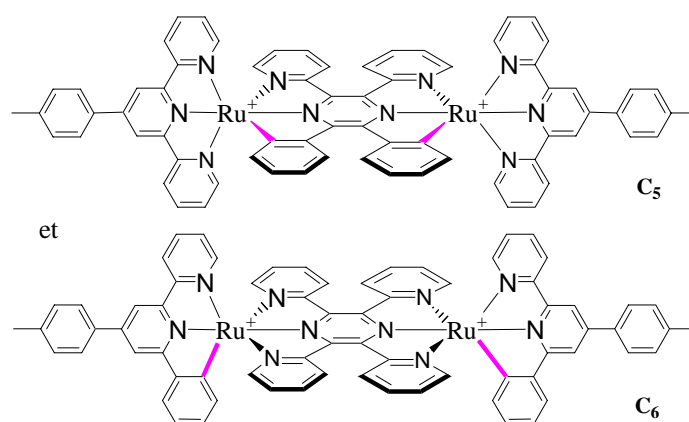


Figure 35 : Complexes cyclométallés préparés puis étudiés

En raison de son caractère fortement donneur, la cycloméallation abaisse l'énergie de la transition MLCT. Par étude des propriétés électrochimiques, on constate que les deux orbitales HOMO et LUMO sont déstabilisées suite à la cycloméallation et à la bis-chélation ; l'orbitale LUMO est notamment augmentée d'environ 0,7 eV. Les potentiels redox des couples Ru^{III}/Ru^{II} sont bien distincts, ce qui montre une interaction entre les deux centres métalliques. Le complexe **C**₅ montre toutefois une faible stabilité de son complexe à valence mixte ; la valeur de Kc étant seulement de 750. Par contre, le complexe **C**₆ présente une valeur de la constante de médiamutation $4 \cdot 10^3$ supérieure à l'analogue non-cyclométallé. Des mesures de couplage électronique H_{AB} sont à réaliser pour évaluer le degré d'interaction entre les deux centres métalliques.

D'autres cations métalliques légèrement plus volumineux, tels que l'osmium (II), pourraient conduire à des complexes binucléaires plus stables.

Il serait également intéressant de poursuivre la synthèse du ligand pontant monocyclométallant **Lp₃** envisagé. En effet, celui-ci devrait conduire à un ligand pontant moins tendu dans le complexe binucléaire que le ligand pontant bis-cyclométallant **Lp₂**.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques d'un complexe mononucléaire cyclométallé porteur d'une fonction carboxylique (figure 36). Cette fonction permet l'accrochage à TiO₂ et donc une application en tant que photosensibilisateur dans une cellule solaire de type DSSC.

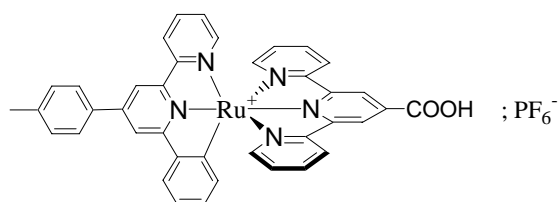


Figure 36 : Complexe mononucléaire cyclométallé préparé et étudié

L'effet de la cyclométallation sur les propriétés et la capacité d'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur ont été étudiées par comparaison avec l'analogue non-cyclométallé.

Comme attendu, une diminution de l'énergie de la transition MLCT est effectivement observée en raison du caractère fortement donneur de la cyclométallation. L'électrochimie a montré que la cyclométallation déstabilise davantage l'orbitale HOMO que l'orbitale LUMO. Notre étude montre également que la polyaromaticité a une influence stabilisante sur le niveau de l'orbitale LUMO car permettant une délocalisation de l'électron excité.

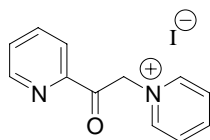
Des mesures d'IPCE, déterminant la capacité d'injection des électrons collectés dans la bande de conduction du semi-conducteur, ont montré de faibles résultats. Pour les deux complexes préparés, cyclométallé ou non, des valeurs d'IPCE de l'ordre de 12-14 % ont été enregistrées. Notons que le complexe non-cyclométallé analogue porteur de deux fonctions carboxyliques avaient conduit à une valeur de l'ordre de 70 %.

La présence d'au moins deux fonctions carboxyliques semble nécessaire pour permettre l'injection d'un électron dans la bande de conduction de TiO₂. Le type de liaison entre TiO₂ et le sensibilisateur, c'est-à-dire son caractère plus ou moins covalent est en cours

par analyse IR de surface. Ainsi, il serait judicieux de préparer soit le complexe cyclométallé analogue au complexe **C**₁₀ mais portant deux fonctions carboxyliques, soit de combiner la cyclométtallation et les fonctions carboxyliques sur le même ligand.

V. Partie expérimentale

Iodure de N-[2-oxo-2-(2-pyridyl)-éthyl]-pyridinium (**1**) :



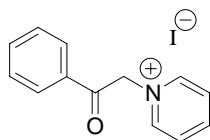
Dans un ballon, sont placés de la 2-acétylpyridine (10,08 g ; 83 mmol), de l'iode (25,56 g ; 100 mmol) et de la pyridine (200 mL). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol froid et à l'éther, puis séché. Aucune purification particulière n'est nécessaire.

Rendement 62 %

Solide noir Pf = 176,0-177,2°C

RMN ¹H (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9,01 (d ; *J* = 6,30 Hz ; 2H) ; 8,88 (d ; *J* = 4,80 Hz ; 1H) ; 8,74 (ddd ; *J* = 7,87 ; 7,72 Hz ; 1H) ; 8,29 (td ; *J* = 7,38 ; 6,69 Hz ; 2H) ; 8,18-8,07 (m ; 2H) ; 7,87-7,82 (m ; 1H) ; 6,52 (s ; 2H).

Iodure de N-[2-oxo-2-(phényl)-éthyl]-pyridinium (**4**) :



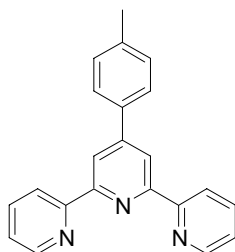
Le composé **3** est préparé de la même manière que le sel de pyridinium **2** à partir d'acétophénone (4,25 g ; 0,035 mol).

Rendement 57 %

Solide noir - Pf = 206,6 °C

RMN ¹H (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8,99 (d ; *J* = 6,38 Hz ; 2H) ; 8,76 (ddd ; 1H) ; 8,29 (td ; 2H) ; 8,09 (dd ; *J* = 7,66 ; 1,48 Hz ; 2H) ; 7,84-7,79 (m ; 1H) ; 7,69 (ddd ; 2H) ; 6,49 (s ; 2H).

4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine (L₁) :



Dans un mortier est écrasé un mélange de 2-acétylpyridine (2,3 g ; 19,6 mmol ; 2 éq), du *p*-tolylaldéhyde (1,18 g ; 9,8 mmol ; 1 éq) et de soude (0,86 g ; 21,5 mmol ; 2,2 éq). Le mélange liquide prend progressivement l'aspect d'une colle puis d'une poudre. La poudre ainsi obtenue est placée dans un ballon de 50 mL en présence d'acétate d'ammonium (5,5 g ; excès) et d'acide acétique (25 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 2h. Une fois revenu à température ambiante, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés, et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée en NaCl, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (éluant : CHCl₃).

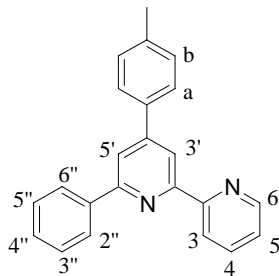
Rendement = 31%

Solide écru - Pf = 166,8 - 167,8°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ = 8,73 (d ; *J* = 0,90 Hz ; 4H) ; 8,69 (d ; *J* = 7,95 Hz ; 2H) ; 7,89-7,81 (m ; 4H) ; 7,31-7,34 (m ; 4H) ; 2,44 (s ; 3H).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ = 148,6 ; 137,3 ; 129,6 ; 127,1 ; 123,8 ; 121,6 ; 118,7 ; 21,2.

4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine (L₂) :



Dans un ballon de 100 mL, sont placés 8 g d'alumine. Un mélange de p-toluyldaldéhyde (984 mg ; 8,2 mmol ; 1éq) et de 2-acétylpyridine (1,02 g ; 8,2 mmol ; 1éq) est ajouté goutte à goutte au moyen d'une pipette pasteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes. 20 mL de méthanol sont alors additionnés, puis le sel de pyridinium **4** (2,8 g ; 8,6 mmol ; 1,05éq) et 10 g d'acétate d'ammonium. Le milieu est porté à reflux pendant 3h. Une fois revenu à température ambiante, l'alumine est filtrée et lavée avec 3x40 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 3x50 mL d'eau distillée et 50 mL de NaCl_{aq} saturée. Elle est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (CHCl₃).

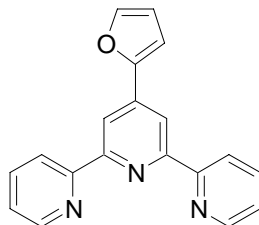
Rendement = 46 %

Cristaux jaune pâle - Pf= 125,4 °C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,74 (dd ; J = 5,0 Hz ; 1H ; H⁶) ; 8,68 (d ; J = 8,0 Hz ; 1H ; H³) ; 8,64 (d ; J = 1,4 Hz ; 1H ; H^{3'}) ; 8,21 (dd ; J = 1,2 et 8,0 Hz ; 2H ; H^{2''} + H^{6''}) ; 7,99 (d ; J = 1,6 Hz ; 1H ; H^{5'}) ; 7,86 (ddd ; J = 8,0 ; 7,5 ; 1,7 Hz ; 1H ; H^b) ; 7,80 (d ; J = 8,0 Hz ; 2H ; H^{4''} + H^{5''}) ; 7,57 – 7,46 (m ; 3H ; H^{3''} + H^{4''} + H^{5''}) ; 7,35 (dd ; J = 1,1 et 7,8 Hz ; 3H ; H^a + H⁵) ; 2,44 (s ; 3H ; CH₃).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 157,1 ; 156,1 ; 150,1 ; 148,6 ; 139,4 ; 139,0 ; 137,2 ; 135,6 ; 129,6 ; 128,9 ; 128,6 ; 127,0 ; 123,7 ; 121,6 ; 118,3 ; 117,3 ; 21,2.

4'-(Furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L₃**) :



Dans un ballon de 100 mL, sont placés 8 g d'alumine. Un mélange de 2-furfural (790 mg ; 8,2 mmol ; 1éq) et de 2-acétylpyridine (1,02 g ; 8,2 mmol ; 1éq) est ajouté goutte à goutte au moyen d'une pipette pasteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes. 20 mL de méthanol sont alors additionnés, puis le sel de pyridinium **1** (2,8 g ; 8,6 mmol ; 1,05éq) et 10 g d'acétate d'ammonium. Le milieu est porté à reflux pendant 3h. Une fois revenu à température ambiante, l'alumine est filtrée et lavée avec 3x40 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 3x50 mL d'eau distillée et 50 mL de NaCl_{aq} saturée. Elle est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (CHCl₃).

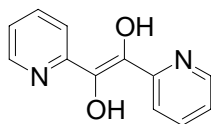
Rendement = 41%

Solide jaune - Pf= 219,6°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,74 (dd ; J=5,0 ; 1,8 Hz ; 2H ; H-6,6'') ; 8,72 (s ; 2H ; H-3',5') ; 8,65 (d ; J=7,9 Hz ; 2H ; H-3,3'') ; 7,88 (ddd ; J=7,9 ; 7,8 ; 1,8 Hz ; 2H ; H-4,4'') ; 7,59 (d ; J=1,8 Hz ; 1H ; H-5 furanne) ; 7,33-7,38 (m ; 2H ; H-5,5'') ; 7,12 (d ; J=3,6 Hz ; 1H ; H-3 furanne) ; 6,57 (dd ; J=3,6 ; 1,8 Hz ; 1H ; H-4 furanne).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 156,13 ; 155,97 ; 149,13 ; 143,68 ; 139,56 ; 136,85 ; 123,85 ; 121,27 ; 115,15 ; 112,09 ; 109,13.

Pyridoïne (**5**) :



Dans un tricol, sont placés 21,4 g de picolinaldéhyde (0,20 mol ; 2 éq) dissous dans 100 mL d'éthanol et 2,13 g de NaCN (0,10 mol ; 1éq) dissous dans 50 mL d'eau. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 1h30. Une fois revenu à température ambiante, les cristaux formés sont filtrés et rincés à l'eau pour éliminer le cyanure de sodium et avec un minimum d'éthanol.

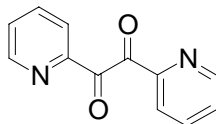
Rendement 93%

Cristaux oranges - pF = 158°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,47 - 8,45 (m; 2H) ; 7,88 - 7,85 (m; 4H) ; 7,20 (ddd ; 2H ; J = 1,60 ; 5,20 ; 6,1 Hz).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 156,5 ; 145,5 ; 137,4 ; 137,1 ; 121,0 ; 119,4.

1,2-dipyridyléthanedione ou 2,2'-pyridyl (6) :



Dans un ballon de 250 mL, du dioxyde de manganèse (25 g ; 0,288 mol ; 3,2 éq) est ajouté à une solution de pyridoïne **4** (20 g ; 0,09 mol) dissoute dans 100 mL de chloroforme. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 17h. L'excès de MnO₂ est filtré et le chloroforme évaporé sous vide. L'extrait est recristallisé dans l'éthanol.

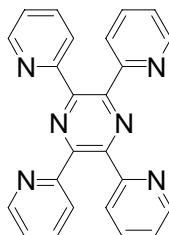
Rendement 90%

Solide jaune pâle - Pf = 152,9 °C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,59 (d ; J = 4,77 Hz ; 1H) ; 8,21 (d ; J= 7,86 Hz ; 1H) ; 7,93 (td, J= 1,62 ; 8,13 ; 8,11 Hz ; 1H) ; 7,49 (td, J = 1,02 ; 4,78 ; 4,78 Hz ; 1H)

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 196,8 ; 151,7 ; 149,4 ; 137,1 ; 127,8 ; 122,3

2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (Lp₁) :



Dans un bicol de 500 mL muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 10 g (0,047 mol) de pyridoïne et 45,2 g d'acétate d'ammonium sont chauffés à 140°C pendant 3h30. Après refroidissement à température ambiante, le solide formé est filtré et recristallisé dans l'éthanol puis dans de la pyridine.

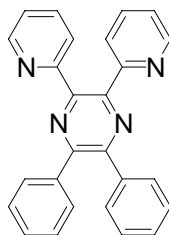
Rendement 15 %

Cristaux jaunes - pF = 294,5 °C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,38 (4H ; dd ; J = 4,85 Hz) ; 8,0 (4H ; dd ; J = 1,0 et 7,4 Hz) ; 7,49 (4H ; ddd ; J = 1,75 ; 7,68 et 7,92 Hz) ; 7,23 (4H ; ddd ; J = 1,13 ; 4,92 et 4,63Hz).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 156,7 ; 149,3 ; 148,4 ; 136,4 ; 124,4 ; 122,9.

2,3-Diphényl-5,6-di-(2'-pyridyl)-pyrazine (Lp₂) :



Une solution du composé **6** (600 mg ; 2,83 mmol ; 1 éq) et de diphényléthylènediamine (600 mg ; 2,83 mmol ; 1 éq) dans 20 mL d'éthanol est chauffée à reflux pendant 1h. après refroidissement, l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif et l'extrait est repris dans 20 mL de xylène. 726 mg de chloranil (2,95 mmol ; 1,05 éq) sont alors ajoutés et le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 5h. Une fois revenu à

température ambiante, le milieu réactionnel est acidifié par ajout d'HCl. Le milieu réactionnel est alors extrait pour éliminer le chloranil, puis basifié par ajout de Na₂CO₃. La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme. Les phases organiques sont réunies séchées sur MgSO₄, filtrées puis concentrées sous vide. Le produit attendu est recristallisé dans du toluène.

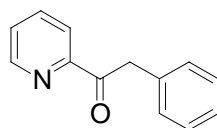
Rendement 58 %

Cristaux jaunes - pF = 227 – 229 °C (se décompose)

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,36 (dd ; J = 4,75 Hz ; 2H) ; 8,09 (d ; J = 7,88 Hz ; 2H) ; 7,80 (td ; J = 1,68 ; 7,70 Hz ; 4H) ; 7,63-7,59 (m ; 4H) ; 7,35 – 7,32 (m ; 6H) ; 7,20 (td ; J = 4,87 ; 7,41 Hz ; 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 157,2 ; 148,7 ; 148,4 ; 138,3 ; 136,4 ; 129,9 ; 128,6 ; 128,2 ; 124,3 ; 122,8.

2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone (12) :



A une suspension de magnésium (2,0 g ; 0,084 mol ; 2,9 éq) dans 10 mL de diéthyléther anhydre est additionné goutte à goutte une solution de bromure de benzyle dans 45 mL d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2heures, jusqu'à ce que le magnésium ait entièrement réagi. 3,0 g de 2-cyanopyridine (0,029 mol ; 1éq) dissous dans 50 mL d'éther sont alors additionnés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité 18h à température ambiante puis hydrolysé dans un mélange eau/glacé. 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 33% sont ajoutés doucement, agitation 30 minutes. La solution est neutralisée par ajout de Na₂CO₃. La phase étherée est séparée et la phase organique extraite à l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées par une solution saturée en NaCl, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous vide. L'attendu est purifié sur chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 3 :1)

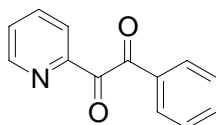
Rendement 92%

Huile brune (à conserver au frigo)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8,72 (d ; 1H ; J = 4,8 Hz) ; 8,06 (d ; 1H ; J = 7,6 Hz) ; 7,81 (td ; 1H) ; 7,50 (td ; 1H ; J = 1,6 et 7,6 Hz) ; 7,34 – 7,22 (m ; 5H) ; 4,57 (s ; 2H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 198,6 ; 152,7 ; 148,6 ; 136,5 ; 134,6 ; 129,6 ; 127,7 ; 126,8 ; 126,0 ; 121,9 ; 43,6.

2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthylène dione (9) :



1,24 g de dioxyde de sélénium (0,011 mol ; 1,1éq) dissous dans 5 mL de dioxane et 2 mL d'eau sont chauffés à 55°C jusqu'à dissolution du solide ; puis 2 g de 2-phényl-1-pyridyléthanone (0,01 mol ; 1éq) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 16h. Une fois revenu à température ambiante, le sélénium est filtré et rincé à l'éther. 15 mL d'eau sont ajoutés au filtrat, la phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées sous vide. La purification se fait par chromatographie sur colonne de silice (éluant :cyclohexane/acétate d'éthyle 7 : 3)

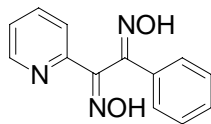
Rendement 33 %

Solide blanc

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8,66 (d ; J = 4,79 Hz ; 1H) ; 8,21 (dd ; J = 0,89 ; 7,86 Hz ; 1H) ; 7,96 – 7,92 (m ; 3H) ; 7,64 (td ; 1H) ; 7,53 – 7,47 (m ; 3H)

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 197,4 ; 196,9 ; 149,8 ; 148,0 ; 145,0 ; 140,9 ; 135,6 ; 130,7 ; 128,1 ; 124,0 ; 123,2.

2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthylène dioxime (8) :



Un mélange de 1-phényl-2-pyridyléthanedione (1,61 g ; 0,076 mol), de chlorhydrate d'hydroxylamine (5,3 g ; 0,076 mol ; 10 éq), d'acétate de sodium trihydraté (10,3 g ; 0,076 mol ; 10 éq) dissous dans 50 mL d'éthanol et 50 mL d'eau sont chauffés à reflux 20h. Après évaporation de l'éthanol, la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organique sont séchées sur MgSO₄, filtrées sur coton puis concentrées sous vide. Purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 1 : 1).

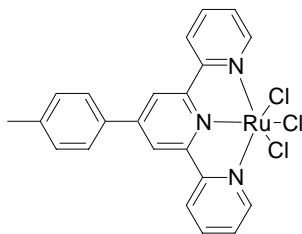
Rendement 72%

Solide blanc - Pf = 220,9 °C

RMN ¹H (250 MHz, DMSO): δ= 11,78 (s ; 1H ; OH) ; 11,23 (s ; 1H ; OH) ; 8,44 (d ; 1H) ; 7,95 (d ; J= 7,8 Hz ; 1H) ; 7,86 (td ; 1H) ; 7,48 (d ; 2H) ; 7,35 (d ; 4H).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ = 152,8 ; 151,9 ; 150,9 ; 149,2 ; 136,9 ; 133,7 ; 129,0 ; 128,6 ; 125,8 ; 124,0 ; 119,9.

Trichlorure de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C₁) :



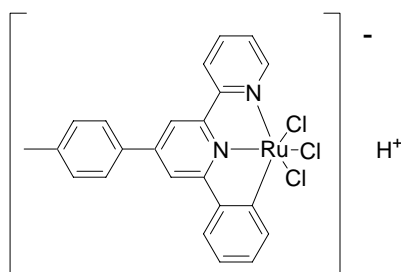
Dans un ballon, sont placés le ligand **L**₁ (64,9 mg ; 0,200 mmol), RuCl₃.xH₂O (35-40% Ru, 50 mg ; ≈ 0,24 mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (7 mL). Le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

Rendement 89 %

Poudre brun foncé

Produit non caractérisé.

Trichlorure de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine (C₂) :



Le complexe C₂ est préparé selon le même mode opératoire que C₁.

Rendement 92 %

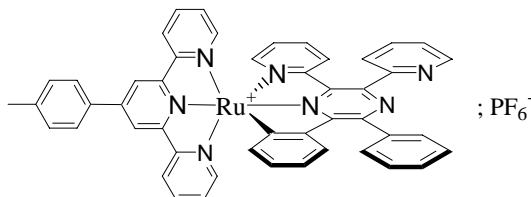
Poudre brun foncé

Produit non caractérisé.

Préparation de complexes hétéroleptiques binucléaires :

1) Préparation de complexes hétéroleptiques mononucléaires

Mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,3-diphényl-5,6-di-(2'-pyridyl)-pyrazine (C₃):



Dans un ballon, sont placés **C**₁ (40 mg ; 0,075 mmol), AgBF₄ (48 mg ; 0,249 mmol ; 3,3éq) et 15 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer AgCl, la Célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone du filtrat est ensuite évaporée au rotavapor et 80 mL de *n*-BuOH sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **Lp**₂ (30 mg ; 0,075 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF₆ dissous dans l'eau est ajouté. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessiccateur. Le complexe est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétone / eau distillée / KNO₃ aq saturée 9 : 1 : 0,1).

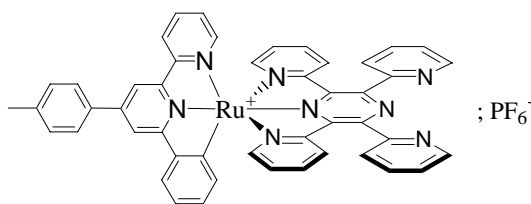
Rendement 35 %

Poudre rose

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) : cf annexe

ES/MS : 810,19 [M-PF₆]²⁺

Mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (C₄):



Le complexe **C**₄ a été préparé selon le même mode opératoire que **C**₃ à partir des complexes **C**₂ et du ligand pontant **Lp**₂.

Rendement 32 %

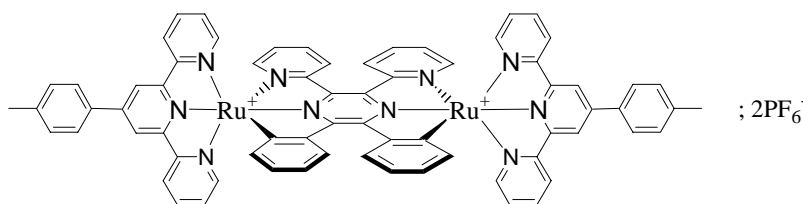
Poudre rose

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) : cf annexe

ES/MS : 810,18 [M-2PF₆]⁻²⁺

2) *Préparation des complexes hétéroleptiques binucléaires*

Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,3-diphényl-5,6-di-(2'pyridyl)-pyrazine (C₅) :



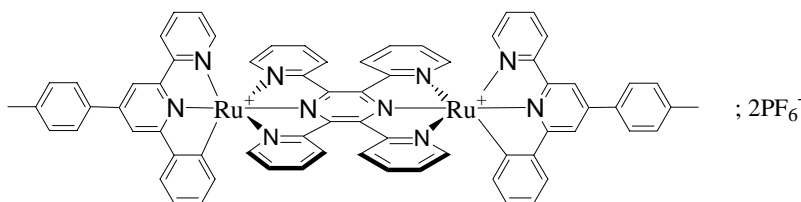
Dans un ballon, sont placés **C₁** (13 mg ; 0,024 mmol), AgBF₄ (16 mg ; 0,081 mmol ; 3,3éq) et 5 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer les sels d'AgCl, la célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone est ensuite évaporée au rotavapor et 30 mL de *n*-BuOH sont ajoutés. Sont alors additionnés le complexe mononucléaire **C₇** (22 mg ; 0,023 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF₆ dissous dans l'eau est ajouté. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessiccateur. Le complexe n'a pas été purifié et est directement engagé dans l'étape d'oxydation.

Rendement 6 %

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) : cf annexe

ES/MS : 810,2 (fragment mononucléaire) ; 1234,2 [M-2PF₆]⁻²⁺

Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (C₆):



Le complexe **C₆** a été préparé de la même manière que **C₅** à partir du complexe **C₂** et du ligand pontant **Lp₂** en partant du même nombres de moles.

Rendement 10 %

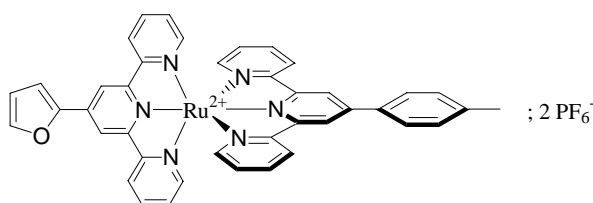
RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) : cf annexe

ES/MS : 810,2 (fragment mononucléaire) ; 1232,2 [M-2H-2PF₆⁻]²⁺

Préparation de complexes hétéroleptiques porteurs d'une fonction acide carboxylique :

1) *Préparation des complexes hétéroleptiques précurseurs **C₉** et **C₁₀** :*

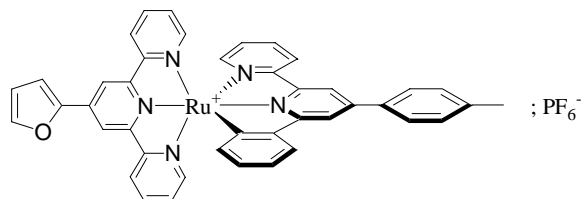
Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C₇**):**



Dans un ballon, sont placés **C₁** (167 mg ; 0,315 mmol), AgBF₄ (172 mg ; 0,945 mmol ; 3éq) et 100 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer les sels d'AgCl, la célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone est ensuite évaporée au rotavapor et 150 mL de *n*-BuOH sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **L₃** (94 mg ; 0,315 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF₆ dissous dans l'eau est ajouté.

Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessiccateur. Le complexe n'a pas été purifié et est directement engagé dans l'étape d'oxydation.

Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (C₈):



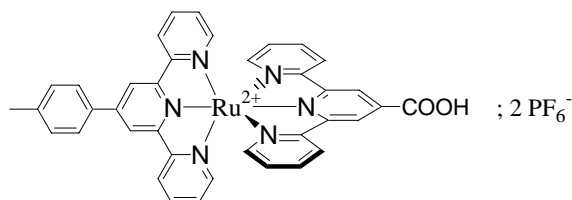
Le complexe C₈ a été préparé de la même manière que C₇ à partir du complexe C₂ puis engagé dans l'étape d'oxydation.

2) Oxydation directe du cycle furanne sur le complexe : Procédure générale.

Dans un Erlenmeyer, sont placés le complexe C_x (0,173 mmol) et du permanganate de potassium (356 mg ; 2,25 mmol). Est ajoutée une solution acétonitrile (40 mL) / eau distillée (40 mL) dont le pH est ajusté à 14 par addition de potasse. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. L'excès de KMnO₄ est ensuite neutralisé avec une solution de thiosulfate de sodium à 10%. La solution est filtrée sur Célite pour éliminer le dioxyde de manganèse qui est lavé avec de l'acétonitrile. Le filtrat est acidifié avec HCl dilué jusqu'à pH=3, et une solution aqueuse de KPF₆ (1,50 g) est ajoutée. Après évaporation de l'acétonitrile, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché.

Le complexe est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétone / eau / solution aqueuse saturée en NaNO₃ 70 : 30 : 1).

Acide bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique (C₉):

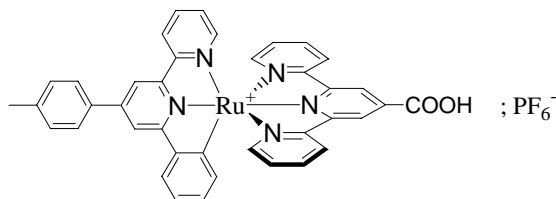


Rendement 20 %

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 9,27 (s ; 2H) ; 8,96 (s ; 2H) ; 8,60 (d ; 4H ; J = 8,07 Hz) ; 8,09 (d ; 2H ; J = 8,07) ; 7,89 (q ; 4H ; J = 8,05 et 16,2Hz) ; 7,56 (t ; 4H) ; 7,12 – 7,08 (m ; 4H) ; 2,52 (s ; 3H).

ES/MS : 351,06 [M]²⁺

Acide mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C₁₀):



Rendement 22 %

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 9,28 (s ; 2H) ; 8,89 (s ; 1H) ; 8,82 – 8,70 (m ; 4H) ; 8,24 (d ; 2H ; J = 8,05 Hz) ; 8,10 – 8,06 (m ; 2H) ; 7,71 (d ; 4H ; J = 6,8 Hz) ; 7,63 (d ; 2H) ; 7,32 – 7,30 (m ; 2H) ; 6,95 (t ; 1H) ; 6,70 (t ; 1H) ; 5,83 (d ; 1H, J = 7,3 Hz) ; 2,70 (s, 3H).

ES/MS : 700,1 [M-PF₆]²⁺

CHAPITRE 3 :

Préparation de complexes de Ruthénium (II)
porteurs d'un groupement O-alkyl thiophène en
position 4'

CHAPITRE 3 :

Préparation de complexes de Ruthénium (II) porteurs d'un groupement O-alkyl thiophène en position 4'

I. Introduction

Pour une bonne capture de la lumière, les cellules solaires DSSC doivent être sensibilisées par un colorant dont le spectre d'absorption couvre au maximum le spectre solaire. Après l'injection photoinduite d'un électron depuis le photosensibilisateur dans la bande de conduction de TiO₂, l'efficacité de la DSSC dépend d'un bon transport de charge à travers l'électrolyte responsable de la régénération du colorant oxydé. L'électrolyte le plus efficace à ce jour est le couple I₃⁻/I⁻ dans un solvant comme l'acétonitrile ou le 3-méthoxypropionitrile. Les électrolytes liquides présentent toutefois des inconvénients dans la production et l'utilisation des cellules photovoltaïques :

- ✓ une évaporation du solvant ayant pour effet une faible stabilité à long terme et une baisse des performances de la cellule,
- ✓ à température ambiante, les sels tels que LiI, KI et NaI sont très peu solubles dans les solvants organiques. Ils précipitent lorsque la cellule est utilisée à plus basse température,
- ✓ les solvants organiques sont généralement incompatibles avec une fermeture hermétique des cellules.

Pour résoudre ces problèmes, plusieurs essais ont été entrepris en solidifiant le liquide par ajout de gélifiants ou en le remplaçant par des solides conducteurs organiques ou inorganiques. Un intérêt particulier s'est porté sur l'association directe d'un polymère conducteur au colorant par polymérisation électrochimique du pyrrole *in situ*⁶³. Récemment, la polymérisation électrochimique de complexes de ruthénium terpyridiniques porteurs d'un groupement thiényl a été démontrée^{93,94} ; le groupement thiényl ayant un effet important sur

⁶³ K. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Cells*, **1998**, 55, 113

⁹³ (a) J. Hjelm, E. C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C. E. Housecroft, E. Mukhtar and E. Schofield, *Chem. Commun.*, **2002**, 284 ; (b) S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 137 ; (c) Edwin C. Constable, Robyn W. Handel, Catherine E. Housecroft, Angeles Farràn Morales, Lucia Flamigni and Francesco Barigelletti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 7, 1220

⁹⁴ M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358(11), 3075

les propriétés photophysiques des complexes. Constable *et al.*¹ ont publié en 2004 la préparation et l'étude d'un complexe de Ru(II) terpyridinique **C₁₄** porteur à la fois d'une fonction d'ancrage sur TiO₂ et d'un groupement thiényle, précurseur de polythiophène (figure 37). L'étude de ce colorant dans une cellule DSSC a été réalisée par comparaison avec le complexe **C₁₃** analogue ne présentant pas le groupement thiényle.

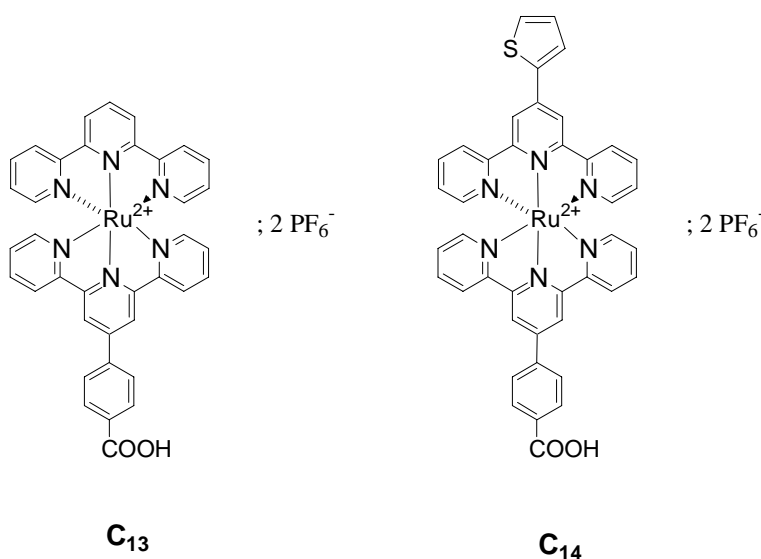


Figure 37 : Complexes étudiés pour déterminer l'influence du groupement thiényle

Après accrochage sur TiO₂, ils ont constaté que l'efficacité à convertir l'énergie solaire en énergie électrique de la cellule réalisée à partir de **C₁₄** était cinq fois inférieure à celle de **C₁₃**. Pourtant, ces deux colorants présentent un spectre d'absorption similaire (483 et 495 nm pour **C₁₃** et **C₁₄** respectivement). Ils démontrent alors qu'il y a baisse de la valeur de l'IPCE en raison d'une injection inefficace de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

En effet, les faibles capacités à convertir la lumière en énergie peuvent être dues à des molécules inactives en tant que sensibilisateurs n'étant pas capable d'injecter leurs électrons après excitation⁹⁵. La localisation de l'orbitale depuis laquelle l'électron est injecté est décisive. Admettons que les orbitales redox sont équivalentes à celles spectroscopiques. L'énergie de l'orbitale LUMO est établie par le ligand sur lequel se situe l'électron excité.

¹ E. Figgemeier, V. Aryanos, E. C. Constable, R. W. Handel, C. E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 117

⁹⁵ K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L. Pratap Singh, H. Suguhira, K. Sayama, S. Murata, M. Tachiya, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.B*, **2002**, 106, 374

Pour une bonne injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, l'orbitale LUMO doit être localisée sur le ligand porteur de la fonction du groupement carboxylique, fixé à TiO₂.

Le substituant thiényle, directement fixé en 4' sur la terpyridine abaisse l'énergie de la LUMO, beaucoup plus que le groupement Ph-COOH. Ils ont donc conclu que la LUMO dans C₁₄ n'est plus dominée par le ligand porteur du groupement Ph-COOH mais au contraire par le ligand porteur du groupement thiényle. L'électron excité semble donc localisé sur la terpyridine porteuse du groupement thiényle et non plus celle fixée sur TiO₂.

Partant de ces conclusions, nous avons cherché à « déconjuguer » ce groupement thiényle de la terpyridine, tout en gardant ce précurseur d'électropolymérisation. En effet, si la conjugaison électronique entre le groupement thiényle et l'entité terpyridinique, l'électron excité ne devrait plus pouvoir se délocaliser sur le groupement thiényle et devrait donc être localisé sur le ligand porteur du groupement carboxylique par lequel se fait l'injection dans la bande de conduction.

Dans ce but, nous avons synthétisé des ligands tridentates porteurs d'un groupement O-alkylthiophène :

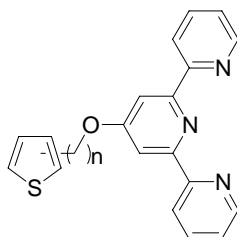


Figure 38 : Ligands tridentates cibles

La substitution en position 2 du thiophène permettrait des polymères linéaires, et celle en position 3 offrirait des polymères pendants.

A partir des ligands obtenus, nous avons préparé des complexes de ruthénium(II) homoleptiques d'une part, pour étudier l'effet d'un groupement O(CH₂)_nThio et son électropolymérisation, et hétéroleptiques d'autre part, pour la sensibilisation de TiO₂ (figure 39). Le complexe C₁₇ a été envisagé pour conduire au complexe porteur d'un groupement carboxylique, la fonction furanne étant un précurseur de cette fonction.

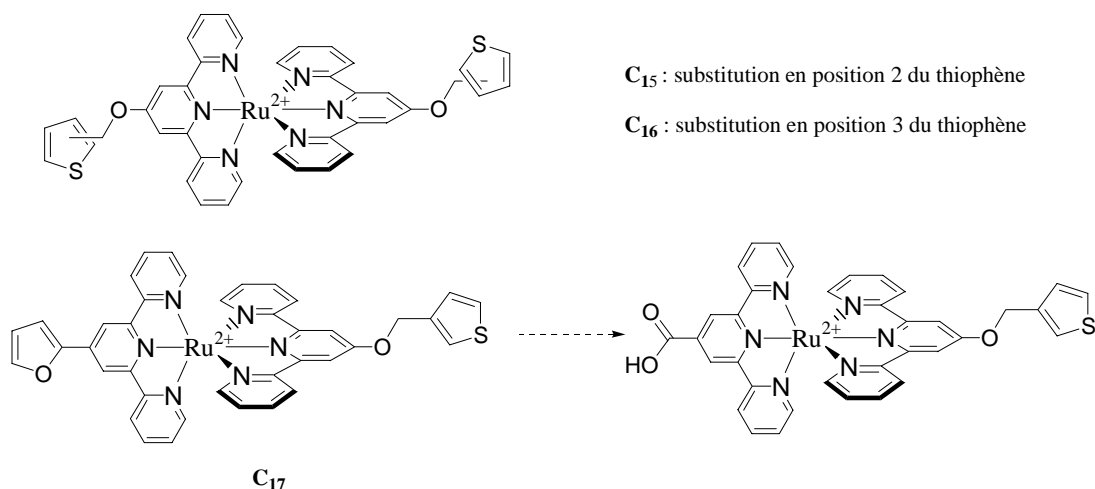


Figure 39 : Complexes cibles

II. Synthèse des ligands

1. A partir de la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine

La O-fonctionnalisation en position 4' d'une terpyridine se fait généralement à partir de deux intermédiaires : la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine et de son précurseur la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone⁹⁶ (schéma 42).

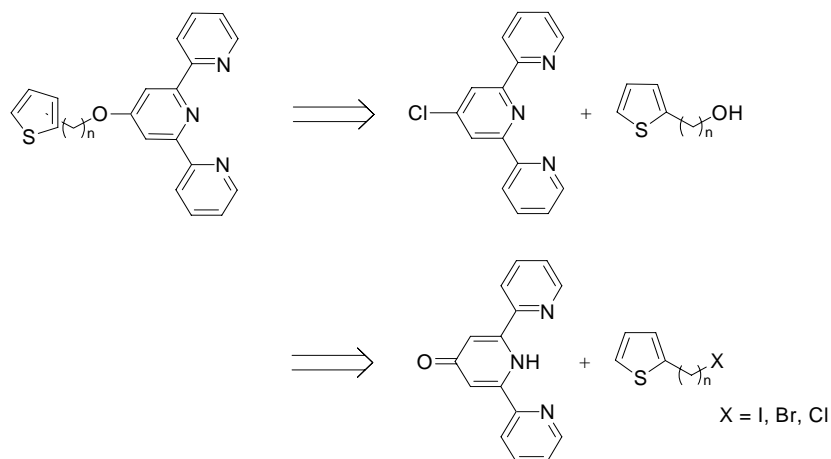


Schéma 42

⁹⁶ (a) E.C. Constable, M.D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1990**, 1405. (b) U.S. Schubert, S. Schmatloch, A.A. Precup, *Des Monomers Polym.* **2002**, 5, 211

La méthode de Newkome et He⁹⁷, largement utilisée, consiste en une réaction de substitution nucléophile aromatique du groupement chlorure dans la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine avec différents alcools ou thiols en présence d'un excès de potasse dans le DMSO. Cette réaction permet d'obtenir les dérivés éthers avec de très bons rendements, par contre, la température élevée de réaction et l'excès nécessaire d'alcool limitent les chaînes alkyles pouvant être ajoutées.

C'est cette méthode qui a d'abord été testée au laboratoire⁹⁸, le choix s'étant alors porté sur une chaîne alkyle à 4 carbones (schéma 43). Malheureusement, en utilisant ces conditions, la chaîne alkyle n'a pas pu être introduite, et ce, même après des temps de réaction longs (>48 heures). Les produits de départ sont alors récupérés quantitativement.

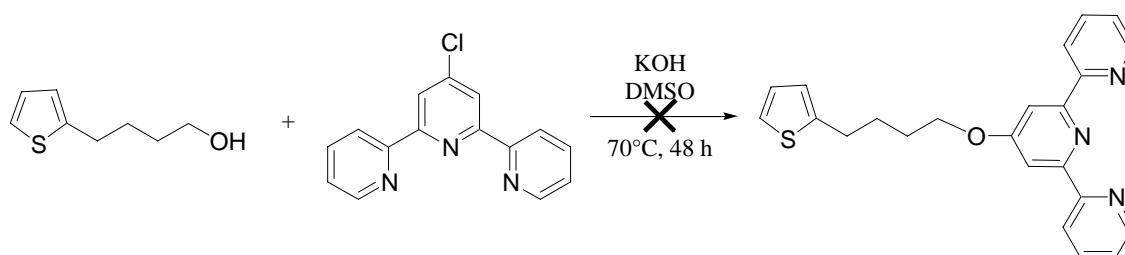


Schéma 43

Nous avons donc opté pour la seconde voie utilisant comme intermédiaire la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone.

2. A partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone

La méthode décrite par Constable *et al.*⁹⁹ à partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone met en jeu une réaction de substitution nucléophile aromatique de type S_N² (schéma 44). Pour une attaque nucléophile efficace sur la chaîne alkyle, de très bons groupements partants sont requis, comme des tosylates ou des dérivés halogénés. Cette méthode permet l'introduction de molécules plus compliquées, comme des carbohydrates dans des rendements modérés.

⁹⁷ (a) G.R. Newkome, E. He, *J. Mater.*, **1997**, 7, 1237. (b) R.-A. Fallahpour, *Synthesis*, **2003**, 155. (c) U. S. Schubert C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4705

⁹⁸ Thèse J. HUSSON, Université de Metz, 2004

⁹⁹ (a) D. Armspach, E.C. Constable, C.E. Housecroft, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 193. (b) X. Liu, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, M.A. Halcrow, *Polyhedron* **2001**, 20, 2889. (c) E.C. Constable, C.E. Housecroft, C.B. Smith, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1011.

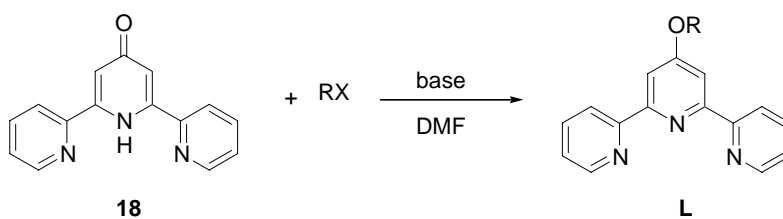


Schéma 44

Une autre méthode récemment publiée, celle de Hovinen¹⁰⁰ consiste en une réaction de Mitsunobu (schéma 45), réaction couramment utilisée pour la synthèse d'arylalkyl éthers¹⁰¹.

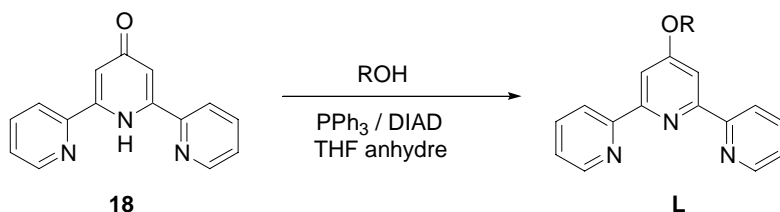


Schéma 45

D'après la littérature, le traitement équimolaire de 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone **18** avec l'alcool primaire approprié dans du THF anhydre en présence de triphénylphosphine et de diisopropylazodicarboxylate conduit au dérivé terpyridinique **L** voulu avec de très bons rendements.

Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de synthétiser les ligands présentant un seul groupement CH₂ entre le thiophène et la partie « O-terpyridine » :

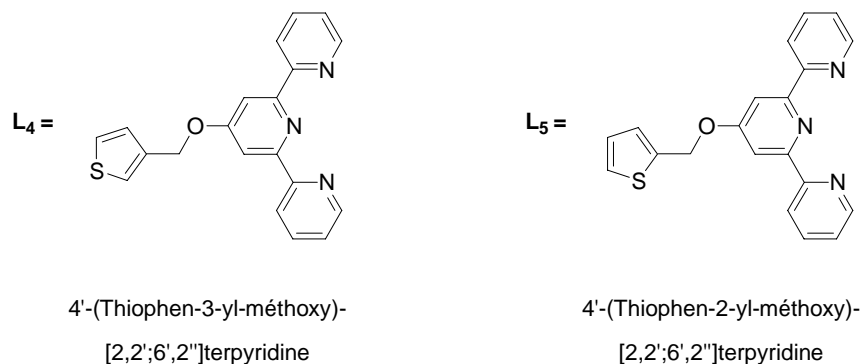


Figure 40 : Ligands cibles

¹⁰⁰ J. Hovinen, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 5707

¹⁰¹ D.L. Hughes, *Org. react.*, **1992**, 42, 335

Le schéma de rétrosynthèse a donc été envisagé comme présenté dans le schéma 46.

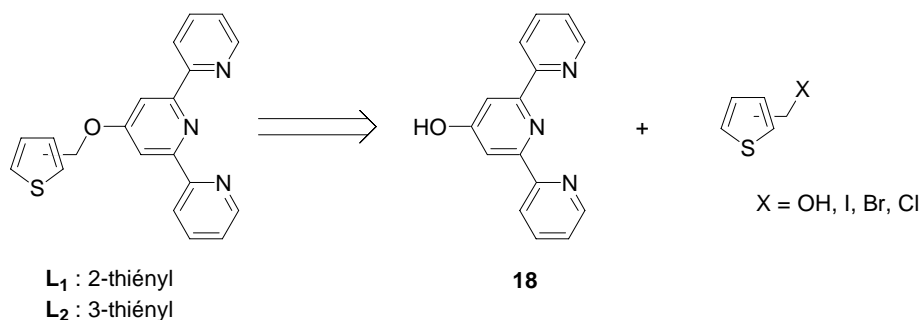


Schéma 46

Il nous faut donc préparer de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone **18**, ainsi que les dérivés thiophéniques dans les positions 2 et 3.

a. Synthèse de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone

La pyridone **18** est préparée en deux étapes¹⁰². La première, introduite dans le schéma 47, consiste en une condensation de Claisen de l'acétone en présence d'un excès de 2-picolinate d'éthyle pour conduire à la 1,5-di-pyridylpentane-1,3,5-trione **19**. La fermeture du cycle se fait par réaction avec de l'acétate d'ammonium pour conduire au tautomère pyridone, 2,2';6',2''terpyridin-4'(1'H)-one.

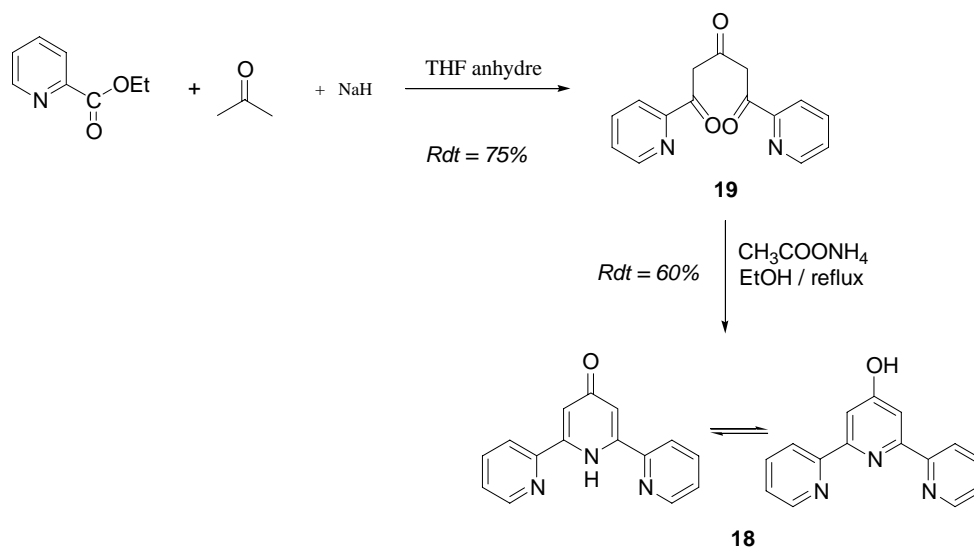


Schéma 47

¹⁰² E.C. Constable and M.D. Ward *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1990**, 1405

b. Synthèse des dérivés thiophéniques

Disposant des deux aldéhydes théniques, nous avons tout d'abord préparé les alcools théniques par réduction par NaBH₄ des aldéhydes correspondants. Les alcools thiényliques dans les positions 2 et 3 ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (schéma 48).

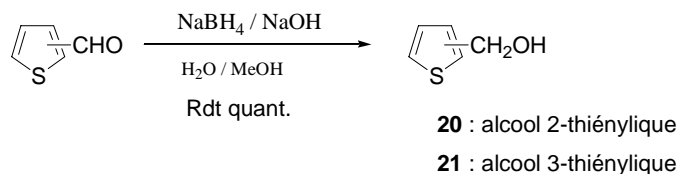


Schéma 48

Les alcools ainsi obtenus, la méthode de Hovinen nous semblait plus rapide que la celle de Constable. Malheureusement, cette voie n'a pas abouti ; les réactifs de départ sont récupérés quantitativement (schéma 49).

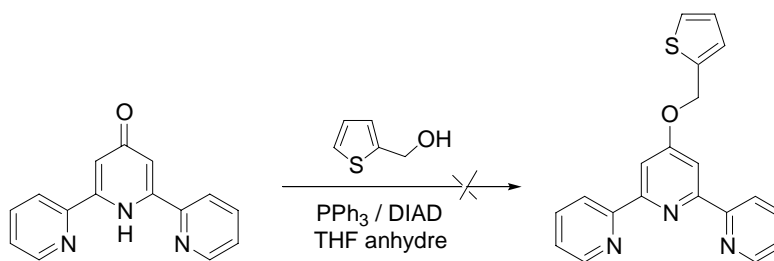


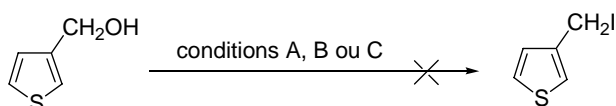
Schéma 49

Nous nous sommes donc reportés à la méthode de Constable à partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone et des halogénométhylthiophènes appropriés pour conduire aux ligands finaux souhaités : 4'-(3-thényloxy)-2,2';6',2"-terpyridine, L₄ et 4'-(2-thényloxy)-2,2';6',2"-terpyridine, L₅.

Il nous faut donc à présent préparer les dérivés halogénés.

Des essais ont été réalisés afin d'obtenir le dérivé iodé à partir de l'alcool 3-thiénylique (schéma 50). Les premières conditions classiques ont consisté à dissoudre l'alcool dans du dichlorométhane en présence de 1,1 équivalents d'imidazole et de triphénylphosphine. 1,1 équivalents de diode sont ensuite additionnés en petites portions en

maintenant la température à 20°C à l'aide d'un bain de glace. Après agitation pendant 15h et traitement de la réaction, le produit iodé n'a pas été obtenu. D'autres conditions récemment publiées¹⁰³ ont également été testées en mettant en réaction uniquement de l'iodure de sodium et l'alcool thénolique dans de l'acétonitrile en présence d'amberlyst 15. Cet essai n'a pas non plus abouti. Enfin, dans un dernier essai qui a été tout aussi infructueux, nous avons fait réagir l'alcool en présence de chlorotriméthylsilane, d'iodure de sodium dans l'acétonitrile à température ambiante¹⁰⁴.



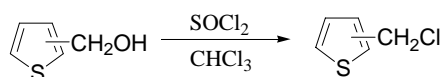
Conditions A : 1,1 éq. I₂ / 1,1 éq. Imidazole / P(Ph)₃ / CH₂Cl₂
TA / 15h

Conditions B : 1 éq. NaI / Amberlyst 15 / CH₃CN
TA / 15h

Conditions C : 2 éq. ClSiMe₃ / 2 éq. NaI / CH₃CN
TA / 15h

Schéma 50

Par contre, les chlorométhylthiophènes ont été obtenus avec de très bons rendements en substituant classiquement le groupement alcool par un chlore par réaction avec SOCl₂ (schéma 51).



22 : 2-thényl : rdt = 75 %

23 : 3-thényl : rdt = 83 %

Schéma 51

c. Condensation de la 4'-Hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine sur les dérivés thiophéniques

L'énolate de la 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine, forme tautomérique de la 2,6-bis(pyrid-2-yl)-4-pyridone, peut être préparé in situ dans une suspension de carbonate de

¹⁰³ T. Mahmood, H. Rahman, L. Zahra, *Synlett*, **2004**, 4, 635

¹⁰⁴ W.C. Groutas, D. Felker, *Synthesis*, **1980**, 861

sodium dans de la DMF et agit alors comme nucléophile dans une réaction¹⁰⁵ de substitution nucléophile aromatique de type S_N^2 .

Les terpyridines finales ont été obtenues avec un rendement d'environ 80 % (schéma 52).

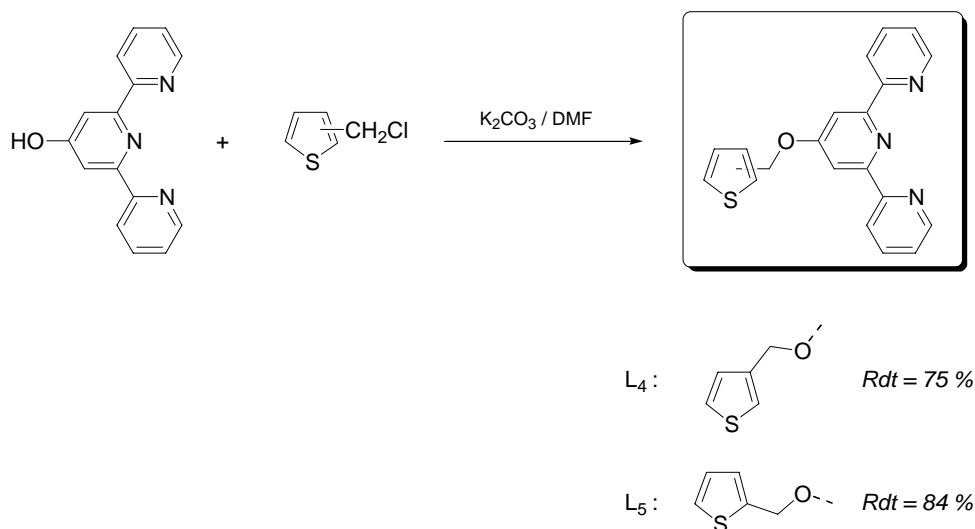


Schéma 52

A partir des ligands L_3 (cf chapitre 1 partie A), L_4 et L_5 à présent synthétisés, des complexes de ruthénium (II) homoleptiques et hétéroleptiques ont été préparés et étudiés.

III. Préparation des complexes terpyridiniques de ruthénium

Des complexes homoleptiques et hétéroleptiques (figure 41) ont été préparés à partir des ligands synthétisés.

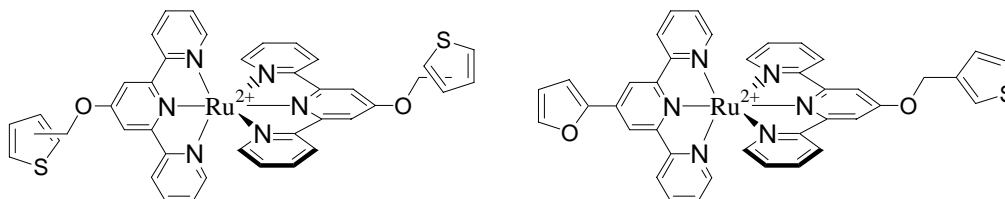


Figure 41 : Complexes préparés présentant un groupement thényloxy

¹⁰⁵ P. R. Andres, H. Hofmeier, B. G.G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Synthesis*, **2003**, 18, 2865

1. Préparation des complexes homoleptiques de Ruthénium (II)

Les complexes homoleptiques de ruthénium (II) ont été préparés en faisant réagir deux équivalents de ligand avec un équivalent de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ à reflux d'un mélange méthanol / eau distillée pendant une heure. Une purification sur colonne de silice conduit aux complexes homoleptiques avec de très bons rendements.

Le complexe de Ru(II), $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, est préparé de manière très rapide à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans du DMSO, le milieu réactionnel est chauffé sous argon dix minutes au bec Bunsen¹⁰⁶. Une fois revenu à température ambiante, l'addition d'acétone fait précipiter le complexe qu'il suffit alors de filtrer et de laver à l'acétone.

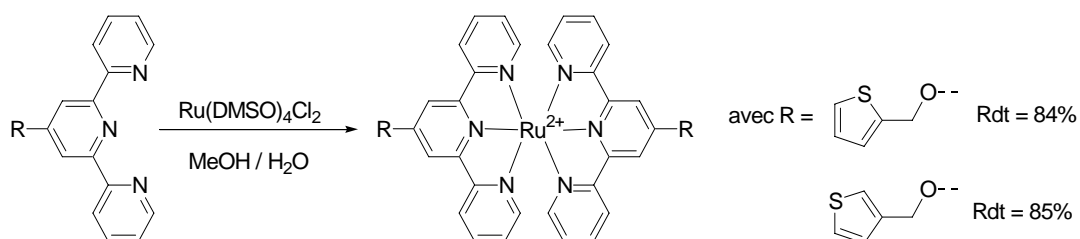


Schéma 53

2. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)

Le complexe hétéroleptique de ruthénium(II) **C₁₇** a été préparé, comme décrit dans le précédent chapitre, en deux étapes à partir du complexe neutre de ruthénium(III) **C₁₉** (schéma 54).

¹⁰⁶ I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 204

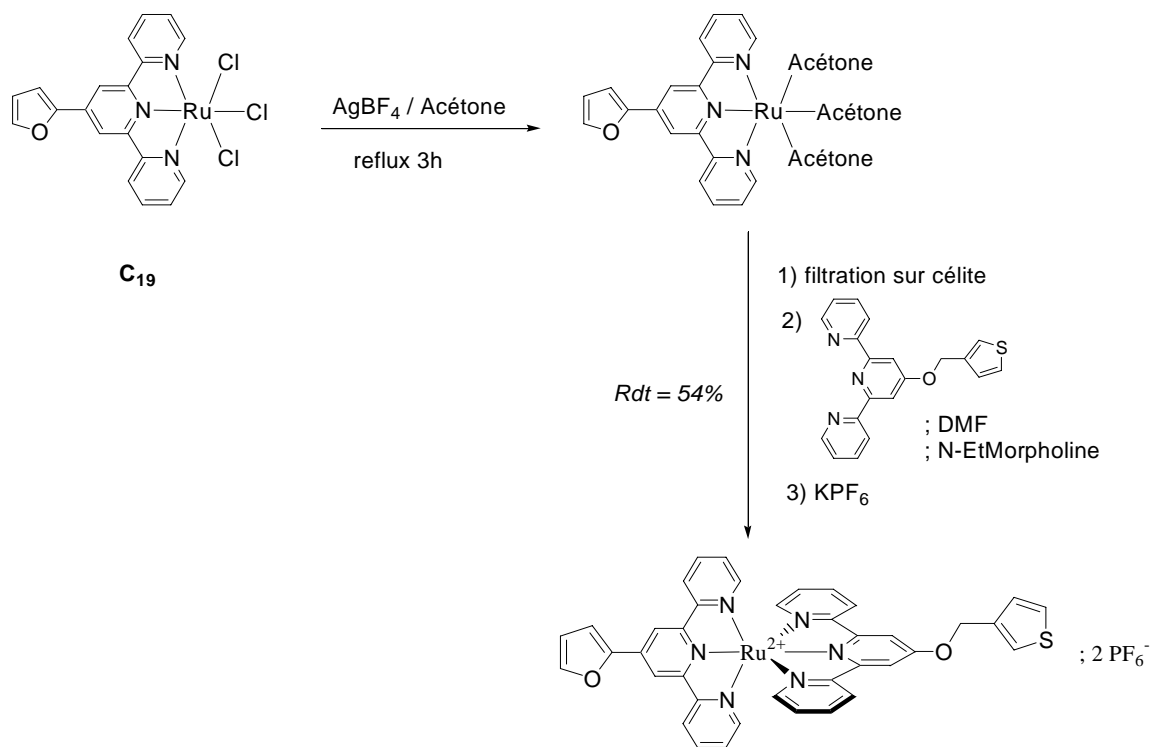


Schéma 54

Le groupement furanne de ce complexe devrait ensuite être oxydé en acide carboxylique par une solution de KMnO₄ (13 équivalents) en milieu basique⁹¹ (schéma 55).

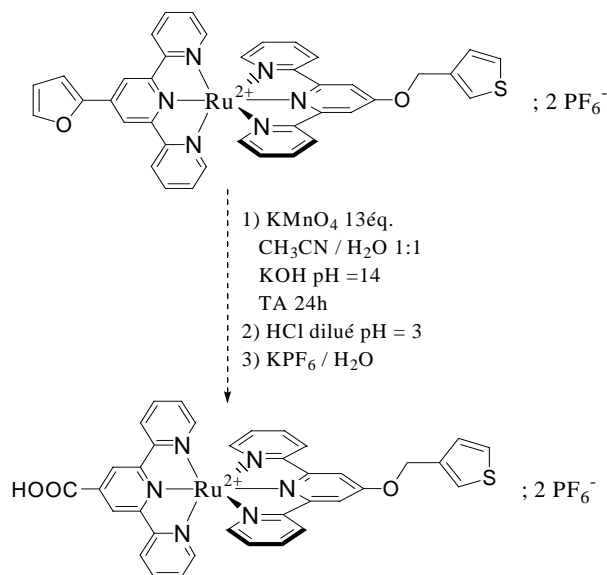


Schéma 55

⁹¹ J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 1767

Cette réaction n'a pas conduit au composé souhaité mais au contraire aux composés A et B présentés dans la figure 42. Le composé A correspond à l'oxydation du groupement furanne qui s'est arrêtée au stade de l'alcool. Le second produit obtenu est le produit d'oxydation du furanne en alcool d'un côté et de la coupure de la liaison O-CH₂ sur l'autre terpyridine. Ceci peut s'expliquer par le fait que les protons du groupement méthyle du thiophène sont acides ; ainsi, il y a coupure de la liaison pour former un aldéhyde d'une part, et libérer une fonction alcool d'autre part.

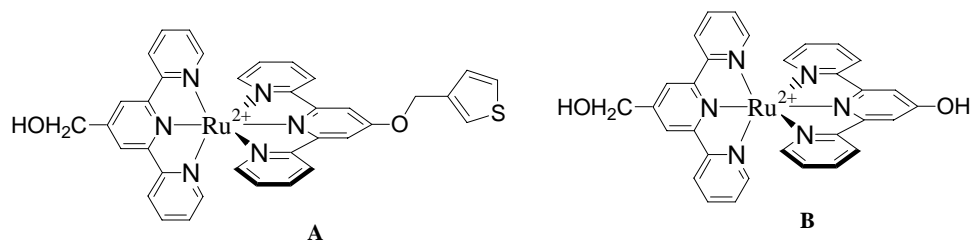


Figure 42 : Produits d'oxydation du complexe C₁₇

D'autres méthodes sont donc à envisager pour la synthèse du complexe correspondant porteur de la fonction carboxylique.

IV. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

1. Spectres d'absorption UV/Visible :

Complexe	λ_{\max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
<p>C₁₅</p>	484	14
	304	48
	268	47
	241	52
<p>C₁₆</p>	485	18
	303	70
	268	86
	242	69

Tableau 8 : Caractéristiques d'absorption des complexes C₁₅, C₁₆, C₁₇

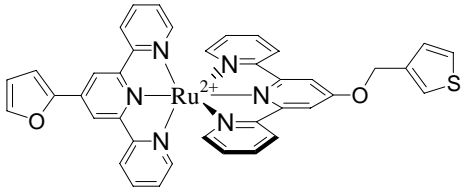
Complexe	λ_{\max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
 C₁₇	495	16
	331	20
	304	41
	272	32
	240	30

Tableau 8 suite: Caractéristiques d'absorption des complexes C₁₅, C₁₆, C₁₇

Rappelons les caractéristiques des complexes analogues porteurs d'un groupement thiényle directement substitué sur la terpyridine^{98,107} :

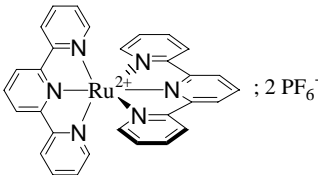
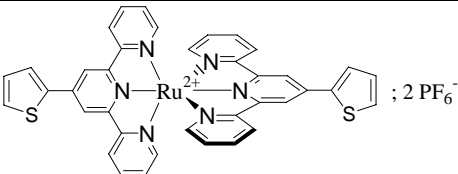
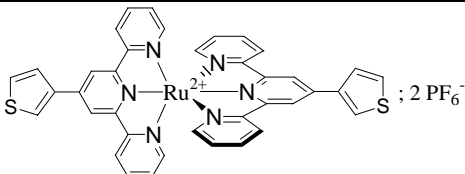
Complexe	λ_{\max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
 C₀	474 ¹²	10
	307	52
	270	32
 [Ru(2-thiotpy)₂]²⁺ C₂₀	499 ⁹⁸	26
	330	55
	315	60
	283	51
 [Ru(3-thiotpy)₂]²⁺ C₂₁	502 ⁹⁸	24
	333	54
	315	57
	280	51

Tableau 9 : Caractéristiques d'absorption du complexe parent et de complexes thiényliques

⁹⁸ J. Husson, *Thèse de l'université de Metz*, **2004**

¹⁰⁷ (a) S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 137 ; (b) J. Hjelm, E.C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C.E. Housecroft, E. Mukhtar, E. Shofield, *Chem. Commun.* (2002) 284 ; (c) M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 3075

¹² M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2759

Les spectres électroniques des complexes **C₁₅**, **C₁₆** et **C₁₇** préparés dans ce travail présentent trois bandes d'absorption intenses dans l'UV et une bande plus faible dans le domaine du visible. Les bandes de grandes énergies observées vers 240 nm correspondent à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement thiényl, proche de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du thiophène (231 nm). Remarquons tout de suite que pour les composés **C₂₀** et **C₂₁** où l'hétérocycle soufré est directement fixé en position 4' de la terpyridine, cette transition est moins énergétique puisqu'elle se situe vers 280 nm. En effet, dans ce cas la conjugaison des orbitales entre la terpyridine et le groupement thiényl entraîne la délocalisation de l'électron excité dans l'orbitale π^* conjuguée, donc sa stabilisation.

Pour **C₁₅**, et **C₁₆** les deux autres transitions dans l'UV respectivement à 304, 268 nm et 303, 268 nm sont des transitions centrées sur le ligand terpyridine (¹LC). D'après notre analyse, elles apparaissent bien à des longueurs d'ondes très proches de celles du complexe parent, **C₀** [Ru(tpy)₂]²⁺ (307, 270 nm). Pour **C₂₀** et **C₂₁** notons l'effet bathochrome attendu par rapport à **C₀**, **C₁₅**, et **C₁₆** compte tenu de la meilleure délocalisation de l'électron excité sur l'ensemble du ligand. Pour le complexe hétéroleptique **C₁₇** porteur d'une part du groupement 2-furyl directement fixé sur la terpyridine et d'autre part du -O-CH₂-thiényl le spectre électronique montre les transitions de chacun des chélatants, le ligand conjugué terpyridinique (331 nm) et non conjugué (304, 272 nm) plus le groupement thiényl à 240 nm.

Ainsi, l'espaceur O-CH₂ présent en position 4' entre la terpyridine et le groupement thiényl empêche bien la conjugaison des orbitales π^* entre les entités terpyridiniques et thiophéniques comme nous le désirions.

Pour ces nouveaux complexes, **C₁₅**, **C₁₆** et **C₁₇**, les bandes d'absorption observées dans le visible correspondent à la transition ¹MLCT. La fonctionnalisation d'une terpyridine entraîne un déplacement de cette transition vers le rouge qui dépend du groupement introduit. Elle est observée aux alentours de 484 nm pour **C₁₅** et **C₁₆**, ce qui est plus haut en énergie par rapport aux complexes **C₁₇**, **C₂₀** et **C₂₁** où le groupement thiényl est directement fixé sur la terpyridine (environ 500 nm). Pour ces trois derniers complexes, le déplacement bathochrome par rapport au complexe parent **C₀** est dû à la fois à l'effet donneur de l'hétérocycle et à la stabilisation de l'orbitale LUMO (π^*), grâce à la polyaromaticité du ligand comme nous venons de le montrer.

Le thiophène étant déconjugué de la terpyridine dans les complexes C_{15} et C_{16} comme nous venons de le voir un plus faible déplacement (10 nm) de la longueur d'onde d'absorption par rapport à C_0 est observé. La transition 1MLCT pour ces complexes est observée à la même longueur d'onde que dans le complexe homoleptique de Ru(II) avec le ligand 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine¹².

2. Spectres d'émission :

Comme décrit dans la littérature, l'introduction d'un groupement thiényl ou furyl dans les complexes C_{20} et C_{21} conduit à une émission par phosphorescence à partir de l'état 3MLCT à température ambiante^{93b,94}. Dans les mêmes conditions, aucune luminescence n'est observée pour les complexes C_{15} et C_{16} , comme pour le complexe parent C_0 . Ce comportement confirme que dans ces deux composés, il n'y a pas de conjugaison électronique entre les deux entités terpyridine et thiophène. Par contre, C_{17} , une faible émission est observée à température ambiante ($\lambda_{max} = 690nm$, $\Phi = 5.10^{-5}$).

3. Etude électrochimique

Les résultats obtenus pour les complexes C_{15} , C_{16} et C_{17} sont présentés dans le tableau 10.

¹² M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759

^{93b} S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 137

⁹⁴ M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, *358*, 3075

Complexe	E_p V/SCE	ΔE_p (mV)	Attribution
 C₁₅	1,73 1,02 -1,39 -1,58	Irréversible 60 120 100	Thiophène Ru ^{III} /Ru ^{II}
 C₁₆	1,90 1,02 -1,41 -1,53	Irrév 60 120 80	Thiophène Ru ^{III} /Ru ^{II}
 C₁₇	1,67 1,12 1,10 -1,30 -1,40 -1,55 -1,65	Irréversible Irréversible 80	Thiophène Furanne Ru ^{III} /Ru ^{II}

Tableau 10 : Caractéristiques électrochimiques des complexes **C₁₅**, **C₁₆**, **C₁₇**

Pour comparaison et discussion, les propriétés électrochimiques du complexe parent **C₀** et des complexes correspondants où les thiophènes sont directement liés à la terpyridine, **C₂₀** et **C₂₁** sont rassemblées au tableau 11.

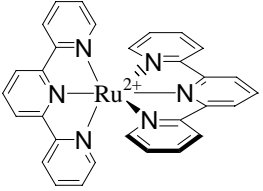
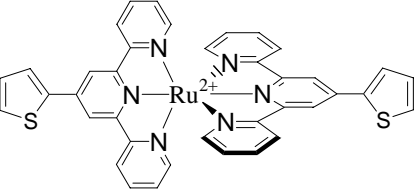
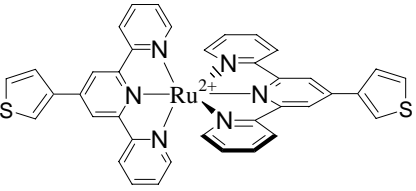
Complexe	E _p V/SCE	ΔE _p (mV)	Attribution
 C ₀	1.30 -1.28 -1.52	80 80 80	Ru ^{III} /Ru ^{II}
 [Ru(2-thiotpy) ₂] ²⁺ C ₂₀	1,50 1,25 -1,22 -1,43	Irréversible 80 80 80	Hétérocycle Ru ^{III} /Ru ^{II}
 [Ru(3-thiotpy) ₂] ²⁺ C ₂₁	1,58 1,27 -1,2 0 -1,40	Irréversible 80 80 80	Hétérocycle Ru ^{III} /Ru ^{II}

Tableau 11 : Caractéristiques électrochimiques des complexes thiényliques

L'effet donneur relativement important des groupements 2-thényle, C₁₅, et 3-thényle, C₁₆ déstabilise l'orbitale HOMO centrée sur le métal. En conséquence ces groupements induisent un déplacement cathodique de l'ordre de 300mV du transfert de charge quasi-réversible Ru^{II}/Ru^{III} par rapport au complexe parent C₀. Cet effet donneur est comparable à celui du groupement éthoxy¹⁰¹¹. L'oxydation irréversible du groupement soufré est observée à des potentiels élevés 1,73V (C₁₅) et 1,95 V (C₁₆). Ceci caractérise une faible densité électronique sur le groupement thiényle particulièrement lorsque le lien -O-CH₂- est attaché en position 3.

Pour le complexe C₁₇, la vague irréversible à 1,12V est attribuée à l'oxydation du furanne dont le processus apparaît monoélectronique dans l'acétonitrile anhydre et conduit à la formation du cation radical. Rappelons qu'en milieu aqueux ce radical est instable et l'oxydation se poursuit jusqu'à la formation de la fonction carboxylique.

¹¹ J. M. Calvert, J. V. Caspar, R. A. Binstead, T. D. Westmoreland, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6620

Dans le domaine de balayage négatif (0 à -2V), les potentiels de réduction pour **C₁₅** et **C₁₆** sont déplacés vers des valeurs négatives par rapport à **C₀** d'une part et par rapport à **C₂₀** et **C₂₁** d'autre part . La déstabilisation correspondante de la LUMO (π^*) centrée sur le ligand traduit un effet donneur important du groupement pendant -CH₂-Thio. L'étude électrochimique confirme les résultats des spectres électroniques l'électron excité n'est plus délocalisé sur le groupement thiényle comme dans le cas de **C₂₀** et **C₂₁**. Ces ligands électropolymérisable **C₁₆** ou électrocopolymérisable **C₁₅** ne deviennent plus des puits énergétiques pour l'électron excité ; son injection dans la bande de conduction de TiO₂ *via* un ligand porteur de deux fonctions carboxyliques devient envisageable. Par exemple dans le complexe analogue à **C₉** décrit au chapitre précédent le premier potentiel de réduction est observé à un potentiel analogue (-1,38V). Remarquons que la courbure de bande à l'interface semiconduteur de type n / électrolyte vers les potentiels positifs facilite le drainage des électrons vers le cœur du matériaux .

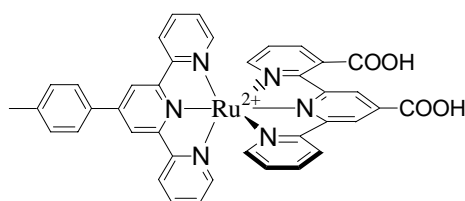


Figure 43 : Complexe analogue à **C₉**, porteur de deux fonctions carboxyliques

V. Electropolymérisation du complexe **C₁₅**

La synthèse d'un polymère conducteur à partir du thiophène peut se faire par voie chimique ou électrochimique. Cette dernière voie présente un intérêt majeur : elle conduit à un film directement dopé adhérent à la surface de l'électrode. De plus, cette méthode permet un bon contrôle, par coulométrie, du taux de croissance et de l'épaisseur du film.

Le mécanisme d'électropolymérisation¹⁰⁹ proposé pour les hétérocycles à cinq chaînons (pyrrole et thiophène) est le suivant :

¹⁰⁹ E.M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem*, **1983**, 149, 101

- ✓ la première étape est la formation de radicaux cations issus de l'oxydation des monomères,
- ✓ ces radicaux se couplent entre eux pour donner naissance à des dimères qui ensuite perdent deux protons pour s'aromatiser,
- ✓ ces dimères plus facilement oxydables que les monomères se couplent ainsi à leur tour avec des radicaux monomères.

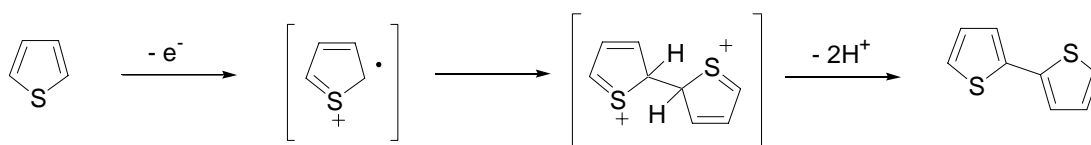


Schéma 56

L'électropolymérisation est donc une succession d'étapes électrochimiques et chimiques jusqu'à ce que les oligomères deviennent insolubles dans l'électrolyte et précipitent à la surface de l'électrode.

Un montage à trois électrodes est utilisé : une électrode de platine comme électrode de travail, une électrode de carbone vitreux comme contre-électrode et une électrode au calomel comme référence. Le complexe homoleptique est placé dans un électrolyte formé de LiClO_4 dans de l'acétonitrile, et plusieurs balayages successifs sont appliqués entre 0 et 1,8V pour provoquer l'électropolymérisation.

Après plusieurs balayages successifs, nous observons une augmentation de la vague du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, indiquant l'accumulation d'une espèce électroactive à la surface de l'électrode (figure 44).

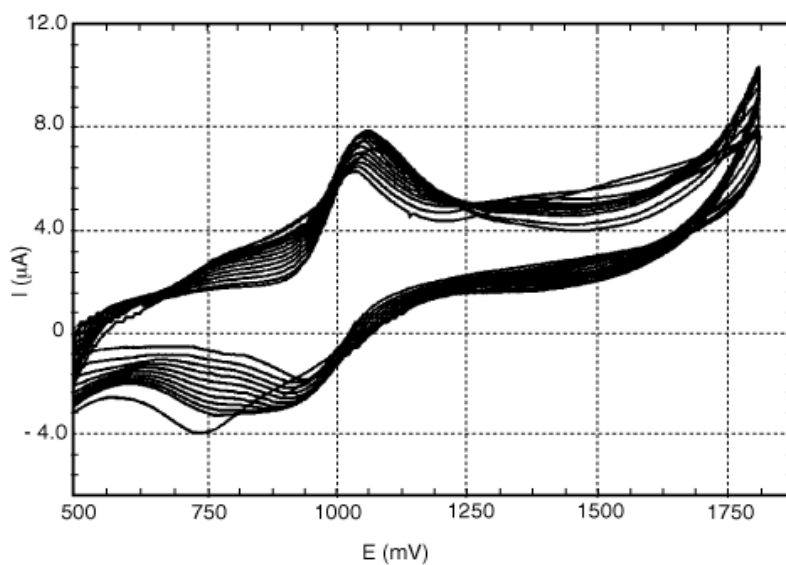


Figure 44 : Voltampérogrammes obtenus par balayages successifs d'une solution de C_{15} dans l'acétonitrile.

L'électrode de travail présente alors un dépôt rouge à sa surface, dépôt insoluble dans l'acétonitrile et l'acétone. Ce dépôt est donc rincé à l'acétonitrile et à l'acétone. Le voltampérogramme de l'électrode modifiée dans une nouvelle solution d'acétonitrile ne contenant uniquement le sel de fond LiClO_4 , est présenté figure 45.

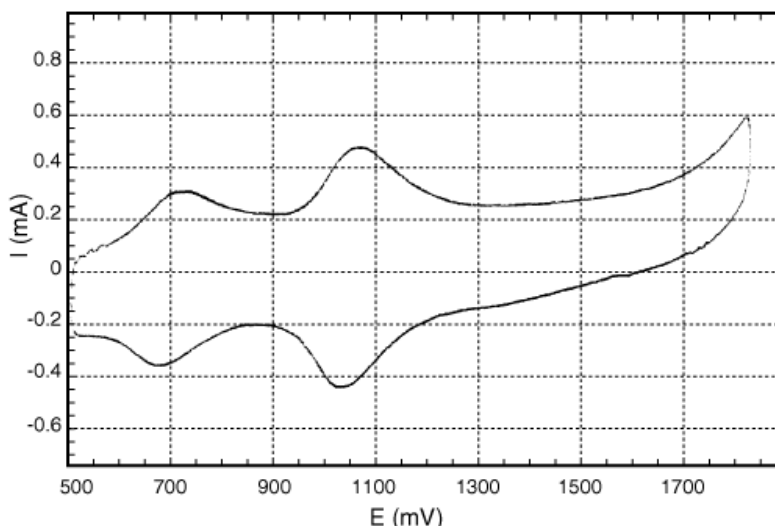


Figure 45 : Caractérisation électrochimique du dépôt obtenu à la surface de l'électrode

Le voltampérogramme obtenu montre deux pics réversibles à 0,69 V ($\Delta E_p = 30$ mV) et 1,03 V ($\Delta E_p = 20$ mV) (figure 45). Cela met en évidence l'électrodéposition d'une espèce active à la surface de l'électrode de platine. Le premier pic réversible à 0,69 V est inattendu et peut être attribué à l'oxydation du pont $-\text{CH}_2\text{-bithiényl-CH}_2-$ qui est à présent lié aux deux motifs $[\text{Ru}(\text{O-terpy})_2]$. Le second pic observé à 1,03 V correspond au couple Ru(III)/Ru(II) , mettant bien en évidence que le matériau obtenu par électrodéposition que le matériau obtenu par électrodéposition contient le motif Ru(terpy)_2 . Une étude plus approfondie de ce dépôt est à mener.

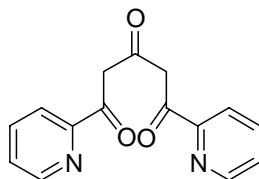
VI. Conclusion

La substitution des groupements 2- ou 3- thényloxy en position 4' du ligand terpyridinique induit des propriétés physicochimiques intéressantes aux complexes de ruthénium (II) correspondants. Par comparaison avec les complexes analogues portant les groupements 2- ou 3- thiényles, directement fixés sur le ligand, nous observons une augmentation de l'énergie de l'orbitale LUMO π^* , qui ne devient plus un puits énergétique pour l'électron excité. De plus, un nouveau polymère constitué de motifs $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ pontés

par des unités $-\text{OCH}_2\text{-bithiophène-CH}_2\text{O-}$ a été préparé par polymérisation électrochimique en milieu organique.

VII. Partie expérimentale

1,5-Di-pyridin-2-yl-pentane-1,3,5-trione (1) :



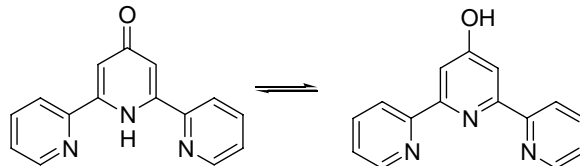
Une solution d'acétone (1 mL ; 12,5 mmol) et de 2-picolinate d'éthyle (5,1 mL ; 0,0377 mmol) dissous dans 20 mL d'éther diméthylique est ajoutée sous argon à une suspension d'hydrure de sodium (2,6 g ; 0,0625 mmol) dans 15 mL de DME. Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante jusqu'à ce qu'une réaction vigoureuse ait lieu, une suspension orange apparaît alors ; puis il est chauffé à reflux pendant six heures. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. 50 mL d'eau distillée sont ajoutés prudemment à la pâte orange obtenue. La solution est filtrée sur Célite. Le pH est ajusté à 7 par addition d'une solution d'acide chlorhydrique diluée. Le solide jaune ainsi formé est filtré, lavé à l'eau glacée. Comme très hygroscopique, il est repris dans du dichlorométhane et séché sur sulfate de magnésium. Après concentration sous vide et recristallisation dans l'éthanol, 2,0 g de solide jaune sont obtenus.

Rendement 75 %

Cristaux jaunes - $pF = 105^\circ\text{C}$

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,67$ (d ; $J = 3,80$ Hz ; 2H, H_6 Py) ; $8,01$ (dd ; $J = 7,90$ Hz ; 2H ; H_4 Py) ; $7,83$ (td ; 2H ; H_3 Py) ; $7,40 - 7,38$ (m ; 2H ; H_5 Py) ; $4,19$ (s ; 4H ; CH_2)

2,6-bis(pyridin-2-yl)-4-pyridone (4'-hydroxy-2,2';6',2''terpyridine) :



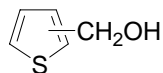
Un mélange de trione (3,0 g ; 0,011 mol) et d'acétate d'ammonium (6,0 g ; 0,077 mol) sont chauffés à reflux de l'éthanol (75 mL) pendant 6h. Une fois revenu à température ambiante, l'éthanol est évaporé sous vide de moitié. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'éther diéthylique et recristallisé dans l'éthanol.

Rendement 60 %

Solide blanc

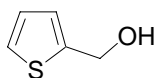
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ = 9,26 (s ; 1H; OH) ; 8,80 (d ; 2H) ; 7,96 (dd ; 2H) ; 7,91 (td ; 2H) ; 7,46 (td ; 2H) ; 7,30 (s ; 2H).

Mode Opérateur général de réduction des aldéhydes thiényliques :



Dans un tricol muni d'un thermomètre, à l'aldéhyde thiénylique correspondant (5 g ; 4,4 mmol) dissous dans 10 mL de méthanol, sont ajoutés goutte à goutte 2,0 g de NaBH₄ (0,052 mol ; 1,2éq) dissous dans 2 mL d'eau et stabilisés par 2,2 mL d'une solution de soude 0,02 M. Le milieu réactionnel est chauffé 12h. Le méthanol est évaporé sous vide, l'extrait est repris dans de l'eau et extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide.

2-(Hydroxyméthyl)thiophène :

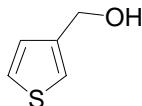


Rendement quantitatif

Huile incolore

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 7,29 (td ; 1H) ; 7,01 – 6,99 (m ; 2H) ; 4,83 (s ; 2H) ; 1,83 (s, 1H).

3-(Hydroxyméthyl)thiophène :



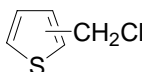
Rendement quantitatif

Huile incolore

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 7,34 – 7,32 (m ; 1H) ; 7,22 (d ; J = 1,7 Hz ; 1H) ; 7,09 (d ; J = 4,9 Hz ; 1H) ; 4,7 (s ; 2H) ; 1,85 (s ; 1H).

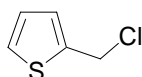
RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 141,97 ; 126,60 ; 125,78 ; 125,02 ; 59,76.

Mode Opérateur général de préparation des dérivés chlorés :



L'alcool thiénylique (3,0 g ; 0,026 mol) est placé dans un tricol muni d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée. 3 mL de pyridine sont ajoutés en maintenant la température à l'ambiante. 3mL d'éther diéthylique sont alors ajoutés. La solution est refroidie à 2-3°C à l'aide d'un bain de glace, puis 2,5 mL de chlorure de thionyle dissous dans 3 ml d'éther sont additionnés goutte à goutte. La température ne doit pas dépasser 7-9°C. (Attention : réaction violente).

2-(Chlorométhyl)thiophène



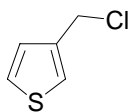
Rendement = 75%

Huile orange

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 7,33 (d ; J = 1,0 Hz ; 1H) ; 7,09 (d ; 1H) ; 6,96 (td ; 1H) ; 4,82 (s ; 2H)

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 140,11 ; 126,90 ; 126,86 ; 40,34.

3-(Chlorométhyl)thiophène

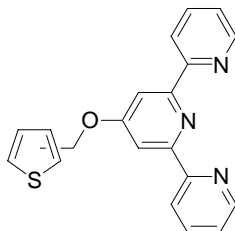


Rendement = 83%

Huile orange

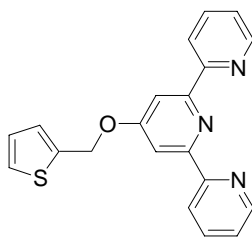
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 7,32 (td ; J = 4,9 ; 1,5 Hz ; 1H) ; 7,09 (dd ; J = 8,0 ; 1,0 Hz ; 1H ; H-6') ; 6,98 (td ; 1H ; H-6) ; 4,82 (s ; 2H ; CH₂)

Mode Opératoire général de condensation des dérivés thiényliques sur la 4'-hydroxy-2,2';6',2''terpyridine:



A une solution de 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine (500 mg ; 2,00 mmol) et de carbonate de potassium (840 mg ; 6,08 mmol ; 3 équ) dans 30 mL de DMF est ajoutée à 50°C goutte à goutte une solution de 2-chlorométhylthiophène (144 mg ; 1,08 mmol) dissous dans 10 mL de DMF. Le milieu réactionnel est chauffé à cette température une nuit. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé dans 100mL d'eau, et extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide. Le produit attendu est obtenu après purification sur chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : CHCl₃).

4'-(2-thényloxy)-2,2';6',2''terpyridine (L₁)



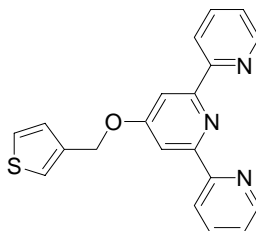
Rendement = 84 %

Cristaux blancs - pF = 149,8°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,70 (d ; *J* = 5,3 Hz ; 2H ; H-6,6'') ; 8,63 (d ; *J* = 8,01 Hz ; 2H ; H-3',5') ; 8,13 (s ; 2H ; H-3,3'') ; 7,86 (td ; *J* = 1,70 ; 8,01 Hz ; 2H ; H-4,4'') ; 7,40-7,33 (m ; 3H ; H-5,5'' + H-5 thiophène) ; 7,20 (dd ; *J* = 4,8 Hz ; 1H ; H-3 thiophène) ; 7,06 – 7,03 (m ; 1H ; H-4 thiophène), 5,49 (s ; 2H ; CH₂).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 166,5 ; 157,2 ; 156,0 ; 149,0 ; 136,8 ; 126,6 ; 124,3 ; 121,4 ; 107,7 ; 65,0.

4'-(3-thényloxy)-2,2';6',2''terpyridine (L₂)

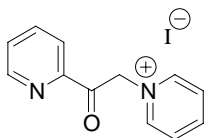


Rendement = 75%

Solide jaune pâle - pF = 120,9°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,70 (d ; *J* = 3,66 Hz ; 2H ; H-6,6'') ; 8,63 (d ; *J* = 7,92 Hz ; 2H ; H-3',5') ; 8,13 (s ; 2H ; H-3,3'') ; 7,86 (td ; *J* = 1,50 ; 7,67 Hz ; 2H ; H-4,4'') ; 7,41-7,32 (m ; 4H ; H-5,5'' + H-2,5 thiophène) ; 7,20 (dd ; *J* = 4,8 Hz ; 1H ; H-4 thiophène), 5,34 (s, 2H, CH₂).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 166,9 ; 157,0 ; 155,9 ; 148,9 ; 136,9 ; 126,9 ; 123,9 ; 121,4 ; 107,7 ; 65,7.

Iodure de N-[2-oxo-2-(2-pyridyl)-éthyl]-pyridinium :

Dans un ballon, sont placés de la 2-acétylpyridine (10,08 g ; 83 mmol), de l'iode (25,56 g ; 100 mmol) et de la pyridine (200 mL). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol froid et à l'éther, puis séché. Pas de purification particulière.

Rendement 63 %

Solide noir - Pf = 176,0-177,2°C

RMN ¹H (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ= 8,95-9,10 (m ; 3H) ; 8,72 (m ; 1H) ; 8,55 – 8,52 (m ; 1H) ; 8,39 – 8,37 (m ; 1H) ; 8,28-8,30 (m ; 2H) ; 8,22 – 8,20 (m ; 1H) ; 6,54 (s ; 2H).

Préparation de Ru(DMSO)₄Cl₂ :

Une solution désaérée de RuCl₃·3H₂O (1,0 g ; 38 mmol) dans du DMSO (5 mL ; 70 mmol ; 18,5 éq) est chauffée à reflux à l'aide d'un bec bunsen pendant 5 minutes. Après refroidissement, le complexe est précipité par ajout d'acétone (20 mL), filtré et lavé à l'acétone.

Poudre jaune vif

Rendement = 67 %

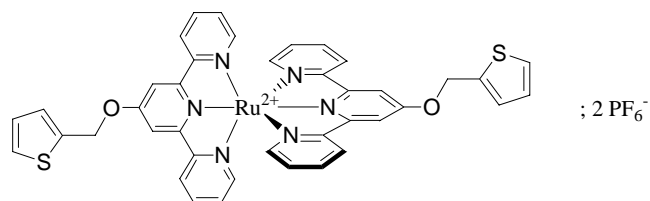
Produit non caractérisé

Mode opératoire général de préparation des complexes homoleptiques

Dans un ballon, le ligand (35 mg ; 100 mmol ; 2éq) dissous dans 15 mL de méthanol est ajouté une solution de Ru(DMSO)₄Cl₂ (24 mg ; 0,050 mmol ; 1éq) dissous dans 6 mL d'eau distillée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une heure. Une fois revenu à

température ambiante, les solvants sont éliminés par évaporation sous vide. L'extrait est dissous dans un minimum d'acétonitrile et précipité sous forme de PF_6^- par ajout d'un excès de KPF_6 dissous dans de l'eau et par ajout d'eau. Les complexes sont ensuite purifiés sur colonne de silice (éluant acétone/eau/solution saturée en NaNO_3 90 :10 :1)

Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine (C_1) :



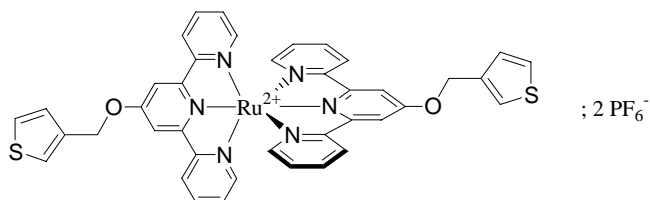
Rendement = 84%

Poudre rouge

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ = 8,45 (d ; J = 7,97 Hz ; 4H) ; 8,38 (s ; 4H) ; 7,90 (td ; 4H) ; 7,60 (dd ; 2H) ; 7,45 (m ; 4H) ; 7,37 (m ; 4H) ; 7,16 (m ; 4H) ; 5,61 (s ; 4H ; CH_2).

ES/MS : 395,9 [$\text{M}-2\text{PF}_6^-$] $^{2+}$

Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(3-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine (C_2) :



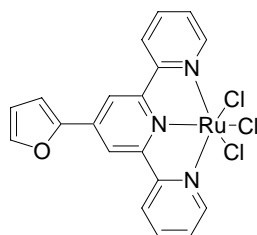
Rendement = 85%

Poudre rouge

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ = 8,44 (d ; J = 7,96 Hz ; 4H) ; 8,37 (s ; 4H) ; 7,88 (td ; 4H) ; 7,91 – 7,85 (m ; 2H ; thiophène) ; 7,71 (s ; 2H ; thiophène) ; 7,57 – 7,56 (m ; 2H ; thiophène) ; 7,36 (d ; J = 4,14 Hz ; 4H) ; 7,16 – 7,11 (td ; 4H) ; 5,61 (s ; 4H ; CH_2).

ES/MS : 937,1 [M-PF₆]⁺ ; 395,9 [M-2PF₆]²⁺

Trichlorure de ruthénium 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (C₃) :

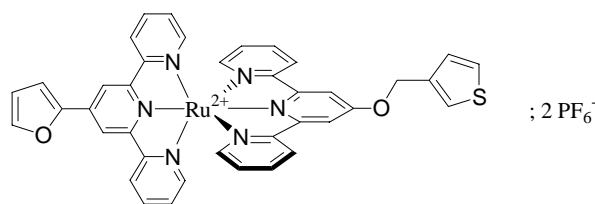


Dans un ballon, sont placés le ligand **L₄** (0,33 mmol), RuCl₃.xH₂O (35-40% Ru ; 0,097 g ; 0,3-0,4 mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (20 mL). Le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

Rendement 66%

Produit non caractérisé.

Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(3-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C₄):



Dans un ballon, sont placés **C₃** (64 mg ; 0,126 mmol), AgBF₄ (74 mg ; 378 mmol ; 3éq) et 25 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer les sels d'AgCl, la célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone est ensuite évaporée au rotavapor et 120 mL de DMF sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **L₁** (44mg ; 0,126 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon

pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF_6 dissous dans l'eau est ajouté. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessiccateur. Le complexe est purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée en NaNO_3).

Rendement 54%.

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ = 8,94 (s ; 2H) ; 8,59 (d ; J = 7,9 Hz ; 2H) ; 8,45 (d ; J = 7,9 Hz ; 2H) ; 8,37 (s ; 2H) ; 7,96 – 7,89 (m ; 5H) ; 7,72 (s ; 1H) ; 7,59 (d ; J = 4,9 Hz ; 2H) ; 7,39 - 7,37 (m ; 4H) ; 7,18 – 7,11 (m ; 5H) ; 6,86 – 6,85 (m ; 1H), 5,62 (s; 2H; CH_2).

ES/MS : 891,06 $[\text{M-PF}_6]^+$

Modification d'électrode par des oligomères incluant des centres métalliques :

Procédure : dans une cellule électrochimique avec un montage à trois électrodes (électrode de travail en platine ou en verre conducteur), est placée une solution 0,5 mM du complexe à électropolymériser dans du dichlorométhane, contenant du tétrafluoroborate de tétrabutyle ammonium ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$) à la concentration 0,1 M. Ajouter quelques gouttes de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ et dégazer à l'argon. Effectuer alors des balayages successifs entre 0 et +1,5 V/ECS. L'électrode de travail ainsi modifiée présente alors un dépôt rouge.

PARTIE B :

**Complexes de Ruthénium (II) en tant que
capteurs chimiques**

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : Introduction

Les thiols sont des groupements importants dans les systèmes biologiques en raison de leur présence dans la plupart des protéines et dans les composés naturels.

En particulier, les réactions réversibles d'oxydation - réduction entre les thiols et les disulfures (équilibre 1) sont un processus essentiel dans beaucoup de systèmes biologiques :



Ce sont ces couples redox qui travaillent ensemble dans la cellule afin de maintenir un bon environnement redox cellulaire.

Les thiols principaux dans les cellules sont la cystéine, le tripeptide glutathion et l'homocystéine (figure 46).

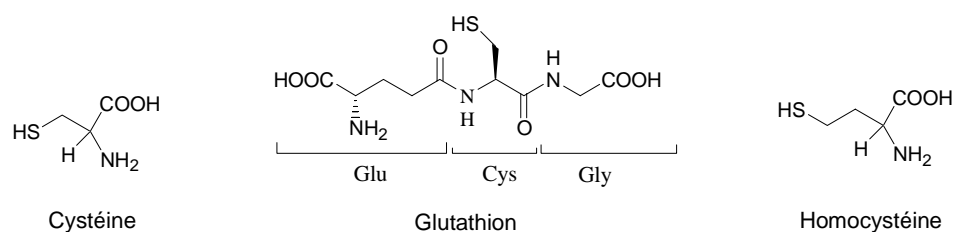


Figure 46 : Principaux thiols rencontrés dans les cellules

Les propriétés antioxydantes de ces composés sont bien connues et leur capacité à éliminer les radicaux libres est d'une importance capitale. En particulier, le rapport GSH/GSSG est utilisé comme « l'indice redox de la cellule ». Si ce rapport diminue, la cellule est en conditions oxydantes.

Des variations des taux de ces thiols sont constatées dans de nombreuses maladies. Ainsi, un faible taux en cystéine et en glutathion est observé dans le cas de nombreuses maladies comme la leucémie, le cancer, les diabètes, les maladies du foie, la cataracte¹¹⁰. Au contraire, des niveaux anormalement élevés de ces agents ont été observés chez des malades atteints du SIDA avec démence, d'Alzheimer, de Parkinson¹¹¹. Quant à l'homocystéine, elle est associée aux maladies cardiovasculaires et présente également des propriétés antioxydantes.

¹¹⁰ C.A. Lang, B. Mills, W. Mastrapaolo, MC. Liu, *J. Lab. Clin. Med.*, **2000**, 135, 402

¹¹¹ W.A. Kleinmann, J.P. Richie, *Biochem. Pharm.*, **2000**, 60, 19

Une détection des thiols est importante car elle pourrait alors permettre d'évaluer l'avancée de la maladie ainsi que l'efficacité du traitement utilisé.

1. Les moyens de détection des thiols

Compte tenu de l'implication étendue des thiols et de leurs disulfures correspondants dans de nombreuses fonctions biologiques essentielles, des efforts considérables ont été fournis pour développer des méthodes de détection sensibles et sélectives. Les différentes techniques électrochimiques de détection des thiols ont fait récemment l'objet d'un article de revue¹¹². De nombreuses techniques chimiques et instrumentales pour la détection de la L-Cystéine et du glutathion ont été décrites. Pourtant, beaucoup d'entre elles souffrent de difficultés de préparation de l'échantillon, d'un besoin de dérivés ou d'un manque de sensibilité ; tout cela limitant leur utilisation¹¹³.

L'oxydation directe

L'oxydation directe des thiols à des électrodes nues est, en théorie, l'approche la plus simple pour leur mesure. Pourtant, en pratique, de hauts potentiels, supérieurs à 1,0V^{114,115}, sont généralement requis avant qu'une sensibilité suffisante puisse être atteinte ; ceci conduisant à une perte de sélectivité dans un milieu complexe. De nombreux matériaux ont été utilisés comme le carbone vitreux, le graphite, le platine, l'or ou encore l'argent. De faibles réponses sont obtenues avec toutes ces électrodes. De meilleures réponses ont été enregistrées en utilisant des systèmes plus complexes comme du dioxyde de titane dopé au bismuth¹¹⁶.

L'utilisation d'électrodes de mercure

Le mercure a été l'un des matériaux rencontrant le plus de succès dans la détermination des thiols¹¹⁷. Les thiols interagissent avec l'électrode de mercure pour former des complexes

¹¹² P.C. White, N.S. Lawrence, J. Davis, R.G. Compton, *Electroanal.*, **2002**, 14, 89

¹¹³ G. Chwatko, E. Bold, *Talanta*, **2000**, 52, 509

¹¹⁴ I. Mfford, R. N. Adams, *Life Sci.*, **1978**, 23, 1167

¹¹⁵ F. Kreuzig, J. Frank, *J. Chromatogr.*, **1981**, 218, 615

¹¹⁶ N.D. Popovic, J.A. Cox, D.C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 445, 153

¹¹⁷ D. Rabenstein, R. Saetre, *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1036

de thiolate de mercure. L'électrode est généralement portée à un potentiel suffisant pour promouvoir la complexation oxydante du thiol selon la réaction suivante :

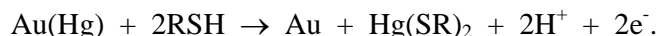


La détection vers 0,1V par rapport à Ag/Ag⁺ est alors possible par l'oxydation de Hg⁰ en Hg²⁺.

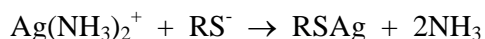
Après une période de déposition, le potentiel de l'électrode est abaissé vers des potentiels plus négatifs, potentiels permettant la réduction de l'ion métallique. Le courant du pic résultant est alors corrélé à la quantité de thiols présents.

Alors que le mercure et les ions mercuriques sont généralement les participants clés de ce processus d'accumulation, les ions Cu⁺ ont été décrits pour fournir de meilleurs résultats à travers des complexes de thiolate de cuivre(I)¹¹⁸. L'introduction d'un excès de cuivre a pour effet de déplacer le signal de réduction à des potentiels plus négatifs. Par contre, une différenciation des thiols est difficile en raison de faibles déplacements des potentiels l'un par rapport à l'autre.

Une variante des électrodes de mercure est l'utilisation d'amalgames Hg-Au¹¹⁹. L'électrode à amalgame est typiquement utilisée dans un mode oxydant dans lequel le thiol catalyse l'oxydation du mercure dissout selon le processus :



Une procédure analogue, utilisant l'ion Ag⁺ à la place des ions mercuriques toxiques, a également été décrite¹²⁰. Les thiols sont connus pour réagir avec les ions Ag⁺ pour former des mercaptides stables et non dissociés :



Une électrode de platine est utilisée pour réduire l'ion Ag⁺.

La viabilité de ces protocoles *via* une détection ampérométrique est dépendante d'un couplage à une méthode de séparation des thiols comme la chromatographie en phase liquide¹²¹ ou l'électrophorèse capillaire¹²².

¹¹⁸ A. C. Le Gall, C. M. G. Van den Berg, *Analyst*, **1993**, 118,257

¹¹⁹ W. Jin, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 343, 231.

¹²⁰ T. Kuninro, J. Nishiyama, *Anal. Biochem.*, **1991**, 197, 1 9

¹²¹ (a) D. Rabenstein, R. Saetre, *Anal. Biochem.*, **1978**, 90, 684 (b) D. Rabenstein, R. Saetre, *Anal. Biochem.*, **1978**, 50, 276 (c) R.F. Bergstrom, D. R. Kay, J. G. Wagner, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 2108 (c) L.A. Allison, R.E. Shoup, *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 8

¹²² (a) T.J. O'Shea, S.M. Lunte, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 247 (b) B.L. Lin, L.A. Colon, R.N. Zare, *J. Chromatogr.,A*, **1994**, 680, 263 (c) M. Zhong, S.M. Lunte, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 251

Méthodes indirectes

L'oxydation du thiol est la méthode de détection principale. Elle est réalisée généralement par conversion électrocatalytique, voire bioélectrocatalytique, dans lequel un médiateur de transfert d'électron est utilisé (figure 47).

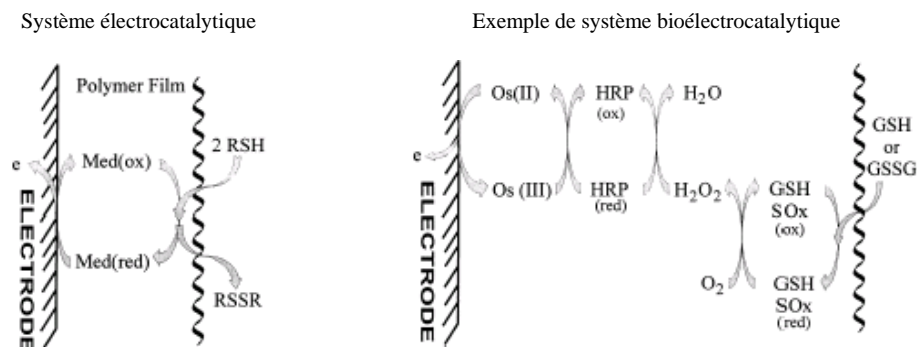


Figure 47 : Méthodes indirectes de détection des thiols

Un exemple de détection bioélectrocatalytique est celui de la modification d'électrodes par le coenzyme pyrroloquinoline quinone¹²³ (PQQ) (schéma 57). Ce dernier est utilisé à la fois en tant que cofacteur redox et comme biocatalyseur de détection des thiols.

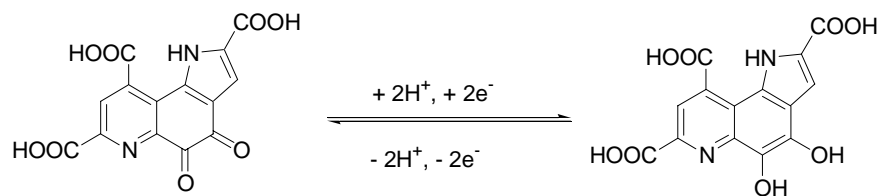


Schéma 57 : Réaction redox de PQQ

La modification d'électrodes inertes par un film redox actif offre d'importants avantages dans la conception et le développement de capteurs électrochimiques. Plusieurs études récentes de détermination des thiols ont utilisé des électrodes modifiées par des catalyseurs inorganiques tels que la phtalocyanine de cobalt¹²⁴, le bleu de Prusse¹²⁵, le cyanure de

¹²³ T. Inoue, J.R. Kirchoff, *Anal.Chem.*, **2000**, 72, 5755

¹²⁴ X. Qi, R.D. Baldwin, *J.Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1283

¹²⁵ W. How, E. Wang, *J.Electrochem. Soc.*, **1991**, 316, 155

ruthénium¹²⁶, l'aquacobalamine¹²⁷, l'hexacyanoferrate de cuivre¹²⁸. Les porphyrines de Fe^{II} et de Mn^{II} ont été utilisées pour une oxydation électrocatalysée de la L-Cystéine¹²⁹.

Malheureusement, la plupart des électrodes modifiées présente certains inconvénients comme un manque de sélectivité du médiateur de transfert, et une faible stabilité à long terme et de plus les méthodes de préparation sont plus chères et difficiles, les surfaces des électrodes ne pouvant être renouvelées et le phénomène d'adsorption irréversible rend l'analyse de routine difficile et la plupart d'entre elles ne sont pas assez sensibles pour une analyse réelle de l'échantillon. Ainsi, il est pertinent d'explorer et de développer des méthodes plus simples à mettre en oeuvre et efficaces pour fabriquer des électrodes modifiées.

2. Les quinones et les thiols

Les quinones sont des composés largement répandus en tant que contaminants environnementaux et sont présents dans les gaz d'échappement automobiles, la fumée de cigarette et dans les particules de l'air. De plus, de nombreux aliments contiennent des quinones et de nombreux médicaments anticancéreux possèdent un noyau quinonique. Ainsi, les quinones montrent clairement diverses activités biologiques ; leur rôle en toxicologie a fait l'objet d'un article de revue¹³⁰. La réactivité des quinones réside en leur capacité à subir un cycle redox et de générer un stress oxydant ou de réagir directement avec des nucléophiles cellulaires, en particulier avec des protéines ou molécules non-protéiques soufrées. Le glutathion sous sa forme GSH étant la molécule non-protéique soufrée la plus importante dans les cellules, la nucléophilie du glutathion apporte une protection contre une contamination électrophile que représente la présence de quinones.

Lau *et al.*¹³¹ ont montré que l'oxydation de la 2-bromohydroquinone en présence de GSH conduit à un mélange de GSH mono et disubstitués.

En 1988, ces mêmes auteurs¹³² ont étudié la réaction d'une quinone simple, la 1,4-benzoquinone avec le glutathion. Les produits formés sont la quinone mono-, di-, tri- et

¹²⁶ J.A. Cox, J.T. Gray, *Electroanalysis*, **1990**, 2, 107

¹²⁷ H. Li, T. Li, E. Wang, *Talanta*, **1995**, 42, 885

¹²⁸ (a) J. Zhou, E. Wang, *Electroanalysis*, **1994**, 6, 29 ; (b) D.R. Sankaran, S.S. Narayanan, *Kor. Chem. Soc.*, **2001**, 22, 816

¹²⁹ S. M. Chen, *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 1663

¹³⁰ J. L. Bolton, M.A. Trush, T.M. Penning, G. Dryhurst, T. J. Monks, *Chemical Research Toxicology*, **2000**, 13, 135

¹³¹ T.J. Monks, S.S. Lau, R.J. Highet, J.R. Gillette, *Drug Metalb. Dispos.*, **1985**, 13, 553

¹³² Serrine S. Lau, Barbara A. Hill, Robert J. Highet and Terrence J. Monks, *Mol. Pharmacol.*, **1988**, 34, 829-836

tétrasubstituée par des molécules de GSH ; le degré de substitution dépendant des conditions opératoires mises en oeuvre.

Le glutathion s'additionne sur la *p*-benzoquinone selon une réaction de Michaël réductive. Le mécanisme¹³³ implique une attaque nucléophile directe de l'anion thiolate du glutathion sur l'atome de carbone en position 3 de la quinone, qui réagit alors comme une cétone α,β -insaturée et conduit à une hydroxydiènone intermédiaire qui s'énolise en un composé aromatique (schéma58).

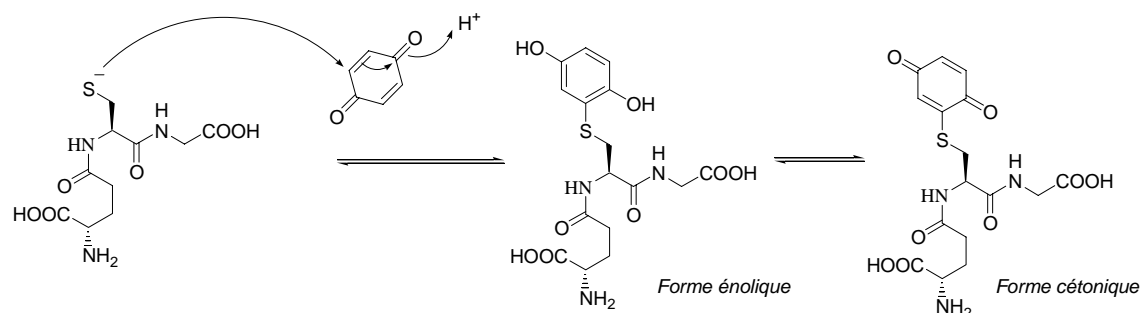


Schéma 58

Lau *et al.* montrent par ailleurs que les composés présentent des spectres d'absorption UV-Visible et des potentiels redox différents selon le degré de substitution de la quinone.

3. Notre travail de recherche

Utilisant la réactivité des thiols vis-à-vis des quinones, nous avons envisagé leur détection électrochimique et/ou spectroscopiques par utilisation d'une électrode modifiée par un complexe terpyridinique de Ruthénium (II) porteur d'un groupement quinonique d'une part et d'un groupement thiophénique électropolymérisable d'autre part (figure 48).

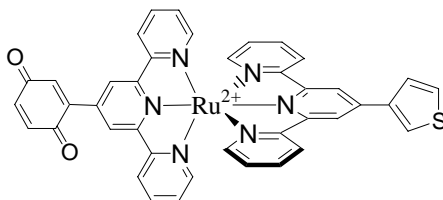


Figure 48 : Complexe de Ru(II) électropolymérisable envisagé pour la détection des thiols

¹³³ R. C. Murphy, S. Zarini, *Prostaglandines and other lipid mediators*, **2002**, 68-69, 471

Le complexe homoleptique correspondant porteur de deux groupements quinones (schéma 59) a été également préparé et étudié dans le cadre d'une détection des thiols en solution.

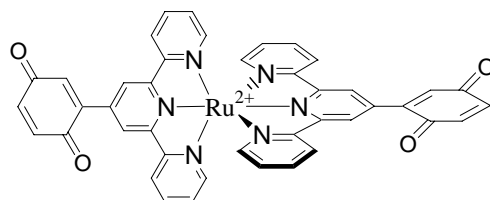
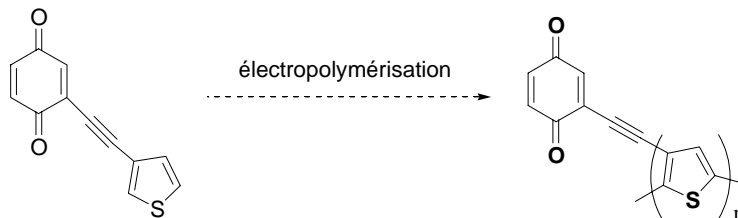


Schéma 59 : Complexe de Ru(II) homoleptique envisagé pour la détection des thiols

Une fois le glutathion additionné sur ces complexes, ces derniers devraient présenter des propriétés d'absorption UV-Visible (et donc peut-être un changement de couleur visible à l'oeil), et électrochimiques différentes.

Dans une première partie, un système quinonique plus simple, non métallé mais permettant une modification d'électrodes, a été envisagé pour étudier l'addition effective de thiols sur ce type de polymères (schéma 60).



1-[2-(1,4)-benzoquinonyl]-2-[3-thiényl]éthyne

Schéma 60 : Motif électropolymérisable non métallé

Ce composé, le 1-[2-(1,4)-benzoquinonyl]-2-[3-thiényl]éthyne, comporte trois parties :

- ✓ un groupement quinone sur lequel le thiol pourrait s'additionner,
- ✓ un groupement thiophénique qui devrait permettre la modification d'électrodes *via* une électropolymérisation,
- ✓ et enfin, un groupement espaceur offrant une conjugaison électronique entre les deux parties.

CHAPITRE 2 :

Modification d'électrodes pour détection de thiols

CHAPITRE 2 :

Modification d'électrodes pour détection de thiols

I. Introduction

Dans le cas particulier du glutathion, il a été montré que sous sa forme réduite GSH, thiol majoritairement présent dans les cellules, s'additionne sur la 1,4-benzoquinone selon une réaction d'addition de Michaël réductive pour former différents dérivés selon les conditions opératoires mises en oeuvre¹³².

L'addition d'un équivalent de GSH sur un équivalent de 1,4-benzoquinone, sous argon, à température ambiante, conduit à l'hydroquinone monosubstituée, comme présenté dans le schéma 61.

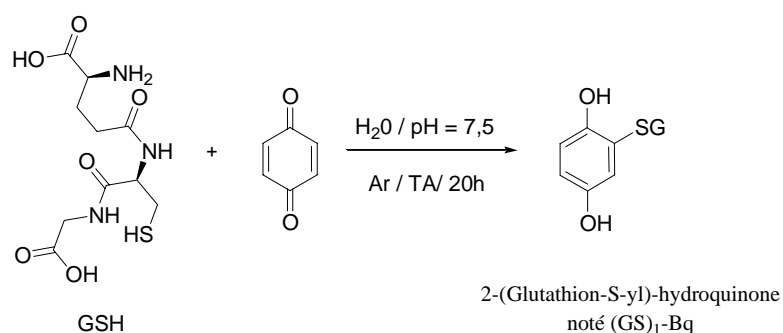


Schéma 61

En réalisant la réaction non pas sous argon mais en présence de dioxygène et d'un excès de GSH, le produit tétrasubstitué est obtenu.

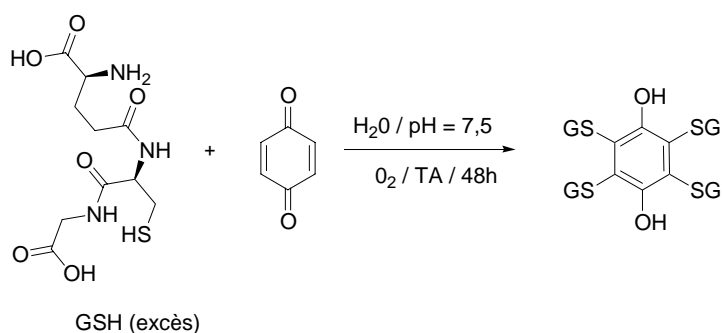


Schéma 62

¹³² Serrine S. Lau, Barbara A. Hill, Robert J. Hight and Terrence J. Monks, *Mol. Pharmacol.*, **1988**, *34*, 829

Dans cette réaction, une première addition d'une molécule de GSH conduit à l'hydroquinone monosubstituée (GS)₁-Bq. Ce composé subit alors une oxydation par le dioxygène de l'air pour former la quinone monosubstituée correspondante qui va pouvoir à son tour accepter une molécule de glutathion. La formation de l'hydroquinone tétrasubstituée est donc une succession d'additions conjuguées et d'étapes d'oxydation.

Dans un travail de recherche¹³⁴ réalisé au LIMBP, une modification du comportement physico-chimique (spectres électroniques, potentiel redox) de la 1,4-benzoquinone est constatée en présence de GSH et de 1,4-benzoquinone (pBq).

Après addition de GSH sur la quinone, qu'il s'agisse de l'hydroquinone mono ou tétrasubstituée, le spectre électronique des produits d'addition sont bien différents de celui de la *p*-benzoquinone; un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde est observé (tableau 12).

	pBq	(GS) ₄ -bq	(GS) ₁ -bq
λ_{\max}	242	332	312
ε (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	1,6.10 ⁻⁶	4,3.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁶

Tableau 12 : Spectres UV-Visible de (GS)₄-bq, (GS)₁-bq et pBq

Une modification du comportement électrochimique de la *p*-benzoquinone est également clairement constatée par voltampérométrie cyclique en présence de glutathion. Il faut remarquer que ce thiol ne donne aucun signal électrochimique dans le domaine étudié dans la figure 49.

¹³⁴ R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », **juin 2003**, Metz

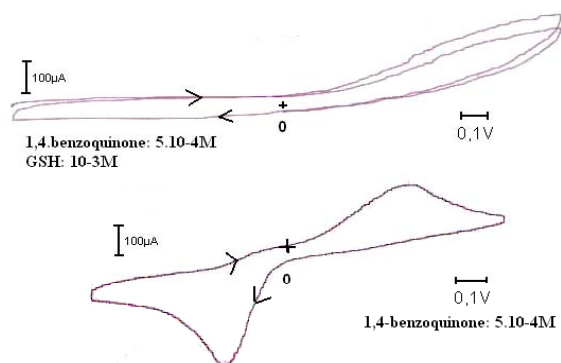


Figure 49 : Voltampérogrammes du couple pBq/hydroquinone et du produit de réaction entre le GSH et la pBq

En présence de *p*-benzoquinone seule, le voltampérogramme présente une vague d'oxydation relativement réversible 0,05 V/SCE et correspondant au couple mis en jeu, pBq / hydroquinone. Les voltampérogrammes sont différents en présence d'un équivalent de GSH ; les courants de pics sont plus petits, ce qui montre la présence de nouvelles espèces provenant de l'addition du glutathion sur la *p*-benzoquinone. En effet, le produit d'addition du glutathion plus volumineux que la quinone présente un coefficient de diffusion *D* plus petit, les courants de potentiel, proportionnels à $D^{1/2}$ diminuent. Notons également l'irréversibilité totale de ce couple.

C'est dans ce contexte que nous avons envisagé la détection du GSH par une électrode modifiée par un système quinonique, le composé **24**, le 1-[2-(1,4)-benzoquinonyl]-2-[3-thiényl]éthyne.

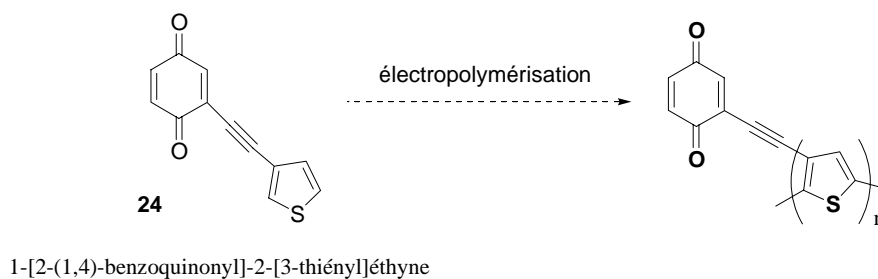


Schéma 63

Ce système comporte trois parties :

- ✓ Un groupement quinone permettant l'addition du glutathion,

- ✓ Un groupement thiophénique permettant la modification d'électrodes *via* une électropolymérisation,
- ✓ Et enfin, un groupement espaceur offrant une forte conjugaison électronique entre les deux parties en vue d'une détection électrochimique de la modification de la quinone après addition du glutathion ou d'un autre thiol.

II. Synthèse du 1-[2-(1,4-benzoquinonyl)-2-[3-thiényl]éthyne **24**

La rétrosynthèse de ce composé peut être envisagée via de nombreuses voies dont celles présentées dans le schéma 64.

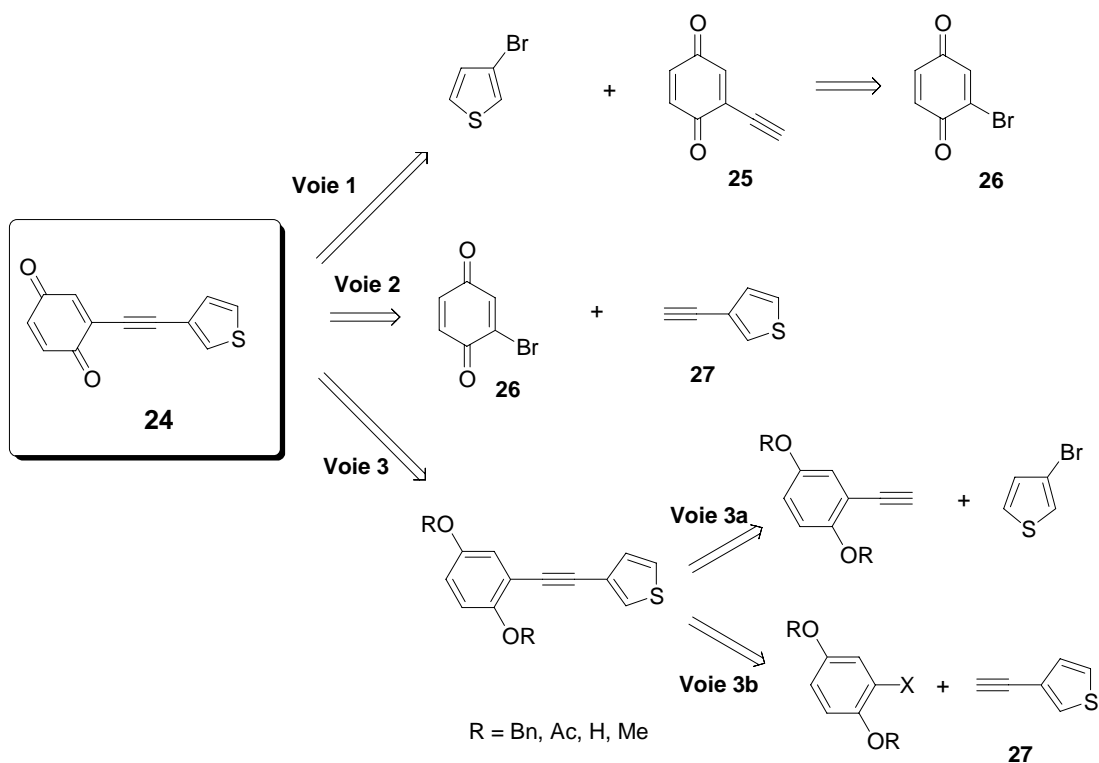


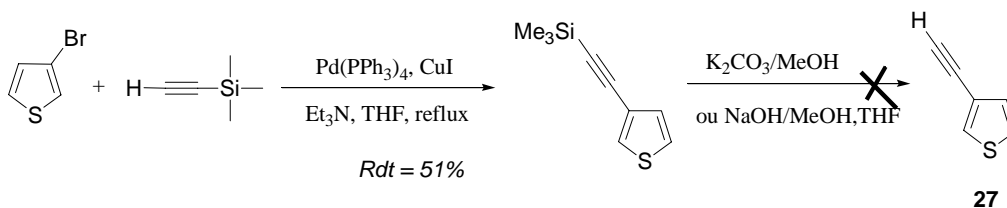
Schéma 64

De précédents travaux réalisés au laboratoire¹³⁵ nous ont dissuadé d'utiliser la voie 1 qui consiste à coupler la bromoquinone **26** à un alcyne protégé. En effet, aucune des conditions opératoires testées lors de la réaction de couplage n'a mené au produit attendu **24**.

¹³⁵ I. Abdillahi, DEA « Synthèse de 1-[2-(1,4-benzoquinonyl)-2-[3-thiényl]éthyne pour modification d'électrode en vue de détection du glutathion », **2002**, Metz

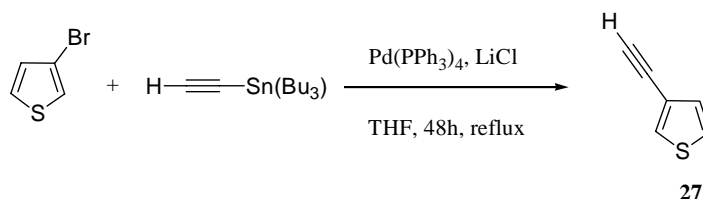
D'autres travaux du laboratoire¹³⁴ ont été effectués, utilisant comme intermédiaire le 3-éthynylthiophène **27**. Cependant, la synthèse de ce dernier s'est avérée délicate en raison de sa volatilité. Elle était alors envisagée par des couplages au palladium :

✓ dans les conditions de Sonogashira¹³⁶(schéma 65)



Ces conditions ont conduit au produit de couplage avec un rendement de 51%, mais le produit de déprotection n'a pas été obtenu.

✓ dans les conditions de Stille (schéma 66) avec un stannane⁶



Dans ce cas, le produit de couplage a été obtenu mais impur car même après chromatographie sur colonne, les sels d'étain n'ont pu être complètement éliminés.

Mal'kina et ses collaborateurs¹³⁷ ont décrit la synthèse d'hétéroarylacétylènes très volatiles *via* les produits de couplage $RC \equiv CC(CH_3)_2OH$. L'étape de déprotection se fait selon une réaction de rétro-Favorski qui consiste en l'élimination d'acétone en présence d'une quantité catalytique de soude. Cette étape est très délicate pour ces composés volatiles car elle est réalisée soit à 90°C, soit dans des solvants comme le benzène ou le toluène. Dans les premières conditions, les acétylènes présentant une faible stabilité se décomposent ou polymérisent en raison du chauffage prolongé ; dans les secondes conditions, une distillation

¹³⁴ R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », juin 2003, Metz

¹³⁶P. Timmerman, H. L. Anderson, R. Faust, J.-F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diedrich, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 4925-4947

¹³⁷ A.G. Mal'kina, L. Brandsma, S.F. Vasilevsky, B.A. Trofimov, *Synthesis*, **1996**, 589-590

très délicate et très lente est nécessaire pour avoir une bonne séparation du solvant et de l'acétylène. Si aucun solvant n'est utilisé, l'élimination de l'acétone ne peut se faire assez rapidement en raison de la conduction inefficace de la chaleur et le produit se dégrade également. Pour résoudre ces problèmes, Mal'kina et al.¹⁴³ mélangent l'alcool et la soude dans de l'huile de paraffine, le milieu réactionnel étant ensuite chauffé sous vide. Afin de maintenir une basse pression efficace, l'acétylène et l'acétone sont collectés dans un récepteur au froid. L'acétone est ensuite chassée par distillation.

Face à ces difficultés, nous avons privilégié la voie 3 à partir de l'hydroquinone protégée ou non. La voie de synthèse alors envisagée est celle présentée dans le schéma 67.

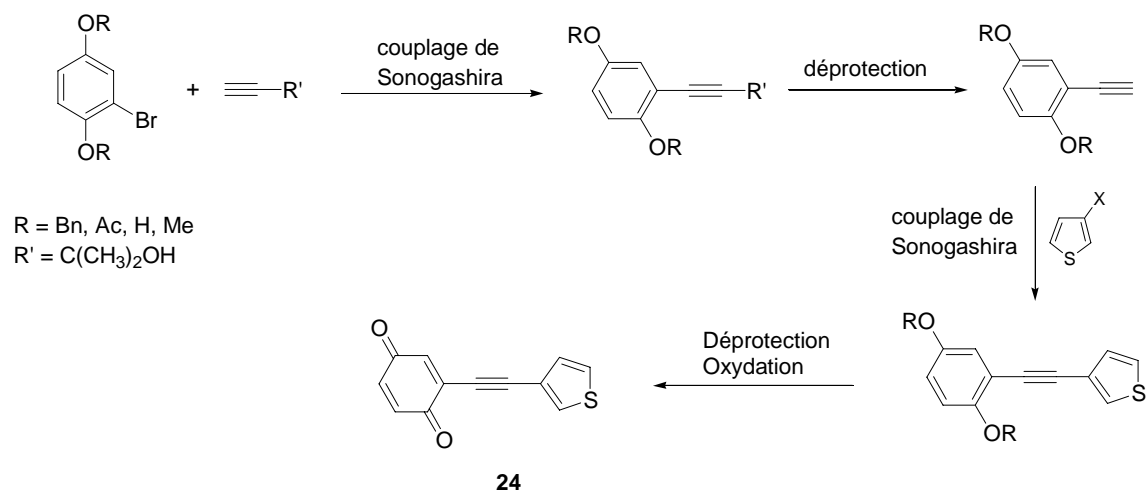


Schéma 67

Plusieurs groupements protecteurs de la 1,4-hydroquinone ont été testés.

Au cours du DEA d'El Hilali¹³⁴, le groupement benzyle avait été utilisé, le problème étant alors sa déprotection sans affecter la triple liaison. Une hydrogénation catalytique n'étant pas possible, une méthode décrite par A. Ernst et al.¹³⁸ consiste en une débenzylation acétylytique suivie d'une trans-estérification (schéma 68).

¹³⁴ R. El Hilali, DEA "Vers une électrode à glutathion...", juin 2003, Metz

¹³⁸ A. Ernst, W. Bernd Schweiser et A. Vasella, *Helvetica Chimica Acta*, **1998**, 81, 2157-2188

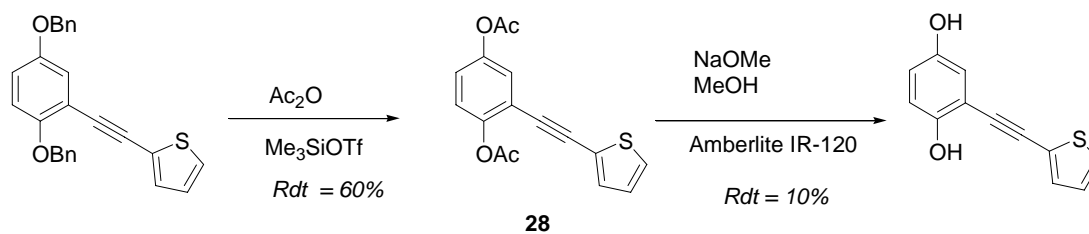


Schéma 68

Le composé di-*O*-acétylé **28** est obtenu avec un rendement satisfaisant de 60%. Cependant, le spectre RMN ¹H du produit brut obtenu à l'étape de déacétylation montrait la présence du composé attendu avec un pourcentage d'environ 10% seulement.

Aussi, nous avons choisi de modifier dès le début de la synthèse le groupement protecteur benzylique.

Dans un premier temps, nous avons tenté de faire la synthèse sans protection des fonctions OH, c'est-à-dire en partant directement de la 1,4-hydroquinone.

1. A partir de la 1,4-hydroquinone

a. Première étape : bromation de la 1,4-hydroquinone

La première étape consiste à réaliser une bromation de l'hydroquinone par réaction avec du dibrome dans du *tert*-butyl-méthyléther à -15°C pendant deux heures, selon un mode opératoire initialement décrit par Barrero *et al.*¹³⁹. L'hydroquinone bromée **29** a ainsi été obtenue avec un rendement très satisfaisant de 84% (schéma 69).

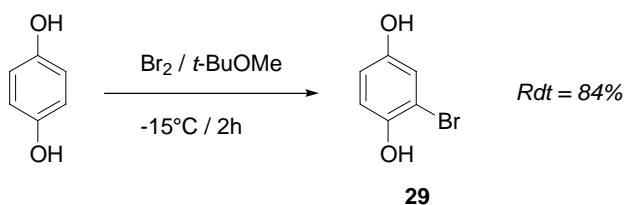


Schéma 69

¹³⁹ A. F. Barrero, E. J. Alvarez-Manzaneda, R. Chahboun, G. C. Díaz, *Synlett*, **2000**, 11, 1561

b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira

Bibliographie

La réaction de Sonogashira consiste en un couplage entre un alcyne vrai et un halogénure vinylique ou aromatique. Décrite pour la première fois en 1975¹⁴⁰, cette réaction se fait dans des conditions très douces et tolère un grand nombre de groupes fonctionnels (alcool, cétone, amine, amide, ester...) rendant son domaine d'applications très vaste. De nombreuses revues ont fait le point sur les couplages de Sonogashira et notamment celles citées ici^{141,142}.

Il est généralement mené en présence de quantité catalytique d'un complexe de palladium et de cuivre (I) dans des solvants organiques tels que des amines, le THF ou le DMF. Le cuivre (I) agit en tant que co-catalyseur et est omis dans certaines conditions^{143,144}.

Mécanisme de la réaction :

Le mécanisme (schéma 70) préconisé par Sonogashira¹⁴⁵ et par d'autres¹⁴⁶ passe par les quatre étapes classiques des réactions catalysées par le palladium(0) :

- ✓ génération de l'espèce catalytique de degré (0),
- ✓ addition oxydante,
- ✓ transmétallation,
- ✓ et élimination réductrice.

¹⁴⁰ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagahira, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 50, 4467

¹⁴¹ K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Chemistry*, Trost, B.M. éd., Pergamon, **1991**, 3, 521

¹⁴² P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2632

¹⁴³ A.L. Casanuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4324

¹⁴⁴ C. Amatoré, E. Blart, J.-P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6829

¹⁴⁵ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 16, 4467

¹⁴⁶ Z. Yang, D.J. Buton, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31, 1369

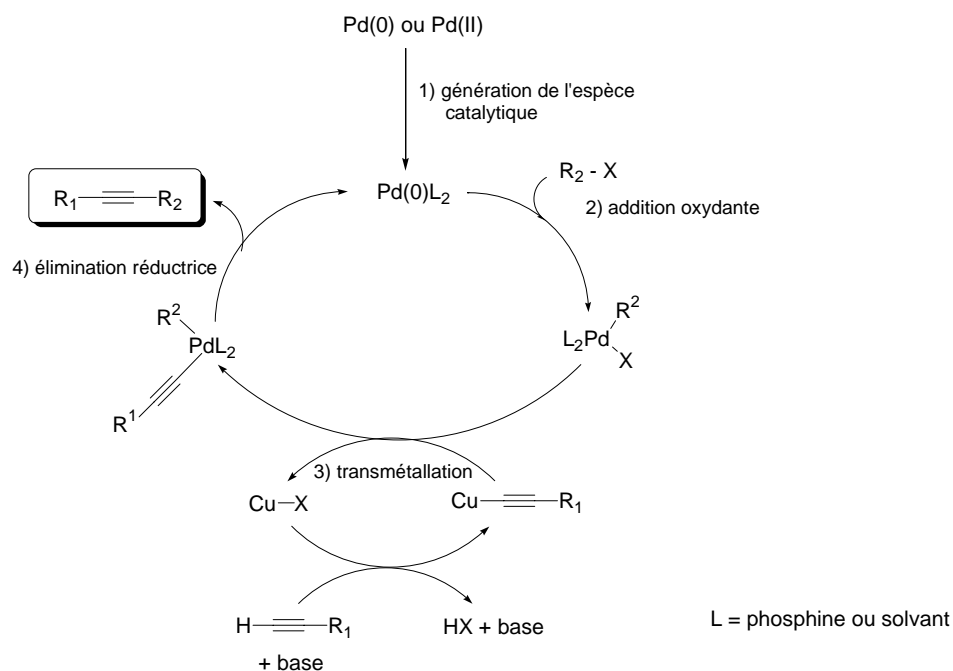


Schéma 70 : Mécanisme de Sonogashira

Lors de la génération de l'espèce catalytique, deux sources de palladium peuvent être utilisées : soit directement de degré (0) (par exemple Pd(TPP)₄ où TPP est la tétrakis-triphénylphosphine), soit générer l'espèce de degré (0) à partir d'une source de palladium (II) comme PdCl₂ ou Pd(OAc)₂ en présence de phosphine.

L'addition oxydante correspond à l'insertion du Pd(0) dans la liaison C-X (où X est un halogénure ou un triflate) avec oxydation concomitante du métal vers le degré d'oxydation (II).

Dans l'étape de transmétallation, le cuivre agit en tant que co-catalyseur. Cette étape est particulière. En effet, l'espèce organométallique cuivrée est formée *in situ* de façon catalytique à partir de l'alcyne et d'une source de cuivre (catalytique), en présence d'une base (généralement une amine). Ce cuprate réagit ensuite avec l'espèce palladiée issue de l'addition oxydante, permettant ainsi la régénération du sel de cuivre (I) qui peut donc être utilisé en quantité catalytique.

L'élimination réductrice fournit le produit de couplage et permet la régénération de l'espèce catalytique Pd(0).

Nos essais de couplage

Disposant du 3-méthyl-1-butyn-3-ol en tant qu'alcyne protégé, une réaction de couplage de Sonogashira nous permet d'accéder à l'alcyne protégé. Deux conditions opératoires de couplage ont été testées.

Les premières conditions, dans la triéthylamine au reflux, n'ont mené au produit de couplage qu'avec un faible rendement de 26% (schéma 71).

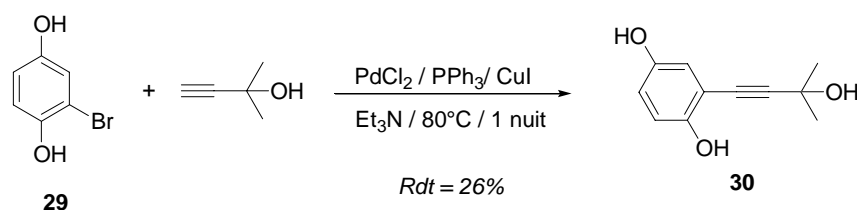


Schéma 71

Les conditions de Jeffery¹⁴⁷, plus douces, permettent d'obtenir un rendement très satisfaisant de 94% (schéma 72).

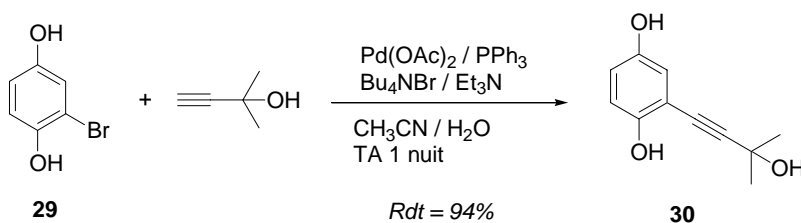


Schéma 72

c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne

Une réaction de rétro-Favorskii en présence de soude en quantité catalytique devrait permettre de déprotéger l'alcyne. Malheureusement, celle-ci n'a pas abouti à partir de l'hydroquinone non protégée, la soude conduisant à une déprotonation des groupements phénols, car plus acides. Pour faire réagir le groupement hydroxyle du groupement protecteur, nous avons ajouté davantage de soude mais les sels obtenus sont alors insolubles dans le toluène (schéma 73).

¹⁴⁷ T. Jeffery, *Tetrahedon Letters*, **1994**, 35(19), 3051

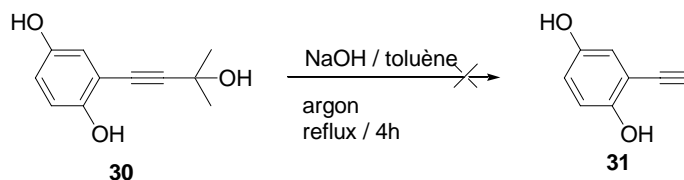


Schéma 73

Nous avons donc choisi de protéger l'hydroquinone par une fonction acétyle avant de procéder au couplage. Un équivalent de 2-bromo-1,4-dihydroquinone dans du dichlorométhane a pour cela été mis en réaction avec quatre équivalents d'anhydride acétique et quatre équivalents de diméthylaminopyridine (DMAP). Le composé di-*O*-acétylé a été obtenu avec un rendement de 40%. Bien que la fonction acétyle soit déprotégée en milieu basique, nous espérons tout de même pouvoir déprotéger l'alcyne, dans la mesure où la réaction de rétro-Favorski nécessite seulement qu'une quantité catalytique de soude. Malheureusement, cette réaction de déprotection de l'alcyne n'a pas abouti dans ce cas non plus.

Un autre groupement protecteur, résistant aux milieux basiques, a alors été envisagé ; il s'agit du groupement méthoxyle. Ce groupement présente l'avantage de pouvoir être déprotégé et oxydé en une seule étape par oxydation déméthylante au CAN, le Nitrate d'Ammonium Cérique, pour conduire à la benzoquinone substituée correspondante.

2. A partir de la 1,4-(hydroxyméthyl)quinone

a. Première étape : bromation du 1,4-diméthoxybenzène

Le 1,4-diméthoxybenzène¹⁴⁸ subit une bromation selon une réaction de substitution électrophile aromatique à l'aide de la *N*-bromosuccinimide dans l'acétonitrile à température ambiante. Le composé bromé a ainsi été obtenu avec un excellent rendement de 90% (schéma 74).

¹⁴⁸ C. Waterlot, D. Couturier, B. Hasiak, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80, 223

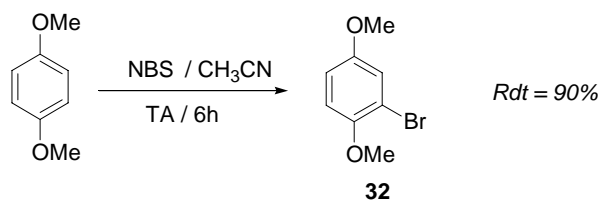


Schéma 74

b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira

Deux types de conditions opératoires ont été testées. Les conditions douces de Jeffery¹⁴⁷ sont menées à température ambiante, en l'absence de CuI dans un mélange eau / acétonitrile (1 :10) ; l'addition d'un sel d'ammonium permet alors d'augmenter la vitesse de réaction. Toutefois, le produit de couplage n'a été obtenu qu'avec un rendement de 34 %. C'est pourquoi d'autres conditions ont été essayées, utilisant la triéthylamine sous chauffage à 80°C pendant une nuit. Le rendement augmente de 6% dans ces conditions (schéma 75).

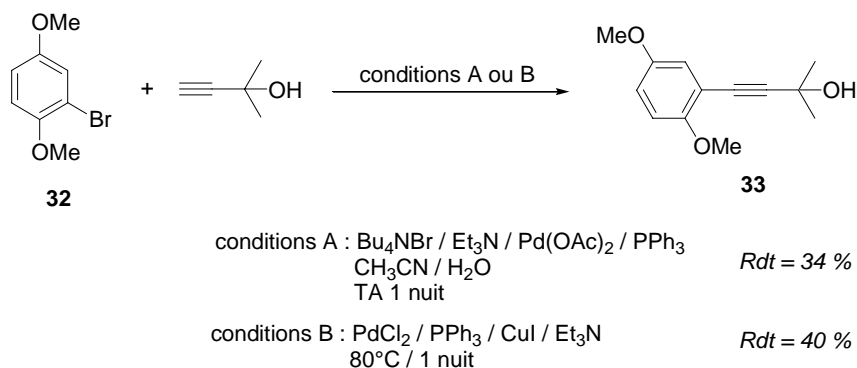


Schéma 75

c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne

La déprotection de l'alcyne, obtenu par réaction de couplage entre le 1-bromo-2,5-diméthoxybenzène et le 3-méthyl-1-butyn-3-ol, consiste en l'élimination d'acétone par une réaction de rétro-Favorski, cette réaction étant catalysée par une base forte. La réaction a lieu à reflux du toluène en présence d'une petite quantité de soude ou de potasse, et conduit au produit attendu avec un excellent rendement de 92% (schéma 76).

¹⁴⁷ T. Jeffery, *Tetrahedon Letters*, **1994**, 35(19), 3051

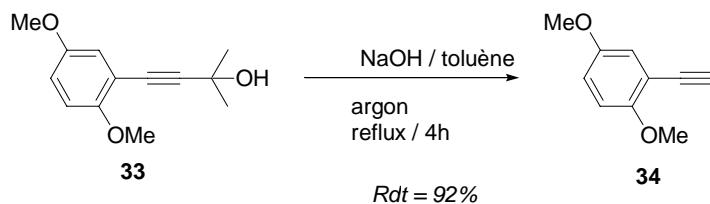


Schéma 76

d. Quatrième étape : second couplage de Sonogashira

Comme précédemment, les deux types de conditions ont été testées mais fournissent le produit attendu avec un rendement peu satisfaisant (schéma 77). Krause et al¹⁴⁹ décrivent d'autres conditions qui permettraient d'augmenter le rendement de la réaction en ne mettant en réaction qu'un équivalent et demi de triéthylamine et en réalisant la réaction dans du THF anhydre. Malheureusement, ces conditions conduisent au même rendement que celles testées précédemment. Disposant toutefois de suffisamment de produit pour poursuivre cette voie, nous n'avons pas cherché davantage à optimiser ces conditions.

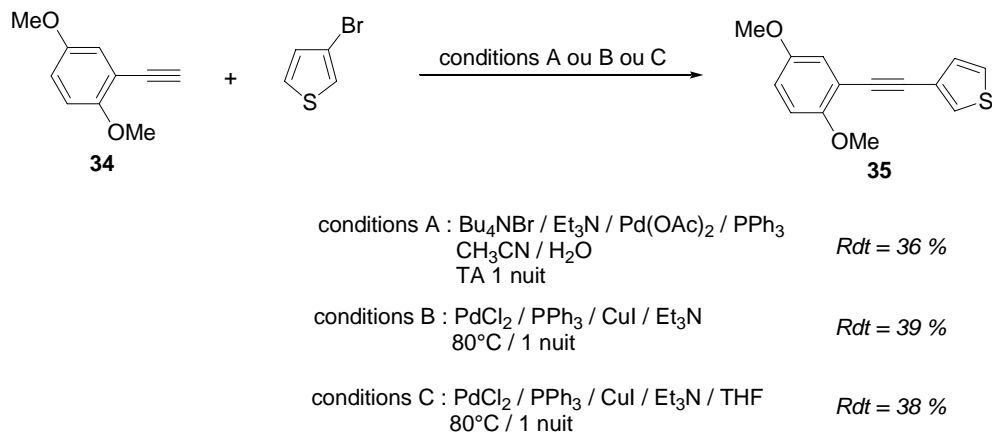


Schéma 77

¹⁴⁹ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, 68, 8551

e. Cinquième étape : oxydation déméthylante par le CAN

Une réaction d'oxydation déméthylante par le nitrate d'ammonium cérique devrait permettre d'obtenir la quinone à partir du composé thiophénique synthétisé précédemment (schéma 78).

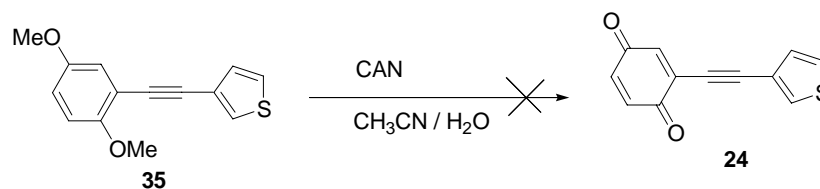


Schéma 78

Ce composé quinonique étant très instable et se décomposant lors de la réaction avec le CAN, nous avons choisi d'essayer de ne l'oxyder qu'une fois électropolymérisé sur électrode. Aussi, notre synthèse s'est arrêtée à la préparation du composé 1-(3-(1,4-diméthoxyphényl)-2-(3-thiényl)éthyne.

Nous verrons dans le paragraphe suivant l'addition du glutathion sur ce composé et les modifications des spectres infra-rouge et du comportement redox éventuellement engendrées.

III. Modification d'électrodes

1. Electropolymérisation du composé 35

Nous avons utilisé un montage à trois électrodes plongées dans une solution d'acétonitrile contenant la molécule **35** et LiClO₄ comme sel de fond. Après plusieurs balayages successifs (figure 50), une évolution du courant est observée et un dépôt jaune-vert est obtenu à la surface de l'électrode de travail.

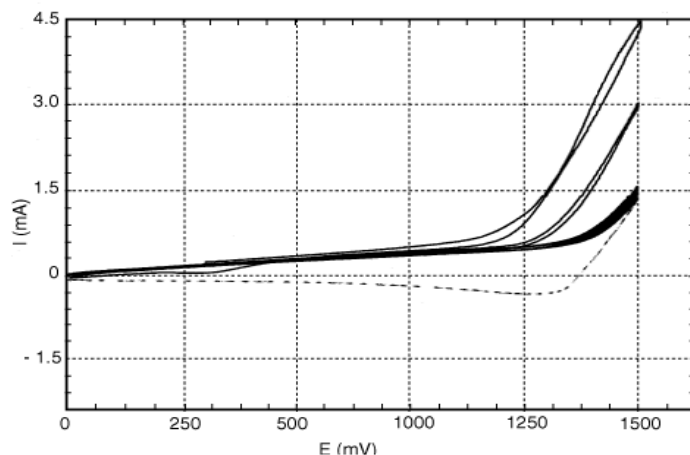


Figure 50 : voltampérogrammes 1, 10, 20 obtenus lors de l'électropolymérisation de **35**

Des essais ont été réalisés en utilisant une électrode de platine en tant qu'électrode de travail. Le dépôt obtenu par électropolymérisation est alors peu adhérent à la surface de l'électrode et est éliminé lors de l'étape de lavage de l'électrode. Ce problème est également rencontré lors de l'utilisation de carbone vitreux. L'utilisation du verre conducteur ITO en tant qu'électrode de travail semble limiter ces problèmes d'adhésion du polymère à l'électrode. De plus, ce matériau permet l'utilisation d'une électrode de travail de plus grande surface et une éventuelle analyse du dépôt par absorption UV-Visible.

2. Caractérisation du polymère

Le dépôt est rincé à l'acétone puis caractérisé par voie électrochimique et spectroscopie infra-rouge.

Par absorption UV-Visible

Le verre conducteur absorbant dans le domaine de l'UV, les mesures ont été réalisées dans le domaine du visible. Malheureusement, aucun pic caractéristique n'est observé.

Par électrochimie

Comme pour le monomère **35**, la caractérisation du dépôt obtenu à la surface de l'ITO ne fournit aucun signal électrochimique dans le domaine des potentiels étudié (0,2 à 1,6 V/ECS).

Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt obtenu est présenté dans la figure 51.

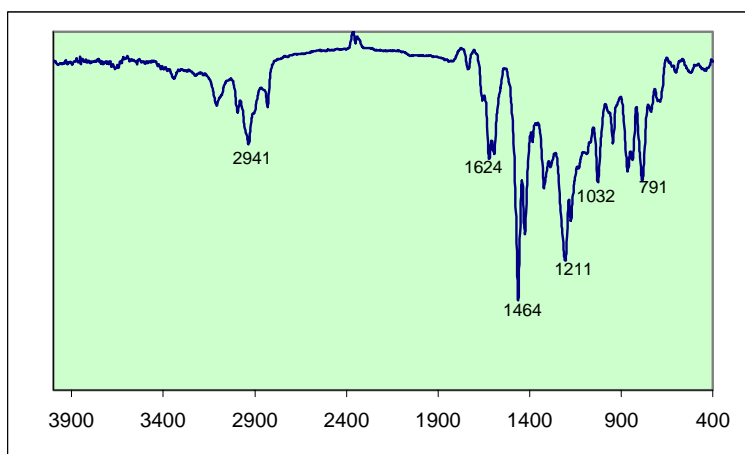


Figure 51 : spectre infra-rouge du dépôt avant oxydation

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ vers 789 et 870 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et thiophéniques),
- ✓ vers 1452 et 1322 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C-O dans OMe,
- ✓ autour de 1464 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,
- ✓ 1625 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ (faible intensité), qui apparaît plus bas en raison de la conjugaison,
- ✓ aux alentours de 3000 cm^{-1} : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques.

3. Oxydation du dépôt

Le groupement 2,5-diméthoxybenzène subit une oxydation déméthylante par réaction par le CAN. L'électrode portant le dépôt est plongée pendant 15 minutes dans une solution aqueuse concentrée en CAN (4g de CAN dans 20 mL d'acétonitrile). Cette étape est délicate car l'oxydation au CAN affecte l'adhésion du dépôt sur l'électrode.

4. Caractérisation du dépôt oxydé

Par électrochimie

Le dépôt obtenu après réaction avec le CAN est rincé à l'acétone, et le voltampérogramme de l'électrode modifiée est enregistré. On constate alors l'apparition d'un pic irréversible à $\sim 0,65\text{V/ECS}$ dont la valeur n'est pas significative. L'électrode semble relativement résistante et le potentiostat utilisé ne permet pas de corriger la chute ohmique.

Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt oxydé est présenté dans la figure 52.

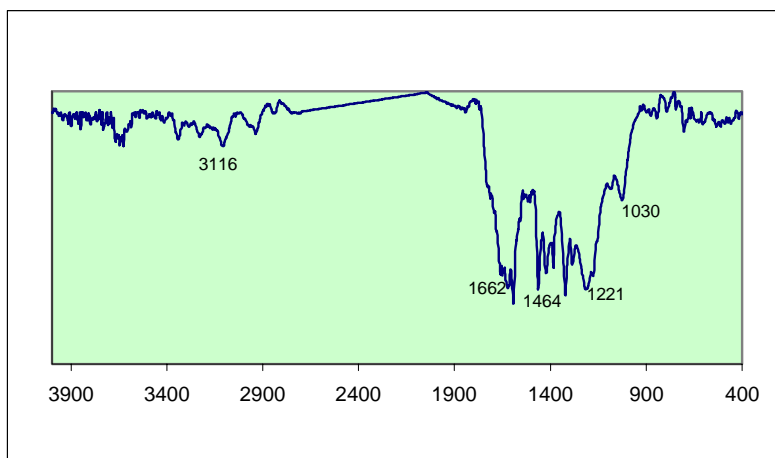


Figure 52 : spectre infra-rouge du dépôt après réaction avec le CAN

Par rapport au spectre infra-rouge obtenu avant réaction avec le CAN, on remarque plusieurs différences. Plusieurs signaux disparaissent, notamment certains correspondant à la déformation de liaisons C-H aromatiques autour de 800 cm^{-1} . Les bandes autour de 3000 cm^{-1}

sont de plus faible intensité. De nouvelles bandes apparaissent à 1662 cm^{-1} et correspondent à des vibrations de liaisons C=O fortement conjuguées.

Au vu de ces caractérisations, le dépôt porteur du *p*-diméthoxybenzène a effectivement été oxydé par le CAN.

IV. Addition d'un thiol et caractérisation du dépôt

L'électrode portant le dépôt quinonique est plongée pendant 10 minutes dans une solution d'acétonitrile contenant du thiophénol (6 mL d'une solution $6,0 \cdot 10^{-5}$ M). Comme précédemment, le dépôt a ensuite été caractérisé par électrochimie et par spectroscopie infra-rouge.

Par électrochimie

Le voltampérogramme, enregistré directement dans la solution contenant le thiophénol, montre la disparition du signal irréversible précédemment observé à 0,65V et l'apparition d'un pic irréversible à 1,35V.

Une étude réalisée au laboratoire¹⁴⁰ avait montré que le comportement électrochimique de la 1,4-benzoquinone (pBq) est modifié en présence de glutathion. Le pic du couple pBq / hydroquinone vers 0,4 V n'est plus visible et un pic non réversible est observé à des potentiels supérieurs. Notons alors que le dépôt oxydé mis en présence de thiophénol réagit de manière analogue.

Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt après addition du thiophénol est représenté figure 53.

¹⁴⁰ R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », juin 2003, Metz

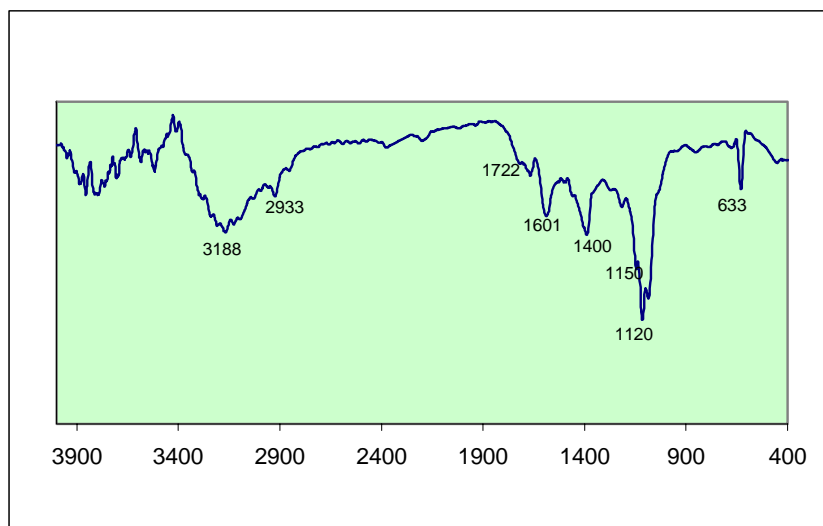


Figure 53 : Spectre infra-rouge du dépôt après addition du thiophénol

Ce spectre montre clairement la présence d'une fonction OH par apparition d'une bande très large aux alentours de 3200 cm^{-1} . Les groupements phénols apparaissent vers 1200 cm^{-1} , bande effectivement observée après addition du thiophénol. L'apparition de cette bande et la disparition des bandes correspondant aux fonctions C=O, observées précédemment à 1662 cm^{-1} , vont dans le même sens que les autres caractérisations, c'est-à-dire dans le sens d'une addition réductive du thiophénol sur le dépôt quinonique.

V. Conclusion

Dans le but de développer des polymères de complexes de ruthénium (II) en tant que capteurs potentiels de glutathion, un système simple non métallé a tout d'abord été étudié dans ce chapitre (figure 54).

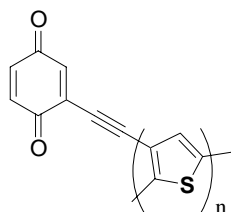


Figure 54 : Polymère déposé après oxydation au CAN.

La préparation de ce polymère a été réalisée par l'intermédiaire du composé 35 dont la synthèse est rappelée dans le schéma 79.

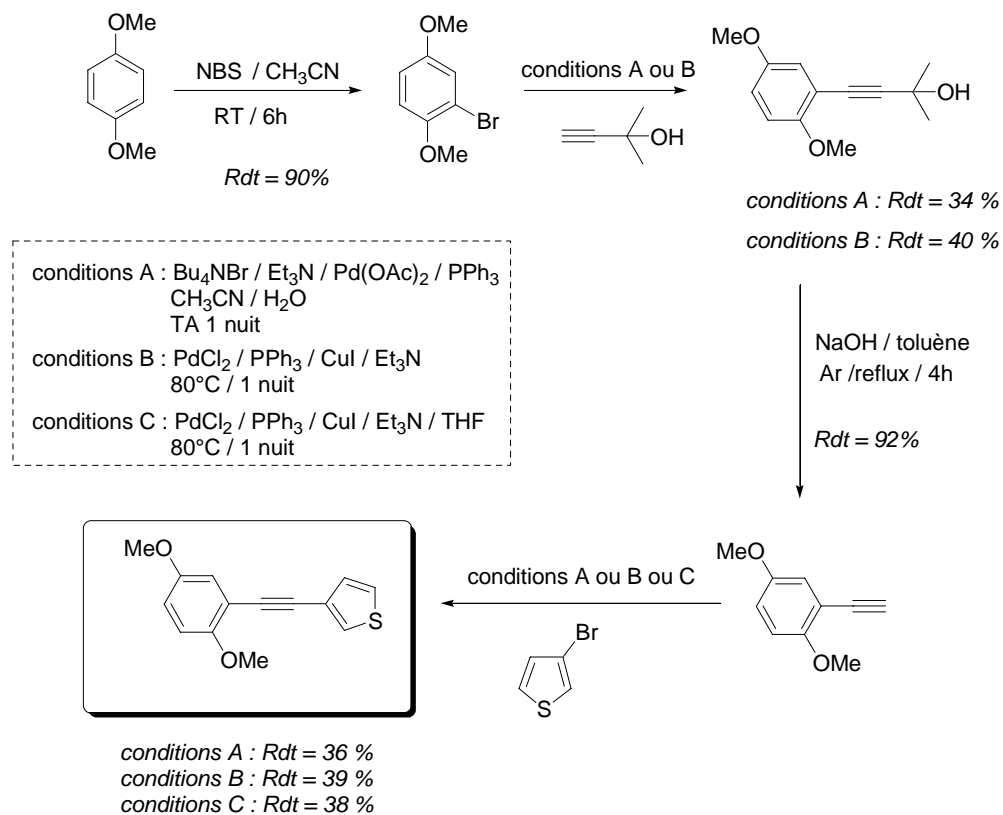


Schéma 79

Après électropolymérisation du monomère 35 sur verre conducteur d'ITO, le polymère est déméthylé et oxydé par réaction avec le CAN dans un mélange eau / acétonitrile (schéma 80).

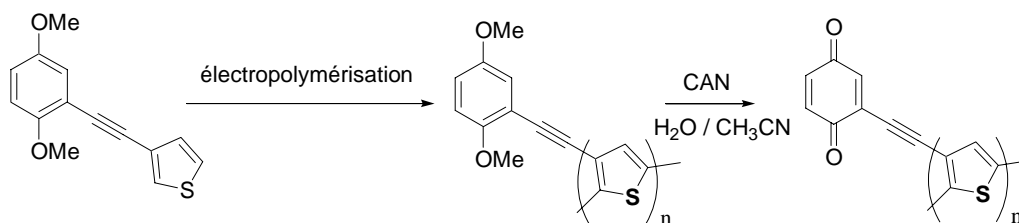
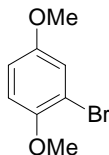


Schéma 80

La mise en réaction du dépôt quinonique obtenu dans une solution contenant du thiophénol suivie d'une caractérisation par voie électrochimique et spectroscopique a démontré l'addition du thiol sur le polymère. Ce système apparaît prometteur pour la détection des thiols. Des mesures complémentaires sont à réaliser avec d'autres thiols présents dans les cellules. L'association d'un groupement quinone et d'un groupement électropolymérisable paraît être un bon moyen de détection des thiols.

VI. Partie expérimentale

1-Bromo-2,5-diméthoxybenzène (32):



A une solution de 1,4-diméthoxybenzène (5,0 g ; 36,2 mmol ; 1éq) dans 150 mL d'acétonitrile est additionnée de la *N*-bromosuccinimide (5,2g ; 36,2 mmol ; 1éq). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 6h puis l'acétonitrile est ensuite éliminé par concentration sous vide. Le résidu est repris dans 30 mL d'éther diéthylique et lavé à l'eau (50 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit attendu est purifié par distillation (100°C sous 4.10^{-2} mbar)

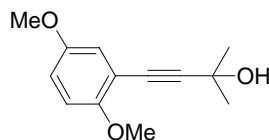
Rendement 90%

Aspect : Huile orange

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 7,13 (d ; J = 2,2 Hz ; 1H) ; 6,84 – 6,82 (m ; 2H) ; 3,84 (s ; 3H) ; 3,77 (s ; 3H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 153,9 ; 150,1 ; 118,9 ; 112,8 ; 111,8 ; 56,8 ; 55,6.

2-Méthyl-4-(2,5-diméthoxyphényl)-3-butyn-2-ol (33):



Conditions A : A une solution de triphénylphosphine (73 mg ; 5 mol%) dans 25 mL de triéthylamine, l'acétate de palladium(II) (25 mg ; 4 mol%) est ajouté sous argon. Le dérivé bromé (1,23 g ; 5,6 mmol ; 1éq) est additionné puis l'iodure de cuivre (I) (32 mg ; 3 mol%). Le 2-Méthyl-3-butyn-2-ol (0,7 mL ; 6,7 mmol ; 1,2éq) dissous dans 20 mL de triéthylamine est enfin additionné. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 15h. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de triéthylamine est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

Conditions B : Dans un ballon de 100 mL, sont placés la triphénylphosphine (550 mg ; 8 mol%) et le solvant (30 mL d'acétonitrile et 3 mL d'eau). Le milieu réactionnel est purgé à l'argon, puis l'acétate de palladium (II) (234 mg ; 4 mol%) est ajouté ; laisser sous agitation pendant la préparation des autres réactifs. Dans un tricol de 25mL, sont placés le dérivé bromé (5,2 g ; 23,9 mmol ; 1éq) et le bromure de tétrabutylammonium (7,7 g ; 23,9 mmol ; 1éq). Sont additionnés ensuite le solvant (60 mL d'acétonitrile et 6 mL d'eau), la triéthylamine (90 mL), et le 2-Méthyl-3-butyn-2-ol (2,5 mL ; 25,1 mmol ; 1,05éq). Le catalyseur précédemment préparé est enfin ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant quelque heures (suivi par CCM). Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est extrait au diéthyléther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice.

Rendement 34 % (Conditions A)

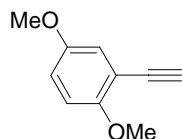
40 % (Conditions B)

Aspect : Huile orange

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 6,92 (d ; J = 3,0 Hz ; 1H) ; 6,82 – 6,80 (m ; 2H) ; 3,83 (s ; 3H) ; 3,76 (s ; 3H) ; 1,64 (s ; 6H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 154,1 ; 152,9 ; 115,8 ; 112,4 ; 112,1 ; 83,9 ; 77,9 ; 65,2 ; 56,3 ; 55,5 ; 31,0 ; 30,8.

2-Ethynyl-1,4-diméthoxy-benzène (34):



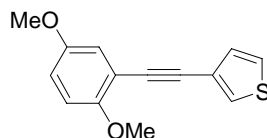
A une solution du composé **33** (500 mg ; 2,34 mmol) dans 9 mL de toluène est ajoutée de la soude en poudre (80 mg ; 2mmol ; 0,85 éq). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 4h. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé dans 15 mL d'eau et extrait plusieurs fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO_4 , filtrées et concentrées sous vide.

Rendement 90 %

Aspect : Huile brune

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 7,0 (d ; J = 2,9 Hz ; 1H) ; 6,91 – 6,88 (m ; 2H) ; 3,85 (s ; 3H) ; 3,76 (s ; 3H) ; 3,30 (s ; 1H).

1-(3-(1,4-diméthoxyphényl)-2-(3-thiényl)éthyne) (35) :



Conditions A : A une solution de triphénylphosphine (54 mg ; 0,205 mmol ; 5 mol%) dans 17 mL de triéthylamine, le chlorure de palladium(II) (18 mg ; 0,103 mmol ; 2,5 mol%) est ajouté sous argon. Le 3-bromo-thiophène (670 mg ; 4,1 mmol ; 1éq) est additionné puis l'iodure de cuivre (I) (23,4 mg ; 0,123 mmol ; 3 mol%). L'acétylène (0,8 g ; 4,9 mmol ; 1,2éq.) dissous dans 17 mL de triéthylamine est enfin additionné. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant une nuit. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de

triéthylamine formé est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

Conditions B : Dans un ballon de 100mL, sont placés la triphénylphosphine (95 mg ; 16 mol%) et le solvant (6 mL d'acétonitrile et 0,6 mL d'eau). Le milieu réactionnel est purgé à l'argon, puis l'acétate de palladium (II) (41 mg ; 8 mol%) est ajouté ; laisser sous agitation pendant la préparation des autres réactifs. Dans un tricol de 25 mL, sont placés Le 3-bromothiophène (369 mg ; 2,26 mmol ; 1éq) et le bromure de tétrabutylammonium (728 mg ; 2,26 mmol ; 1éq). Sont additionnés ensuite le solvant (6 mL d'acétonitrile et 0,6 mL d'eau), la triéthylamine (8 mL), et l'acétylène (380 mg ; 2,35 mmol ; 1,05éq). Le catalyseur précédemment préparé est enfin ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant quelque heures (suivi par CCM). Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est extrait au diéthyléther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice.

Conditions C : A une solution de triphénylphosphine (189 mg ; 0,72 mmol ; 4 mol%) dans 20 mL de THF distillé sur sodium, le chlorure de palladium(II) (64 mg ; 0,36 mmol ; 2 mol%) est ajouté sous argon. Puis sont ajoutés le chlorure de cuivre (I) (137 mg ; 0,72 mmol ; 4 mol%), le 3-bromothiophène (2,9 g ; 18 mmol ; 1éq) et la triéthylamine (3,6 g ; 27 mmol ; 1,5 éq). Une solution de l'alcyne (2,5 g ; 19 mmol ; 1,05 éq) dissous dans 5 mL de THF anhydre est additionnée sur une période d'une heure. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15h. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de triéthylamine formé est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

Rendement : 36 % (conditions A)

39 % (conditions B)

38 % (conditions C)

Aspect : Huile marron

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 7,57 – 7,54 (m ; 1H) ; 7,24-7,33 (m ; 2H) ; 7,0 (m ; 1H) ; 6,86 – 6,84 (m ; 1H) ; 3,9 (s ; 3H) ; 3,8 (s ; 3H).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ= 154,5 ; 153,3 ; 131,6 ; 128,2 ; 123,4 ; 118,1 ; 115,8 ; 113,0 ; 112,2 ; 112,1 ; 85,7 ; 85,1 ; 56,5 ; 55,8.

CHAPITRE 3 :

Préparation et étude
de complexes de ruthénium porteurs de groupements
quinoniques

CHAPITRE 3 : Préparation et étude

de complexes de ruthénium porteurs de groupements quinoniques

I. Introduction

Comme vu en introduction, les complexes de ruthénium (II) peuvent avoir une application en tant que capteurs électrochimiques. Suite aux résultats encourageants obtenus dans le chapitre 2, nous avons envisagé la détection de thiols par modification d'électrodes par le complexe **C₁₈** (figure 55). Celui-ci présente un groupement quinone qui permettrait l'addition de thiols et un groupement 3-thiényle précurseur de polymères. Un comportement physico-chimique différent après addition d'un ou plusieurs thiols est à envisager. En effet, nous avons clairement vu dans la première partie que les potentiels redox des complexes tridentates de Ruthénium (II) sont largement influencés par la nature des substituants en position 4' des terpyridines.

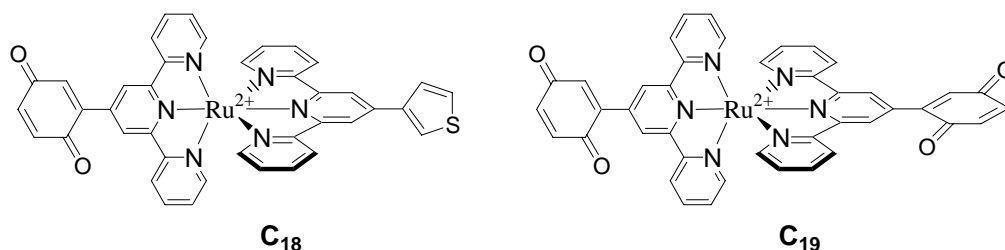


Figure 55 : Molécules cibles

Le complexe homoleptique **C₁₉** nous permettra d'étudier au préalable l'addition de thiols sur ce type de complexes et de déterminer quelles en sont les conséquences sur ses propriétés électrochimiques et spectrales. Une fois le thiol additionné, ces complexes devraient présenter des propriétés d'absorption UV-Visible, d'émission, et/ou électrochimiques différentes. Ils constitueraient ainsi des systèmes permettant la détection qualitative voire quantitative de thiols dans des solutions.

S'inspirant des synthèses réalisées par Colbran *et al.*¹⁵⁶, le point de départ de la préparation des complexes **C**₁₉ et **C**₁₈ est la synthèse des ligands **L**₇, la 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6':2''terpyridine, et **L**₁₀, 4'-(Thiophèn-3-yl)-2,2':6':2''-terpyridine (schéma 81).

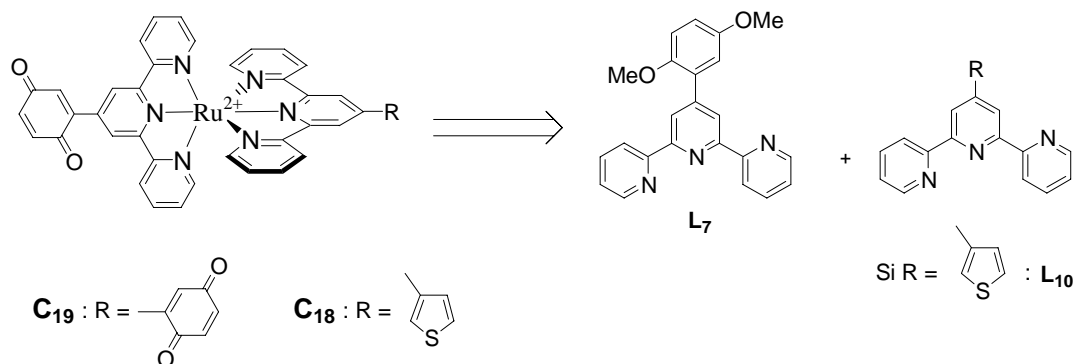


Schéma 81

II. Synthèse des ligands

1. Synthèse du ligand **L**₇, la 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6':2''terpyridine

Le ligand **L**₇ a été synthétisé de deux manières. La première a été réalisée selon la méthode de Case et Butte en condensant le 2,5-diméthoxybenzaldéhyde avec deux équivalents de 2-acétylpyridine en présence d'acétate d'ammonium et d'acétamide. La deuxième méthode sans solvant est réalisée sur alumine, méthode déjà utilisée dans la partie A.

Méthode de Case et Butte

Cette méthode fut décrite pour la première fois en 1961 par Case et Butte¹⁵⁷ et permet de préparer en "deux étapes en un-pot" des terpyridines substituées en position 4'. La première étape consiste en une réaction entre deux équivalents de 2-acétylpyridine et un équivalent d'un aldéhyde aromatique ou hétéroaromatique en utilisant l'acétamide fondu comme solvant. Ceci permet d'obtenir la dicétone 1,5 qui n'est pas isolée. La seconde étape consiste à ajouter de la soude et à porter au reflux (schéma 82), ce qui conduit à la libération

¹⁵⁶ G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351

¹⁵⁷ F.H. Case, W. Butte, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4415-4418,

in situ de l'ammoniac permettant la cyclisation. Enfin, l'aromatisation s'effectue par oxydation avec l'oxygène de l'air.

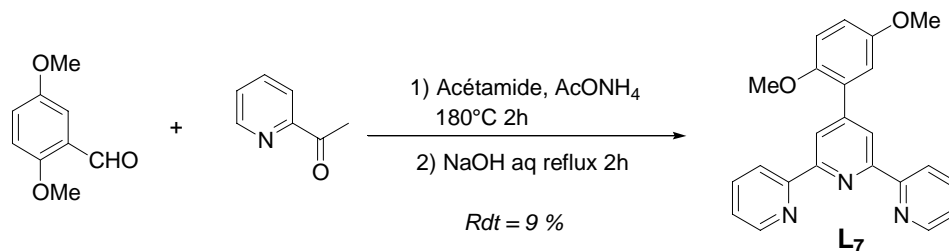


Schéma 82

Cette méthode présente l'avantage d'offrir un accès rapide à des terpyridines diversement substituées en position 4'.

En contrepartie, les conditions drastiques employées limitent le rendement. De plus, la formation de l'isomère 2,2':4',2''-terpyridine substitué en position 6' est généralement observé¹⁵⁸ (figure 56).

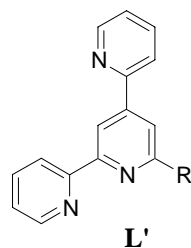


Figure 56

La formation du composé attendu et de son isomère peut être expliquée par le mécanisme supposé de la réaction.

Mécanisme de la réaction

Dans un premier temps, un équivalent d'anion de la 2-acétylpyridine réagit avec un équivalent d'aldéhyde pour former une cétone α - β insaturée intermédiaire (schéma 83).

¹⁵⁸ S. Guillerez, *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg*, 1990

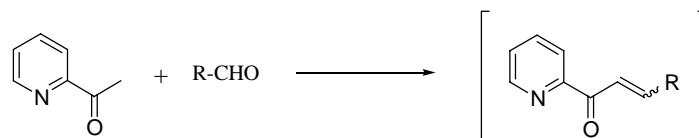


Schéma 83

Cette cétone n'est pas isolée, mais peut alors subir l'attaque d'un second équivalent d'anion de 2-acétylpyridine selon deux possibilités : addition de type Michaël ou addition en 1,2.

✓ Premier cas : Addition de Michaël (schéma 84)

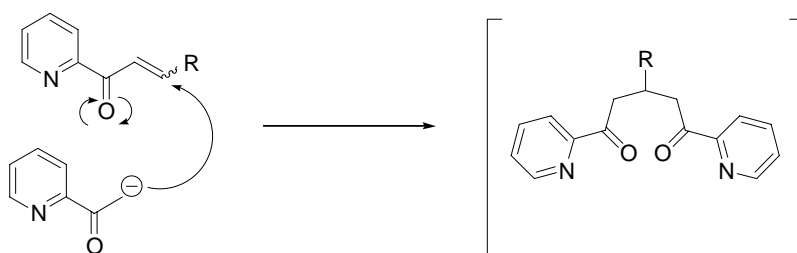


Schéma 84

La dicétone 1,5 ainsi obtenue conduit en présence d'une source de NH₃ alors après cyclisation et aromatisation à la terpyridine attendue.

✓ Deuxième cas : Addition en 1, 2 (schéma 85)

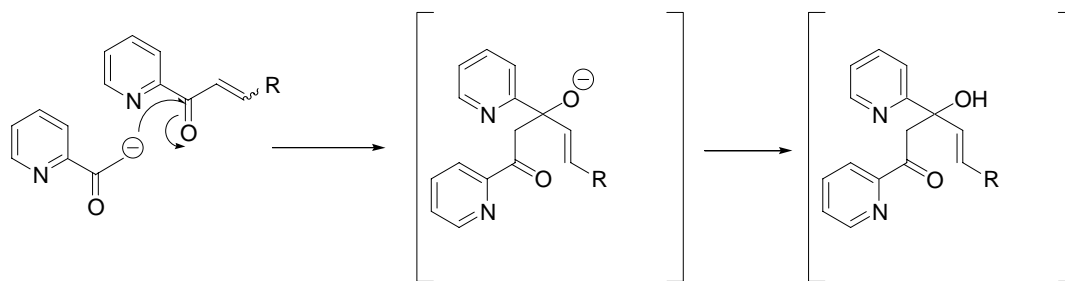


Schéma 85

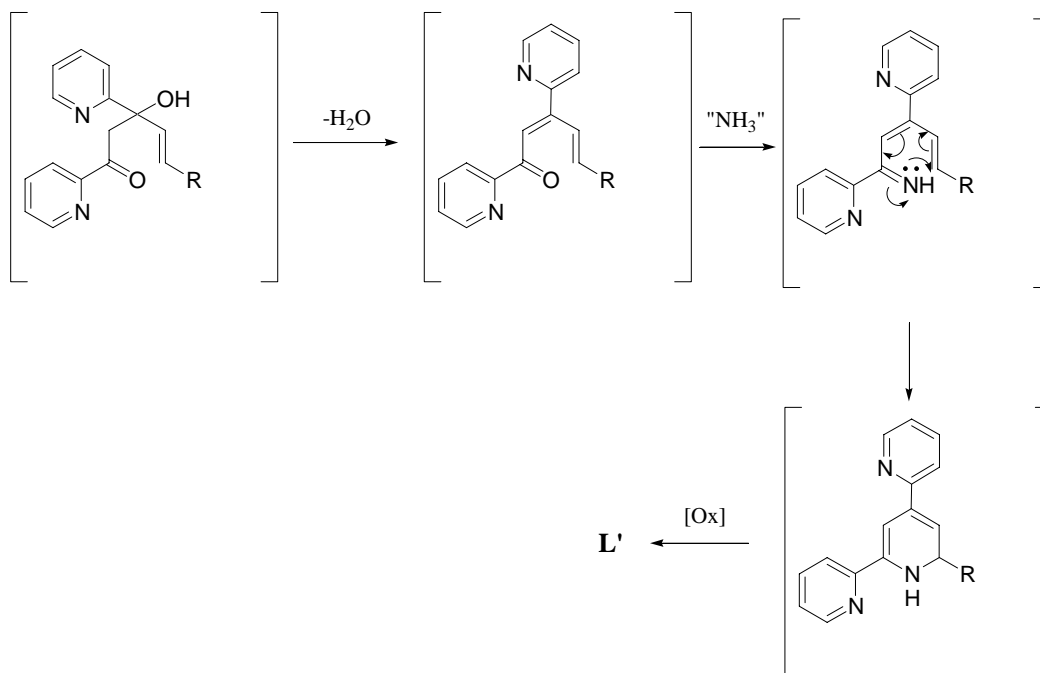


Schéma 85 (suite)

Dans notre cas, les deux isomères ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine. La méthode, dite sans solvant et réalisée sur alumine, permet d'accéder à la terpyridine souhaitée avec de meilleurs rendements.

Méthode sur alumine

La terpyridine **L₇** a également été préparée en utilisant la méthode sur alumine, développée récemment au laboratoire et déjà expliquée dans le chapitre 2. Elle a été obtenue cette fois avec un meilleur rendement de 35 % (schéma 86).

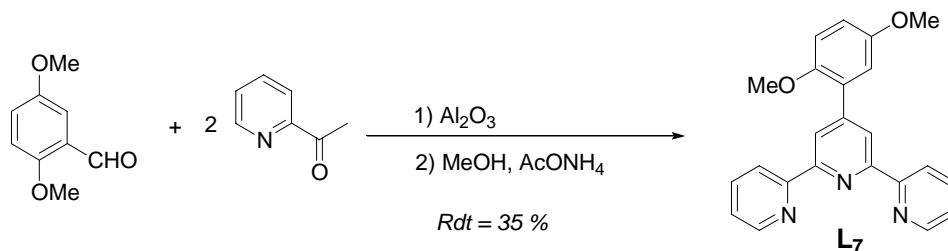


Schéma 86

2. Synthèse du ligand L₇, la 4'-(thiophèn-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine

Ce ligand a été préparé selon la méthode de Cave et Raston, également expliquée dans le chapitre 2 de la première partie, à partir de 2-acétyl-pyridine et de thiophène-3-aldéhyde en présence de soude (schéma 87).

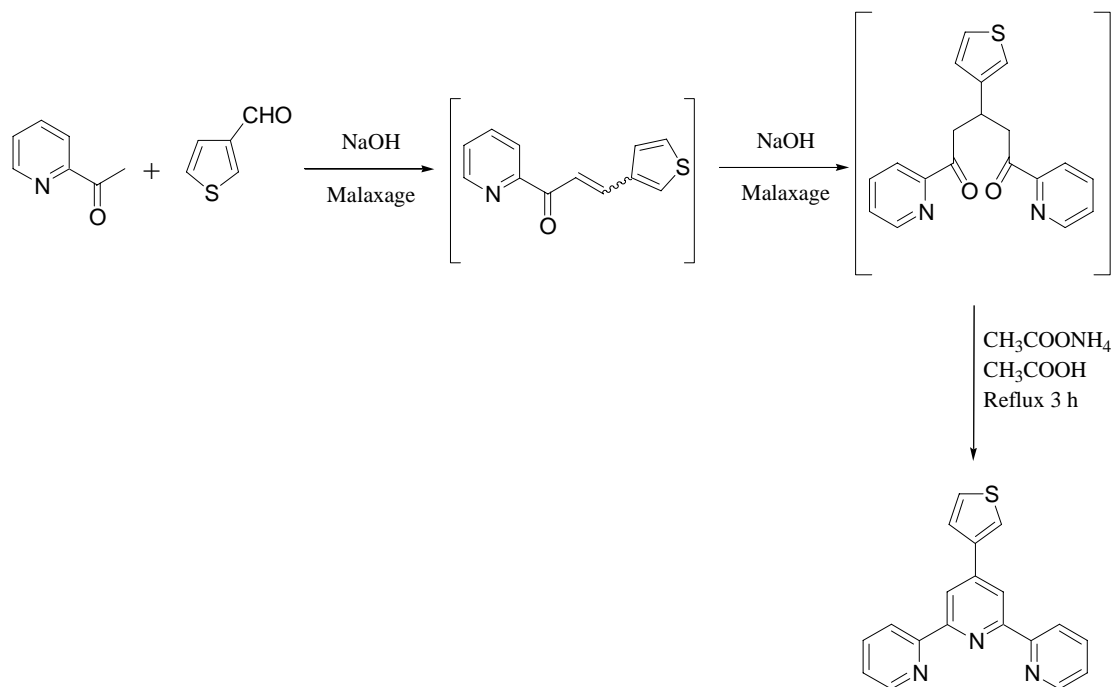


Schéma 87

Après purification sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme), la terpyridine désirée a été obtenue avec un rendement de 67%.

III. Préparation des complexes

1. Préparation du complexe homoleptique C₂₀

Le complexe homoleptique C₂₀ a été préparé en faisant réagir deux équivalents de ligand L₇ en présence de Ru(DMSO)₄Cl₂ au reflux d'un mélange méthanol/eau (6:3) avec un rendement de 82% (schéma 88). Une fois les solvants évaporés sous vide, le complexe est dissous dans un minimum de méthanol puis précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF₆ dissous dans un minimum d'eau, et par ajout d'eau distillée. Le complexe est alors filtré puis chromatographié sur colonne de silice.

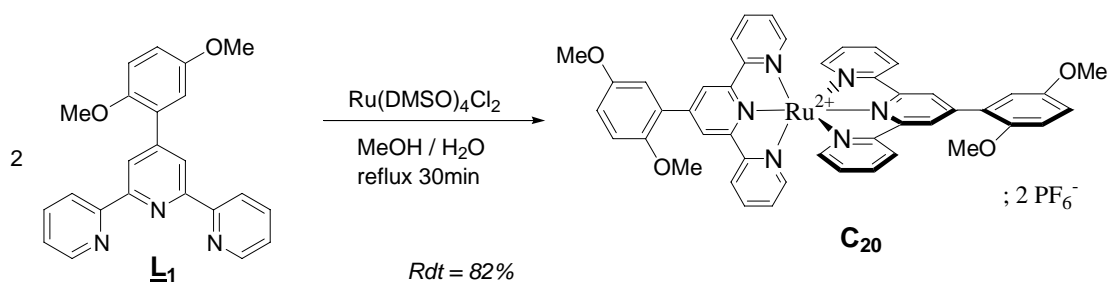


Schéma 88

2. Préparation du complexe homoleptique quinonique C₁₉

Le complexe C₁₉ a été obtenu de deux manières :

- ✓ La première, décrite par Colbran *et al.*¹⁵⁶, en deux étapes, une hydrolyse acide par une solution d'acide bromhydrique 48%, suivie d'une oxydation par la ddq ;
- ✓ La deuxième selon une oxydation déméthylante par réaction du CAN.

Méthode de Colbran et al.

Le complexe hydroquinonique C₂₁ a été préparé en chauffant le complexe C₂₀ au reflux de l'acide bromhydrique à 48% pendant trois heures, suivie d'une neutralisation par NaHCO₃ (schéma 89). Il faut bien entendu utiliser de l'acide bromhydrique ne contenant pas de fer(II) afin d'éviter tout échange possible entre le Ru(II) et le Fe(II).

¹⁵⁶ G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351

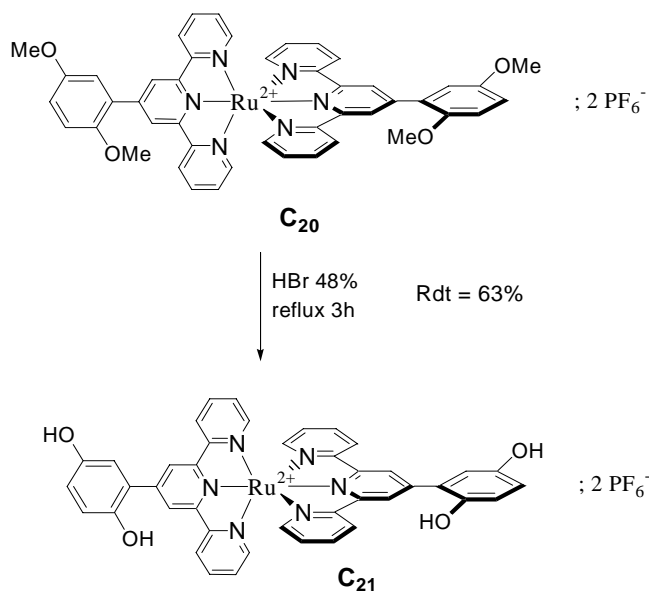


Schéma 89

Le complexe est ensuite purifié sur colonne de silice et reprécipité sous forme d'hexafluorophosphate. Le complexe est obtenu avec un rendement de 63 %.

Le complexe hydroquinonique est ensuite oxydé en présence d'un léger excès (5%) de ddq dans l'acétone (schéma 90).

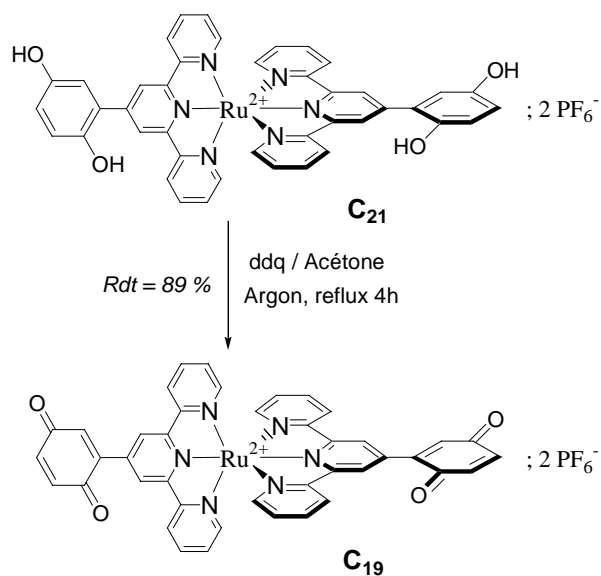


Schéma 90

Méthode par le CAN

Comme déjà vu au chapitre 2, le nitrate d'ammonium et de cérium (IV) permet de déméthyliser les fonction diméthoxy et d'oxyder les fonctions hydroxyles obtenues en une seule étape. Le complexe quinonique correspondant **C₁₉** est obtenu avec un excellent rendement (schéma 91).

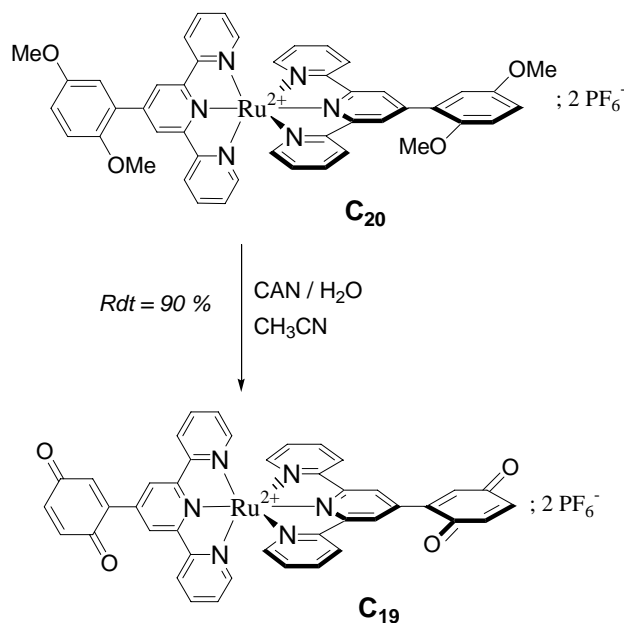


Schéma 91

Toutefois, cette méthode n'est pas reproductible et ne fournit pas, à chaque essai, au produit quinonique avec de bons rendements. Ceci représente un sérieux inconvénient dans la mesure où les groupements se réduisent lors d'une purification sur colonne de silice. Aussi, contrairement à ce que l'on pensait, la méthode de déprotection et d'oxydation en deux étapes, par réaction avec HBr puis la ddq, est la plus appropriée pour la préparation de ce type de composés.

3. Préparation du complexe hétéroleptique C₂₂

De la même manière que dans la première partie de ce manuscrit, le complexe hétéroleptique **C₂₂** ont été préparés à partir du complexe de ruthénium neutre **C₂₃** mais cette fois sous micro-ondes (schéma 92).

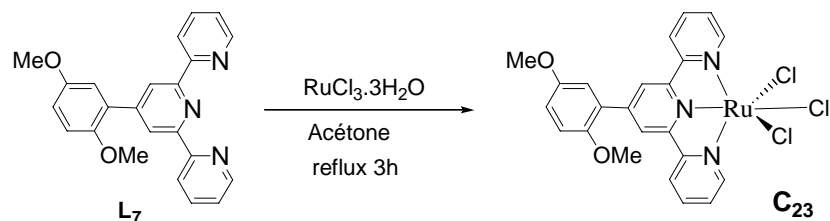


Schéma 92

La méthode de préparation des complexes homoleptiques à partir des complexes neutres par la voie des micro-ondes est décrite dans la littérature et est largement utilisée. Par contre, la préparation de complexes hétéroleptiques reste très peu publiée ; pour notre part, nous n'avons qu'une seule référence¹⁵⁹.

Après plusieurs essais, nous avons réussi à synthétiser le complexe **C₁₈** en appliquant une puissance fixe de 300W pendant 10min avec un rendement satisfaisant de 65% (schéma 93).

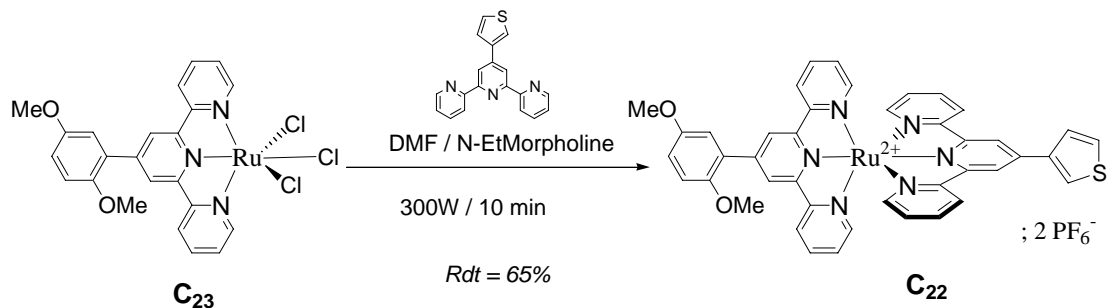


Schéma 93

Cette technique présente de sérieux avantages :

- ✓ Un gain de temps de plusieurs heures. Par la voie thermique, la complexation se déroule en deux étapes qui nécessitent à elles deux 8h en comptant uniquement le temps de chauffage,
- ✓ Elle se déroule en une seule étape. Il n'est plus nécessaire de passer par l'étape de déchloration par AgBF_4 .

Notons que tous ces avantages n'entament pas le rendement de la réaction.

Une purification sur colonne de silice reste nécessaire.

4. Préparation du complexe hétéroleptique C₁₈

Nous avons ensuite fait réagir ce complexe C₂₂ avec du CAN dans un mélange CH₃CN / eau pour générer la quinone (schéma 94).

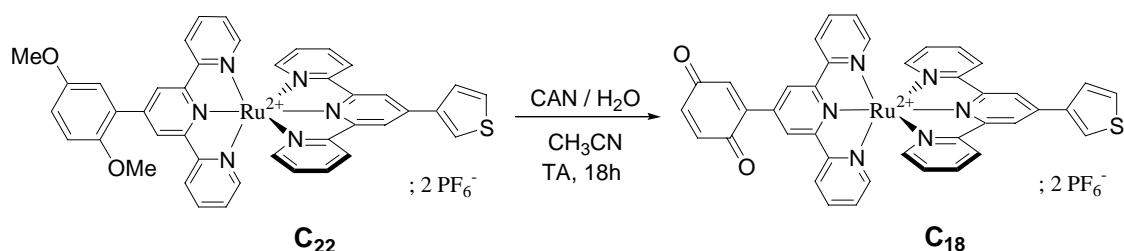


Schéma 94

Malheureusement, la réaction n'est pas totale. Le problème est que sur colonne de silice la quinone se réduit en hydroquinone, donc une purification sur colonne n'est pas envisageable.

La voie envisagée a été de suivre la procédure mise en place dans le chapitre 1, c'est-à-dire d'électropolymériser sur verre conducteur le complexe C₂₂ puis de le faire réagir dans une solution concentrée en CAN. Le support verre conducteur permettra une étude à la fois du spectre électronique et du comportement électrochimique sur le même support.

IV. Caractérisation des complexes préparés

a. Spectres infra-rouge :

Le spectre infra-rouge du complexe C₂₀ (porteur des groupements diméthoxybenzène) est présenté dans la figure 57.

¹⁵⁹ M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli, A. Von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G.A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 667

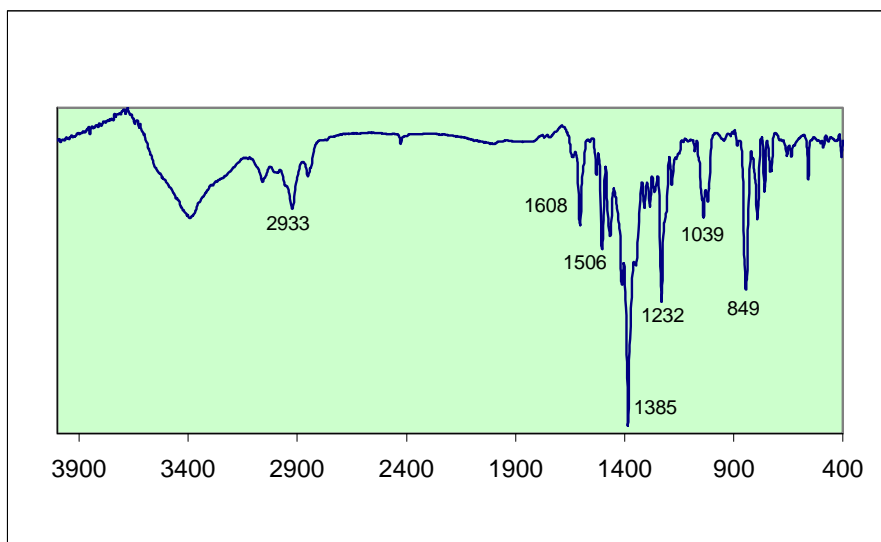


Figure 57 : spectre infra-rouge du complexe C_{20}

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ entre 700-900 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et pyridiniques),
- ✓ vers 1232 cm^{-1} : vibration d'élongation des liaisons C-O dans OMe,
- ✓ 1385 cm^{-1} : vibration d'élongation des liaisons C-H dans CH_3 ,
- ✓ autour de 1500 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,
- ✓ aux alentours de 3000 cm^{-1} : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques,
- ✓ 2933 cm^{-1} : vibration d'élongation C-H du groupement méthyle,
- ✓ 1039 cm^{-1} : élongation C-O éther

Le spectre infra-rouge du complexe C_{21} est présenté dans la figure 58.

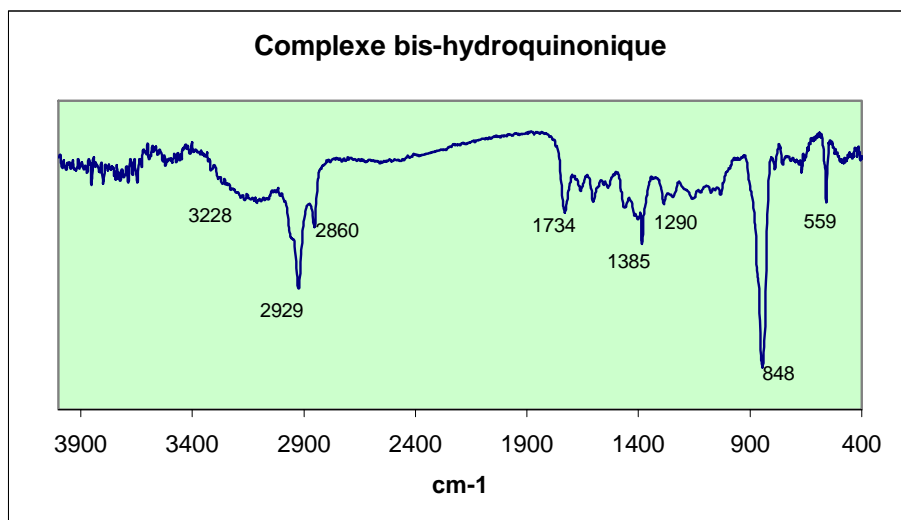


Figure 58 : spectre infra-rouge du complexe **C₂₁**

On remarque la disparition des vibrations de déformation des liaisons éthers, précédemment observées aux alentours de 1232 et 1385 cm^{-1} . La bande à 1385 cm^{-1} devient très faible par rapport à la bande observée à 848 cm^{-1} proportionnellement plus intense il s'agit toujours de C-H aliphatique confirmé par la bande à 2860 cm^{-1} : la déprotection n'est pas totale. La bande large à 3228 cm^{-1} montre également la présence de fonctions alcools.

Le spectre infra-rouge du complexe **C₁₉** est présenté dans la figure 59.

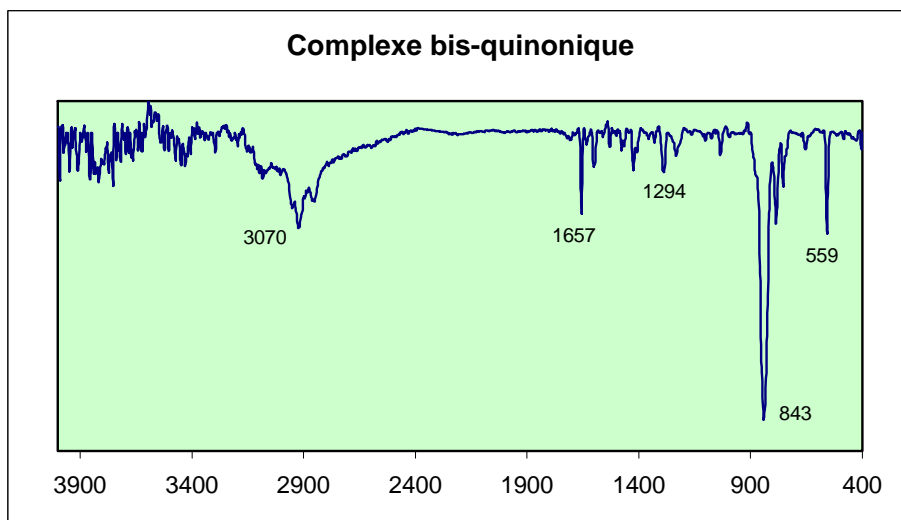


Figure 59 : spectre infra-rouge du complexe **C₁₉**

On peut observer l'apparition d'une bande à 1657 cm^{-1} caractéristique d'une cétone conjuguée $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$. La bande à 1294 cm^{-1} correspond à une cétone aromatique. Les bandes précédemment attribuées aux fonctions phénols disparaissent et seules les vibrations des liaisons C-H aromatiques sont visibles vers 3000 cm^{-1} .

b. Spectres d'absorption UV/Visible :

Les spectres d'UV-Visible ont été réalisés dans l'acétonitrile ; les résultats des mesures obtenus sont présentés dans le tableau 13.

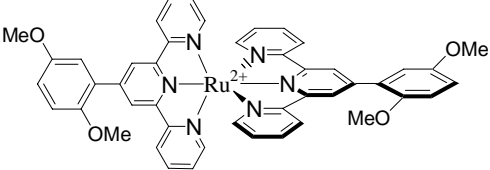
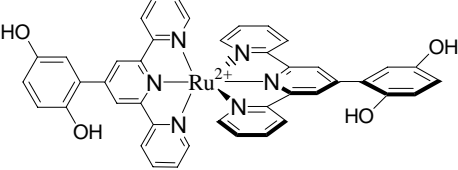
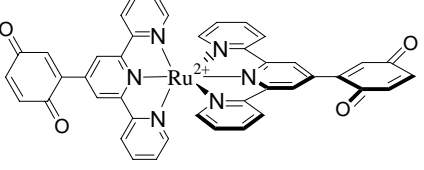
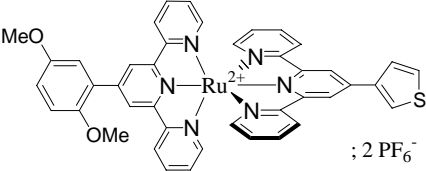
Complexe	λ_{max} (nm) [CH_3CN]	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
 C₂₀	489 310 282 276	35.4 83.2 78.3 80.1
 C₂₁	489 309 283 277	36.8 92.3 82.8 78.1
 C₁₉	491 310 282 277	31.8 76.6 74.4 76.4
 C₁₈ ; 2 PF_6^-	493 304 282 273	12,2 31,2 24,0 24,9

Tableau 13 : Caractéristiques d'absorption des complexes **C₁₈** à **C₂₀**

Tous les complexes ont le même comportement en absorption UV-Visible. Ils présentent classiquement chacun trois bandes d'absorption dans l'UV et une bande correspondant à la transition MLCT à des longueurs d'onde similaires. La bande d'absorption ¹MLCT dans la visible n'est que peu modifiée par rapport à celle du complexe parent [Ru(tpy)₂]²⁺. Les groupements pendants sur la terpyridine sont donneurs dans le cas de φ-OMe, φ-OH et thiényle, et accepteur dans le cas de la quinone. En plus de ces effets la coplanéité du groupement pendant avec la terpyridine est à prendre en considération, la conjugaison des orbitales Π* donc la délocalisation de l'électron excité en dépend. L'étude du comportement électrochimique doit permettre de préciser ces différents facteurs.

c. Etude électrochimique :

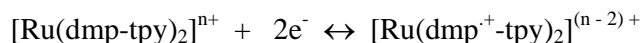
Les résultats électrochimiques dans le domaine des potentiels -0,5 à +1,6 V figurent dans le tableau 14.

Complexe	E V/SCE	ΔE _p (mV)	Attribution
<p style="text-align: right;">C₂₀</p>	1,42 1,29 1,14 1,00	Irrév Irrév 60 170	OMe OMe Ru ^{II} /Ru ^{III}
<p style="text-align: right;">C₂₁</p>	1,05	120	Ru ^{II} /Ru ^{III} + Ph(OH) ₂
<p style="text-align: right;">C₁₉</p>	1,35 0,9 0,0	140 Irrév 100	Ru ^{II} /Ru ^{III}
<p style="text-align: right;">C₁₈</p>	1,60 1,14	Irrév 70	Thiophène Ru ^{II} /Ru ^{III}

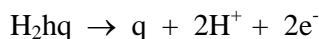
Tableau 14 : Résultats électrochimiques obtenus pour les complexes C₁₈ à C₂₀

Le comportement électrochimique de chaque complexe est une combinaison des processus attendus et associés à l'oxydation du ruthénium(II), et de processus attribués à l'oxydation des groupements pendants, présents sur les terpyridines. L'interprétation de ces résultats s'avère difficile et a été réalisée en s'appuyant de la publication de Colbran *et al.*¹⁵⁶.

Le complexe **C₂₀** montre trois processus d'oxydation. Celui à 1,14 V correspond au couple Ru^{III}/Ru^{II}. Les processus à 1,42 et 1,29 V sont attribués au couple quasi-réversible (2 électrons) correspondant à l'oxydation des deux groupements diméthoxybenzène.

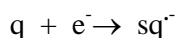


Le voltampérogramme du complexe **C₂₁** montre un pic mal défini qui comprend deux processus d'oxydation. Ils correspondent à l'oxydation du ruthénium(II) en ruthénium (III) et à l'oxydation irréversible de l'hydroquinone (H₂hq) en quinone (q) aux alentours de 1,0 V:



Notons que cette vague d'oxydation n'est pas réversible. En effet, il est bien connu que l'oxydation des hydroquinones sont irréversibles en raison d'une rapide disproportionation et d'une perte d'un proton.

Le voltampérogramme du complexe **C₁₉** présente le couple redox Ru^{III}/Ru^{II} à 1,35 V. le couple réversible quinone/semiquinone est également observé à 0 V. Il s'agit d'un processus à un électron :



Le pic observé à 0,9 V semble correspondre à la formation de la quinone, phénomène expliqué plus haut.

Le complexe **C₁₈** montre un processus d'oxydation du Ru(II) à 1,14 V, suivi de l'oxydation du thiophène observée à 1,60V.

Les résultats électrochimiques obtenus pour ces complexes semblent dépendre de la teneur en eau du solvant. L'acétonitrile utilisé n'ayant pas été distillé, les enregistrements sont peu reproductibles d'où une interprétation difficile de ces voltampérogrammes.

¹⁵⁶ G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351

V. Etude de l'addition du GSH sur le complexe homoleptique quinonique C₁₉

1. Conditions opératoires

Une solution aqueuse contenant un excès de glutathion, sous sa forme réduite GSH, a été additionnée à une solution d'acétonitrile basifiée par ajout de carbonate de potassium et contenant le complexe homoleptique quinonique C₁₉ (schéma 95). Après trois heures d'agitation sous oxygène, les solvants ont été évaporés et l'extrait caractérisé sans purification préalable.

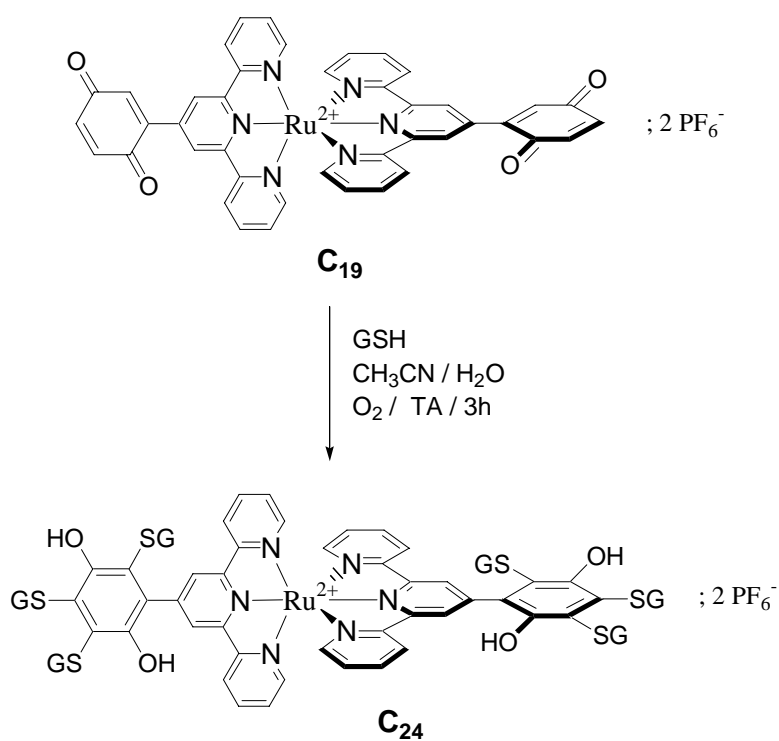


Schéma 95

2. Analyses spectrales

Analyse par spectroscopie RMN ¹H

La RMN ¹H de l'extrait obtenu montre notamment la disparition des signaux des protons benzéniques ; ce qui laisse supposer que le complexe obtenu est le produit d'addition tri-substitué (schéma 95).

Analyse par spectroscopie infra-rouge

L'analyse par spectroscopie infra-rouge montre la disparition des fonctions quinones et la présence de fonctions hydroquinones (figure 60).

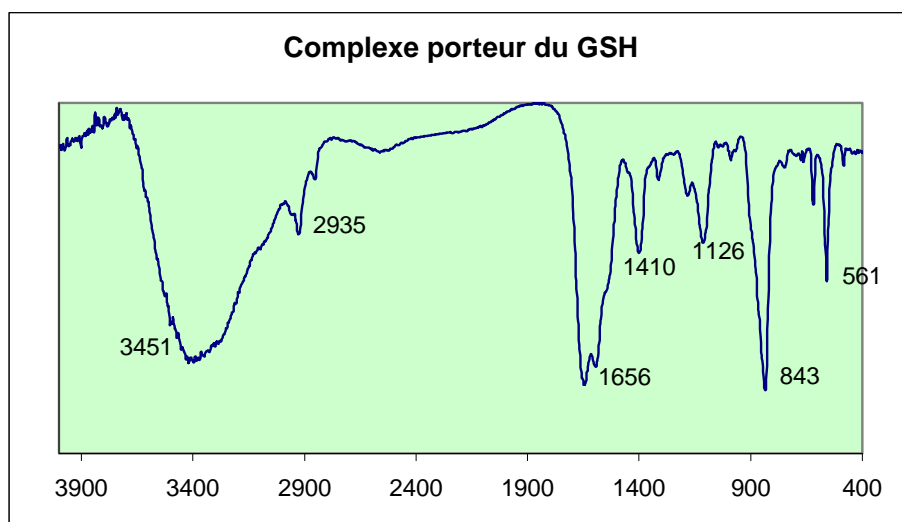


Figure 60 : spectre infra-rouge du complexe C_{24}

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ entre $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et pyridiniques),
- ✓ 1410 cm^{-1} : vibration d'élongation des liaisons C-H dans CH_3 ,
- ✓ 1656 cm^{-1} : vibration de déformation des liaisons C=O,
- ✓ 2935 cm^{-1} : vibration de déformation des CH aliphatiques du glutathion,
- ✓ aux alentours de 3000 cm^{-1} : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques,
- ✓ 3450 cm^{-1} : vibration des fonctions OH.

Le spectre montre des bandes propres au GSH (carbonyle) et au complexe homoleptique sous forme $\Phi\text{-OH}$. : une bande intense OH pouvant provenir du $\Phi\text{-OH}$ ou du GSH.

Analyse par spectroscopie UV-Visible

La mesure de son absorption dans l'UV-Visible a été réalisée dans un mélange CH₃CN / DMF et n'indique aucune variation de la transition MLCT par rapport aux complexes homoleptiques quinoniques et hydroquinoniques. Notons qu'entre quinone et hydroquinone, aucune modification du spectre visible n'a été observée.

3. Analyse électrochimique

En raison de la présence des six molécules de glutathion, ce composé est quasiment insoluble dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide, ou encore le diméthylsulfoxyde. Aussi, il est difficile d'enregistrer son voltampérogramme. Etant soluble dans l'eau, nous avons tenté de détecter ses propriétés électrochimiques par voltampérométrie cyclique dans une solution tampon pH = 2. Malheureusement, le signal semble apparaître dans le mur du solvant (au-delà de 1,0 V) et n'est donc pas détectable. Dans l'eau à pH = 2, le couple hydroquinone/quinone apparaît à 0,3 V/S.C.E.. L'analyse électrochimique du complexe C₂₄ ne montre aucun signal à ce potentiel. Ce qui permet de penser que la quinone a été réduite après l'addition du glutathion.

VI. Essais d'électropolymérisation de C₂₃

L'électropolymérisation du complexe C₂₃ a été réalisée dans une solution d'acétonitrile contenant comme sel de fond LiClO₄. Après plusieurs balayages successifs, nous observons une augmentation de la vague du couple Ru^{III}/Ru^{II}, semblant indiquer l'accumulation d'une espèce électroactive à la surface de l'électrode (figure 61). Pourtant, aucun dépôt n'est observé à la surface de l'électrode.

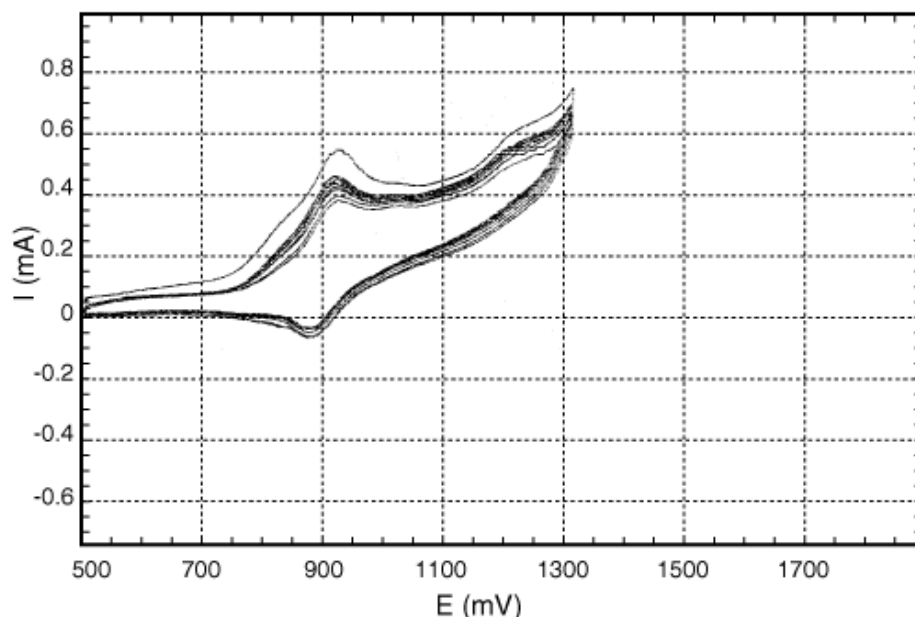


Figure 61 : Courbes d'électropolymérisation du complexe C_{23}

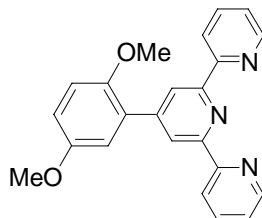
Des essais complémentaires d'électropolymérisation sont à réaliser.

VII. Conclusion

Après synthèse d'un complexe de ruthénium(II) terpyridinique homoleptique porteur de fonctions quinones, il a été montré que le glutathion, thiol majoritaire présent dans les cellules, s'additionne effectivement sur ce type de composés. Seule une modification des propriétés électrochimiques est observée. C'est en ce sens que ce type de composés paraît prometteur dans la détection des thiols par modification d'électrodes. Aussi, un complexe hétéroleptique porteur à la fois d'un groupement 2,5-diméthoxybenzène, précurseur d'une fonction quinone et d'un groupement thiophène électropolymérisable a également été préparé. Des essais complémentaires sont à réaliser pour électrodéposer sur électrode ce complexe puis l'oxyder par mise en réaction avec du CAN pour conduire à la fonction quinone.

VIII. Partie expérimentale

4'-(2,5-Diméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-Terpyridine (L₇) :



Préparation d'après la méthode de Case et Butte :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, un mélange de 2,5-diméthoxybenzaldéhyde (3,19 g ; 19,2 mmol), de 2-acétylpyridine (5,23 g ; 44,5 mmol), d'acétate d'ammonium (22,41 g ; excès) et d'acétamide est chauffé à 180°C pendant 2 heures. Une fois revenu à température ambiante, 17,2g de soude dissous dans 40 mL d'eau sont ajoutés par portions, et le mélange est porté à reflux pendant 2h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est décanté et la gomme obtenue est lavée à l'eau puis dissoute dans le minimum d'acide acétique glacial. 5 mL d'acide bromhydrique dans de l'acide acétique 33 % sont additionnés et la solution est laissée à température ambiante une nuit. Le précipité jaune est alors filtré, dissous dans 120 mL d'eau. Le pH est rendu basique par ajout de carbonate de sodium, le solide jaune est extrait au chloroforme. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide et chromatographié sur colonne de silice (éluant : chloroforme).

Rendement = 9 %

Préparation d'après la méthode sur alumine :

Dans un ballon de 100 mL, sont placés 4 g d'alumine. Un mélange de 2,5-diméthoxybenzaldéhyde (0,68 g ; 4,1 mmol ; 1éq) et de 2-acétylpyridine (0,5 g ; 4,1 mmol ; 1éq) est ajouté goutte à goutte au moyen d'une pipette pasteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes. 5 mL de méthanol sont alors additionnés, puis le sel de pyridinium 4 (préparé dans le chapitre 2 partie A) (1,4 g ; 4,3 mmol ; 1,05éq) et 5 g d'acétate d'ammonium. Le milieu est porté à reflux pendant 3h. Une fois revenu à température ambiante, l'alumine est filtrée et lavée avec 3x20 mL de CHCl₃. La phase organique est lavée avec 3x25 mL d'eau

distillée et 25 mL de NaCl_{aq} saturée. Elle est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (CHCl₃).

Rendement = 35%

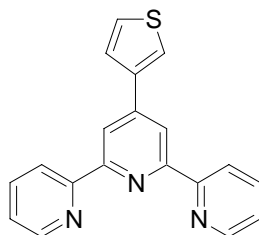
Solide jaune pâle

Pf = 107,1°C

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ = 8,75 (d ; 2H) ; 8,72 (d ; 2H) ; 8,67 (s ; 2H) ; 7,93 (t ; 2H) ; 7,38 (t ; 2H) ; 7,12 (s ; 1H) ; 6,95 (d ; 2H).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃): δ = 151,7 ; 150,4 ; 148,9 ; 146,2 ; 144,2 ; 143,6 ; 132,0 ; 124,4 ; 118,8 ; 116,9 ; 116,5 ; 111,4 ; 110,0 ; 107,9 ; 51,6 ; 51,1.

4'-(Thiophène-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₈) :



Dans un creuset en porcelaine, de la soude en pastille (0,68 g ; 17 mmol) est réduite en poudre. Sur cette dernière est ajoutée de la 2-acétylpyridine (2,11 g ; 17 mmol) puis du thiophène-3-aldéhyde (0,98 g ; 8,3 mmol). Le tout est malaxé avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre jaune (environ 10 minutes de malaxage). Cette poudre est alors transférée dans un ballon avec de l'acétate d'ammonium (4,24 g ; excès) et de l'acide acétique (20 mL). Le tout est chauffé à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, de l'eau distillée est additionnée (20 mL) et le précipité filtré puis lavé à l'eau. Après séchage, le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%).

Rendement : 67%

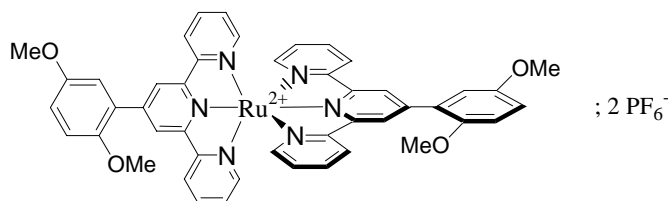
Solide beige

Pf = 230,4°C

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8,74 (dd ; J =4,8 ; 1,9 Hz ; 2H ; H-6,6'') ; 8,69 (s ; 2H ; H-3',5') ; 8,63 (d ; J =7,9 Hz ; 2H ; H-3,3'') ; 7,92 (dd ; J =3,2 ; 1,3 Hz ; 1H ; H-2 thiophène) ; 7,87 (ddd ; J =7,9 ; 7,6 ; 1,9 Hz ; 2H ; H-4,4'') ; 7,72 (dd ; J =5,0 ; 1,3 Hz ; 1H ; H-4 thiophène) ; 7,46 (dd ; J =5,0 ; 3,2 Hz ; 1H ; H-5 thiophène) ; 7,36 (ddd ; J =7,9 ; 1,9 ; 0,9 Hz ; 2H ; H-5,5'').

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 156,10 ; 155,93 ; 148,99 ; 143,67 ; 141,87 ; 137,10 ; 127,99 ; 126,97 ; 126,14 ; 123,54 ; 121,37 ; 116,84.

Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (C_{20}) :



Le ligand L_1 (316mg ; 0,86mmol ; 2éq) dissous dans 120 mL de méthanol est ajouté à $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ (208mg ; 0,42mmol ; 1éq) dissous dans 50mL d'eau distillée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux 30 min. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le solide est repris dans le minimum de méthanol. 10éq d'hexafluorophosphate de potassium dissous dans le minimum d'eau sont ajoutés. Le précipité formé est alors filtré sur fritté, et séché au dessiccateur.

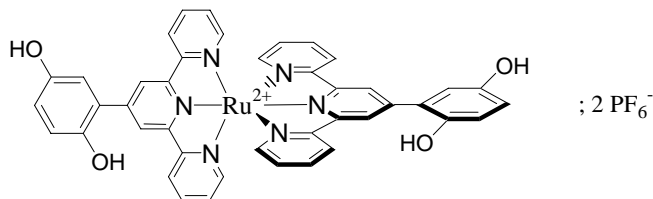
Complexe rouge foncé

Rendement = 98%

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ = 9,02 (s ; 4H) ; 8,56 (d ; J = 8,24 ; 0,55 Hz ; 4H) ; 7,94 (td ; J = 8,1 ; 7,7 ; 1,7 Hz ; 4H) ; 7,50 (d ; 2H) ; 7,32 (dd ; J = 2,7 Hz ; 4H) ; 7,28 (d ; 2H) ; 7,22-7,15 – 7,13 (m ; 6H) ; 4,01 (s ; 6H) ; 3,96 (s, 6H).

MS : 420,1 [$\text{M}-2\text{PF}_6^-$]

Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-dihydroxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (C₂₁) :



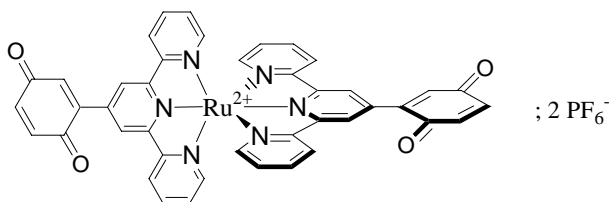
Le complexe **C₂₀** (370mg ; 0,327mmol) est chauffé à reflux dans 70mL d'acide bromhydrique 48% pendant 3h sous argon. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé jusqu'à apparition d'un solide. Le milieu réactionnel est basifié par ajout de carbonate de potassium. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et à l'éther, dissous dans un minimum de méthanol et précipité sous forme de sel d'hexafluorophosphate par ajout d'un excès de KPF₆ dissous dans un minimum d'eau et par ajout d'eau. Le complexe est filtré, lavé à l'eau et séché au dessiccateur, puis chromatographié sur colonne de silice (éluant : acétone puis mélange acétone/eau/KNO₃aq.sat 9:1:0,1).

Poudre rouge vif

Rendement = 63%

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 8,99 (s ; 4H) ; 8,52 (dd ; J = 8,1 ; 2,3 Hz ; 4H) ; 7,90 (ddd ; J = 8,1 ; 7,9 ; 2,0 Hz ; 4H) ; 7,39-7,29 (m ; 4H) ; 7,29 (d ; J = 2,7 Hz ; 2H) ; 7,18 – 7,15 (m ; 4H) ; 7,02 (s ; 2H) ; 6,96 (dd ; 2H).

Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-quinonyl)-2,2':6',2''-terpyridine (C₁₉) :

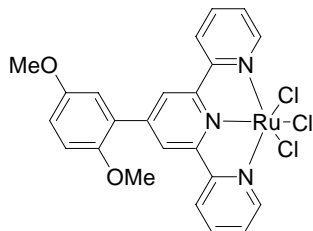


Méthode A : Un mélange de **C₂₁** (20 mg ; 0,019 mmol) et de 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (10 mg ; 0,048 mmol ; 2,5éq) sont chauffés sous argon à reflux de 1,5 mL d'acétone préalablement distillée sur CaCl₂. une fois revenu à température ambiante, 5 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éther et à l'eau distillée. Le complexe est précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF₆ dissous dans de l'eau distillée.

Méthode B : Une solution de CAN (163 mg ; 0,294 mmol, 4 éq) dissous dans 2 mL d'eau distillée est ajoutée à une solution du complexe **C₂₀** (63 mg ; 0,074 mmol ; 1éq) dissous dans 12 mL d'acétonitrile. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. Les solvants sont éliminés sous pression réduite. L'extrait est dissous dans le minimum d'acétonitrile et le complexe précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF₆ dissous dans de l'eau distillée.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 8,85 (s ; 4H) ; 8,52 (d ; J = 7,7 Hz ; 4H) ; 7,93 (ddd ; J = 7,7 ; 7,4 ; 1,22 Hz ; 4H) ; 7,68 (dd ; J = 6,9 ; 2,8 ; 4H) ; 7,46 (dd ; 2H) ; 7,37 (dd ; 4H) ; 7,18 (ddd ; J = 6,9 Hz ; 4H) ; 7,07 (dd ; 2H).

Trichlorure de ruthénium 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (**C₂₃**) :



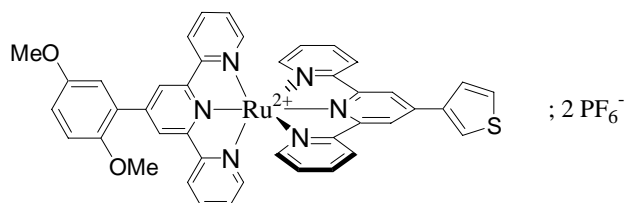
Dans un ballon, sont placés le ligand **L₇** (106 mg ; 0,13 mmol), RuCl₃.xH₂O (35-40% Ru, 33 mg ; ≈ 0,17 mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (10 mL). Une puissance de 150 W est portée au milieu réactionnel pendant 10 min. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

Poudre brun foncé

Rendement 90 %

Produit non caractérisé.

Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C₂₂) :



Une puissance de 300 W est appliquée à un mélange du complexe **C₂₃** (40 mg ; 0,069 mmol ; 1éq), de ligand **L₁₀** (22 mg ; 0,070 mmol) dans 15 mL de DMF en présence de 5 gouttes de N-éthylmorpholine pendant 10 min. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite. L'extrait est repris dans un minimum d'acétonitrile et précipité sous forme d'hexafluorophosphate. Le complexe est chromatographié sur colonne de silice (éluant : acétone puis mélange acétone/eau/KNO₃aq.sat 9:1:0,1).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8,98 (s ; 4H) ; 8,63 (d ; J=8,2 Hz ; 3H) ; 8,53 (d ; J=8,0 Hz ; 2H) ; 8,42 (s ; 1H) ; 8,03-7,79 (m ; 7H) ; 7,40 (d ; J=5,4 Hz ; 4H) ; 7,17 – 7,15 (m ; 5H).

Résumé

Les complexes de Ruthénium (II) présentent de riches propriétés photophysiques et constituent ainsi de bons candidats dans les systèmes de capture d'énergie lumineuse. Ils permettent notamment la photosensibilisation de TiO_2 dans les cellules solaires de type Graetzel. Dans ce contexte, différents complexes de Ruthénium(II) à ligands tridentates oligopyridiniques ont été préparés et leurs propriétés physicochimiques étudiées. Dans des complexes binucléaires, il a été montré que la cycloméallation associée à une faible distance intermétallique permet d'améliorer la communication électronique entre ces deux centres métalliques. La cycloméallation a également été étudiée dans un complexe mononucléaire porteur d'une fonction carboxylique, fonction d'ancrage à TiO_2 ; ce complexe a été testé dans une cellule solaire et son efficacité de conversion photovoltaïque mesurée. D'autre part, en vue d'une utilisation dans des cellules solaires tout solides, des complexes porteurs d'un groupement thiophénique ont été synthétisés, polymérisés et étudiés. Dans les complexes porteurs d'un polythiophène directement lié au motif terpyridinique, l'électron excité, suite à l'absorption d'un photon, est localisé sur le thiophène qui piège alors l'électron et empêche une bonne injection de celui-ci dans la bande de conduction de TiO_2 . Dans notre étude, nous avons introduit un groupement espaceur entre ces deux entités ; il a été montré que l'électron ne se situe alors plus sur le thiophène, ce qui laisse présager une injection efficace de celui-ci dans le semi-conducteur.

Les complexes de Ruthénium (II) constituent également des capteurs électrochimiques de par le caractère redox du métal de transition. Cette application fait l'objet de la seconde partie du travail présenté dans ce mémoire. Des complexes terpyridiniques porteurs d'une fonction quinone ont ainsi été préparés dans le but d'une détection chimique du glutathion. L'addition du glutathion sur ces complexes a été mise en évidence ainsi que la modification alors engendrée du signal électrochimique.

Summary

Ruthenium(II) complexes present rich photophysical properties and so constitute good candidates in the systems of catching of light energy. They notably allow the photosensitization of TiO_2 in the Graetzel solar cells. In this context, various Ruthenium(II) complexes containing oligopyridinic tridentates ligands were prepared and their physicochemical properties studied. In binuclear complexes, it was shown that cyclometalation associated to a weak intermetal distance allows to improve the electronic communication between these two metal centres. The cyclometalation has also been studied in a mononuclear complex bearing a carboxylic group, allowing the anchoring to TiO_2 ; this complex was tested in a solar cell and its efficiency of photovoltaic conversion measured. On the other hand, with the aim of an use in a quite solid solar cells, complexes bearing thienyl groups were synthesized, polymerized and studied. In the complexes containing a polythiophene directly connected to the terpyridine moiety, the excited electron, further to absorption of a photon, is localized on the thienyl group which traps then the electron and prevents its good injection in the conduction band of TiO_2 . In our study, we introduced a spacer between these two moieties ; it was shown that the electron is not then localized any more on the thiophene, what lets augur an effective injection of this one in the semiconductor.

Ruthenium(II) complexes also constitute electrochemical sensors due to the redox character of the transition metal. This application is the object of the second part of the work presented in this report. Terpyridine complexes bearing a quinone function were so prepared with the aim of a chemical detection of glutathione. The addition of the glutathione on these complexes was revealing as well as the modification then engendered by the electrochemical signal.