



HAL
open science

Modulation des propriétés de complexes du ruthénium par des ligands polypyridiniques à substituants pyrrole ou pyrrolidine : vers de nouveaux sensibilisateurs pour photovoltaïque

David Martineau

► **To cite this version:**

David Martineau. Modulation des propriétés de complexes du ruthénium par des ligands polypyridiniques à substituants pyrrole ou pyrrolidine : vers de nouveaux sensibilisateurs pour photovoltaïque. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2006. Français. NNT : 2006METZ017S . tel-01752463

HAL Id: tel-01752463

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752463>

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>

Université Paul Verlaine - Metz, UFR SciFA, Ecole Doctorale SESAMES

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université Paul Verlaine - Metz
Mention : Chimie Moléculaire

Par

DAVID MARTINEAU

Modulation des propriétés de complexes du ruthénium par des ligands polypyridiniques à substituants pyrrole ou pyrrolidine : vers de nouveaux sensibilisateurs pour le photovoltaïque

Soutenue le 13 octobre 2006 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

Mme. NELLY PLÉ, Professeur, Université de Haute-Normandie, Rouen

M. HUBERT LE BOZEC, Directeur de Recherche CNRS, Université Rennes 1

Examineurs :

M. JEAN-PIERRE SAUVAGE, Directeur de Recherche CNRS, ULP - Strasbourg 1

M. YVES FORT, Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Membre invité :

M. CARLO A. BIGNOZZI, Professeur, Université de Ferrare (Italie)

Directeurs de thèse :

M. MARC BELEY, Professeur, Université Paul Verlaine - Metz

M. PHILIPPE GROS, Directeur de Recherche CNRS, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Table des matières

1	Introduction générale	1
1.1	De nouveaux besoins en énergie	1
1.2	Vers la photosynthèse artificielle	5
1.2.1	Principe de la photosynthèse artificielle	5
1.2.2	Les cellules photoélectrochimiques	6
1.3	Les cellules solaires à colorant	7
1.3.1	Principe des cellules DSC	7
1.3.2	Etat de l'art	10
1.4	Les photosensibilisateurs	13
1.4.1	Design général du colorant	13
1.4.2	Modes d'accrochage au TiO ₂	15
1.4.3	S'affranchir des électrolytes liquides	16
1.4.4	Etendre la couverture spectrale	18
1.4.5	Améliorer le coefficient d'extinction molaire	19
2	Stratégie et objectifs	23
2.1	Portée de l'étude	23
2.2	Approche rétrosynthétique	24
3	Méthodologies de lithiations régiosélectives	27
3.1	Alpha-lithiation des pyridines	27
3.1.1	L'échange halogène-métal	30
3.1.2	La métallation ortho-dirigée	31
3.1.3	L'activation des pyridines	34
3.1.4	La superbase <i>n</i> -BuLi-LiDMAE	38
3.2	Lithiation régiosélective de la 4-pyrrolopyridine	44
3.2.1	Lithiation par les réactifs conventionnels	45
3.2.2	Lithiation par <i>n</i> -BuLi-LiDMAE	47
3.2.3	Dérivés soufrés	50
3.2.4	Dérivés halogénés	52

3.2.5	Dérivés organostanniques et organosiliciés	53
3.2.6	Dérivés carbonylés	55
3.3	Lithiation régiosélective de la 4-pyrrolidinopyridine	56
3.3.1	Lithiation par <i>n</i> -BuLi-LiDMAE	57
3.3.2	Dérivé soufré	58
3.3.3	Dérivés halogénés	58
3.3.4	Dérivé organostannique	59
4	Synthèses des ligands bipyridines et terpyridines	61
4.1	Introduction à la préparation des 2,2'-bipyridines	61
4.1.1	Construction de cycle	62
4.1.2	Élimination d'hétéroatomes	64
4.1.3	Homocouplages	66
4.1.4	Couplages croisés	69
4.2	Introduction à la préparation des 2,2' :6',2"-terpyridines	71
4.2.1	Construction de cycle	71
4.2.2	Cycloaddition	75
4.2.3	Méthode aux cyclohexylimines	75
4.2.4	Couplages croisés	76
4.3	Synthèses des ligands à motif pyrrole	77
4.3.1	4,4'-dipyrrolo-2,2'-bipyridine	77
4.3.2	4-pyrrolo-2,2'-bipyridine	78
4.3.3	4'-pyrrolo-2,2' :6',6"-terpyridine	79
4.3.4	4,4"-dipyrrolo-2,2' :6',6"-terpyridine	80
4.4	Synthèses des ligands à motif pyrrolidine	82
4.4.1	4,4'-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine	82
4.4.2	4-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine	83
4.4.3	4'-dipyrrolidino-2,2' :6',2"-terpyridine	84
4.4.4	4,4"-dipyrrolidino-2,2' :6',2"-terpyridine	85
4.4.5	4,4',4"-tripyrrolidino-2,2' :6',2"-terpyridine	85
4.5	Synthèses des ligands carboxyliques	86
4.5.1	4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine	86
4.5.2	4,4',4"-tricarboxy-2,2' :6',2"-terpyridine	87
5	Synthèses et propriétés des complexes du ruthénium	89
5.1	Introduction aux complexes polypyridiniques du ruthénium	89
5.1.1	Origines des propriétés photophysiques	90
5.1.2	Méthodes de synthèse des complexes homoleptiques	94
5.1.3	Méthodes de synthèse des complexes bis-hétéroleptiques	98

5.1.4	Méthodes de synthèse des complexes tris-hétéroleptiques	100
5.2	Complexes homoleptiques du ruthénium	104
5.2.1	Synthèses des complexes en série pyrrole	106
5.2.2	Synthèses des complexes en série pyrrolidine	112
5.2.3	Propriétés des complexes homoleptiques	117
5.3	Complexes bis-hétéroleptiques du ruthénium	122
5.3.1	Synthèses des complexes en série pyrrole	123
5.3.2	Synthèses des complexes en série pyrrolidine	127
5.3.3	Propriétés des complexes bis-hétéroleptiques	130
5.4	Complexes tris-hétéroleptiques du ruthénium	136
5.4.1	Synthèses des complexes en série pyrrole	136
5.4.2	Synthèses des complexes en série pyrrolidine	139
5.4.3	Propriétés des complexes tris-hétéroleptiques	140
6	Application photovoltaïque	145
6.1	Efficacité des cellules DSC	145
6.1.1	Mesures des performances photovoltaïques	145
6.1.2	Influence du médiateur de transfert d'électrons	147
6.2	Colorants en série bis-hétéroleptique	151
6.2.1	Spectres d'absorptions UV-Vis sur TiO ₂	151
6.2.2	Mesures du domaine d'action spectral IPCE	153
6.3	Colorants en série tris-hétéroleptique	156
6.3.1	Spectres d'absorptions UV-Vis sur TiO ₂	156
6.3.2	Mesures du domaine d'action spectral IPCE	157
6.4	Comparatif	159
7	Conclusion et perspectives	163
8	Partie expérimentale	171
8.1	Généralités	171
8.2	Synthèses des précurseurs pyridiniques	172
8.2.1	Précurseurs à motif pyrrole	172
8.2.2	Précurseurs à motif pyrrolidine	176
8.2.3	Autres précurseurs pyridiniques	178
8.3	Synthèses des ligands bipyridines et terpyridines	179
8.3.1	Ligands à motif pyrrole	179
8.3.2	Ligands à motif pyrrolidine	181
8.3.3	Autres ligands, ligands carboxyliques	183
8.4	Synthèses des complexes homoleptiques	184

8.4.1	Complexes homoleptiques à motif pyrrole	184
8.4.2	Complexes homoleptiques à motif pyrrolidine	185
8.5	Synthèses des complexes bis-hétéroleptiques	187
8.5.1	Complexes bis-hétéroleptiques à motif pyrrole	187
8.5.2	Complexes bis-hétéroleptiques à motif pyrrolidine	189
8.6	Synthèses des complexes tris-hétéroleptiques	190
8.6.1	Complexes tris-hétéroleptiques à motif pyrrole	190
8.6.2	Complexes tris-hétéroleptiques à motif pyrrolidine	191
8.7	Mesures photovoltaïques	193
8.7.1	Préparation des médiateurs	193
8.7.2	Préparation des cellules DSC	194
A	Références bibliographiques	197
B	Index des ligands et des complexes	229
C	Table des abréviations	235

Avant-Propos

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse, le Professeur Marc Beley et le Docteur Philippe Gros, pour leur aide inestimable et pour la sympathie dont ils n'ont cessé de faire preuve.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Yves Fort et au Professeur Gilbert Kirsch pour m'avoir permis de réaliser mes travaux aux seins de leurs laboratoires.

Je remercie vivement le Professeur Nelly Plé, le Docteur Hubert Le Bozec, et le Docteur Jean-Pierre Sauvage pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Professeur Carlo Alberto Bignozzi et les membres de son équipe, Silvia Cazzanti et le Docteur Stefano Caramori, pour leur collaboration efficace dans l'étude des applications photovoltaïques.

Merci également au Professeur Bernard Humbert pour avoir réalisé les mesures en spectroscopie Raman et pour ses précieuses explications.

Merci au personnel de l'UMR SRSMC pour m'avoir permis d'accéder aux divers appareillages de leurs laboratoires.

Un grand merci à tous mes amis et collègues, pour leur aide, et leur bonne humeur quotidienne.

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 De nouveaux besoins en énergie

L'accroissement du taux de CO_2 est un problème majeur d'environnement qui provient essentiellement de la combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) effectuée ces 150 dernières années. Preuve en est faite par analyse des abondances isotopiques du carbone. Le taux de CO_2 augmente de plus en plus rapidement et d'une manière encore jamais observée (fig. 1.1). Il accompagne inexorablement la croissance de la population et de l'industrialisation associés au fonctionnement de nos sociétés (transports, agriculture, fabrication industrielle, construction, chauffage, éclairage, climatisation).

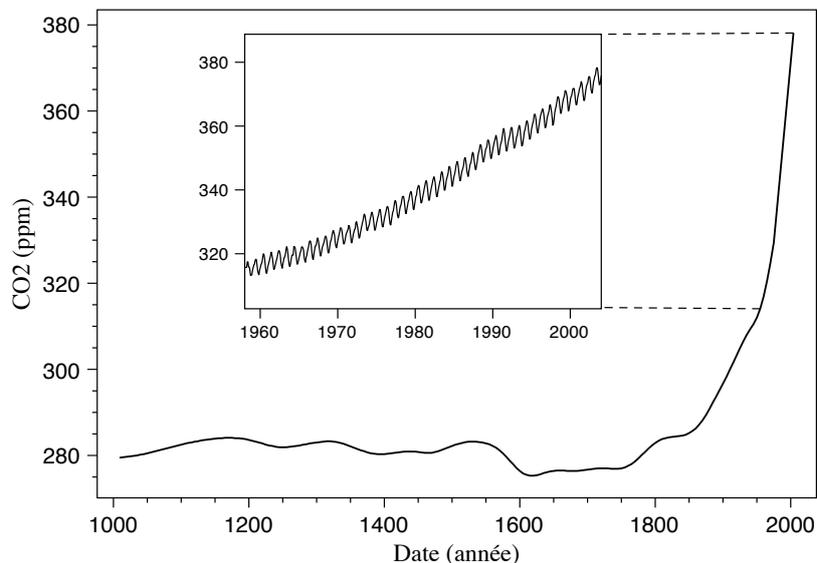


Figure 1.1 : Variation du taux de CO_2 au cours du dernier millénaire (extérieur). Oscillation annuelle de la croissance du taux de CO_2 depuis 1957 à nos jours (intérieur) [1].

En 1998 la puissance annuelle consommée était de 12,7 TW et 80% de l'énergie produite provenait des ressources fossilisées avec en conséquence une importante émission de

CO₂ à hauteur de 7 Gt par an. Différents scénarios ont été proposés pour estimer les futurs besoins en énergie de la planète, entre 26,4 et 32,9 TW d'ici 2050, et une projection de 46,3 à 58,7 TW à l'horizon 2100. D'après l'analyse de ces quelques chiffres, il est également possible d'estimer l'émission de CO₂ qui peut en résulter.

Les planifications les plus raisonnables tablent sur une stabilisation du taux de CO₂ entre 550 et 650 ppm avec d'éventuelles valeurs supérieures à 750 ppm si la répartition actuelle des sources de production d'énergie reste inchangée. Très clairement, le taux de CO₂ ne va pas cesser d'augmenter dans un avenir proche et nous sommes forcés d'en reconnaître les conséquences environnementales. Les indicateurs montrent déjà que nous sommes entrés dans une période de réchauffement global de la planète avec une nouvelle hausse des températures en prévision.

En considérant un doublement du taux de CO₂, l'élévation de température correspondante serait comprise entre 1,5 et 4,5°C en raison des propriétés à effet de serre du gaz carbonique. Une élévation qui dans sa fourchette haute aurait des conséquences dévastatrices (fig. 1.2) [2].



Figure 1.2 : Fonte du glacier de la Mer de Glace à Chamonix (France) entre 1916 (à gauche) et 2001 (à droite).

Fort heureusement, ces conséquences ne sont que prédites et non garanties. Toutes ces considérations génèrent une forte demande en sources d'énergies alternatives qui n'entraînent pas d'émission de CO₂. En tablant sur l'utilisation actuelle de l'énergie et sur la continuité du développement économique, nous serons confrontés d'ici 2050 au défi de produire notre énergie de manière à réduire ou à supprimer les émissions de CO₂ (fig. 1.3).

Pour se représenter le défi qu'engendre la production des 14 à 20 TW additionnels d'ici 2050, il faut prendre en compte ce que chaque source est capable de produire. La biomasse : 7 à 10 TW disponibles en exploitant la totalité des terres cultivables sur terre. Les vents terrestres : 2,1 TW en recouvrant de parcs éoliens tous les lieux avec des vents de classe 3 ou supérieure (5,1 m/s ; 10 m au dessus du sol). Le nucléaire : 8 TW, soit l'équivalent de 8000 centrales (il faudrait construire une centrale tous les deux jours jusqu'en 2050). L'hydroélectrique : 1,5 TW en ne laissant plus s'échapper qu'un simple écoulement d'eau en implantant des barrages sur chaque rivière.

Tous ces scénarios démontrent bien que ni les 12,8 TW de base que nous savons produire

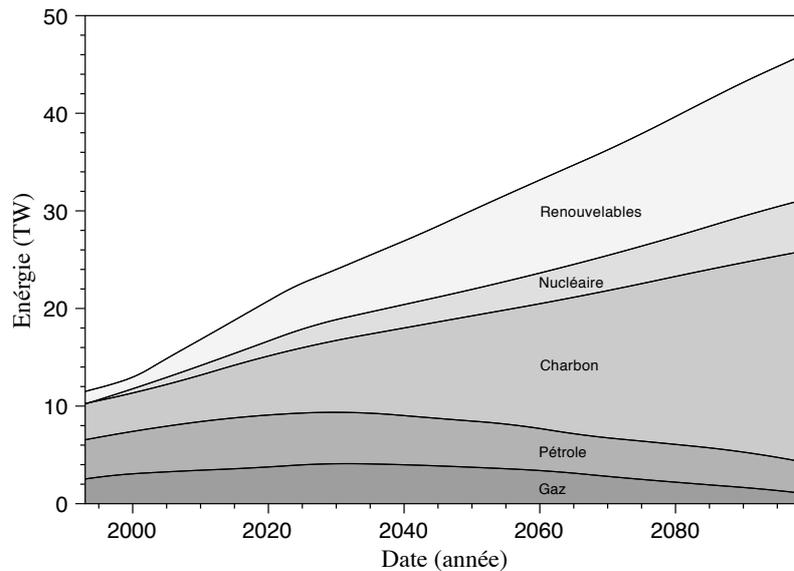


Figure 1.3 : Prévisions de l'accroissement des besoins énergétiques et estimation de la répartition des moyens de productions [1].

à ce jour à partir des énergies fossiles ni tous ces modes de production d'énergie supplémentaires ne permettront de satisfaire notre besoin en énergie à l'horizon 2050. Sur le court terme, nous serons certainement amenés à combler ce vide en utilisant un savant mélange des différentes sources d'énergies. Il est donc clair que la réponse aux problèmes environnementaux et au déficit énergétique repose désormais en partie sur l'énergie solaire. Une source d'énergie propre et peu exploitée. La figure 1.4 illustre la répartition de la puissance de l'irradiation solaire en fonction de la longueur d'onde.

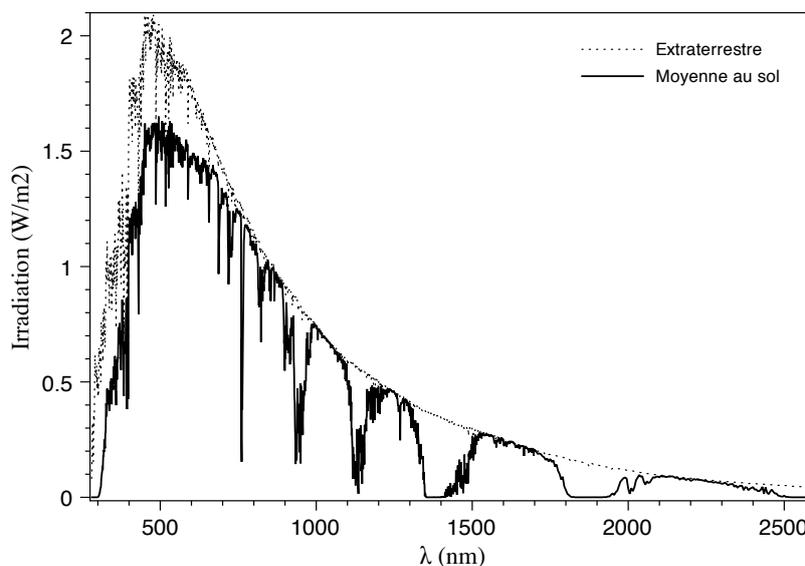


Figure 1.4 : Distribution spectrale de la puissance d'irradiation solaire selon le standard AM 1.5.

La terre reçoit du soleil davantage d'énergie en une heure que l'humanité en utiliserait en une année, soit l'équivalent de 10000 fois nos besoins actuels. En d'autres termes, couvrir seulement 0,1% de la surface du globe avec des panneaux solaires ayant une efficacité limitée à 10% suffirait à satisfaire notre consommation énergétique. Puiser dans ce réservoir d'énergie (fig. 1.4) permettrait au développement durable de se réaliser à grande échelle.

La photosynthèse alimente la planète, pourquoi ne pas s'en inspirer pour élaborer des édifices moléculaires capables de collecter la lumière et réaliser les réactions photosynthétiques qui transforment le CO_2 et H_2O en carbohydrates ou encore H_2O en H_2 et O_2 ? L'hydrogène ainsi produit peut ensuite alimenter une pile à combustible et reformer de l'eau en produisant de l'électricité avec bien plus d'efficacité que ne le permettent des générateurs électriques conventionnels. La séquence de coupure de l'eau puis de recombinaison de ses constituants est le principe clé de l'économie de l'hydrogène (fig. 1.5).

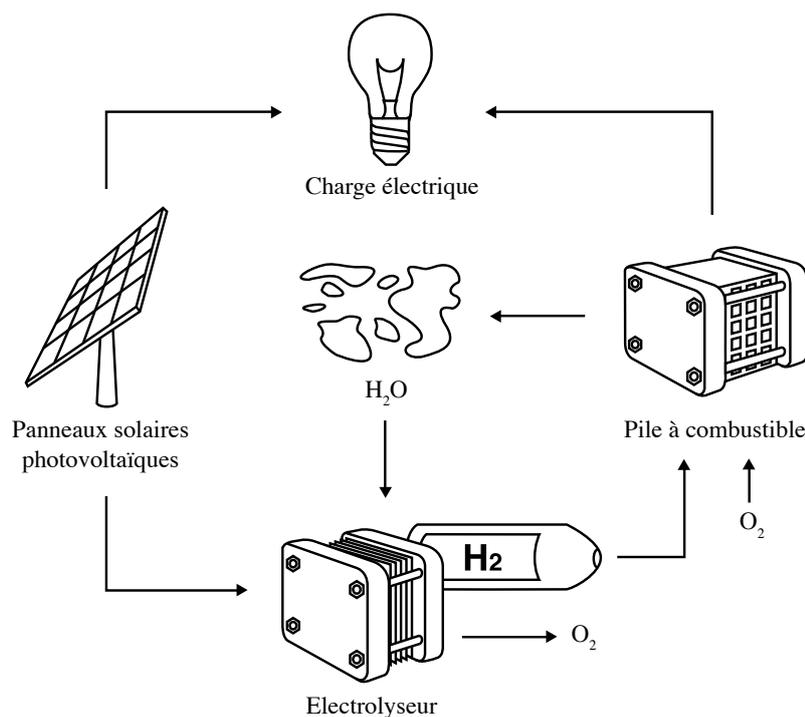


Figure 1.5 : Le solaire au cœur du cycle énergétique pour la production et l'utilisation de l'hydrogène.

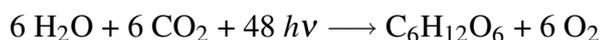
La mise au point de systèmes photosynthétiques artificiels capables de tirer profit de la plus grande partie possible du spectre solaire représente une avancée majeure qui suffirait à l'économie de l'hydrogène pour devenir réalité. Ceci implique une forte activité de recherche pour les chimistes afin de créer de nouvelles espèces moléculaires et de nouveaux matériaux.

1.2 Vers la photosynthèse artificielle

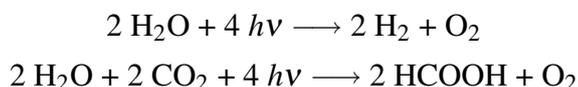
1.2.1 Principe de la photosynthèse artificielle

Le but de la photosynthèse artificielle est de s'inspirer des plantes et autres organismes photosynthétiques qui utilisent la lumière du soleil pour fabriquer des espèces chimiques à haute valeur énergétique [3–10]. En cas de succès, la photosynthèse artificielle emprunterait un raccourci aux quelques milliards d'années d'évolution qui ont conduit aux membranes photosynthétiques des végétaux.

La complexité moléculaire présentée par la cascade redox photosynthétique naturelle témoigne de la difficulté de la tâche à accomplir [11–19]. Dans la photosynthèse naturelle, le schéma réactionnel est complexe et utilise la lumière pour convertir H₂O en O₂ [12–19]. Les électrons ainsi générés sont alors utilisés par NADPH pour réduire le CO₂ en carbohydrates.



En revanche, dans la photosynthèse artificielle, l'objectif est de collecter la lumière solaire pour activer la réaction chimique de petites molécules et plus particulièrement pour réaliser la coupure de la molécule d'eau (génération d'H₂ combustible) et la réduction du CO₂ (dépollution).



Deux approches ont été développées. L'une utilise les porphyrines et métalloporphyrines comme chromophores, et l'autre basée sur le transfert de charge métal-vers-ligand MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert, définie en détail § 5.1.1 p. 90) de l'état excité des complexes polypyridiniques des métaux de transition. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à cette seconde famille.

Dans l'appareil photosynthétique naturel, ces événements sont déclenchés par l'absorption de lumière et le transfert d'électrons depuis des états excités vers les centres réactionnels des membranes photosynthétiques [11, 17, 20–27]. La figure 1.6 illustre le nombre minimal d'éléments et de processus impliqués dans un assemblage moléculaire pour la photosynthèse artificielle et peuvent être décrits de la façon suivante :

1. Absorption de lumière par un chromophore (éventuellement à l'aide d'une antenne pour couvrir le maximum du spectre solaire).
2. Transfert et capture d'électrons depuis l'état excité par un assemblage Donneur-Chromophore-Accepteur.

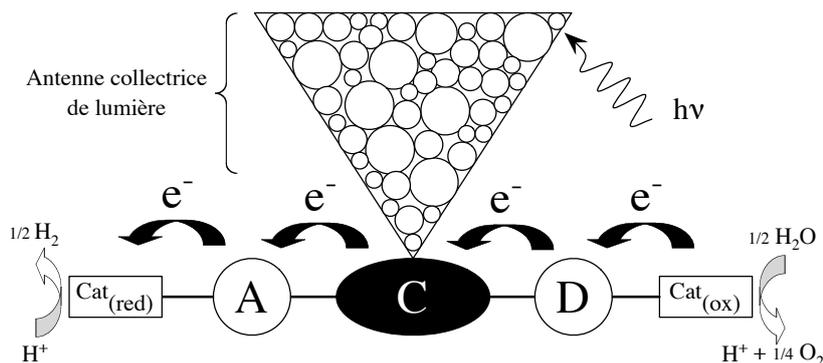


Figure 1.6 : Schéma d'un système photosynthétique artificiel et de la séquence d'événements déclenchée par l'absorption de lumière. A = accepteur d'électron, C = chromophore, D = donneur d'électron, $\text{Cat}_{(\text{ox})}$ = catalyseur d'oxydation et $\text{Cat}_{(\text{red})}$ = catalyseur de réduction.

3. Séparation de charges redox grâce à un gradient des énergies libres. Ce phénomène est par ailleurs analogue à la jonction p - n des semi-conducteurs tel que le silicium qui séparent photochimiquement les paires électrons-trous [28–33].
4. Activation des catalyseurs par transfert d'électrons.
5. Transfert multiple d'électrons par répétition de la séquence absorption/transfert d'électrons pour accumuler suffisamment d'équivalents oxydants et réducteurs aux niveaux des catalyseurs.
6. Réaction des catalyseurs activés pour conduire aux produits finaux de la conversion d'énergie et retourner aux états fondamentaux afin de compléter le cycle catalytique.

1.2.2 Les cellules photoélectrochimiques

Les cellules photoélectrochimiques miment le système photosynthétique quelque peu différemment. En effet, chaque demi-réaction a lieu sur une électrode séparée (fig. 1.7). Le potentiel requis pour faire fonctionner la cellule est apporté par la lumière.

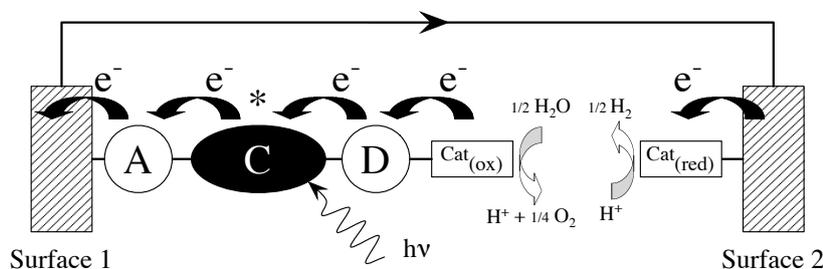


Figure 1.7 : Schéma d'une cellule photoélectrochimique réalisant la coupure de l'eau par transfert d'électrons photo-induit.

Dans une cellule photoélectrochimique, les électrodes agissent comme une interface conductrice qui transfère les électrons entre les assemblages catalytiques de chacune des

électrodes. L'absorption de la lumière provoque une séparation de charges qui conduit à l'accumulation d'équivalents réducteurs et oxydants sur les catalyseurs jusqu'à initier chacune des demi-réactions [34, 35]. Un tel système photosynthétique se rapproche déjà d'un dispositif purement photovoltaïque.

C'est au début des années 1970 que l'existence du transfert d'électrons depuis un état excité a pu être mis en évidence par piégeage et mesures flash en photolyse [36–38]. Les premiers travaux ont notamment débuté sur l'état excité résultant de la transition électronique MLCT du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) et de ses dérivés (fig. 1.8). En effet, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ absorbe dans le domaine spectral visible avec une longueur d'onde maximale à 452 nm ($13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La durée de vie de l'état excité est d'environ 1 μs selon le milieu et la température [39–41]. Plus intéressant encore, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est facilement sujet au transfert d'électrons et sa capacité réductrice est améliorée à l'état excité [36–38].

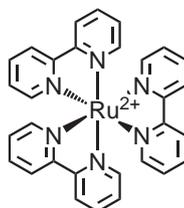


Figure 1.8 : Structure du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Il paraît donc tout à fait envisageable d'utiliser des complexes polypyridiniques du ruthénium(II) comme chromophores dont le donneur d'électrons se trouverait être le cœur cationique $\text{Ru}(\text{II})$. Au début des années 1990 sont ainsi apparues les cellules photovoltaïques désormais connues sous le nom de cellules solaires à colorant DSC (Dye-sensitized Solar Cell) dont la réalisation la plus aboutie comporte en effet un chromophore de la famille ruthénium-polypyridines.

1.3 Les cellules solaires à colorant

1.3.1 Principe des cellules DSC

Des dispositifs photovoltaïques sont déjà utilisés depuis de nombreuses années notamment pour les programmes spatiaux ou l'électronique embarquée. Ces cellules solaires dites "traditionnelles" sont majoritairement dominées par des systèmes à jonction solide, souvent faites de silicium amorphe ou cristallin issus de l'industrie des semi-conducteurs. Sous l'effet des photons du rayonnement solaire, les atomes de silicium sont excités et libèrent des paires d'électrons-trous. Les charges vont alors s'accumuler vers les faces extérieures du matériau sous l'effet de sa barrière de potentiel encore appelée "jonction $p-n$ ".

Cependant le coût de fabrication de ces appareils et leur efficacité les ont pour l'instant cantonné à des utilisations où d'autres sources d'énergies moins coûteuses n'étaient pas disponibles (6 à 10 fois plus cher que l'électricité produite par le charbon ou par les hydrocarbures en 1999). En effet, le coût est d'environ 5 euros par watt produit ce qui est trop important pour rentrer en compétition avec des sources comme le charbon ou le nucléaire qui, elles, placent le watt entre 1 et 2 euros. Même si leur efficacité n'a jamais cessé d'augmenter, beaucoup de développements sont encore nécessaires pour rendre ces technologies photovoltaïques utilisables à grande échelle et pour permettre de rentabiliser les installations plus rapidement. En conséquence, des technologies de conversion de l'énergie solaire moins coûteuses sont actuellement en développement, les cellules solaires à colorant constituant désormais une classe importante de cellules photovoltaïques. Elles connaissent actuellement un développement très rapide et représentent un large espoir pour obtenir des dispositifs robustes et efficaces mieux adaptés à une vaste mise en pratique grâce à un coût prévisionnel abaissé à 0,60 euro par watt.

Les DSC utilisent une électrode comme composant actif dans laquelle sont injectés des électrons depuis l'état excité d'un chromophore. Pour reprendre la notation introduite précédemment, l'accepteur A est alors matérialisé par la bande de conduction d'un semi-conducteur de *type-n*, le colorant joue le rôle de C et D et, enfin, le couple $\text{Cat}_{(ox)}/\text{Cat}_{(red)}$ est remplacé par un couple rédox dans un électrolyte (fig. 1.9).

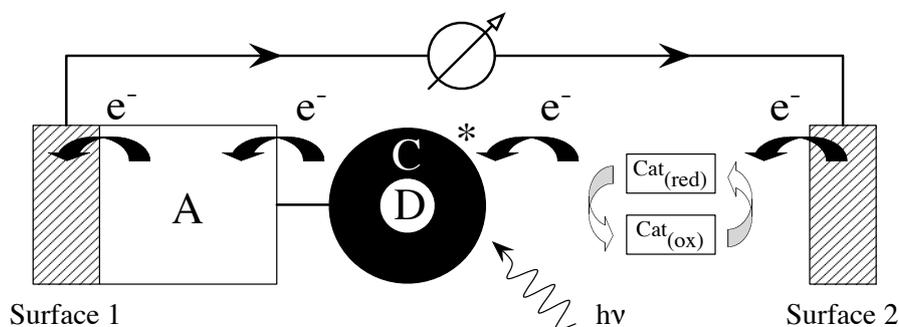


Figure 1.9 : Schéma d'une cellule solaire photovoltaïque à colorant de type DSC.

La jonction entre le semi-conducteur et le chromophore est de nature tridimensionnelle interconnectée ce qui vaut à ces dispositifs le qualificatif de cellule à jonction dans la masse en opposition à la jonction *p-n* des cellules conventionnelles. Ces systèmes sont formés par exemple de nanocristaux d'oxydes inorganiques, de liquides ioniques, de matériaux organiques transporteurs-de-trous, ou bien de polymères conducteurs [42–49]. Ces cellules présentent également une grande compatibilité avec différentes utilisations (flexibilité et apparence) qui facilitent leur entrée sur le marché domestique mais aussi architecturale et décoratif.

Le prototype le plus abouti de ce type de cellule DSC a été mis au point par Grätzel et ses

collaborateurs (fig. 1.10) [42–45]. La séparation de charge est assurée par un film d'oxyde semi-conducteur qui est placé en contact avec un électrolyte redox ou un transporteur-de-trous. Le semi-conducteur de choix est le TiO_2 (anatase), bien que d'autres alternatives tel que ZnO , Nb_2O_5 aient également été explorées. Chimisorbée à la surface du film nanocristallin se trouve une monocouche de photosensibilisateur, la photo-excitation de ce dernier provoque une injection d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Les charges photo-induites migrent jusqu'à l'anode (verre recouvert d'un OTC, Oxyde Transparent et Conducteur) et circulent dans le circuit extérieur en générant une force électromotrice avant de rejoindre la contre-électrode. Le colorant est ensuite régénéré par le couple I_3^-/I^- de l'électrolyte. La régénération de I^- est quant à elle effectuée à la cathode, en général recouverte d'un film discret de carbone ou de métal (Pt, Au) pour catalyser la réaction.

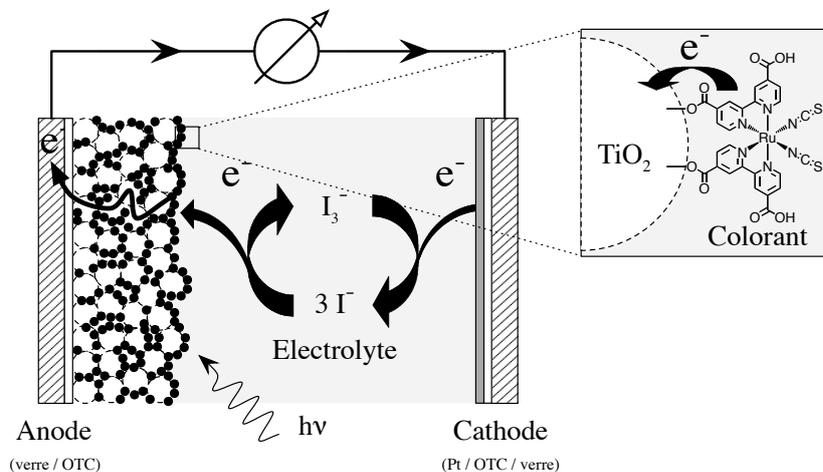


Figure 1.10 : Morphologie d'une cellule DSC.

L'absorption de lumière par le colorant est faible car la surface occupée par la molécule est bien plus grande que sa section optique efficace pour la capture de la lumière. Une efficacité photovoltaïque digne d'intérêt ne peut donc pas être obtenue avec une surface plane de semi-conducteur mais, plutôt, par un film poreux nanostructuré (fig. 1.11). Quand la lumière pénètre dans une telle éponge de semi-conducteur elle traverse en réalité une centaine de monocouches de colorant adsorbé.

Typiquement, les nanoparticules sont préparées par un procédé hydrothermal et présentent de manière prédominante une forme pyramidale exposant une orientation des faces (101), énergie de surface la plus basse pour l'anatase. Un court procédé de frittage est ensuite appliqué pour assurer l'interconnexion électronique des particules. Pour accroître la capacité du film photosensible à collecter la lumière dans la région du rouge et du proche-infrarouge, des particules d'anatase de plus grande taille (200 à 400 nm) y sont ajoutées.

Le rôle du semi-conducteur est également celui d'un transporteur d'électrons, la bande de conduction accepte des électrons en provenance de l'état excité du photosensibilisateur et les électrons ainsi injectés diffusent rapidement au travers de la couche de TiO_2 (10 ms

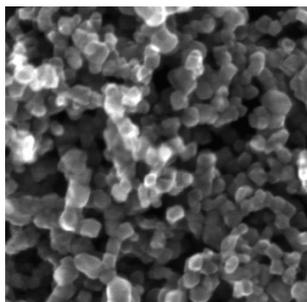


Figure 1.11 : Image d'un film de TiO_2 mésoporeux vue au microscope électronique à balayage (MEB).

pour un film de $10\ \mu\text{m}$), pendant la diffusion ils gardent un potentiel électrochimique quasiment égal au niveau de Fermi du semi-conducteur sous illumination. Le voltage produit par l'illumination est alors égal à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi des électrons dans le semi-conducteur et le potentiel du couple redox présent dans l'électrolyte (fig. 1.12). De manière globale, la cellule produit de l'électricité sans avoir à souffrir de transformations chimiques permanentes.

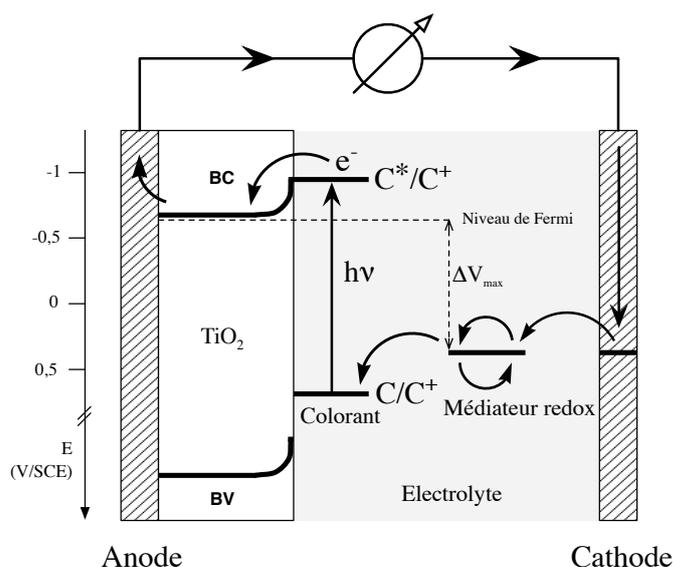


Figure 1.12 : Diagramme énergétique à l'intérieur du fonctionnement d'une cellule DSC.

1.3.2 Etat de l'art

La première réalisation de DSC en laboratoire utilisait une feuille de titane couverte par un film fractal de TiO_2 à grande surface spécifique formé par procédé sol-gel. La surface de l'oxyde inorganique était sensibilisée par un film de colorant jaune $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$ (dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, fig. 1.13) dérivé de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, connu pour sa capacité à produire un transfert d'électrons par excitation dans le domaine spectral visible.

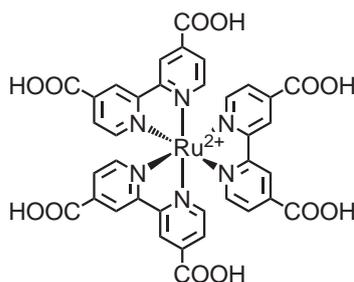


Figure 1.13 : Structure du photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$.

La présence des acides permet l'accrochage sur la surface de TiO_2 . Le voltage de ce montage a atteint 1 V sous illumination d'une lampe halogène avec une conversion des photons incidents en électricité de près de 60% au maximum d'absorption du colorant (470 nm). La conversion globale sous illumination solaire complète était alors de 1 à 2% [50].

Par la suite, de nouveaux développements par modification du semi-conducteur nanocristallin, de l'électrolyte redox, ou encore du colorant ont été apportés. Les plus efficaces affichent une conversion supérieure à 10% grâce à l'incorporation de $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (codé sous le nom *N3*) ou de son homologue bis-déprotoné *N719* comme colorant (fig. 1.14) [51–56].

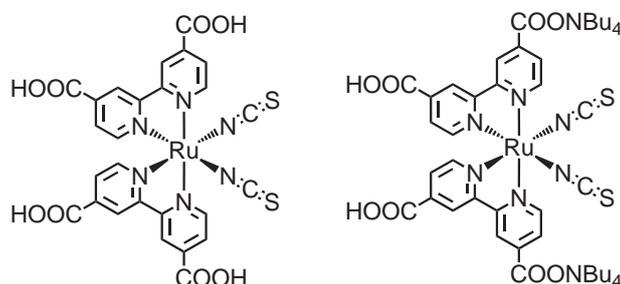


Figure 1.14 : Structures des photosensibilisateurs *N3* (à gauche) et *N719* (à droite).

Les cellules qui présentent, à l'heure actuelle, la plus haute efficacité utilisent l'électrolyte redox I_3^-/I^- dans un solvant organique ce qui compromet la stabilité à long terme et accroît la complexité de fabrication. En effet, l'utilisation de I_2 et du solvant volatile nécessite le scellement étanche de la cellule. De plus, l'électrolyte redox I_3^-/I^- peut être corrosif vis à vis de la contre-électrode en platine. Bien que la production de DSC à grande échelle ait déjà débuté (fig. 1.15), de nouveaux développements sont encore nécessaires pour arriver à contourner les limitations actuelles et permettre une exploitation plus large.

L'IPCE (Induced Photon-to-Current Efficiency, définie en détail § 6.1.1 p. 145) avoisine les 80% dans la région autour de 530 nm où le colorant présente son absorption maximale, même à 700 nm l'efficacité est encore de 50% alors que l'absorption par le colorant y est plus faible. En prenant en compte les pertes induites par l'absorption et la réflexion sur le verre

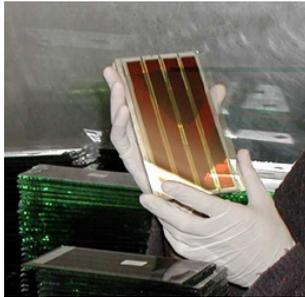


Figure 1.15 : Fabrication de panneaux solaires composés de plusieurs cellules DSC.

conducteur, la conversion des photons qui percutent le film de TiO_2 sensibilisé est quasiment quantitative (fig. 1.16).

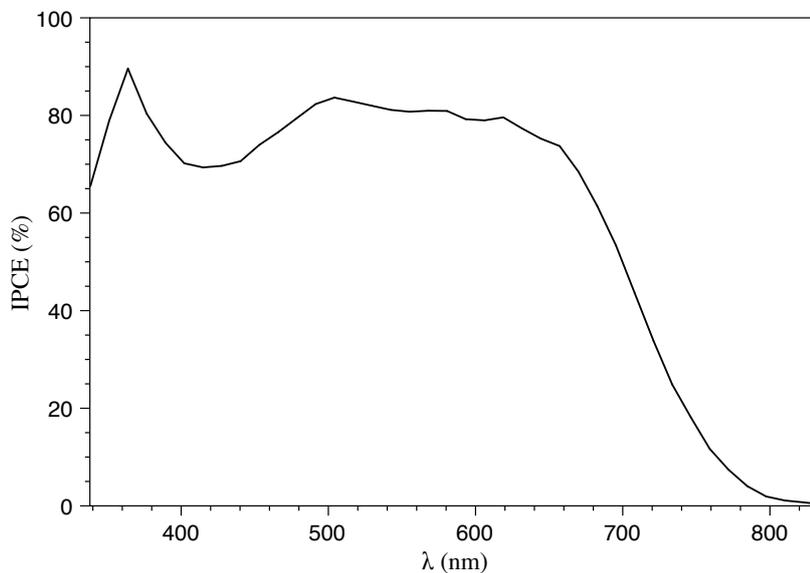


Figure 1.16 : IPCE d'une DSC contenant le colorant N719 déposé sur un film de TiO_2 optimisé.

Plusieurs alternatives à l'électrolyte liquide ont été développées telles que les polymères en phase gel, les liquides ioniques, les cristaux plastiques, les matériaux inorganiques solides ou encore les polymères organiques transporteurs-de-trous. Toutes ces alternatives présentent une efficacité réduite, ainsi le maximum atteint par les cellules à système électrolyte-gel, à système organique transporteur-de-trou, ou à système à liquide ionique sont respectivement de 6, 4 et 8%. Ces résultats restent inférieurs à ceux obtenus avec le système $\text{I}_3^-/\text{I}^-/\text{solvant}$. Ceci peut s'expliquer par une mobilité réduite des porteurs de charges, une plus faible cinétique de transfert d'électrons, et un contact plus pauvre à l'interface entre le colorant et le transporteur-de-trous. Le défi consiste donc à obtenir des efficacités comparables au système optimisé $\text{I}_3^-/\text{I}^-/\text{solvant}$ en utilisant un transporteur-de-trous plus adapté à la stabilité sur le long terme.

1.4 Les photosensibilisateurs

1.4.1 Design général du colorant

Les colorants utilisés dans la technologie DSC doivent se conformer à un certain nombre de prérequis assurant un fonctionnement correct de la cellule [57]. En premier lieu, ils doivent être liés efficacement au TiO_2 par l'intermédiaire de groupements d'ancrage qui sont typiquement des acides carboxyliques ou des acides phosphoniques. L'objectif est d'assurer une injection d'électrons suffisamment efficace dans la bande de conduction du TiO_2 et éviter la désactivation de l'état excité par l'électrolyte (fig. 1.12). Le niveau énergétique C^* du colorant doit être suffisamment élevé pour que l'injection dans le TiO_2 puisse se dérouler correctement, alors que le niveau énergétique C doit être suffisamment bas pour permettre au transporteur-de-trous de réaliser une régénération efficace du colorant oxydé. D'un point de vue photophysique, le photosensibilisateur doit absorber les radiations solaires de manière importante dans le domaine visible et le proche-infrarouge, en couvrant de préférence une large gamme de longueurs d'ondes (fig. 1.4). Enfin, l'injection d'électrons dans le TiO_2 depuis l'état excité du colorant doit être également rapide en comparaison du retour vers l'état fondamental par désactivation.

Des essais pour l'optimisation des propriétés du colorant ont été réalisés par modification des ligands et du métal [58–61]. Des complexes mononucléaires [58] et polynucléaires [62] à base de Ru(II) [51, 63, 64], Os(II) [65–67], Pt(II) [68, 69], Re(I) [70], Cu(I) [71] et Fe(II) [72] ont été ainsi obtenus. À côté des complexes de métaux de transitions, des colorants organiques ont été étudiés tels que les coumarines [73], squaraines [74], indolines [75], hemicyanines [76], colorants donneurs-accepteurs conjugués [77–80], porphyrines [81, 82], et phtalocyanines [83]. Il a été possible d'atteindre des efficacités de 8% à l'aide de tels systèmes [73, 75]. Suite aux premiers succès obtenus avec $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$, il a été montré que des complexes $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{X})_2]$ (où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NCS}$) pouvaient également fonctionner de manière efficace. La présence des ligands NCS^- permet en particulier au complexe d'absorber la lumière vers des longueurs de plus basse énergie et donc d'étendre le domaine d'action spectrale du colorant. C'est ainsi que le complexe $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (*N3*) et son analogue doublement déprotoné *N719* ont présenté des rendements de conversion supérieurs à 10% (fig. 1.14) [51, 53–56]. L'utilisation d'un ligand terpyridine et l'introduction d'un ligand thiocyanate supplémentaire (colorant surnomé "black dye" fig. 1.17) présente un tracé de courbe IPCE plus étendu vers le rouge et le proche infra-rouge [64].

Des études ont montré une bonne stabilité du complexe *N3* [84]. Toutefois, sa forme oxydée est moins stable au vue de l'irréversibilité de son voltamogramme [85, 86]. La stabilité du colorant en fonctionnement dans la cellule solaire dépend du taux de régénération du colorant. Hansen et al. se sont intéressés à l'oxydation électrochimique du complexe *N3* dans le DMF et l'acétonitrile [87, 88]. Dans le DMF, la formation de 4 complexes est observée et

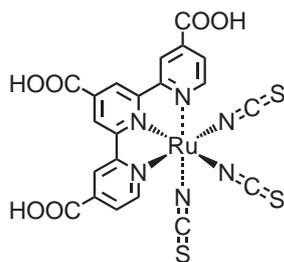


Figure 1.17 : Structure du photosensibilisateur "black dye" .

peut s'expliquer par la compétition entre deux séquences. L'une indépendante du solvant : la formation de l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{NCS})(\text{CN})]$ pour aboutir à $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CN})_2]$. L'autre dépendante du solvant qui passe par $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{NCS})(\text{DMF})]^+$ puis $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CN})(\text{DMF})]^+$. Dans l'acétonitrile, le mécanisme dépendant du solvant est prédominant et seuls les complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{NCS})(\text{ACN})]^+$ et $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CN})(\text{ACN})]^+$ sont identifiés. Le processus indépendant du solvant semble impliquer un transfert interne d'électron entre le ligand NCS^- et l'atome central de $\text{Ru}(\text{III})$ comme étape initiale dans la transformation du complexe de départ en complexe intermédiaire $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{NCS})(\text{CN})]$. Les ligands thiocyanates seraient alors vraisemblablement oxydés un à un en ligands cyanates (fig. 1.1).

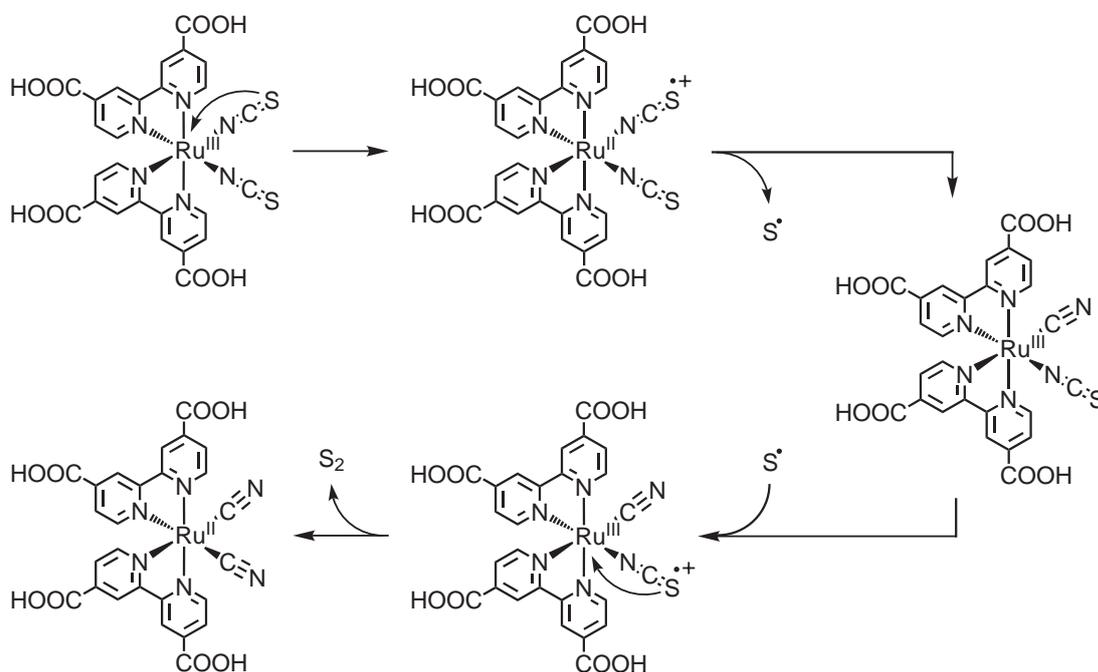


Schéma 1.1 : Processus d'oxydation irréversible du complexe $N3$ indépendant du solvant.

L'instabilité liée à la présence des ligands thiocyanates implique la recherche de nouvelles générations de colorants s'affranchissant de ces ligands. Une approche "tout polypyridine" utilisant des ligands bipyridines ou terpyridines à substituants électro-donneurs

conduisant à des complexes présentant des propriétés spectrales équivalentes pourrait être une solution aux problèmes de stabilité actuellement rencontrés.

L'injection de charge dans le semi-conducteur est en général très rapide et se déroule à l'échelle de la picoseconde depuis l'état excité triplet du colorant. Des vitesses d'injection à l'échelle de la femtoseconde ont également pu être observées depuis l'état excité singulet du colorant [54]. Ce processus extrêmement rapide permet d'atteindre des efficacités d'injection proches de 100% pour la plupart des colorants. Même si la durée de vie de l'état excité des colorants tel que *N3* est beaucoup plus longue et peut aller jusqu'à 50 ns, de bons rendements d'injection sont encore obtenus lorsque la vitesse d'injection est plus lente. Ce transfert n'est donc pas forcément toujours très rapide et laisse apparaître un phénomène qualifié de redondance cinétique. Il exprime la compétition entre l'injection de charges et le processus de recombinaison entre l'électron injecté dans le semi-conducteur et le colorant oxydé. Ces deux processus sont reliés et influencés par la force de la communication électronique entre le colorant et le TiO_2 . Pour qu'un dispositif soit efficace, la redondance cinétique doit être minimale. L'injection de charges doit être suffisamment rapide pour éviter la désactivation de l'état excité ou la recombinaison de charges. Par conséquent, la nature du groupement d'ancrage joue un rôle primordial dans l'optimisation des performances de la cellule.

1.4.2 Modes d'accrochage au TiO_2

La grande majorité des colorants est reliée au semi-conducteur par des groupements acides, principalement carboxyliques, mais aussi souvent phosphoniques [89] bien que d'autres fonctions chimiques aient été utilisées [90, 91]. Les acides carboxyliques peuvent former des liaisons de type ester avec la surface de l'oxyde métallique pour produire un ancrage robuste du colorant ainsi qu'une bonne communication électronique entre les deux matériaux (fig. 1.18).

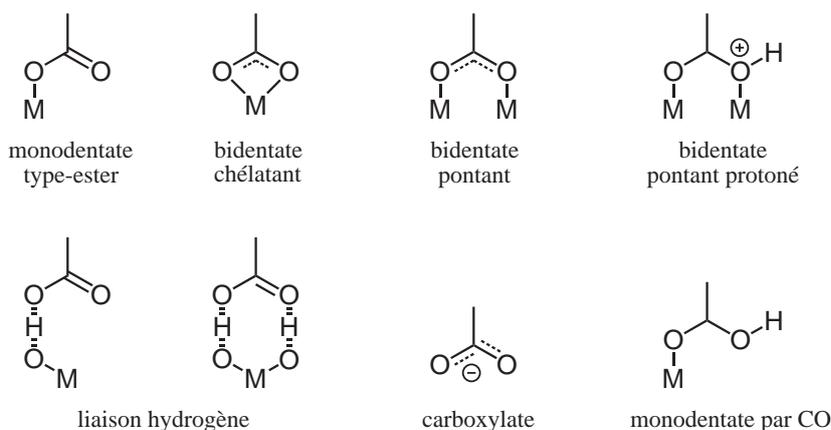


Figure 1.18 : Représentation des différents modes d'accrochage d'un groupe COOH sur un oxyde de métal tel que TiO_2 .

Cependant ce lien peut être hydrolysé par la présence de traces d'eau, ce qui limite la durée de vie de la cellule. Dans ce contexte, les ancrages de types phosphoniques modifient les caractéristiques de la cellule par un effet ipsochrome mais avec une meilleure stabilité. La recombinaison est plus lente avec Z955 qu'avec son analogue carboxylique Z907 (fig. 1.19).

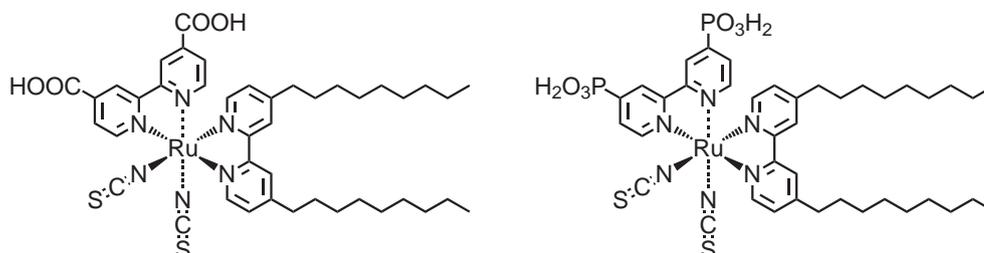


Figure 1.19 : Structures des colorants Z907 (à gauche) et Z955 (à droite).

L'effet de la position des acides carboxyliques sur le cycle pyridinique a également été étudié. Les meilleures efficacités ont été obtenues lorsque les acides carboxyliques sont en position 4,4'. La substitution en 3,3' nécessite une légère torsion du ligand ce qui peut expliquer la diminution des performances par altération de la conjugaison électronique entre le colorant et le dioxyde de titane [90].

1.4.3 S'affranchir des électrolytes liquides

Colorants amphiphiles

Les colorants attachés au TiO_2 sont susceptibles de se désorber de la surface par action de traces d'eau. Il a été démontré que des colorants portant des chaînes hydrophobes tels que Z907 peuvent éviter la désorption provoquée par les traces d'eau présentes dans l'électrolyte [92, 93]. Une telle cellule contenant le colorant Z907 et un électrolyte-gel a déjà permis d'atteindre une conversion de 6,1% tout en présentant une excellente stabilité thermique et lumineuse en conditions d'utilisation similaires à celles des panneaux solaires en extérieur [92]. L'effet des chaînes hydrophobes est clairement démontré par la plus faible stabilité d'une cellule gel identique avec N719 (fig. 1.14 p. 11). Les colorants amphiphiles peuvent également inhiber le mécanisme de recombinaison entre l'électron injecté dans le semi-conducteur et l'électrolyte, aussi appelé "courant noir". La formation d'un réseau hydrophobe empêche les interactions entre la surface du TiO_2 et le couple redox présent dans l'électrolyte [69, 94]. Les photosensibilisateurs portant des chaînes hydrophobes peuvent également améliorer l'imprégnation du TiO_2 par le polymère transporteur-de-trous et donc améliorer l'interaction avec celui-ci [95]. Dans ce cas, la régénération du sensibilisateur est plus lente. Il est donc ici particulièrement intéressant d'avoir un colorant ayant une longue durée de vie de l'état oxydé [67].

Polymères conducteurs

Une alternative de choix aux électrolytes liquides consiste à utiliser des semi-conducteurs de *type-p* faisant office de transporteurs-de-trous [96–99]. En principe tous ces semiconducteurs sont capables d'accepter les trous électroniques en provenance du cation du colorant et sont donc d'excellents candidats pour remplacer l'électrolyte liquide des DSC.

Le mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire est similaire à celui en phase liquide. Après l'excitation du colorant et l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2 , l'état fondamental du sensibilisateur est régénéré par le transporteur-de-trous. Les électrons de l'orbitale HOMO du transporteur-de-trous viennent régénérer les molécules de colorant comme le ferait le couple redox présent dans l'électrolyte liquide. Le matériau transporteur-de-trous est alors régénéré à son tour par réduction à la contre-électrode. La principale différence repose sur la nature du transport de charge entre les électrodes qui est électronique dans le cas de l'électrolyte solide et ionique dans le cas de l'électrolyte quasi-solide (gel) ou liquide.

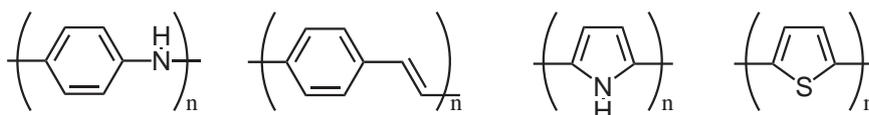


Figure 1.20 : Structures chimiques élémentaires de quelques polymères à capacité de transporteur-de-trous.

De manière intrinsèque les polymères conducteurs sont connus pour leurs propriétés de transporteur-de-trous avec une densité de transporteur de charges suffisante pour envisager leur utilisation dans des DSC en phase solide (fig. 1.20). Souvent qualifiés de "métal synthétique" ces matériaux possèdent les propriétés électriques d'un métal ou d'un semi-conducteur tout en conservant les propriétés mécaniques des polymères conventionnels. De plus, ils peuvent être préparés par voie chimique ou photo-électrochimique. Contrairement aux électrolytes gel qui forment une phase quasi-solide en conservant le solvant, les polymères offrent une phase strictement solide et permettent donc de s'affranchir davantage des problèmes rencontrés dans les montages à électrolyte liquide.

La figure 1.21 montre un exemple de cellule DSC en phase purement solide. L'électrolyte liquide est substitué par un polymère polypyrrole transporteur-de-trous directement relié au colorant adsorbé à la surface du dioxyde de titane. Le colorant $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{pmp})_2]^{2+}$ ($\text{pmp} = 3\text{-(pyrrole-1-ylméthyl)-pyridine}$) utilisé dans cet exemple est un analogue du *N3* dont les ligands thiocyanates ont été remplacés par des pyridines portant un groupement pyrrole assurant une meilleure conjugaison avec les chaînes de polypyrroles [96].

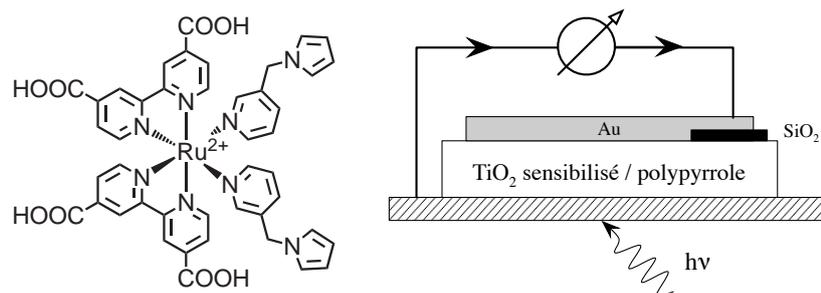


Figure 1.21 : Colorant et assemblage utilisés dans une cellule en phase solide à base de polypyrrole.

1.4.4 Etendre la couverture spectrale

Actuellement *N3* et *N719* présentent des IPCE relativement faibles dans le rouge et le proche-infrarouge du spectre électromagnétique. Le contrôle des niveaux énergétiques fondamentaux et excités de ces complexes est nécessaire au développement de photosensibilisateurs plus absorbants dans le rouge. La plus faible énergie des photons de grande longueur d'onde rend délicat le développement de colorants absorbants dans le rouge à mesure que l'on réduit l'écart énergétique correspondant à la transition MLCT. En effet il faut garder à l'esprit que le niveau énergétique à l'état excité doit rester suffisamment haut pour effectuer une injection de charge efficace et que le niveau énergétique fondamental doit rester suffisamment bas pour que l'électrolyte puisse régénérer efficacement le colorant.

Une approche consiste à bloquer en conformation *trans* un analogue du *N3*. De tels complexes présentent une absorption maximale plus étendue vers les longueurs d'ondes de basses énergies par rapport à celle des composés en conformation *cis* [100, 101]. L'utilisation de ligands géométriquement restreints tels qu'une quaterpyridine permet de ne pas rencontrer d'isomérisation *cis-trans* photo-induite (fig. 1.22). Une autre approche utilise des complexes à base d'osmium dont l'excitation au niveau de la MLCT singulet-triplet interdite peut montrer une absorption d'intensité notable dans les basses énergies grâce aux larges couplages spin-orbite observés avec de tels éléments lourds. Ainsi l'analogue osmium du "*black-dye*" présente de meilleures IPCE dans les grandes longueurs d'ondes même si ce dernier se comporte globalement mieux dans le domaine visible [67].

Une approche encore différente pour la sensibilisation à grande longueur d'onde implique l'utilisation de colorants phtalocyanines connus pour leur intense absorption dans ce domaine. Cependant leur manipulation est rendue plus difficile par leur manque de solubilité et leur tendance à s'agréger à la surface du TiO_2 , ce qui tend à désactiver l'état excité du colorant. Ces problèmes ont pu être contournés par une phtalocyanine de titane ligandée sur une position axiale par un ligand d'ancrage et substituée par des groupements *ter*-butyles [102]. Les complexes de porphyrines présentent également une forte absorption dans les grandes longueurs d'ondes, la cinétique de l'injection de charges et la vitesse de recombinaison de

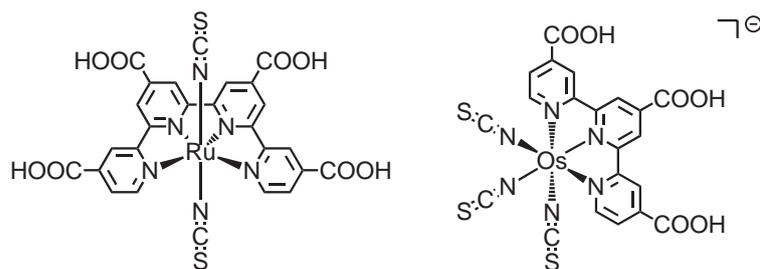


Figure 1.22 : Colorants à large domaine d'absorption, NCS en conformation trans (à gauche), exemple de complexe d'osmium à haute efficacité dans les grandes longueurs d'ondes (à droite).

charges sont comparables à celles obtenues avec les meilleurs colorants polypyridiniques du ruthénium. Des travaux récents dans ce domaine ont permis d'éviter l'agrégation et d'atteindre une efficacité de 5,6% à l'aide de complexes de zinc de porphyrines [82].

L'utilisation conjointe de plusieurs co-sensibilisateurs a également été explorée dans le but d'élargir la région spectrale de la couche de sensibilisation, tout particulièrement dans le cas des colorants purement organiques pour combler leurs domaines d'absorptions très étroits. L'utilisation conjointe de trois colorants organiques a démontré une cosensibilisation efficace à 6,5%, dans ce cas les trois colorants présentent en réalité des IPCE plus grandes dans leur région respectives que lorsqu'ils sont utilisés seuls. La cause avancée est un empilement des différents colorants à la surface, empêchant le courant noir, isolant chacun des colorants et réduisant l'agrégation de chacun d'eux [103].

1.4.5 Améliorer le coefficient d'extinction molaire

L'augmentation du coefficient d'extinction molaire du colorant permet d'accroître directement la quantité de lumière collectée par celui-ci ou de conserver la même efficacité avec une couche plus mince, ce qui permet de réduire les pertes durant le transport de charges au travers du dioxyde de titane.

Des colorants organiques ont permis d'atteindre de hauts coefficients par rapport aux complexes à métaux de transition, cependant ils souffrent d'une zone d'absorption très étroite qui amenuise leur capacité à collecter la lumière. L'amélioration du coefficient d'extinction molaire est particulièrement importante dans les cellules à transporteur-de-trous organiques. En effet, dans ces dispositifs l'épaisseur du film doit être idéalement réduite pour maintenir une mobilité des charges suffisante et ainsi éviter leur recombinaison. L'utilisation de colorants purement organiques sur un film mince de semi-conducteur a permis d'atteindre un rendement de 4% avec un transporteurs-de-trous également organique [104].

Une autre approche utilise des complexes du ruthénium coordonné par des ligands bipyridines portant un système électronique délocalisé plus étendu. Les sensibilisateurs Z910 et N945 (fig. 1.23) portent ainsi des unités stilbènes conjuguées qui leur permettent d'atteindre

un coefficient d'extinction molaire élevé à 16850 et 18900 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement [105–109].

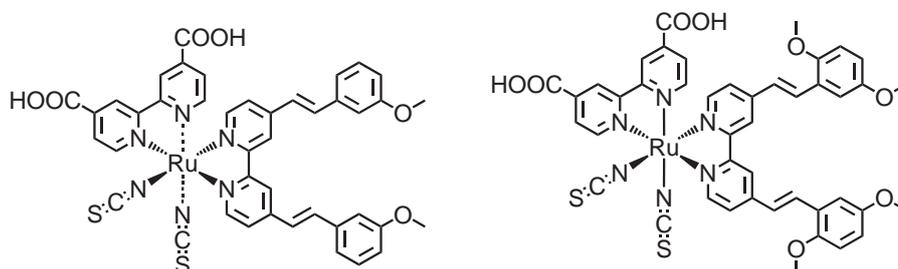


Figure 1.23 : Structure des colorants *Z910* (à gauche) et *N945* (à droite) possédant un grand coefficient d'extinction molaire.

Le photosensibilisateur *K19* (fig. 1.24) combine quant à lui les caractéristiques amphiphiles de *Z907* avec un coefficient d'extinction molaire plus élevé à 18200 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [106]. Les colorants *N719* et *Z910* qui ne portent pas de systèmes conjugués présentent quant à eux les valeurs de 12200 et 14000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement. Les conversions obtenues à l'aide de *K19* s'élèvent à 7,0% en présence d'un électrolyte gel.

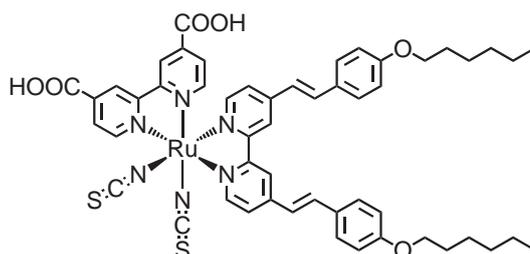


Figure 1.24 : Structure du colorant *K19* amphiphile possédant un haut coefficient d'extinction molaire.

L'utilisation du ligand 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridyl dans les colorants *K8* et *K9* a également permis d'augmenter le coefficient d'extinction molaire par extension de la délocalisation électronique sur le ligand d'ancrage au TiO_2 (fig. 1.25) [110].

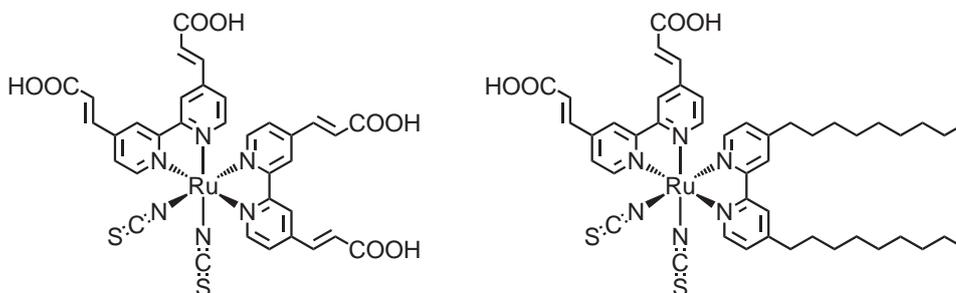


Figure 1.25 : Structure des colorants *K8* (à gauche) et *K9* (à droite) possédant un système électronique conjugué sur le ligand d'ancrage.

Au moment de la rédaction de cet ouvrage, de nouveaux colorants à hauts coefficients d'extinction molaires ont encore été décrits témoignant de l'engouement suscité par cette approche d'optimisation (fig. 1.26) [107, 109].

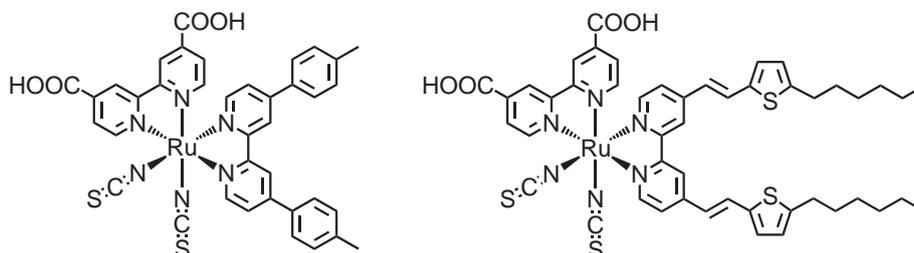


Figure 1.26 : Structures des derniers colorants parus en 2006.

Les récents efforts en direction de l'optimisation des DSC, que ce soit au niveau de l'oxyde inorganique nanocristallin ou au niveau du transporteur-de-trous se sont contentés d'utiliser les colorants tels que *N3* et *N719* à présent bien connus pour leur efficacité en présence de l'électrolyte liquide I_3^-/I^- . Il est maintenant important d'optimiser le colorant en tenant compte des autres facteurs impliqués dans le fonctionnement de la cellule. Par exemple, un plus grand coefficient d'extinction molaire doit permettre aux cellules d'être de faible épaisseur. L'utilisation de groupements hydrophobes peut améliorer la longévité des cellules. L'absorption dans le rouge et le proche-infrarouge est également un but important à atteindre. A l'heure où les premières DSC sont commercialisées, d'importants efforts concernant le développement des colorants sont encore nécessaires pour optimiser les performances de ces dispositifs.

Chapitre 2

Stratégie et objectifs

2.1 Portée de l'étude

Comme nous venons de le voir, plusieurs problèmes restent à résoudre quant à l'efficacité et à la longévité des cellules solaires DSC. La mise au point de nouveaux colorants peut contribuer à l'amélioration des systèmes existants. Au cours de cette étude, nous nous proposons de moduler les propriétés photophysiques et électrochimiques de complexes du ruthénium(II) selon trois grandes orientations :

- Etendre le domaine spectral d'absorption des complexes vers le rouge afin qu'ils puissent collecter la lumière à des longueurs d'ondes de plus basse énergie.
- Accroître le coefficient d'extinction molaire des complexes afin d'optimiser la quantité d'énergie lumineuse collectée.
- Introduire des fonctionnalités sur les complexes devant permettre à terme la préparation d'une cellule solaire "tout solide" sans électrolyte liquide.

Les structures des complexes polypyridiniques du Ru(II) envisagés sont représentées sur la figure 2.1. De précédents travaux réalisés au laboratoire se sont portés sur la synthèse de ligands bipyridine et terpyridine portant des fonctionnalités N,N-diméthylamino [111]. L'étude des complexes du Ru(II) correspondants a mis en évidence une importante modification de leurs propriétés qui peut être attribuée au fort caractère électro-donneur du groupement N,N-diméthylamino. Il nous est donc apparu intéressant d'étudier d'autres groupements dialkylamino n'ayant pas encore fait l'objet d'études comparables dans la littérature. Ainsi, les fonctionnalités que nous avons choisies sont d'une part le motif N-pyrrole, et d'autre part le motif N-pyrrolidine (fig. 2.1).

Le substituant pyrrole est intéressant à plusieurs titres. En effet, c'est un groupement électro-donneur et sa forte densité de charge peut être aisément transférée sur l'azote pyridinique comme en témoigne les calculs de charges partielles représentés sur la figure 2.2. Les complexes correspondants devraient présenter une absorption décalée vers le rouge grâce à l'effet électro-donneur du pyrrole, ainsi qu'un coefficient d'extinction molaire plus élevé

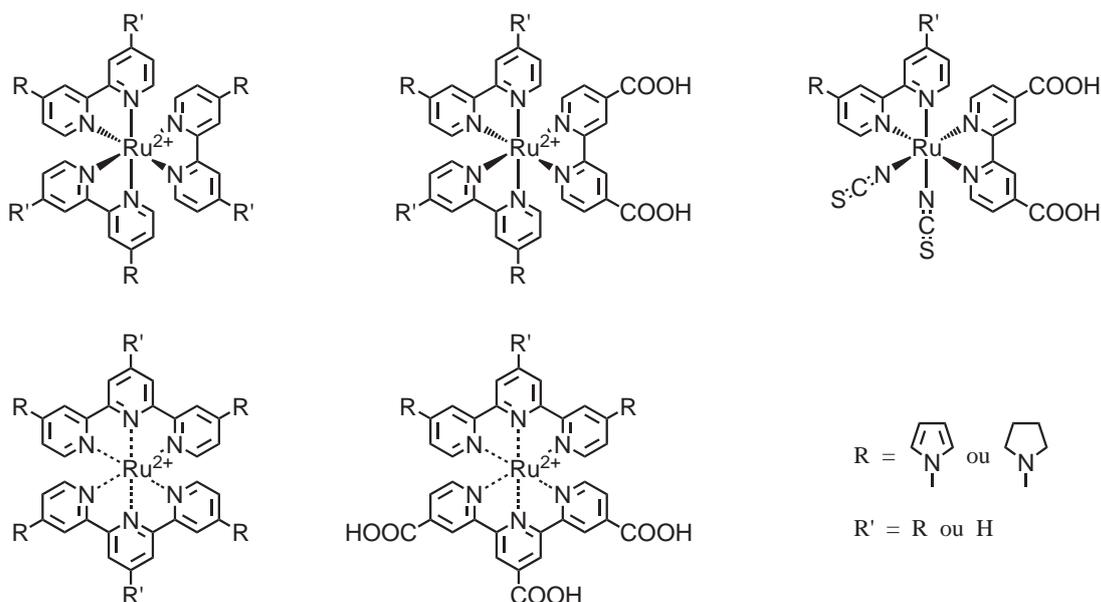


Figure 2.1 : Structures des complexes polypyridiniques du ruthénium(II) envisagés dans cette étude.

grâce à la délocalisation offerte par son système aromatique. De plus, l'électropolymérisabilité du pyrrole permet d'envisager une cellule solaire DSC solide dans laquelle l'électrolyte liquide habituel serait remplacé par un polymère transporteur-de-trous. La pyrrolidine est quant à elle un groupement très fortement électrodonneur (fig. 2.2) qui devrait permettre d'étendre plus largement l'activité spectrale des complexes correspondants.

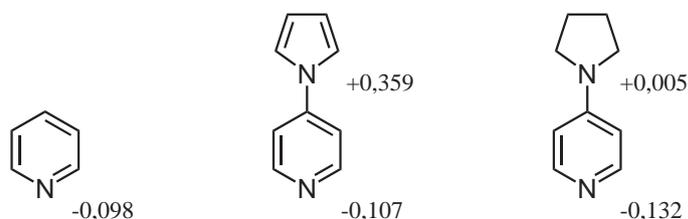


Figure 2.2 : Charges électroniques de Mulliken des motifs pyridiniques envisagés dans cette étude. Calculs effectués dans MO-PAC à l'aide la méthode semi-empirique PM3.

2.2 Approche rétrosynthétique

Il est clair que la modulation des propriétés des complexes doit pouvoir être réalisée de façon rapide. Il est donc important de développer des méthodes de préparation efficaces et suffisamment flexibles pour introduire à volonté différentes fonctionnalités.

L'approche rétrosynthétique que nous avons choisie repose sur l'utilisation de motifs pyridiniques fonctionnalisés en position C-4 par les groupements à introduire au final sur les

complexes envisagés (schéma 2.1). La mise de point de méthodes de lithiations régiosélectives à l'aide des techniques du laboratoire doit alors permettre d'obtenir des précurseurs mono- et disubstitués sur les positions α, α' du noyau pyridinique. La combinaison des précurseurs obtenus dans des réactions de couplages croisés doit alors donner accès aux nouveaux ligands bipyridines et terpyridines attendus. Enfin, les ligands obtenus peuvent être coordonnés au ruthénium(II) et conduire ainsi aux complexes correspondants.

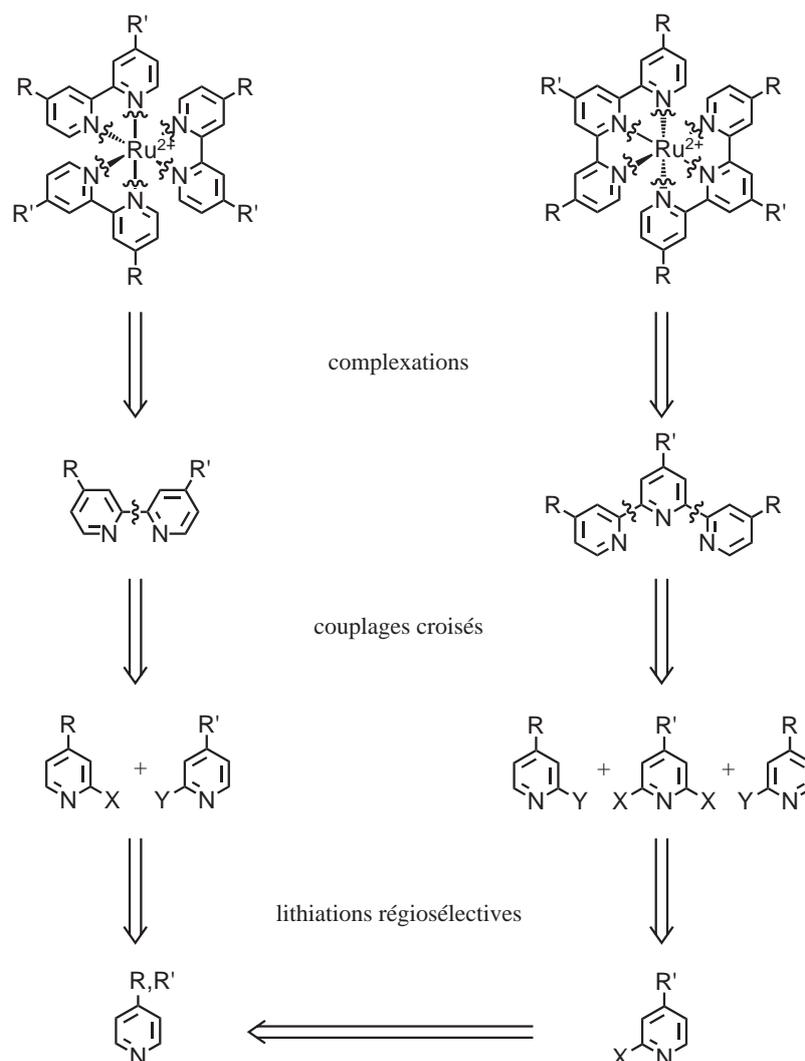


Schéma 2.1 : Approche rétrosynthétique de la préparation des complexes.

Les nouveaux ligands peuvent servir à la synthèse de plusieurs familles de complexes (schéma 2.2). Dans un premier temps, des complexes homoleptiques seront préparés afin d'évaluer l'effet des ligands électro-donneurs sur les propriétés des complexes correspondants. Ces ligands seront ensuite engagés dans la synthèse de complexes bis-hétéroleptiques contenant un ligand portant les acides carboxyliques afin d'assurer l'ancrage du composé sur un film de TiO_2 . Enfin, ils entreront dans la composition de complexes tris-hétéroleptiques

contenant de surcroît des ligands thiocyanates se rapprochant de la structure des colorants récemment décrits dans la littérature.

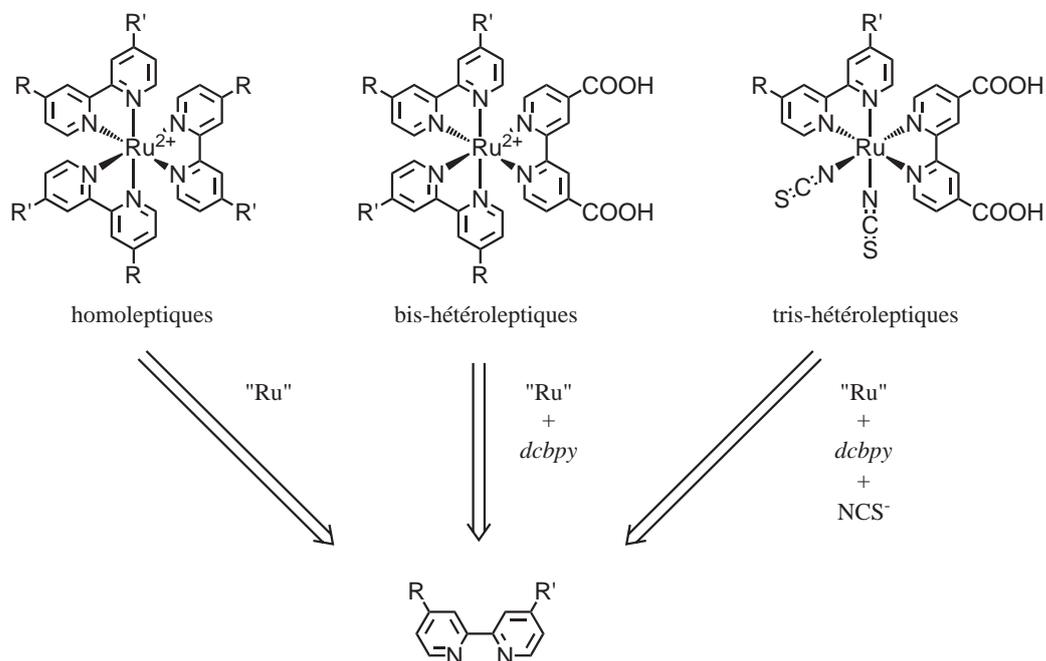


Schéma 2.2 : Accès aux différentes familles de complexes envisagés.

Chacune des familles de complexes fera l'objet d'études photophysiques et électrochimiques. Un comparatif permettra alors de mettre en relief la contribution de chacun des ligands aux propriétés des complexes. Les complexes portant des fonctions acides seront étudiés en application photovoltaïque et seront l'objet de mesures photoélectrochimiques. Enfin, nous tenterons d'élaborer une cellule solaire DSC solide à partir des colorants porteurs de groupements pyrroles.

Chapitre 3

Méthodologies de lithiations régiosélectives

La rétrosynthèse présentée au chapitre précédent nécessite, dans un premier temps, l'accès aux précurseurs pyridiniques fonctionnalisés en positions α et α' . Ces dérivés peuvent être obtenus par lithiation régiosélective des pyridines correspondantes. Nous allons tout d'abord explorer les méthodes existantes prévues à cet effet avant de nous intéresser à la lithiation de la 4-pyrrolopyridine et de la 4-pyrrolidinopyridine.

3.1 *Alpha-lithiation des pyridines*

Le noyau pyridinique constitue une sous-structure importante dont les dérivés sont devenus essentiels dans de nombreux domaines, que ce soit dans la chimie des métaux de transition [112–116], la chimie supramoléculaire [117, 118], l'optoélectronique [119, 120], les matériaux luminescents [42, 121], ou la chimie pharmaceutique [122–125]. La demande croissante pour des dérivés de plus en plus sophistiqués conduit les chimistes à mettre au point de nouvelles méthodes efficaces et sélectives pour introduire des fonctionnalités sur la pyridine.

Parmi les diverses méthodes existantes, l'utilisation de pyridines lithiées a été durant les deux dernières décennies le sujet de nombreuses études qui ont conduit à de multiples dérivés substitués [126, 127]. Tout comme le noyau benzénique, les pyridines peuvent être lithiées avec une excellente régiosélectivité et placées en réaction avec pléthore d'électrophiles. Cependant la présence de l'azote dans le cycle aromatique rend la pyridine plus sensible et requiert donc une approche plus fine en jouant sur les solvants, sur la température et sur les réactifs de métallation. Le chimiste dispose de plusieurs outils pour générer des carbanions sur les positions désirées de la pyridine : de manière directe par échange halogène-métal, par orthométallation dirigée, ou de manière indirecte par activation du cycle pyridinique. D'excellentes revues existent dans la littérature quant à la lithiation des pyridines et des hé-

térocycles apparentés [126–130].

L'échange halogène-métal plus amplement discuté dans la section suivante s'est avéré un procédé efficace notamment sur les bromo- et iodopyridines mais il n'en demeure pas moins limité aux seuls dérivés halogénés disponibles [131–136]. L'échange hydrogène-lithium représente dès lors une route plus universelle vers des dérivés fonctionnels. Toutefois des complications apparaissent car malheureusement le caractère π -déficient de la pyridine a pendant longtemps limité l'étendue de la réaction.

Le traitement par des alkyllithiens conduit la plupart du temps à l'attaque nucléophile sur la liaison azométhine (schéma 3.1) [137–141].

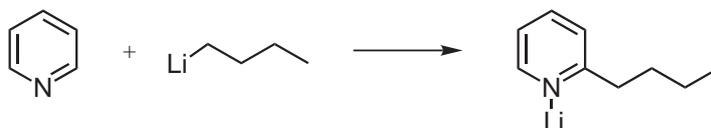


Schéma 3.1 : Attaque nucléophile des alkyllithiens sur la pyridine.

Bien évidemment ce problème peut être minimisé lorsque des groupements viennent bloquer les positions alpha du cycle pyridinique ou par la présence de groupements ortho-directeurs suffisamment puissants. Pour éliminer cette réaction indésirable et favoriser la lithiation dans les autres cas, une alternative a été de transformer les alkyllithiens en espèces stériquement encombrées non nucléophiles que sont les dialkylamides de lithium tel que le LDA [128, 142–146] et le LTMP (fig. 3.1) [147–151].

En dépit de leur plus faible basicité ($pK_a = 35-37$) comparée aux alkyllithiens ($pK_a = 45$), ces réactifs ont effectué avec succès la métallation de nombreuses pyridines mais présentent malgré tout quelques inconvénients. En effet, l'attaque nucléophile de la lithiopyridine formée sur un autre noyau pyridinique est souvent observée, et ce particulièrement durant des additions lentes.

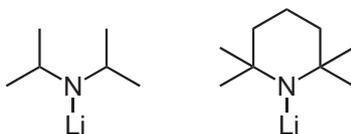


Figure 3.1 : Structure des amidures de lithium LDA (à gauche) et LTMP (à droite).

La base la plus couramment utilisée pour déprotoner les pyridines non activées est le LDA, toutefois sa basicité est souvent insuffisante pour déprotoner totalement le cycle pyridinique, et un équilibre s'établit. Des électrophiles qui ne sont pas réactifs vis-à-vis de la base peuvent alors être additionnés pour déplacer l'équilibre (schéma 3.2) [152] mais la plupart des électrophiles réagissent de manière compétitive avec le LDA et avec la lithiopy-

ridine. Ainsi le LTMP, encore plus encombré, a également été utilisé en excès pour réaliser la lithiation de certaines pyridines non activées à basse température.

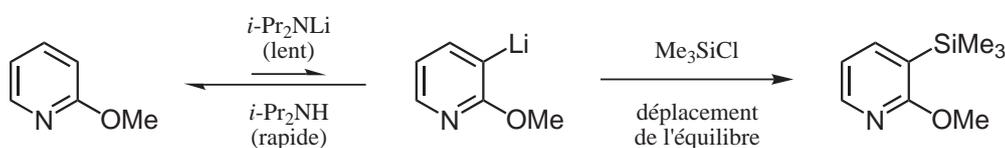


Schéma 3.2 : Déplacement de l'équilibre de lithiation de la 3-méthoxypyridine par le LDA.

Une technique de métallation peut être utilisée en employant une quantité catalytique de diisopropylamine et un excès d'alkyllithien afin de pousser la réaction à se compléter en faveur de la fonctionnalisation du motif pyridinique [153, 154].

De manière intéressante, même si les alkyllithiens sont des bases plus fortes que les amidures de lithium, ces derniers déprotonent les pyridines non-activées plus rapidement. Ceci laisse à penser que la lithiation via les amidures de lithium se déroule suivant un mécanisme différent. Un transfert mono-électronique (SET) qui génère initialement un radical-anion a été proposé [155] tandis que des mesures ESR tendent à prouver son existence [156]. Néanmoins la totalité du mécanisme reste toujours amplement discutée.

Le mésityllithium s'emploie également comme base encore plus forte et non nucléophile mais malheureusement sa manipulation difficile limite son utilisation. En effet, le mésityllithium est peu soluble dans les hydrocarbures et doit être généré à basse température dans le THF puis utilisé *in situ* avant qu'il ne se décompose [144, 157]. Enfin, la capacité du phényllithium à déprotoner directement certaines pyridines a également été démontrée [158, 159].

Quéguiner et Mongin ont décrit les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui affectent les réactions de lithiations de la pyridine [127]. Les fonctionnalités sur la pyridine, aussi bien que l'azote pyridinique lui-même, peuvent modifier la valeur du pKa des protons avoisinants, se coordonner à la base ou la désagréger et affecter ainsi la stabilité du carbanion (fig. 3.2).

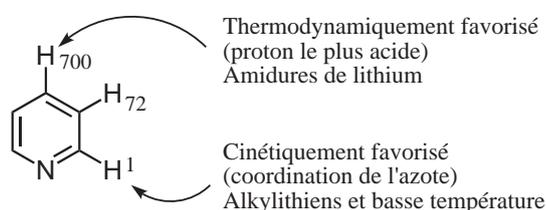


Figure 3.2 : Acidités relatives des protons de la pyridine.

Le site de lithiation cinétiquement favorisé sur la pyridine est la position alpha, ceci est probablement dû à la coordination possible de l'azote au lithium. Le carbanion qui en résulte est cependant déstabilisé par la répulsion de la paire d'électrons libres de l'azote et a donc tendance à migrer vers la position C-4 la plus stable du cycle. La métallation

régiosélective en position C-2 n'est donc pas des plus aisée à tel point que l'alpha-lithiation de la simple pyridine apparaît comme l'une des plus difficile ! Or c'est tout particulièrement cette position α qui nous intéresse pour la suite de notre étude puisqu'elle donne accès aux ligands pyridiniques envisagés. Nous allons plus précisément analyser quelles ont été les méthodes diversement employées jusqu'ici pour y parvenir.

3.1.1 L'échange halogène-métal

L'échange halogène-métal reste une méthode très utile pour réaliser la lithiation régiosélective des pyridines. Si le dérivé bromé ou iodé adéquat est accessible, alors la lithiopyridine correspondante est habituellement préparée par réaction d'un équivalent de *n*-BuLi ou 2 équivalents de *t*-BuLi à basse température (schéma 3.3). En revanche les isomères chlorés ne sont pas aussi facilement exploitables. Des études intensives ont été réalisées sur les dichloropyridines mais les positions de métallation dépendent largement du choix des réactifs [160]. L'échange chlore-lithium par le lithium métal peut toutefois être catalysé avec du naphthalène [161].

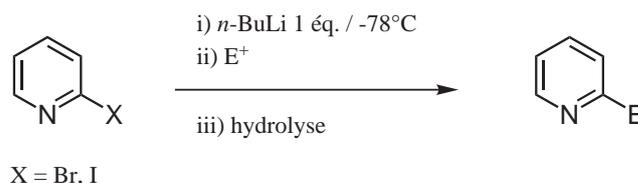


Schéma 3.3 : α -lithiation par échange halogène-métal sur une 2-halogènapyridine.

Les espèces lithiées ainsi générées ont souvent été utilisées comme nucléophiles, par exemple, dans des réactions d'additions sur des aldéhydes dans la chimie des nucléosides [162, 163] ou sur des cétones chirales de type (+)-camphre, (-)-fenchone ou (+)- isomenthone [164] pour la préparation de catalyseurs asymétriques.

La sélectivité n'est généralement un souci qu'en présence de plusieurs halogènes sur le cycle. Néanmoins la monolithiation des dihalogènapyridines comme la 2,6-dibromopyridine (schéma 3.4) est un processus intéressant car la 2-bromo-6-lithiopyridine est une unité élémentaire d'assemblage dans de nombreuses synthèses de composés à activité biologique [165]. C'est aussi un intermédiaire dans la synthèse d'oligopyridines tels que les ligands que nous envisageons de préparer [166]. La principale difficulté de ce procédé réside dans le contrôle de la proportion de lithiation. Une monolithiation peut être obtenue dans le THF par addition inverse de dérivé dibromé sur 1 équivalent de *n*-BuLi [167–169], bien qu'il ait été rapporté que l'utilisation de dichlorométhane comme solvant permette la monolithiation même en présence d'un excès de *n*-BuLi [135]. L'espèce monolithiée peut alors réagir avec des électrophiles tout en conservant un atome de brome résiduel qui pourra être métallé à

son tour [135, 167, 170, 171].

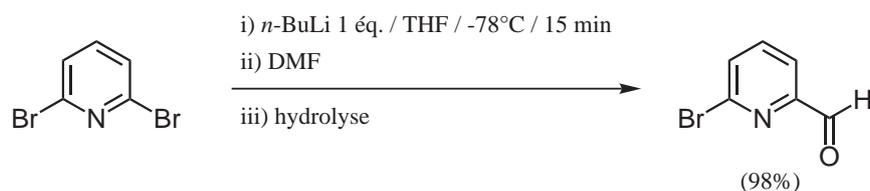


Schéma 3.4 : α -lithiation par échange halogène-métal sur la 2,6-dibromopyridine.

La monolithiation sélective des 2,5-dibromopyridines par échange halogène-métal démontre une influence considérable du solvant. Les 2-bromo-5-lithiopyridines sont plus stables dans Et_2O par réaction avec $n\text{-BuLi}$ que dans le THF habituellement employé [172, 173]. A l'inverse, la 5-bromo-2-lithiopyridine peut être obtenue dans le toluène avec $n\text{-BuLi}$ et elle réagit aussi avec divers électrophiles (schéma 3.5). Cette étude montre comment les solvants coordinants avec une concentration de réactifs importante favorisent l'échange halogène-métal en position C-5 alors qu'en revanche les solvants non coordinants avec une plus faible concentration de réactifs favorisent la lithiation en C-2 [168].

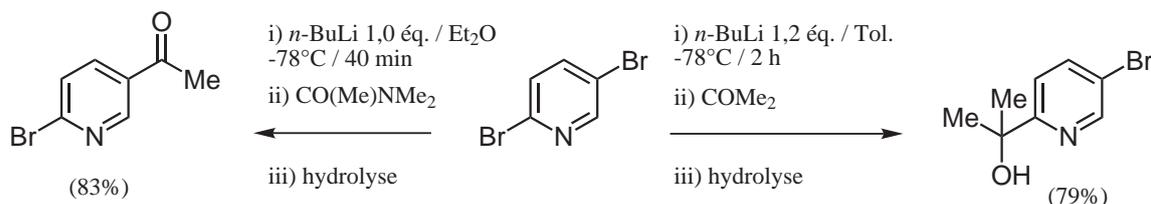


Schéma 3.5 : α -lithiation par échange halogène-métal sur la 2,5-dibromopyridine.

Il arrive dans certaines situations qu'un échange lithium-halogène intramoléculaire puisse se produire résultant en une isomérisation vers la lithiopyridine la plus stable. Ce réarrangement qualifié de "danse des halogènes" peut être considéré tantôt comme une stratégie synthétique, tantôt comme une nuisance [126, 174]. De manière générale, l'échange halogène-métal est rapide avec les alkylolithiens mais peut s'accompagner aussi de la déprotonation ou de l'attaque nucléophile sur la fonction azométhine.

3.1.2 La métallation ortho-dirigée

Des groupements ortho-directeurs (GOD) peuvent être mis à contribution pour orienter la déprotonation du cycle pyridinique vers n'importe quelle position souhaitée. La stratégie d'ortho-fonctionnalisation des hétérocycles π -déficients est à présent assez connue bien qu'elle ne soit pas encore aussi développée qu'en série hétérocyclique π -excédentaire

[127, 175, 176]. La régiosélectivité de l'ortho-direction peut dans bien des cas être rationalisée en terme de contrôle cinétique et thermodynamique comme le montre la lithiation de la 3-fluoropyridine (fig. 3.6).

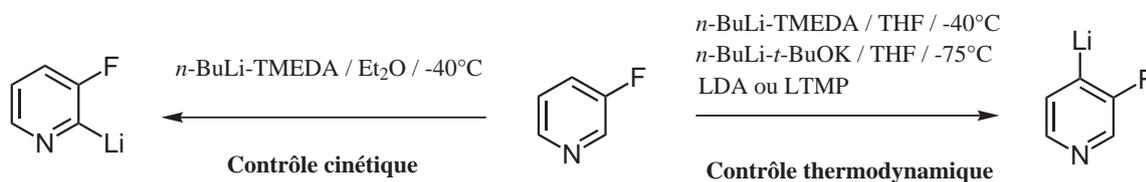


Schéma 3.6 : Contrôles cinétiques et thermodynamiques de la métallation ortho-dirigée.

En suivant une étude précise des facteurs responsables de la métallation et de l'addition nucléophile il est possible de réaliser proprement des métallations avec des alkyllithiens et de nombreux GOD qui ne sont pas sensibles à l'échange halogène-métal et aux attaques nucléophiles (NHCOR, OR, Cl, F, OCONR₂, CONHR). La réaction se déroule principalement sous contrôle cinétique (fig. 3.3). Le mécanisme acide-base (inductif) (*a*) et la chélation de l'intermédiaire à l'état de transition (*b*) dirigent la course de la réaction tandis que la coordination de l'hétéroatome du GOD sur le lithium permet la désagrégation du réactif de métallation. Si le GOD est faible, l'azote pyridinique peut alors entrer en compétition avec lui pour la complexation de la base lithiée et induire la lithiation en position C-2. Ceci sera d'autant plus marqué dans un solvant peu complexant.

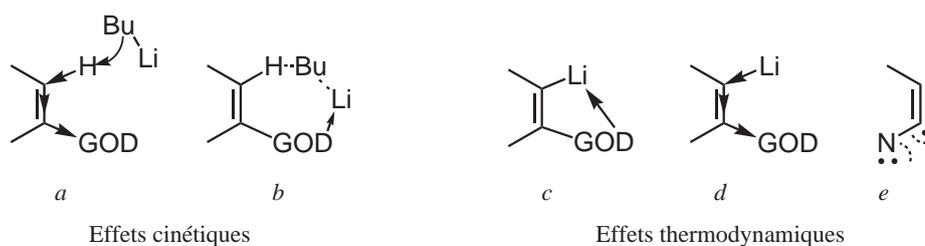


Figure 3.3 : Effets cinétiques et thermodynamiques de la métallation ortho-dirigée.

En revanche quand le substrat est réactif vis-à-vis de l'addition nucléophile ou vis-à-vis de l'échange halogène-métal (GOD = I, Br, Cl, F, CONR₂, SOR) des bases plus dures et moins basiques telles que les amidures de lithium LDA ou LTMP sont utilisées pour réaliser la déprotonation. Le processus est alors contrôlé par voie thermodynamique via une plus grande stabilisation de l'anion formé (fig. 3.3) [127, 177]. La régiosélectivité observée correspond au résultat des effets de stabilisation par chélation du lithium sur l'hétéroatome du GOD (*c*), de stabilisation par effet inductif-attracteur (*d*), et de déstabilisation électronique de la paire libre de l'azote (*e*). En conséquence le processus de formation des carbanions en

positions C-3 et C-4 est plus favorable que son analogue en position C-2 du point de vue thermodynamique.

Toutefois il existe plusieurs exemples dans la littérature faisant référence à des cas de métallation ortho-dirigée en faveur de la position C-2. Ainsi l'alpha-lithiation des 4-phényl-3-fluoropyridines par *n*-BuLi à basse température permet d'obtenir des dérivés en position C-2 (schéma 3.7) [178–180]. La réaction de la 3-trifluoropyridine avec le *n*-BuLi dans Et₂O a également permis d'obtenir de très bonnes régiosélectivités de lithiation en C-2 [181]. La régiosélectivité de la lithiation peut être expliquée par la coordination de la base sur l'azote pyridinique qui favorise ainsi la déprotonation au voisinage de cet azote par effet de proximité.

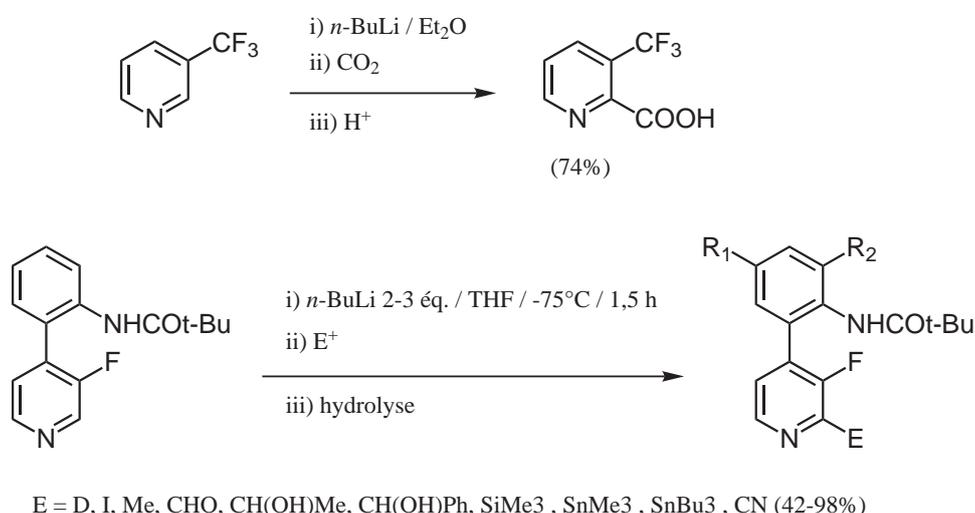


Schéma 3.7 : α-lithiation induite par des GOD fluorés.

Dans les années 1990 quelques techniques ont été utilisées pour déprotoner les 2-méthoxy-pyridines (GOD = OMe) grâce à *n*-BuLi ou *t*-BuLi (schéma 3.8) [126, 159, 182, 183]. De même, des études utilisant OCH₂OMe comme GOD ont été publiées [126]. La métallation de la 3-méthoxy-4-méthoxypyridine fut lithiée par *t*-BuLi avec une excellente régiosélectivité (> 98%) [184, 185].

Notons que les superbases comme *t*-BuLi-*t*-BuOK (LICKOR, p. 37) sont peu influencées par les GOD et déprotonent plutôt la position la plus acide [186, 187]. Quoi qu'il en soit, l'attaque nucléophile par la base reste un problème récurrent et les GOD ne donnent pas toujours une sélectivité absolue, surtout lorsque plusieurs d'entre eux sont présents autour du cycle. L'association de plusieurs GOD peut toutefois accroître la sélectivité à condition qu'ils n'entrent pas en compétition.

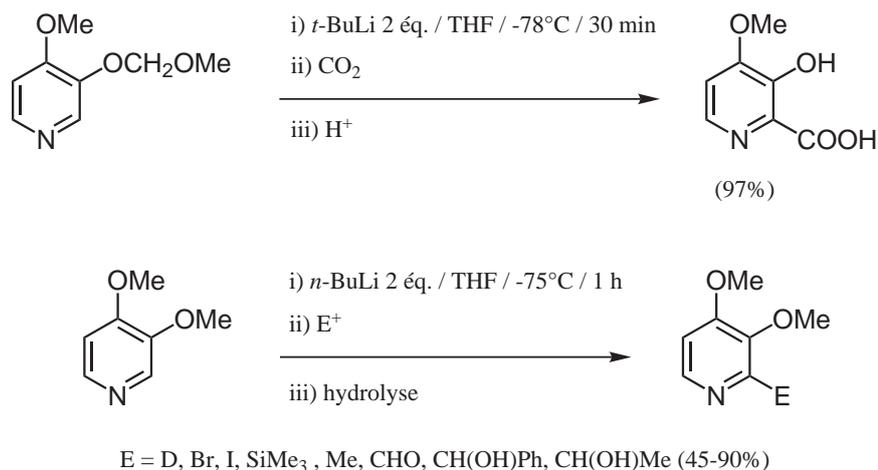


Schéma 3.8 : α -lithiation induite par des GOD méthoxy.

3.1.3 L'activation des pyridines

Activation sous forme de N-oxyde

Nous avons vu que puisque les alkyllithiens s'additionnent sur la pyridine sans la déprotoner, les amidures de lithium comme le LDA sont préférentiellement utilisés. Cependant la 2-lithiopyridine résultante attaque rapidement une autre pyridine et forme principalement la 2,2'-bipyridine [126, 188]. Une technique consiste à activer l'hétérocycle par transformation de l'azote pyridinique en N-oxyde. Ainsi la lithiation des pyridines N-oxydes, initialement développée par Abramovitch, a été étendue à de nombreuses autres pyridines substituées [189–191]. Goto et Hamana ont examiné la déprotonation de la pyridine N-oxide et de son complexe au BF₃ en utilisant du LTMP. Ils ont constaté que la forme N-OBF₃ subissait une déprotonation moins facilement que la forme N-oxyde et s'accompagnait de la formation de bis-adduit en proportion non négligeable (schéma 3.9) [192].

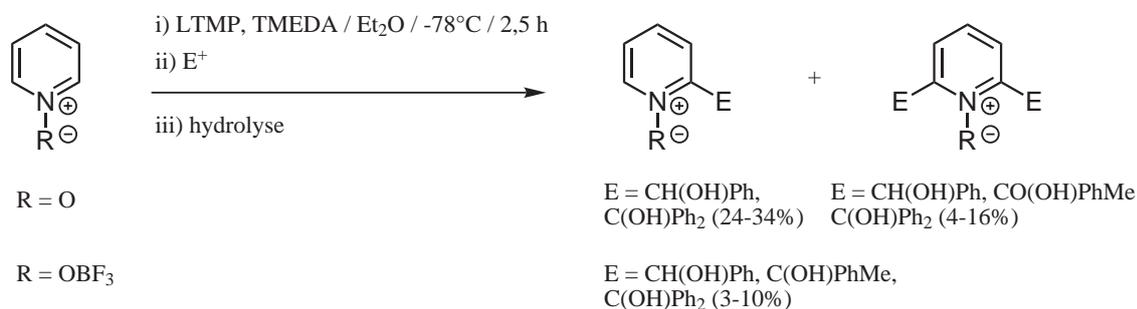


Schéma 3.9 : α -lithiation des pyridines N-oxides.

La lithiation des N-oxydes de pyridines fonctionnalisés en position C-2 a également été étudiée. En présence de groupes directeurs tels qu'un carboxamide ou un pivaloylamino, la réaction reste sélective et se dirige vers la métallation en position C-6 (schéma 3.10).

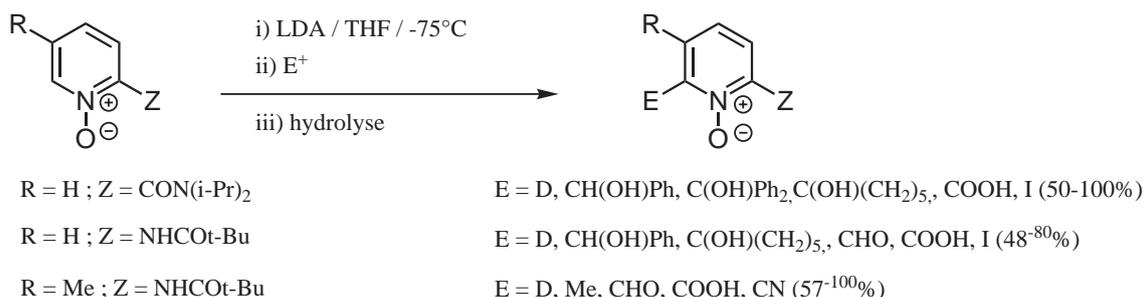


Schéma 3.10 : α -lithiation des pyridines N-oxydes fonctionnalisées en position C-2.

Lors d'une synthèse de caerulomycines et collismycines, la métallation des 2,2'-bipyridines N-oxydes a également été étudiée. La déprotonation a lieu en C-6 que ce soit à l'aide du LDA ou du LTMP et conduit à des rendements satisfaisants avec seulement 1 équivalent de base (schéma 3.11) [193].

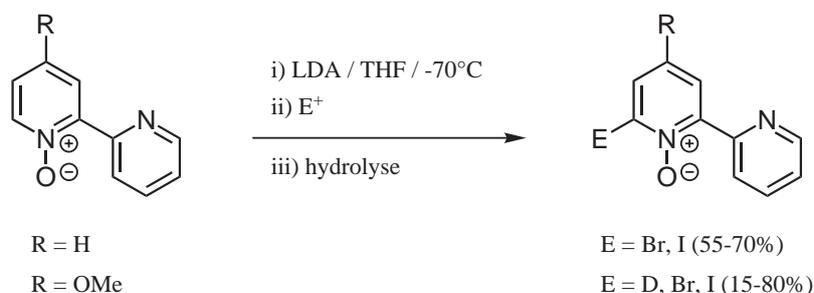


Schéma 3.11 : α -lithiation de quelques 2,2'-bipyridines N-oxydes.

Les 3,4-diméthoxyypyridine N-oxydes ont également été l'objet d'études approfondies. La déprotonation à l'aide de *n*-BuLi se produit alors indifféremment en C-2 ou en C-6. De manière surprenante, la nature de l'électrophile a un effet prononcé sur la régiochimie de la réaction et la plupart d'entre eux conduisent aux produits en position C-2 (schéma 3.12). Cependant dans le cas de l'iode, un mélange contenant du produit de bis-métallation est obtenu. Il semble donc que les intermédiaires de métallation en positions C-2 et C-6 s'équilibrent rapidement dans les conditions de la réaction [194].

Au passage, il est intéressant de noter que certains travaux ont porté sur le motif 4-pyrrolidinopyridine auquel nous nous intéresserons par la suite. La métallation du N-oxyde correspondant par un excès de LDA conduit au dérivé diiodé par piégeage à l'aide d'un excès d'iode (schéma 3.13) [195].

Activation par BF_3

D'une manière similaire, l'azote pyridinique peut être activé sous forme de pyridinium par réaction avec le trifluorure de bore. Kessar a montré que le traitement des complexes

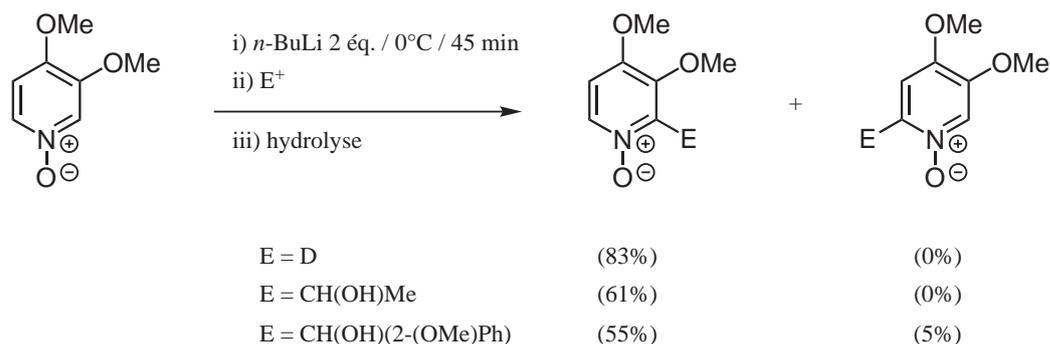


Schéma 3.12 : α-lithiation des 3,4-diméthoxypyridines N-oxydes.

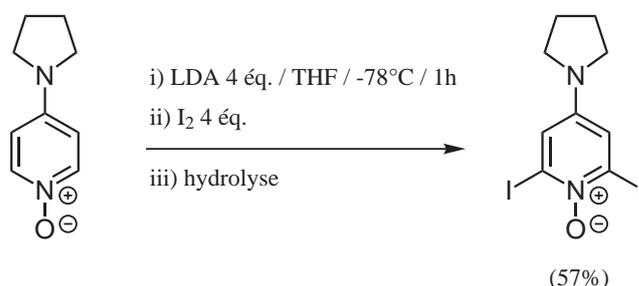


Schéma 3.13 : α-lithiation du N-oxyde de 4-pyrrolidino-pyridine.

au BF₃ de la pyridine, de la picoline et du DMAP (4-diméthylaminopyridine) a permis de synthétiser les dérivés en position C-2 [196, 197]. La 4-picoline qui était elle ordinairement déprotonée sur le groupement méthyle suit la même régiosélectivité en position C-2 par réaction du LTMP (schéma 3.14) [196–198].

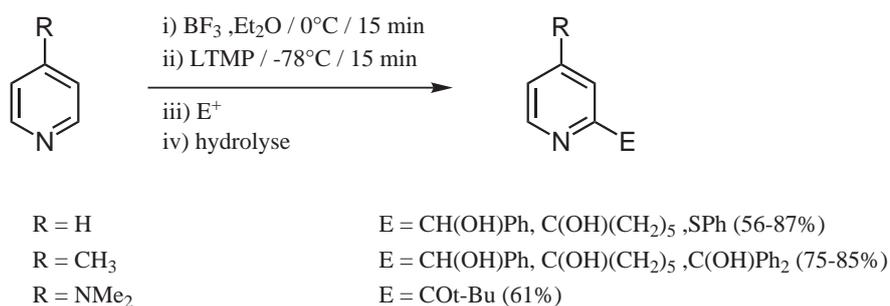


Schéma 3.14 : α-lithiation de quelques pyridines par activation au BF₃.

Comme illustré sur le schéma 3.15, les alkylolithiens peuvent aussi être utilisés avec succès pour métaller le complexe au BF₃ de la 4-pyrrolidinopyridine [195].

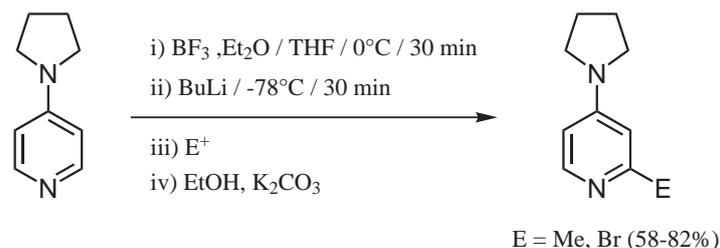


Schéma 3.15 : α -lithiation de la 4-pyrrolidinopyridine par activation au BF_3 .

Activation par le tricarbonylchromium

Davies quant à lui a étudié la métallation des complexes de tricarbonylchromium dans laquelle la coordination du chrome(0) sur le noyau pyridinique augmente l'acidité des protons. Il a été ainsi possible de réaliser la lithiation par le LDA pour conduire au produit monosubstitué en position C-2 (schéma 3.16) [199].

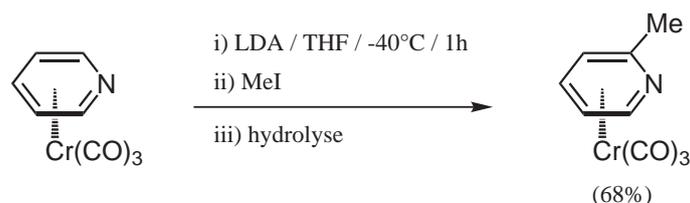


Schéma 3.16 : α -lithiation de la pyridine par activation au tricarbonylchromium.

Activation par les agrégats métalliques

Comme nous avons pu le voir, les alkylolithiens ont toujours suscité beaucoup d'intérêt et de nombreux efforts ont été menés pour accroître leur rapport basicité/nucléophilie. Tout spécialement pour rendre *n*-BuLi moins nucléophile puisqu'il est le plus commun et le plus facile à manipuler des réactifs. Une manière d'accroître ce ratio est d'augmenter la basicité par association du *n*-BuLi avec une diamine telle que TMEDA (tétraméthylènediamine). La coordination du lithium abaisse le degré d'agrégation du *n*-BuLi (initialement hexamère) en dimères et monomères (fig. 3.4) [200, 201].

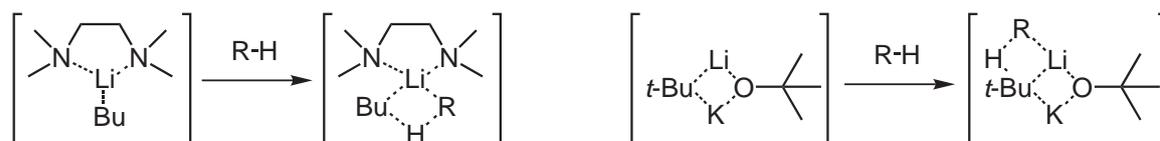


Figure 3.4 : Agrégats *n*-BuLi-TMEDA (à gauche) et *n*-BuLi-*t*-BuOK (LICKOR, à droite).

Une autre option utilise la superbasse LICKOR (*n*-BuLi-*t*-BuOK) développée par Schlosser [202, 203] et Lochman [204–206]. Elle contient un alcoolate de potassium comme agent de complexation riche en électron. L'association de deux cations alcalins lui vaut le qualificatif de superbasse multimétallique, cette famille de réactifs bimétalliques sont de très puissants réactifs de métallation dans les séries aliphatiques, aromatiques et hétéroaromatiques [207, 208]. Toutefois quand LICKOR est utilisée pour déprotoner la pyridine, la réaction n'est pas complètement sélective et se produit majoritairement sur les positions C-2 et C-4 [209]. En revanche les bases unimétalliques développées par Lochman (au Lithium) [206] et Caubère (au Sodium) [210] ne contenant que de simples alcoolates linéaires ou ramifiés se sont révélées inefficaces pour la métallation des dérivés pyridiniques.

3.1.4 La superbasse *n*-BuLi-LiDMAE

La nécessité de développer une nouvelle classe de superbasse est donc apparue, combinant le groupement amino chélatant et le groupement alcoolate riche en électrons dans un seul et même réactif. L'idée première était que l'association entre *n*-BuLi et un aminoalcoolate de lithium pourrait augmenter la basicité par complexation, et inhiber la nucléophilie par formation d'un agrégat stériquement encombré.

Les propriétés des réactifs *n*-BuLi/aminoalcoolates ont été initialement découverts lors de l'étude de la lithiation des 2-méthoxy-pyridines à l'aide du *n*-BuLi en présence de divers agents d'activation. Ce substrat apparaissait tout à fait approprié pour mener une investigation sur le rapport basicité/nucléophilie en présence de nouveaux réactifs basiques, puisque deux sortes de réactions sont observées en fonction du réactif de métallation utilisé (schéma 3.17).

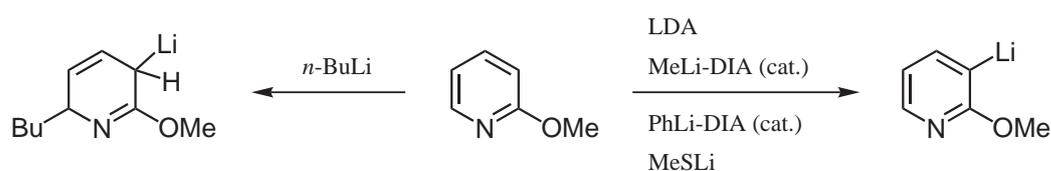


Schéma 3.17 : Lithiation de la 2-méthoxy-pyridine par divers réactifs lithiés.

Thomas a montré que *n*-BuLi s'additionnait exclusivement sur la liaison azométhine [211] tandis que Quéguiner rapportait que la lithiation avec le LDA se produit en C-3, conséquence de l'ortho-direction du groupement méthoxy [212–217].

Dans les premières expériences de lithiation, les réactifs de type *n*-BuLi-ROLi ont été préparés en mélangeant 1 équivalent de ROH dans l'hexane anhydre avec 2 équivalents de *n*-BuLi à 0°C, et ont ensuite été mis en réaction avec la 2-méthoxy-pyridine. L'utilisation de Me₃SiCl, un électrophile compatible avec le milieu basique, avait déjà permis de mettre en évidence l'existence d'une réaction équilibrée [153, 154]. Ainsi, les espèces lithiées formées

au cours de la réaction ont été piégées par un excès de Me_3SiCl . L'utilisation de plusieurs agents chélatants permet de découvrir rapidement le comportement atypique des aminoalcoolates [218].

Parmi les agents chélatants testés, seul le diméthylaminoéthanol (DMAE) a permis de minimiser l'addition et d'obtenir le meilleur résultat de métallation en C-6, sans trace de métallation en C-3 habituellement observée. Ce résultat sans précédent vint confirmer l'hypothèse de la capacité de l'aminoalcoolate à modifier le rapport basicité/nucléophilie du *n*-BuLi.

Les expériences suivantes ont démontré que le rendement et la sélectivité étaient grandement affectés par la quantité de base et la stœchiométrie des réactifs. L'augmentation du rapport *n*-BuLi/LiDMAE favorise l'addition nucléophile alors que la réduction du ratio favorise la lithiation en C-3. L'association de *n*-BuLi et LiDMAE en quantités équimolaires forme un réactif basique capable de réaliser la lithiation régiosélective en position C-6, et l'utilisation de plusieurs équivalents permet de réduire quasi totalement la réaction secondaire d'addition.

Ce dernier point met en évidence l'importance de la complexation dans le processus de lithiation. De plus, le choix du solvant de métallation modifie la sélectivité de manière importante. Quand des solvants chélatants tels que THF ou Et_2O sont utilisés à la place de l'hexane ou du toluène, seule l'addition est observée. Ceci semble indiquer une forte agrégation entre *n*-BuLi-LiDMAE et la 2-méthoxypyridine dans les solvants apolaires.

La structure de l'aminoalcoolate peut également être mise en corrélation avec le ratio métallation/addition [219]. Pour promouvoir la lithiation en C-6 avec de hauts rendements, l'aminoalcoolate doit posséder une structure alliant un encombrement stérique faible sur l'azote et une chaîne éthyle entre l'amine et l'alcoolate.

Alpha-lithiation des pyridines substituées en C-2

La méthode d'alpha-lithiation par *n*-BuLi-LiDMAE est ainsi devenue une méthode très efficace pour la métallation régiosélective des pyridines substituées en C-2 et a permis de s'affranchir des limitations induites par les autres réactifs. Elle pu également être appliquée à d'autres substrats substitués en C-2 tel que la 2-méthylthiopyridine ou la 2-diméthylamino-pyridine [219–221]. Les traitements avec une panoplie d'électrophiles ont conduit à une vaste gamme de pyridines 2,6-disubstituées avec de bons rendements (schéma 3.18).

De la même façon, la 2-chloropyridine put être métallée sélectivement en position C-6 par *n*-BuLi-LiDMAE [222] malgré la présence de l'atome de chlore auparavant connu pour son effet ortho-directeur en C-3 avec le LDA [134, 223, 224] alors que RLi ou RLi-TMEDA conduisent essentiellement au produit d'addition [225].

La métallation de la 2-diphénylphosphopyridine démontre que *n*-BuLi-LiDMAE s'accommode totalement de la présence du groupement PPh_2 pourtant susceptible de subir un attaque

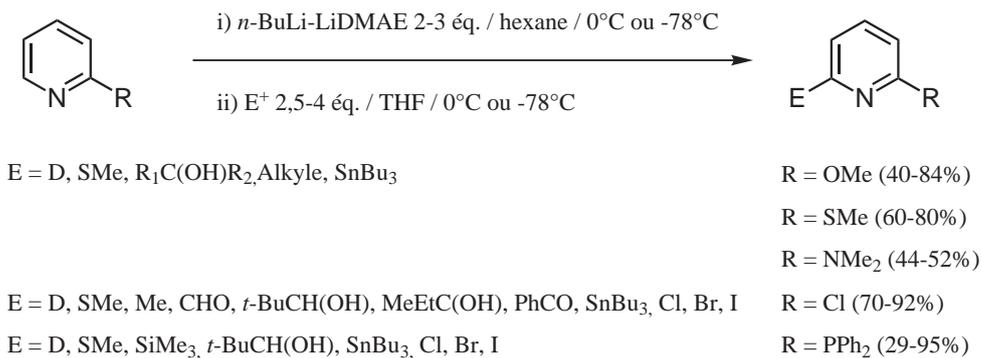


Schéma 3.18 : Alpha-lithiation de pyridines substituées en C-2 par $n\text{-BuLi-LiDMAE}$.

nucléophile tel que l'a démontré Oae lors de l'utilisation de $n\text{-BuLi}$ [226, 227]. De plus, le LTMP ne donne aucun produit de métallation, ce qui indique l'inefficacité de PPh_2 à induire une ortho-métallation. La fonctionnalisation réalisée en C-6 ouvre ainsi la voie à toute une gamme de ligands P-N ou P-N-P [115, 227].

Les résultats obtenus lors de toutes ces expériences ont permis de proposer un mécanisme de lithiation faisant intervenir la formation d'un agrégat entre $n\text{-BuLi-LiDMAE}$ et le substrat via la complexation du lithium par l'azote pyridinique et l'hétéroatome en C-2 (schéma 3.19). Il est ainsi supposé que l'agrégat délivre $n\text{-BuLi}$ au voisinage du proton H-6 pour venir ensuite stabiliser le 6-lithien intermédiaire.

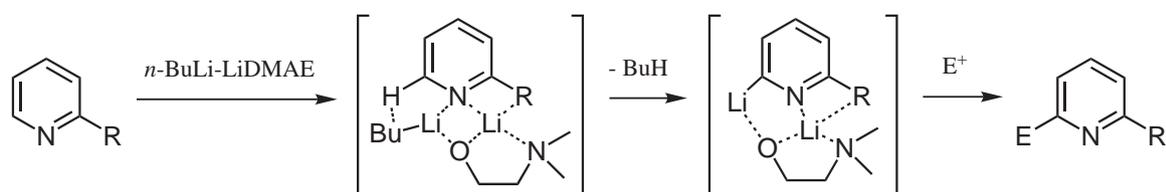


Schéma 3.19 : Mécanisme d'alpha-lithiation des pyridines substituées en C-2 par $n\text{-BuLi-LiDMAE}$.

L'inhibition totale de l'effet ortho-directeur demeure très intrigant aux vues des acidités relatives des protons H-3 et H-6 [51, 212–215, 217]. La sélectivité serait donc plutôt gouvernée par la complexation que par les acidités relatives des protons pyridiniques. Des études ont démontré que la fonctionnalisation en C-6 n'était pas le résultat d'une éventuelle métallation intermédiaire et équilibrée en C-3 [228].

Alpha-lithiation des pyridines substituées en C-3

Nous avons pu voir à quel point un groupement avec un hétéroatome en C-2 pouvait entrer en compétition avec l'azote pyridinique lors de la complexation du lithium. Dans le cas

des pyridines substituées en position C-3, le substituant peut soit entrer en concurrence avec l'azote et induire ortho-direction en C-4, soit coopérer avec l'azote pyridinique et orienter la métallation en C-2.

La littérature renseigne sur plusieurs exemples de lithiation sur la 3-méthoxypyridine. Différentes efficacités et sélectivités sont obtenues en fonction de l'agent de lithiation et des conditions utilisés. De manière générale la 3-méthoxypyridine est lithiée principalement en C-2, probablement en conséquence de la coopération entre l'effet ortho-directeur et la complexation du lithium sur l'azote de la pyridine, que ce soit avec le LDA [144] ou le mésityllithium [144]. Toutefois avec *n*-BuLi-LiDMAE cette sélectivité est observée dès 30 minutes à 0°C (schéma 3.20) [229].

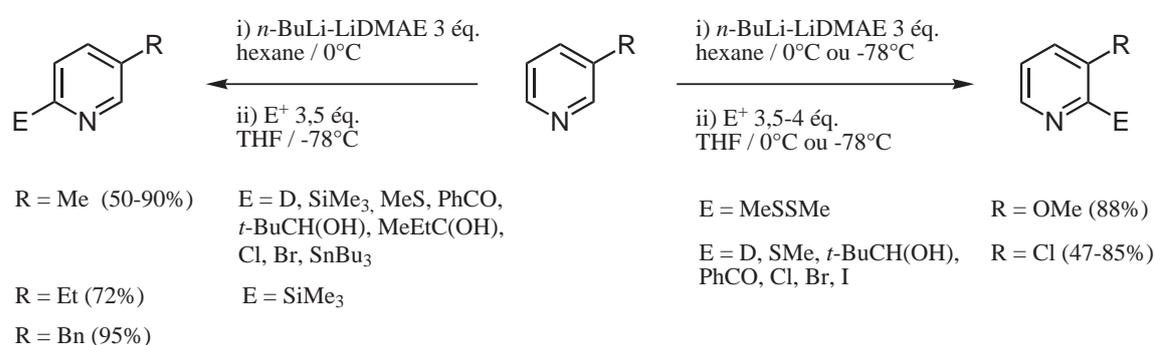


Schéma 3.20 : Alpha-lithiation de pyridines substituées en C-3 par *n*-BuLi-LiDMAE.

Quelques études se sont également portées sur la métallation de la 3-chloropyridine. Le LDA dans le THF conduit exclusivement au produit de métallation en C-4 [230, 231], tandis que *n*-BuLi-TMEDA ou *n*-BuLi-éther-couronne dans Et₂O conduisent à des mélanges de régioisomères C-2 et C-4 avec une proportion non négligeable d'addition [223, 224]. Encore une fois avec *n*-BuLi-LiDMAE la métallation reste sélective en C-2, ce qui a permis de préparer toute une série de dérivés 2,3-disubstitués [232].

L'origine de cette régiosélectivité peut être expliquée par la formation d'un agrégat qui dirige la métallation exclusivement en C-2 grâce à la complexation coopérative du lithien par l'hétéroatome, par l'atome d'azote pyridinique, et par l'aminoalcoolate (schéma 3.21).

Il est à noter que la lithiation de la 3-picoline (3-méthylpyridine) se produit essentiellement en C-6, mais une trace de produit en C-2 laisse penser que dans ce cas particulier la lithiation directe n'est pas la seule voie réactionnelle [233]. Toutefois, le groupement méthyle demeure préservé contrairement aux observations faites en présence de LDA [234, 235]. D'autres pyridines monosubstituées portant des chaînes acides telles que la 3-éthylpyridine ou la 3-benzylpyridine ont pu être dérivées en C-6 de la même manière avec de bons rendements.

Des substrats diméthylés ont également été lithiés à l'aide de ce réactif. La 3,5-lutidine

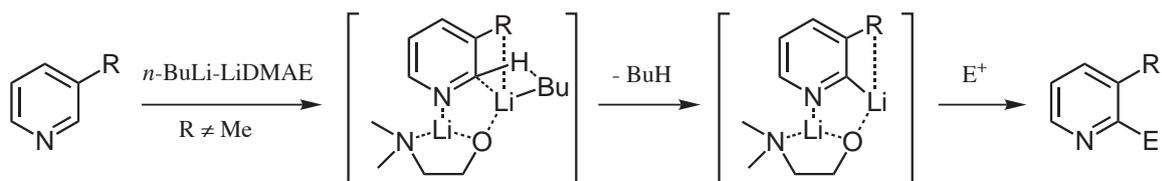


Schéma 3.21 : Mécanisme d'alpha-lithiation des pyridines substituées en C-3 par *n*-BuLi-LiDMAE.

et la 3,4-lutidine peuvent subir avec efficacité des lithiations séquentielles et conduire à de vastes gammes de précurseurs hétérocycliques tétrasubstitués [233, 236].

Alpha-lithiation des pyridines substituées en C-4

Lorsque la pyridine est substituée en position C-4, l'ortho-direction du groupement n'est en compétition qu'avec l'azote pyridine. A ce titre, la lithiation de la 4-méthoxypyridine fournit des informations sur la compétition. Seule la lithiation en C-3 est observée avec le LDA [237], PhLi [159], et le mésityllithium [144] alors qu'au contraire *n*-BuLi-LiDMAE dans l'hexane à -78°C présente une inversion totale de sélectivité. Si bien que la lithiation se déroule exclusivement en C-2 (schéma 3.22).

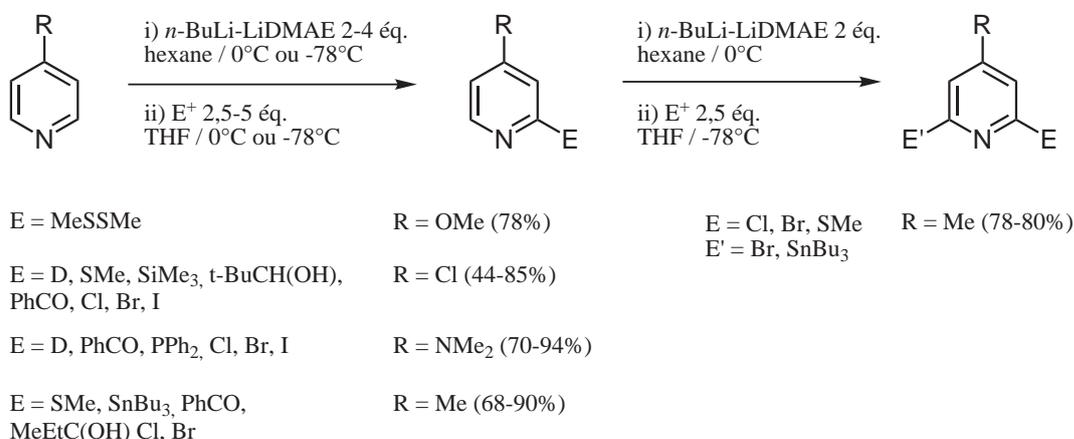


Schéma 3.22 : Alpha-lithiation de pyridines substituées en C-4 par *n*-BuLi-LiDMAE.

La 4-chloropyridine est, elle aussi, connue pour donner des isomères substitués en C-3 avec le LDA [159, 238] tout comme *n*-BuLi-TMEDA dans le THF [134]. La régiosélectivité inverse est de nouveau observée avec *n*-BuLi-LiDMAE.

D'autres investigations se sont ensuite portées sur la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) par ailleurs très utilisée comme puissant catalyseur d'acylation [239]. Ses analogues ont été utilisés comme ligands pour les métaux de transitions [240, 241], catalyseur pour la méthanolyse des esters [195] et le transfert énantiosélectif d'acyle [198, 242–244].

Avant ces travaux, une seule méthode de lithiation était connue pour fonctionnaliser la DMAP par réaction du LTMP sur le complexe au BF_3 correspondant. Malheureusement, l'accroissement de l'acidité des protons en alpha conduisit à une importante fraction de produit disubstitué [197, 198].

De manière intéressante, $n\text{-BuLi-LiDMAE}$ a permis pour la première fois de réaliser l'alpha-lithiation directe du DMAP, sans avoir à passer par les étapes fastidieuses d'activation/lithiation/décomplexation [111]. La complexation du lithium par l'azote pyridinique pourrait être encore plus favorisée par l'effet électro-donneur du groupement diméthylamino en position C-4 (schéma 3.23).

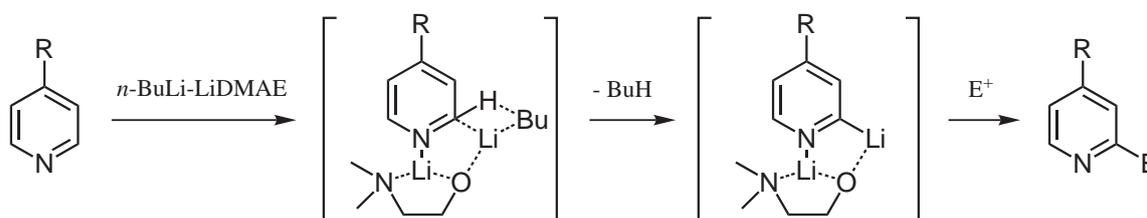


Schéma 3.23 : Mécanisme d'alpha-lithiation des pyridines substituées en C-4 par $n\text{-BuLi-LiDMAE}$.

La plus grande acidité des protons du groupement méthyle de la 4-picoline explique pourquoi ils sont exclusivement arrachés par le LDA, le LTMP, et $n\text{-BuLi}$ dans le THF [245, 246]. Seule la méthode de Kessar par traitement de la 4-picoline au $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ et lithiation consécutive avec un excès de LTMP était connue pour métaller ce substrat en C-2 [196]. L'utilisation de 2 équivalents de $n\text{-BuLi-LiDMAE}$ suffisent à conduire proprement et quantitativement au produit de métallation en C-2 de la 4-picoline. De plus, d'excellents rendements ont pu être obtenus avec 1,2 ou 1,5 équivalents de base. Ce qui rend la méthode compétitive avec l'échange halogène-métal nécessitant la même quantité de $n\text{-BuLi}$ et la disponibilité de la bromopyridine de départ. L'itération de cette méthode a même permis de synthétiser des produits 2,4,6-trisubstitués.

$n\text{-BuLi-LiDMAE}$ face aux autres réactifs

Pour conclure cette introduction bibliographique de l'alpha-lithiation des pyridines, nous venons de voir que la superbasse unimétallique $n\text{-BuLi-LiDMAE}$ permet de métaller de façon régiosélective un grand nombre de dérivés pyridiniques substitués sur diverses positions. Tandis que les autres agents de lithiation n'en sont pas capables (schéma 3.24).

D'autre part, la technique de lithiation par échange halogène-métal implique la disponibilité du dérivé halogéné correspondant au motif que l'on désire métaller et ne fait donc qu'ajouter une étape supplémentaire de fonctionnalisation du substrat. Les méthodes d'activation N-oxyde ou BF_3 ne sont pas strictement sélectives et aboutissent trop souvent aux

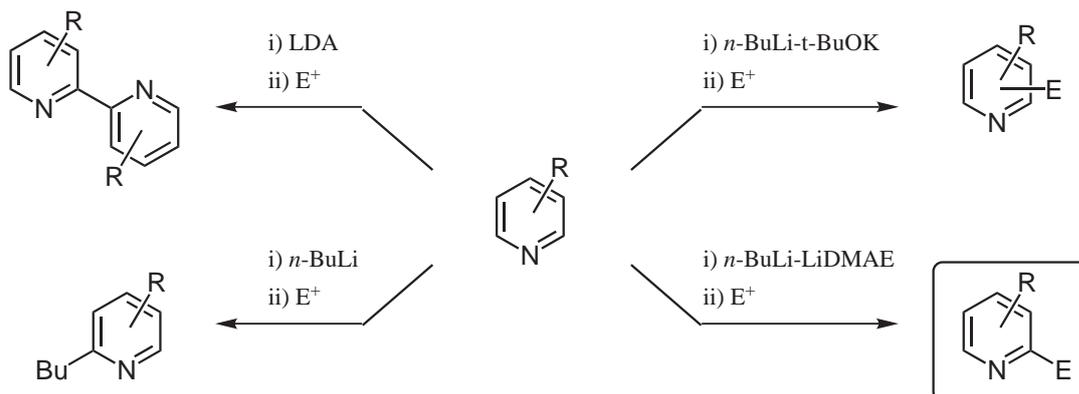


Schéma 3.24 : Alpha-lithiation de pyridines par *n*-BuLi-LiDMAE et d'autres réactifs.

dérivés 2,6-disubstitués. La séquence réactionnelle complexation/lithiation/décomplexation alourdit de surcroît considérablement le procédé. La stratégie d'ortho-méallation dirigée ne sera pas non plus facilement applicable à l'alpha-lithiation directe des motifs pyridiniques substitués en C-4 que nous envisageons de fonctionnaliser.

Le réactif *n*-BuLi-LiDMAE s'avère donc mieux adapté à la fonctionnalisation en C-2 des pyridines substituées. Nous avons donc cherché à mettre au point des méthodes de lithiations régiosélective sur la 4-pyrrolopyridine et la 4-pyrrolidinopyridine à l'aide cet agrégat superbasique.

3.2 Lithiation régiosélective de la 4-pyrrolopyridine

Les N-arylpyrroles sont des composés importants qui présentent un large domaine d'applications dans l'agrochimie [247, 248], dans la pharmacologie [249, 250] et comme ligands des métaux de transition [251, 252].

Le caractère riche en électrons du motif pyrrole lui confère une grande souplesse d'utilisation puisqu'il peut être facilement alpha-substitué par substitution électrophile directe. De nombreuses fonctionnalités on put être introduites sur le pyrrole de cette manière ou bien par échange halogène-métal [253, 254].

Certains travaux se sont penchés sur la méallation du N-phénylpyrrole à l'aide de *n*-BuLi-TMEDA [255] ou de la superbase LICKOR. La réaction conduit proprement dans ce dernier cas à l'alpha-lithiation dirigée sur le pyrrole sous contrôle thermodynamique via une espèce dilithiée (schéma 3.25) [256]. La monosubstitution sur le phényl n'a été observée qu'en présence de groupement ortho-directeurs tel que F ou CF₃ [256–259].

Les N-hétéroarylpyrrole présentent également des applications intéressantes en tant que ligand donneur d'électrons [260, 261]. La densité électronique du noyau pyrrole sur la position 4 est aisément transférée vers l'azote pyridinique, comme illustré par les calculs de

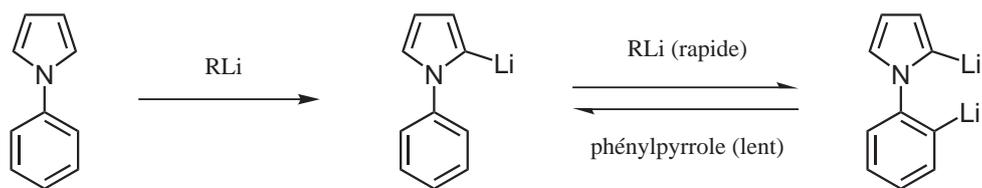


Schéma 3.25 : Lithiation du N-phénylpyrrole.

charge (fig. 2.2 p. 24).

Nous avons alors pensé que la forte polarisation qui en résulte pourrait être utilisée pour améliorer la complexation du lithium sur l'azote durant l'alpha-lithiation du cycle pyridinique. La métallation régiosélective d'un tel substrat n'avait pas encore été décrite dans la littérature. Un tel succès pourrait ouvrir une voie toute nouvelle vers une série de ligands polyhétérocycliques portant la fonctionnalité pyrrole, donneur d'électrons.

La 4-pyrrolopyridine (**1**) est tout d'abord obtenue avec un rendement de 75% par construction de cycle à partir de la 4-aminopyridine et du 1,4-diméthoxytétrahydrofurane dans l'acide acétique au reflux (schéma 3.26) [262].

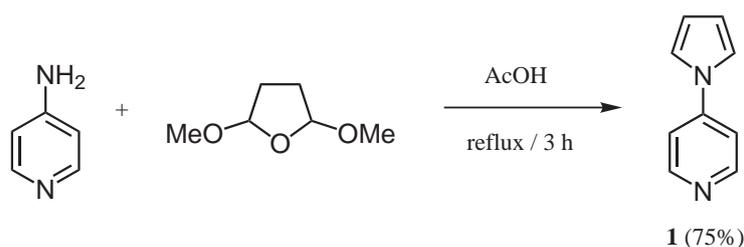


Schéma 3.26 : Synthèse de la 4-pyrrolopyridine.

3.2.1 Lithiation par les réactifs conventionnels

N'ayant pas de données concernant la lithiation de ce substrat dans la littérature, la 4-pyrrolopyridine a d'abord été mise en réaction avec les agents de lithiation usuels dans les meilleures conditions décrites dans la littérature. Puis le milieu réactionnel a été piégé par l'électrophile MeSSMe, connu pour piéger de manière efficace ce type de lithien.

Lithiation par *n*-BuLi et *n*-BuLi-TMEDA

La réaction avec *n*-BuLi et *n*-BuLi-TMEDA ne conduit qu'au produit d'addition nucléophile sur le noyau pyridinique à hauteur de 15% et 18% respectivement, avec une faible conversion (schéma 3.27).

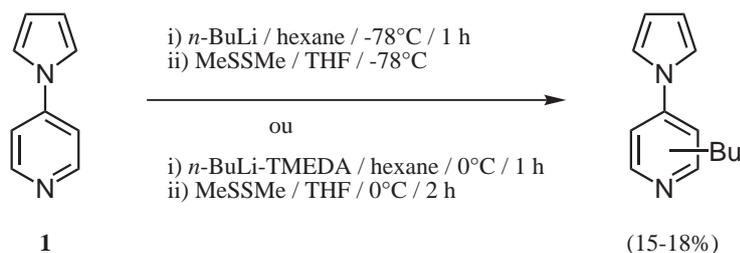


Schéma 3.27 : Lithiation de la 4-pyrrolopyridine par *n*-BuLi et *n*-BuLi-TMEDA (rendements GCMS).

Lithiation par *t*-BuLi

Un essai de métallation par *t*-BuLi conduit à une conversion totale. Cependant l'addition nucléophile reste majoritaire bien qu'un faible pourcentage de métallation en C-2 ait pu être observé (schéma 3.28).

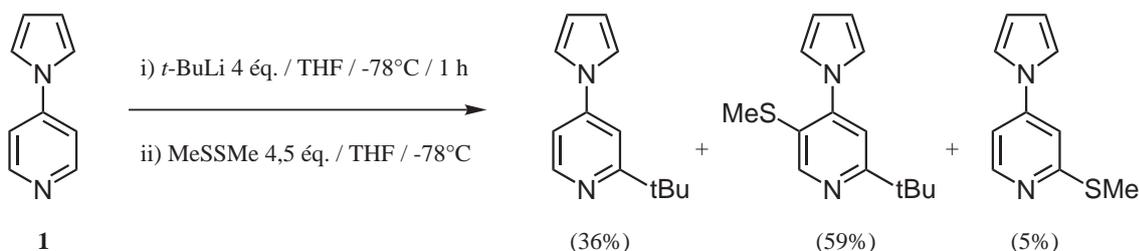


Schéma 3.28 : Lithiation de la 4-pyrrolopyridine par *t*-BuLi (fractions GCMS).

Lithiation par *n*-BuLi-*t*-BuOK (LICKOR)

La réaction à l'aide de LICKOR n'est pas complète et reste limitée à 48% de conversion (schéma 3.29). Trois produits sont formés, y compris celui d'addition nucléophile en proportion notable. Si aucun produit de métallation en C-2 n'est obtenu, ceux en position C-3 et en alpha du pyrrole sont en revanche observés dans des proportions comparables à celles décrites sur le N-phénylpyrrole [256]. Ces observations tendent à indiquer l'absence de chélation du lithium sur l'azote de la pyridine avec la superbasse LICKOR, phénomène pourtant essentiel à l'alpha-lithiation du noyau pyridinique.

Lithiation par LDA et LTMP

De manière prévisible, les essais à l'aide de LDA et LTMP n'ont conduit à aucune réaction. Ceci peut s'expliquer par le caractère moins π -déficient du cycle pyridinique à cause de l'effet électro-donneur du substituant pyrrole. Le substrat de départ est totalement récupéré en fin de réaction, démontrant que l'addition nucléophile a pu être évitée. Tous les systèmes

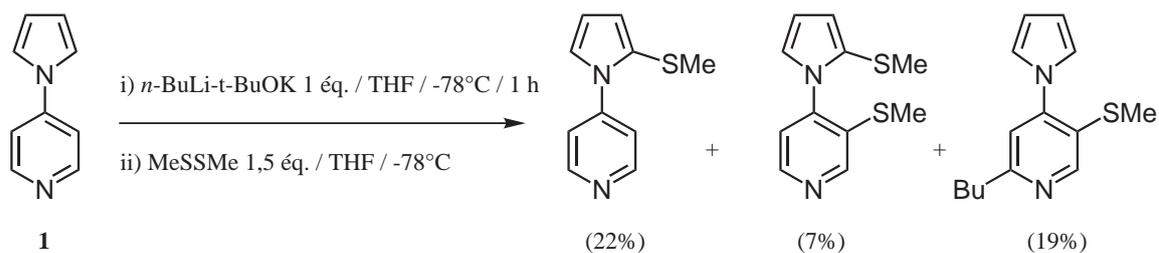


Schéma 3.29 : Lithiation de la 4-pyrrolopyridine par LICKOR (fractions GCMS).

de métallation usuels décrits plus haut se sont donc avérés inefficaces pour la lithiation en position C-2 de la 2-pyrrolopyridine.

3.2.2 Lithiation par *n*-BuLi-LiDMAE

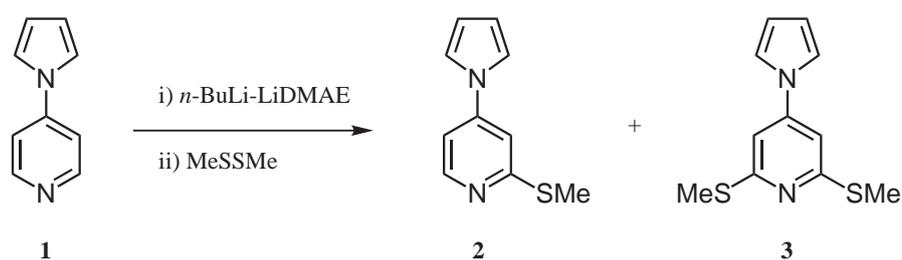
Par conséquent, l'emploi d'une base moins nucléophile et plus chélatante était nécessaire et nous nous sommes naturellement tournés vers *n*-BuLi-LiDMAE. La métallation a été explorée dans diverses conditions, en faisant varier les paramètres importants de la réaction :

- la quantité de réactif basique,
- les températures de métallation et de condensation,
- la nature des solvants,
- la dilution du milieu.

La caractérisation des espèces lithiées est réalisée par réaction avec MeSSMe, bon agent de piégeage des pyridyllithiens lors de réactions similaires [219]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.1.

Influence de la température

La quantité de *n*-BuLi-LiDMAE a été fixée dans un premier temps à 4 équivalents par rapport au substrat dans les essais *a-c* pour tenter d'obtenir une conversion complète. Ces essais montrent une excellente conversion et une lithiation exclusive du noyau pyridinique sur les positions alpha. Contrairement à d'autres réactifs, *n*-BuLi-LiDMAE ne déprotone pas la partie pyrrolique qui reste intacte. Nous avons pu observer que la conversion était limitée par la solubilité de **1** dans l'hexane à -78°C (essai *a*). Nous avons donc réalisé la métallation à -40°C afin d'améliorer la solubilisation du substrat, ce qui a permis de rendre la conversion totale au cours de l'essai *b*. Cependant, dans ces conditions le produit de bis-métallation **3** est formé en quantité non négligeable (environ 9%) et atteint jusqu'à 15% lorsque la métallation est réalisée à 0°C lors des essais *i* et *j*. Il ressort nettement de ces expériences que la température joue un rôle très important sur la sélectivité de la métallation de l'espèce **1**. En effet, il apparaît que l'étape de condensation doit être réalisée à -78°C pour

Tableau 3.1 : Lithiation de la 4-pyrrolopyridine par *n*BuLi-LiDMAE.

Essai.	Métallation			Condensation			Produits		Conversion (%)
	Base (éq.)	Solvant (mL)	T° (°C)	MeSSMe (éq.)	Solvant	T° (°C)	2 (%)	3 (%)	
<i>a</i>	4	hex. (5)	-78	4,5	THF	-78	80	-	80
<i>b</i>	4	hex. (5)	-40	4,5	THF	-40	91	9	>99
<i>c</i>	4	hex. (5)	-40	4,5	THF	-78	99	<1	>99
<i>d</i>	3	hex. (5)	-40	3,5	THF	-78	84	1	85
<i>e</i>	2	hex. (5)	-40	2,5	THF	-78	78	2	80
<i>f</i>	3	hex. (10)	-78	3,5	THF	-78	94	-	94
<i>g</i>	2	hex. (10)	-78	2,5	THF	-78	64	<1	64
<i>h</i>	3	hex. (5)	-78	3,5	hex.	-78	70	4	74
<i>i</i>	3	hex. (5)	0	3,5	hex.	-78	77	15	92
<i>j</i>	2	hex. (5)	0	2,5	hex.	-78	64	15	79
<i>k</i>	3	tol. (5)	-78	3,5	THF	-78	>99	-	>99
<i>l</i>	3	tol. (5)	-78	3,5	tol.	-78	85	-	85

éviter la formation du dérivé disubstitué dans les essais *b* et *c*. La formation du dérivé **3** peut s'expliquer par une remétallation du dérivé **2** durant l'étape de piégeage par l'électrophile, tel qu'il avait déjà été observé sur la 2-méthylthiopyridine (schéma 3.18 p. 40).

Influence de la quantité de base

La quantité de base est également un facteur susceptible de faire varier la sélectivité et la conversion de la réaction. Dans cet objectif, les essais *e*, *g* et *j* ont été effectués en réduisant la quantité de base. Si les produits de mono- et de bis-métallation sont obtenus en proportions comparables, le taux de conversion en revanche décroît sensiblement. Là encore, cette observation peut être mise en corrélation avec la solubilité du substrat. L'agrégat entre **1** et la superbase pourrait aider à la solubilisation du substrat via un phénomène de transfert de phase. Il se pourrait dès lors qu'une quantité minimale de 3 équivalents de base soit nécessaire pour réaliser ce transfert.

Influence de la dilution

La dilution du milieu est un paramètre qui avait démontré toute son importance lors de précédents travaux réalisés au laboratoire quant à la métallation des picolines [236]. Ainsi le volume réactionnel a été doublé (*f*, *g*) et permis de constater que le substrat **1** se solubilise légèrement mieux en présence d'un plus grand volume d'hexane. D'autre part, la conversion reste maintenue à un bon niveau avec seulement 3 équivalents de base (*f*).

Influence de la nature du solvant

Nous avons pensé que le THF utilisé au moment de la condensation pouvait être responsable de la reprotonation de la lithiopyridine intermédiaire et limiter ainsi la conversion de la réaction. Des essais de condensation dans l'hexane ont donc été réalisés (*h-j*). Dans ces conditions la conversion n'atteint que 74% bien que le produit monosubstitué **2** reste majoritaire. Par ailleurs, l'utilisation de THF- d^8 n'a pas démontré une incorporation de deutérium sur le motif de départ, indiquant ainsi l'absence de protonation par le THF. En revanche lorsque la deutération est menée avec MeOD en omettant le THF comme co-solvant, le substrat subit une monolithiation avec un taux d'incorporation du deutérium supérieur à 98% (schéma 3.30). Dès lors le THF est apparu comme étant un fort agent de coordination des espèces lithiées qui évite le piégeage complet par l'électrophile dans nos expériences.

Enfin, nous nous sommes intéressés au solvant utilisé lors de la métallation. Le toluène est un solvant peu polaire qu'il est possible d'utiliser avec *n*-BuLi-LiDMAE [219] mais suffisamment polaire pour permettre une solubilisation accrue de la 4-pyrrolopyridine à très basse température. Ces qualités nous ont motivé à réaliser des essais de métallation dans le toluène à -78°C (*k*, *l*). Dans ce solvant, la conversion est excellente tout en conduisant sélectivement

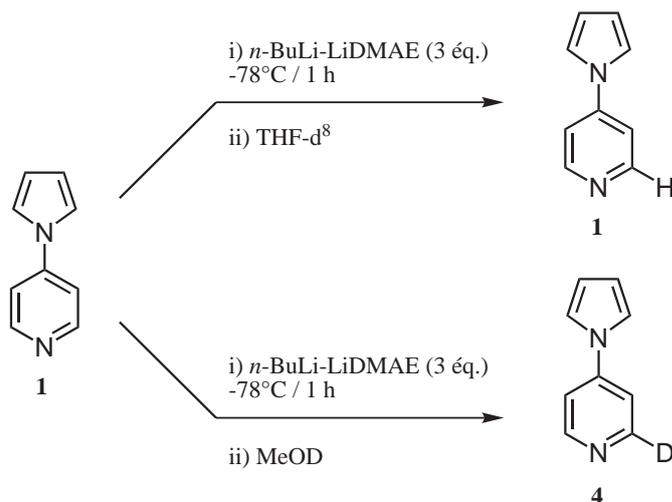


Schéma 3.30 : Lithiation de la 4-pyrrolopyridine et condensation en présence de solvants deutérés.

au seul produit monosubstitué **2**. De manière surprenante, l'utilisation du toluène comme solvant de condensation avec MeSSMe conduit à une conversion plus faible. A l'inverse, toutes les expériences réalisées par la suite avec d'autres électrophiles nous a démontré l'inverse pour des raisons qui demeurent à ce jour inexplorées.

Conditions optimales

Nous sommes donc parvenus à mettre au point une méthode d'alpha-lithiation régiosélective de la 4-pyrrolopyridine (**1**) grâce à l'utilisation de la superbasse $n\text{BuLi-LiDMAE}$. Les conditions optimales que nous avons pu déterminer avec 3 équivalents de base conduisent proprement et quantitativement à la monolithiation du substrat dans le toluène à -78°C , sans jamais affecter le noyau pyrrolique [263].

Nous avons pu également voir que la métallation à 0°C conduisait en quantité importante (15%) au dérivé disubstitué. Cependant tous les essais pour optimiser la formation de ce seul produit en une seule étape se sont avérés inefficaces. Tandis qu'à l'inverse la formation sélective du produit de monolithiation est facilement accessible par abaissement de la température à -78°C .

Nous disposons donc à présent d'une méthode sélective qui va nous permettre de préparer les dérivés substitués en C-2 recherchés.

3.2.3 Dérivés soufrés

Il était nécessaire de disposer de dérivés substitués en position C-2 de la 4-pyrrolopyridine (**1**) dans l'objectif de préparer les ligands bipyridine et terpyridine envisagés par réactions de couplages. Nous avons donc commencé à nous intéresser à la synthèse des dérivés soufrés,

qui après oxydation en sulfoxydes, sont susceptibles d'être couplés avec des pyridyllithiens [264].

2-méthylthio-4-pyrrolopyridine

La 2-méthylthio-4-pyrrolopyridine (**2**) a été préparée en utilisant les meilleures conditions déterminées précédemment lors de l'étude méthodologique de la lithiation. Le rendement en produit isolé par chromatographie est excellent et s'élève alors à 90% (schéma 3.31).

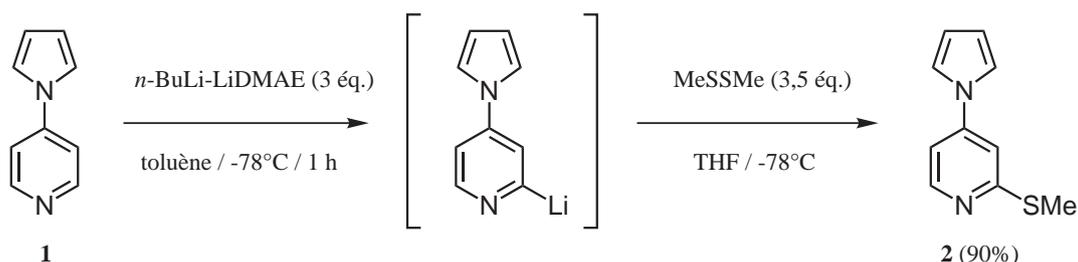


Schéma 3.31 : Synthèse de la 2-méthylthio-4-pyrrolopyridine.

2-méthylsulfoxy-4-pyrrolopyridine

Le dérivé **2** peut être oxydé de manière contrôlée au monopéroxyphthalate de magnésium (MMPP) dans le méthanol afin d'obtenir le sulfoxyde correspondant. Le produit attendu est séparé de la sulfone formée (20%) pour être isolé avec un rendement de 75% (schéma 3.32).

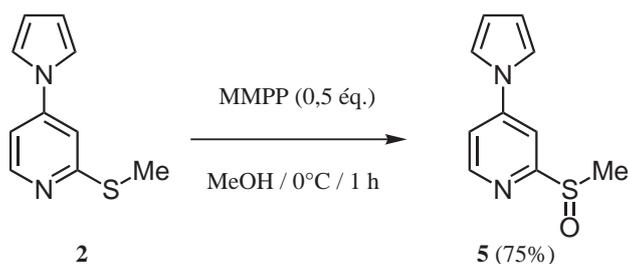


Schéma 3.32 : Synthèse de la 2-méthylsulfoxy-4-pyrrolopyridine.

2,6-diméthylthio-4-pyrrolopyridine

L'obtention du dérivé 2,6-disubstitué en proportion modérée au début de nos expériences nous a conduit à réaliser la synthèse de la 2,6-diméthylthio-4-pyrrolopyridine (**3**) par lithiation itérative du dérivé monofonctionnel précédemment obtenu dans des conditions de lithiation identiques.

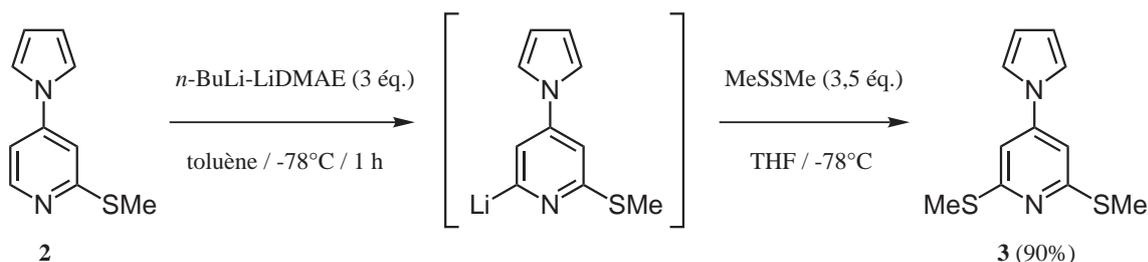


Schéma 3.33 : Synthèse de la 2,6-diméthylthio-4-pyrrolopyridine.

La métallation est très efficace et la réaction conduit quasi-quantitativement au dérivé difonctionnel recherché (95%, schéma 3.33).

3.2.4 Dérivés halogénés

L'intérêt des dérivés halogénés de la 4-pyrrolopyridine (**1**) est tout aussi important puisqu'ils peuvent être engagés dans de nombreux types de réactions de couplages organométalliques.

2-halogéno-4-pyrrolopyridines

Les premiers essais de préparation de la 2-chloro-4-pyrrolopyridine (**6**) par condensation de C_2Cl_6 présentaient une conversion anormalement faible (30%) lorsque le THF était utilisé durant l'étape de condensation. En revanche lorsque le toluène est employé, le dérivé chloré est isolé avec un rendement satisfaisant de 70% (schéma 3.34).

Nous avons alors observé que le choix du solvant de condensation dépend du type d'électrophile utilisé. L'excellent rendement obtenu en présence de MeSSMe avec le THF peut être attribué à la grande réactivité de cet électrophile qui supprime la compétition avec les sources de reprotonation présentes dans le milieu.

La réaction de la 2-lithio-4-pyrrolopyridine avec CBr_4 nous a permis d'obtenir la 2-bromo-4-pyrrolopyridine (**7**) à hauteur de 60%. La durée de la réaction a été prolongée pendant 2 heures à -78°C afin d'éviter les échanges halogène-métal possibles avec l'excès de réactif basique (schéma 3.34).

Enfin, afin de compléter la série de précurseurs halogénés, nous avons également préparé la 2-iodo-4-pyrrolopyridine (**8**) qui peut ensuite servir notamment à la préparation du réactif de Grignard correspondant. Le produit **8** est obtenu avec un rendement isolé de 60% par réaction avec le diiode (schéma 3.34).

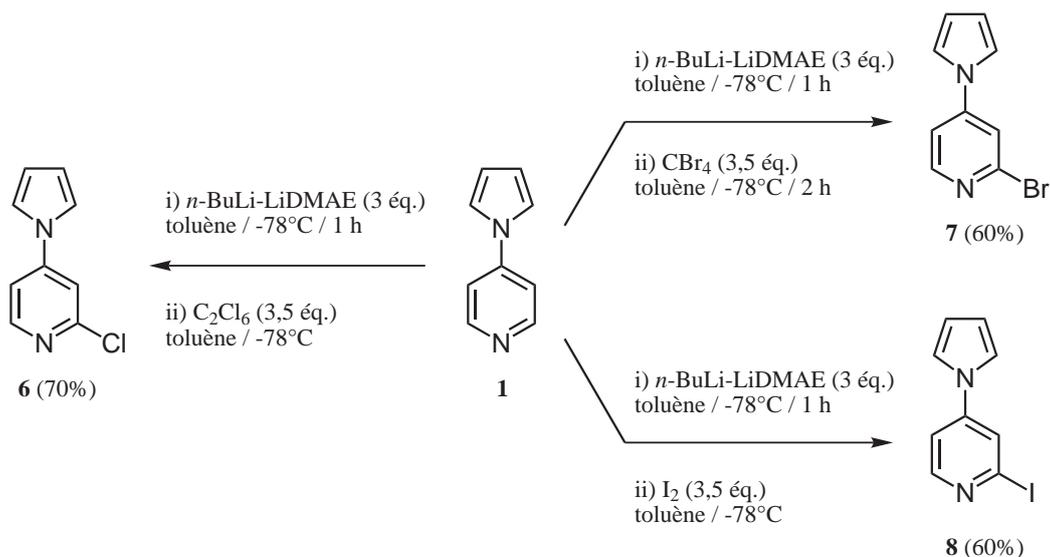


Schéma 3.34 : Synthèse de la 2-chloro-, 2-bromo-, et 2-iodo-4-pyrrolopyridine.

2,6-dichloro-4-pyrrolopyridine

La stratégie itérative de lithiation du produit **6** nous a permis de préparer la 2,6-dichloro-4-pyrrolopyridine (**9**) avec un très bon rendement (86%, schéma 3.35). C'est un composé qui sera par ailleurs tout particulièrement intéressant dans le cadre de la préparation des ligands terpyridine.

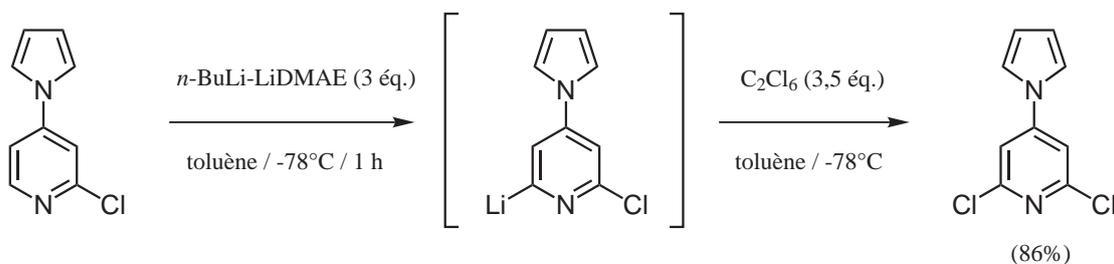


Schéma 3.35 : Synthèse de la 2,6-dichloro-4-pyrrolopyridine.

3.2.5 Dérivés organostanniques et organosiliciés

Les composés organostanniques présentait pour nous un intérêt particulier dans la synthèse de ligands, car ils peuvent être utilisés dans les couplages de Stille, conjointement aux dérivés halogénés [111].

2-trialkylstannyl-4-pyrrolopyridine

Notre stratégie pour préparer cette molécule a bien évidemment consisté à mettre en jeu la métallation par *n*-BuLi-LiDMAE et la condensation de Bu₃SnCl. La formation de la 2-tributylstannyl-4-pyrrolopyridine (**10**) est bien observée de manière sélective. Toutefois la conversion reste modérée, malgré des essais de condensation dans le THF ou par allongement de la durée de condensation. Le produit a présenté par ailleurs une faible stabilité sur colonne de silice (proto-déstannylation). C'est pourquoi il a fallu recourir à une purification par distillation afin d'isoler le produit attendu avec un rendement de 50% (schéma 3.36). L'addition inverse du lithien sur un excès de Bu₃SnCl n'a pas non plus permis d'améliorer la conversion.

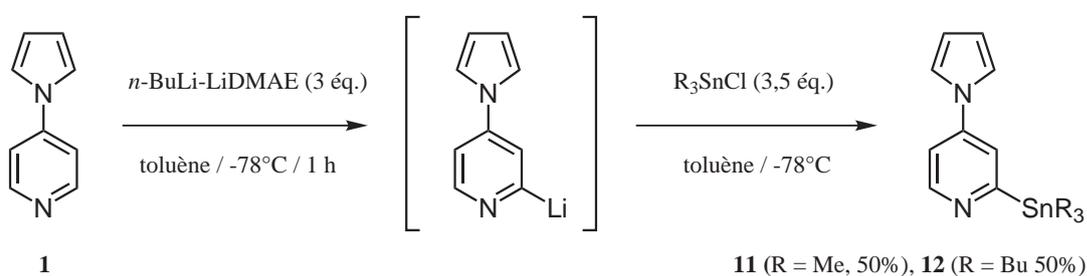


Schéma 3.36 : Synthèses des 2-trialkylstannyl-4-pyrrolopyridines.

L'utilisation Me₃SnCl pouvait conduire à de meilleurs rendements car c'est un électrophile moins encombré. Toutefois, la 2-triméthylstannyl-4-pyrrolopyridine (**11**) est également synthétisée avec un rendement de 50% (schéma 3.36).

2-triméthylsilyl-4-pyrrolopyridine

Toujours dans l'objectif de préparer des précurseurs fonctionnels, nous avons opéré de même pour la synthèse de la 2-triméthylsilyl-4-pyrrolopyridine (**12**) potentiellement utilisable en couplage de Hiyama.

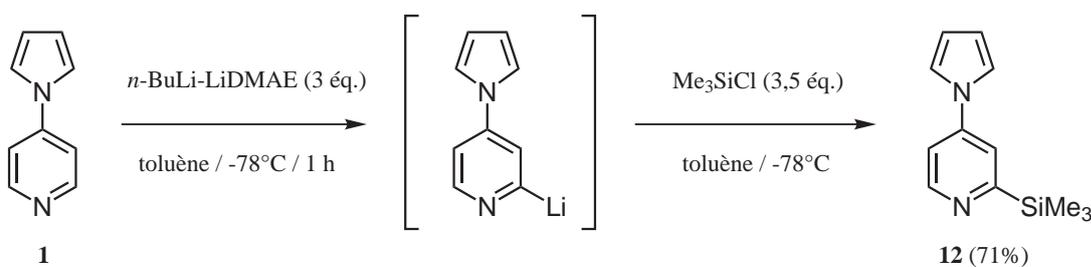


Schéma 3.37 : Synthèse de la 2-triméthylsilyl-4-pyrrolopyridine.

Une purification sur colonne de silice permet d'isoler le produit avec un rendement de 71% (schéma 3.37). Il est toutefois nécessaire de prendre garde à utiliser une colonne courte pour ne pas risquer une dégradation du produit comme nous avons pu le constater sur les produits stannylés.

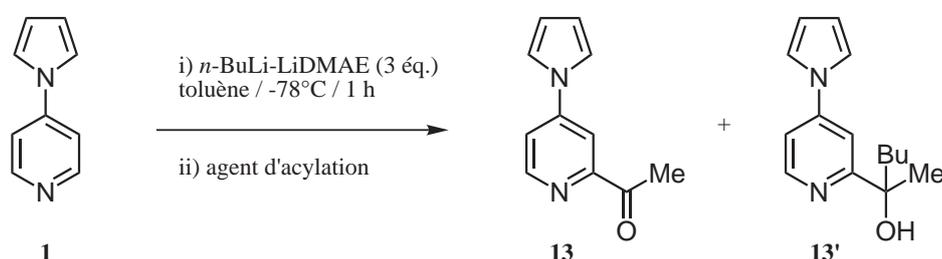
3.2.6 Dérivés carbonylés

L'acétylation de la 4-pyrrolopyridine (**1**) en position C-2 doit permettre de préparer un précurseur intéressant dans le cadre des réactions de construction de cycle de type Kröhnke et apparentés (§ 4.2.1 p. 71).

2-acétyl-4-pyrrolopyridine

Une étude méthodologique sur les conditions de condensation et les divers agents d'acétylation a été réalisée sur une réaction modèle dont les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Acylation de la 4-pyrrolopyridine.



Essai.	Agent d'acylation	(éq.)	Solvant	Durée	13 (%)	13' (%)	Conv. (%)
<i>a</i>	MeCOCl	3,5	tol.	1 h	<1	53	53
<i>b</i>	MeCOCl	4	tol.	1 h	<1	70	70
<i>c</i>	MeCOCl	4	THF	1 h	<1	27	27
<i>d</i>	MeCONEt ₂	4	tol.	1 h	<1	-	<1
<i>e</i>	MeCONMe ₂	4	tol.	1 h	47	-	47
<i>f</i>	MeCONMe ₂	4	THF	1 h	46	-	46
<i>g</i>	MeCONMe ₂	8	tol.	4 h	51	-	51

Il ressort très clairement de ces expériences que seule la N,N-diméthylacétamide est un agent d'acylation efficace dans notre réaction. En effet, le chlorure d'acétyle ne conduit qu'au produit d'addition **13'** issu de l'attaque nucléophile de l'excès de *n*-BuLi sur la cétone formée, alors que la N,N-diéthylacétamide ne provoque aucune conversion. Les conditions optimales d'obtention de **13** mettent donc en jeu une condensation par 4 équivalents de N,N-

diméthylacétamide pendant 4 heures à -78°C dans le toluène. L'utilisation de 8 équivalents d'électrophile permet d'atteindre une conversion de 51% et un rendement isolé de 47%.

2-(N,N-diméthylaminovinylacétyl)-4-pyrrolopyridine

En complément de la 2-acétyl-4-pyrrolopyridine (**13**), la 2-(N,N-diméthylaminovinylacétyl)-4-pyrrolopyridine (**14**) est une molécule nécessaire à la construction de cycle pyridinique dans la réaction de Jameson & Guise (§ 4.2.1 p. 73). La synthèse consiste à faire réagir le diméthyl-di-*o*-méthyle du DMF avec le produit **13** et conduit à la formation du produit attendu avec un rendement isolé de 46% (schéma 3.38).

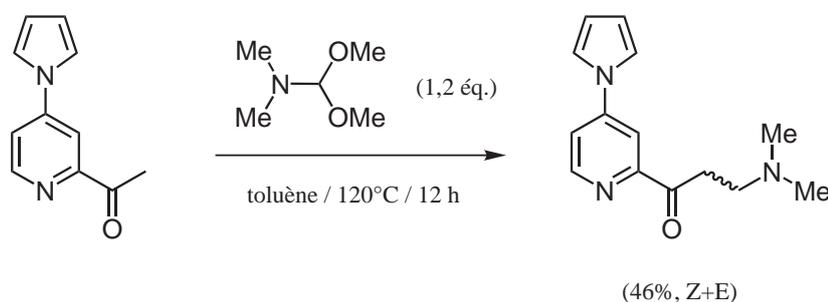


Schéma 3.38 : Synthèse de la 2-(N,N-diméthylaminovinylacétyl)-4-pyrrolopyridine.

Comme nous venons de le voir, la métallation par *n*-BuLi-LiDMAE permet de préparer divers précurseurs fonctionnels monosubstitués en position 2 et 2,6-disubstitués avec une haute sélectivité et de bons rendements.

3.3 Lithiation régiosélective de la 4-pyrrolidinopyridine

Suite aux travaux réalisés sur la 4-pyrrolopyridine, nous avons décidé d'explorer la métallation de son homologue saturé, la 4-pyrrolidinopyridine. Le caractère fortement électrodonneur du groupement pyrrolidinyl en position C-4 provoque un accroissement important de la charge de l'azote pyridinique (fig. 2.2 p. 24). En revanche la délocalisation électronique n'est pas rendue possible contrairement au pyrrole et la polarité de la molécule demeure moins marquée.

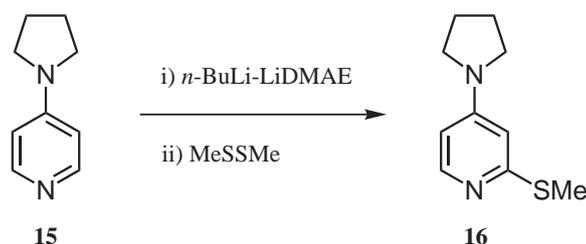
Il était intéressant d'observer quelles allaient être les répercussions des propriétés électroniques dans la réaction de lithiation par l'agrégat *n*-BuLi-LiDMAE. La 4-pyrrolidinopyridine présente des similitudes structurales d'une part avec le DMAP à cause du motif amine tertiaire et d'autre part avec la 4-pyrrolopyridine à cause du cycle azoté à 5 chaînons. Nous

pouvons dès lors nous attendre à trouver des conditions de réaction semblables à celles décrites pour le DMAP, à savoir une métallation dans l'hexane à 0°C par 2 équivalents de base, suivie du piégeage dans l'hexane à -78°C [111]. Ou bien encore, trouver des conditions proches de celles que nous venons de déterminer pour la 4-pyrrolopyridine en réalisant la métallation dans le toluène à -78°C par 3 équivalents de base, suivie du piégeage à -78°C dans le toluène (§ 3.2.2 p. 47) [263].

3.3.1 Lithiation par *n*-BuLi-LiDMAE

Nous avons donc mené une étude méthodologique des conditions de lithiation sur la 4-pyrrolidinopyridine, en faisant varier les paramètres réactionnels de manière à calquer l'une ou l'autre des méthodes de métallation mentionnées plus haut. Ainsi, les conditions de métallation par *n*-BuLi-LiDMAE ont été testées dans l'hexane et dans le toluène, à -78°C et à 0°C, avec 2 ou 3 équivalents de base. Encore une fois, le lithien formé a été piégé par l'électrophile MeSSMe et la conversion a pu être évaluée par analyse GCMS du milieu réactionnel en fin de réaction (tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Lithiation de la 4-pyrrolidinopyridine par *n*-BuLi-LiDMAE.



Essai	Métallation			Condensation			Conversion (%)	Produit (%)
	Base (éq.)	Solvant	T° (°C)	MeSSMe (éq.)	Solvant	T° (°C)		
<i>a</i>	3	tol.	-78	3,5	tol.	-78	0	0
<i>b</i>	3	tol.	0	3,5	tol.	-78	90	90
<i>c</i>	3	hex.	-78	3,5	hex.	-78	0	0
<i>d</i>	3	hex.	0	3,5	hex.	-78	100	100
<i>e</i>	2	hex.	0	2,5	hex.	-78	80-100	80-100

Contrairement à la 4-pyrrolopyridine (**1**), la 4-pyrrolidinopyridine (**15**) n'est pas métallée à base température (*a*, *c*). En revanche, et en dépit de la faible solubilité du substrat dans le milieu, le composé de départ réagit progressivement au cours du processus de métallation à 0°C (*b*, *d*). De plus, l'utilisation de l'hexane comme solvant permet d'obtenir une conversion complète (*d*) et la quantité de base peut être abaissée à 2 équivalents sous certaines

conditions. En effet le substrat est additionné solide dans le milieu et nous avons pu constater que sa réactivité était grandement dépendante de l'état de division du solide. Là encore, l'agrégation de la base sur le substrat permettrait de faire passer le réactif en solution via un mécanisme de transfert de phase. La durée de la métallation est alors ajustée en fonction de la disparition des traces de solide dans le milieu.

3.3.2 Dérivé soufré

Les conditions optimales de métallation régiosélective en position C-2 du produit **15** nous ont permis de réaliser la synthèse de la 2-méthylthio-4-pyrrolidinopyridine (**16**) qui est isolée par chromatographie sur silice avec un excellent rendement isolé de 90% (schéma 3.39).

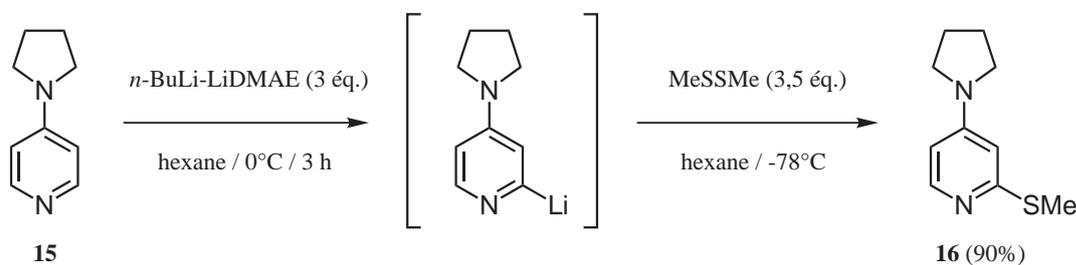


Schéma 3.39 : Synthèse de la 2-méthylthio-4-pyrrolidinopyridine.

3.3.3 Dérivés halogénés

Naturellement, l'obtention de précurseurs halogénés à base du motif 4-pyrrolidinopyridine était primordial dans les réactions de couplages impliquées pour la synthèse des ligands idoines.

2-halogéno-4-pyrrolidinopyridine

La préparation de la 2-chloro-4-pyrrolidinopyridine (**17**) est effectuée par condensation du lithien formé sur C_2Cl_6 avec un rendement isolé de 75% (schéma 3.40).

L'obtention de la 2-bromo-4-pyrrolidinopyridine (**18**) a été réalisée de manière semblable à son homologue chloré. Il nous est apparu opportun de préparer un précurseur halogéné supplémentaire susceptible de servir à l'optimisation des réactions de couplages qui seront menées par la suite. Le dérivé bromé est obtenu par condensation avec CBr_4 pour atteindre un rendement isolé de 62% (schéma 3.40).

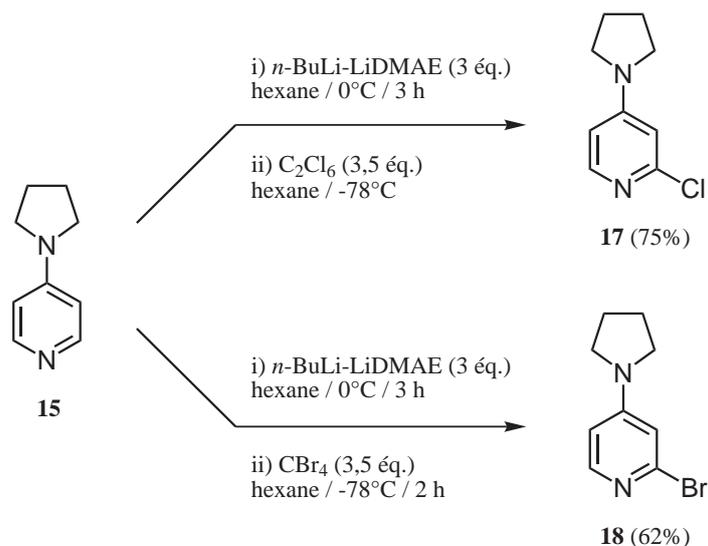


Schéma 3.40 : Synthèses des 2-halogéno-4-pyrrolidinopyridines.

2,6-dichloro-4-pyrrolidinopyridine

La méthode de lithiation que nous avons pu mettre au point s'avère tout à fait compatible avec la présence d'un chlore sur le substrat de départ. C'est pourquoi la préparation du dérivé 2,6-dichloré peut se faire par itération sur le produit **17**. En effet la 2,6-dichloropyrrolidinopyridine (**19**) est obtenue dans les mêmes conditions avec un excellent rendement isolé de 90% (schéma 3.41). On remarque ici que l'introduction du second atome de chlore se fait avec un rendement très supérieur à celui de la première étape. On peut supposer un effet acidifiant du premier atome de chlore conduisant à un substrat beaucoup plus réactif.

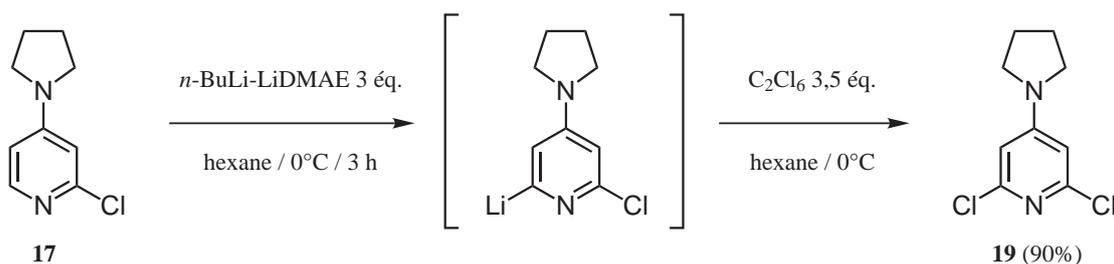


Schéma 3.41 : Synthèse de la 2,6-dichloro-4-pyrrolidinopyridine.

3.3.4 Dérivé organostannique

L'obtention du dérivé stannylé était bien entendu tout à fait intéressante pour les synthèses des ligands que nous avons envisagées. Nous avons vu auparavant que son homologue

sur la 4-pyrrolopyridine était difficile à préparer, ce qui laissait présager quelques difficultés sur notre nouveau substrat saturé (§ 3.2.5 p. 54).

En effet, les premiers essais laissaient croire à une conversion nulle car le produit de départ était totalement retrouvé en CCM après condensation de Bu_3SnCl . Une analyse RMN ^1H du milieu réactionnel nous a indiqué que le produit attendu était bel et bien formé au cours de la réaction. La 2-tributylstannyl-4-pyrrolidinopyridine (**20**) subit donc une très forte proto-déstannylation sur silice. Ce phénomène est probablement relié à l'accroissement de la basicité de l'azote pyridinique dû à l'effet électro-donneur de la pyrrolidine. Une distillation contrôlée du milieu réactionnel (160°C , 0,5 mbar) permet d'isoler le produit **20** attendu.

Nous avons ensuite cherché à optimiser la réaction dans un objectif d'économie d'atomes pour ne pas avoir à séparer d'importantes quantités de sous produits stannylés. Le réactif Bu_3SnCl tolère très bien le milieu de lithiation. Nous avons pu ainsi réaliser une réaction efficace en utilisant 2 équivalents de base et 1,1 équivalents d'électrophile pour obtenir le produit **20** avec un très bon rendement isolé de 87% par distillation (schéma 3.42).

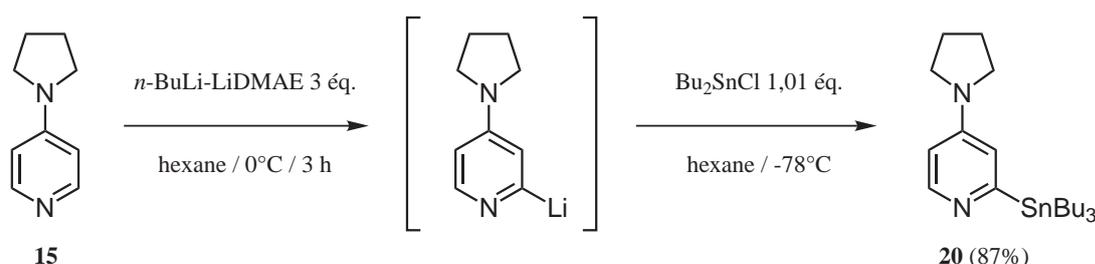


Schéma 3.42 : Synthèse de la 2-tributylstannyl-4-pyrrolidinopyridine.

Dans cette première partie, nous sommes donc parvenu à mettre au point de nouvelles méthodes de lithiations régiosélectives sur la 4-pyrrolopyridine et la 4-pyrrolidinopyridine. La superbasse $n\text{-BuLi-LiDMAE}$ nous a permis de réaliser la métallation en position α du noyau pyridinique de chacun des substrats alors qu'aucun autre réactif lithié de la littérature ne s'est révélé efficace. Les espèces lithiées ainsi formées ont été condensées avec différents électrophiles pour conduire efficacement à toute une gamme de précurseurs monofonctionnalisés en position C-2. De plus, nous avons également pu synthétiser des dérivés 2,6-difonctionnels par lithiation itérative de certains dérivés monofonctionnels. Tous ces précurseurs seront très utiles dans la préparation de ligands polypyridiniques substitués par des groupements pyrroles ou pyrrolidines.

Chapitre 4

Synthèses des ligands bipyridines et terpyridines

Dans la seconde partie de ce travail, nous allons nous intéresser à la synthèse de nouveaux ligands bipyridines et terpyridines à partir des précurseurs pyridiniques que nous venons de décrire. Avant cela, il est intéressant de faire un tour d'horizon des méthodes utilisées dans la littérature pour préparer ces deux types de ligands.

4.1 Introduction à la préparation des 2,2'-bipyridines

La 2,2'-bipyridine fut découverte à la fin du 19^e siècle par Fritz Blau alors qu'il distillait de l'acide picolinique à sec en présence d'un sel de cuivre [265, 266]. Au début utilisée dans le domaine de la chimie analytique, un développement impressionnant de l'usage de la 2,2'-bipyridine a pu être noté. Elle trouve désormais de nombreuses applications en tant qu'élément d'assemblage en chimie supramoléculaire et macromoléculaire ou bien encore dans les nanosciences. Largement employée pour la complexation des ions métalliques, la 2,2'-bipyridine a été utilisée de manière intensive en tant que chélatant des métaux grâce à sa stabilité redox et à sa facilité de fonctionnalisation. La formation des complexes de bipyridines et l'étude de leurs propriétés ont fait l'objet de plusieurs revues [112, 267–272]. La 2,2'-bipyridine a été annoncée comme étant le "ligand le plus utilisé dans la chimie de coordination"[116]. On retrouve par ailleurs des bipyridines chirales qui sont utilisées en catalyse asymétrique homogène [273] tandis que certains produits naturels tels que les caerulomycins ou les collismycins contiennent une unité bipyridine [193, 274, 275].

Depuis la première synthèse réalisée par Blau, la préparation de ligands bidentates dérivés de la 2,2'-bipyridine a été amplement améliorée à l'aide de différentes stratégies de synthèses (schéma 4.1). Les progrès réalisés sur la préparation de ces composés ont été répartis parmi des journaux de sphères d'activités très différentes. Il sera donc particulièrement intéressant de rappeler quelles ont été les diverses méthodes de synthèse de ces ligands, y

compris les plus modernes [276–279].

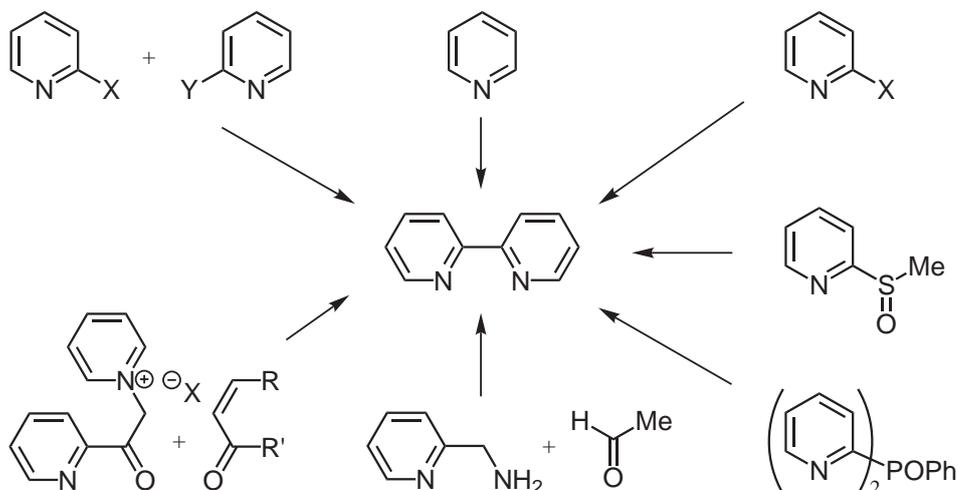


Schéma 4.1 : Stratégies de synthèse des 2,2'-bipyridines.

La méthode la plus fréquemment utilisée est le couplage des pyridines et des 2-halogéno-pyridines catalysé par un métal. A ce titre, les catalyseurs à base de nickel et de palladium sur charbon ont été largement utilisés dans la synthèse de 2,2'-bipyridines. L'homocouplage des halogénures d'aryls catalysé au nickel s'est constamment amélioré en opérant dans des conditions plus douces que le traditionnel couplage de Ullmann [280]. Plus récemment, l'utilisation de procédures de couplage-croisé de type Stille [281–283] ou de type Negishi [284] ont été décrites dans la littérature et ont permis de réaliser la synthèse de différentes 2,2'-bipyridines substituées symétriques ou dissymétriques avec de très bons rendements [285–291]. Des procédures d'élimination employant des organophosphorés [292] et des composés sulfurés [293, 294] ont également été explorées pour préparer des bipyridines simples. La construction de cycle par la méthode de Kröhnke s'est par ailleurs avérée très utile dans le cas particulier des pyridines monosubstituées [276] à côté de la condensation entre des aldéhydes et des amines [295]. Enfin, certains substituants portés par les bipyridines ont pu être dérivés par la suite pour obtenir d'autres fonctionnalités sur le ligand [296, 297].

4.1.1 Construction de cycle

Diverses techniques ont été employées pour former directement l'une des pyridines à partir de composés plus simples.

Condensation de Kröhnke

La méthode de Kröhnke permet de préparer des 2,2'-bipyridines par réaction d'un sel de pyridinium sur une cétone insaturée [276]. En général, une bromométhylcétone est mise en réaction avec la pyridine pour conduire au sel de pyridinium correspondant. L'addition

de Michael de ce pyridinium sur une cétone α,β insaturée pyridinique conduit à la 2,2'-bipyridine recherchée après condensation sur NH_4OAc (voie a, schéma 4.2).

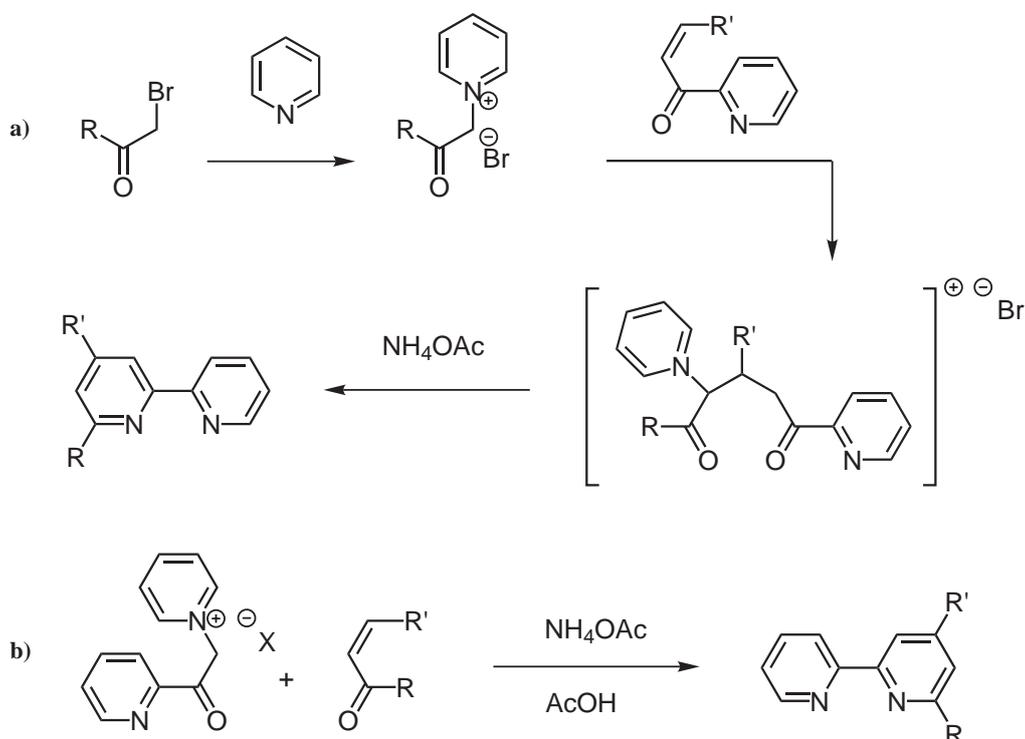


Schéma 4.2 : Synthèses de 2,2'-bipyridines par réactions de Kröhnke.

Une variante de cette réaction utilise un pyridylacétylpyridinium avec une cétone α,β insaturée suivie également de la fermeture de cycle à l'aide de NH_4OAc (voie b, schéma 4.2).

Autre cyclisation

Des voies d'accès alternatives aux bipyridines par méthodologie de construction de cycle ont été développées. Par exemple, la condensation de la 2-(aminométhyl)pyridine avec l'acétaldéhyde ou l'acétylène en présence d'un catalyseur silicium/alumine à 450°C (schéma 4.3).

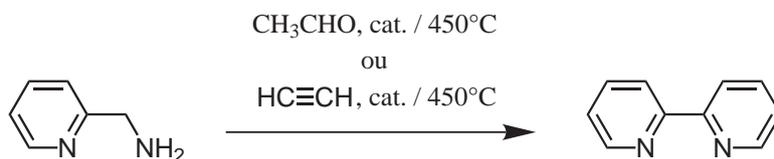


Schéma 4.3 : Synthèse de la 2,2'-bipyridine par cyclisation de la 2-(aminométhyl)pyridine.

Citons encore la réaction d'une 2-cyanopyridine avec de l'acétylène à 120°C en présence d'un catalyseur de cobalt qui a pu conduire à la 2,2'-bipyridine avec un rendement de 95% [298].

4.1.2 Élimination d'hétéroatomes

Sur des organophosphorés

La première réaction d'élimination (chélotropique) de P-oxydes sur des bis(2-pyridyl)-phosphines a été découverte par Newkome et ses collaborateurs [292]. La réaction produit une liaison hétéroaryl-hétéroaryl qui peut conduire à des bipyridines à partir de précurseurs 2-halogéno-2-pyridine. La séquence réactionnelle commence par le traitement d'une 2-bromo- ou 2-chloropyridine par PhPLi_2 puis la phosphine obtenue est oxydée par H_2O_2 . Le P-oxyde résultant est ensuite mis en présence de EtONa dans le toluène à 100°C afin de provoquer la réaction d'extrusion qui donne naissance au produit de couplage attendu (schéma 4.4).

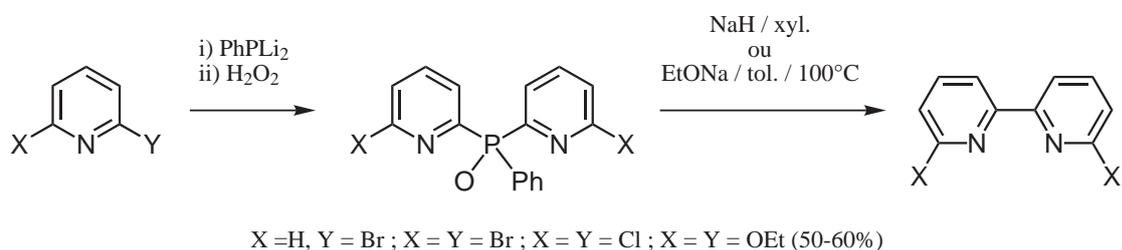


Schéma 4.4 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par des organophosphorés.

Uchida et Oae sont allés plus loin dans l'exploration de cette réaction. En effet, lorsque le P-oxyde de tris(2-pyridyl)phosphine est traité par un réactif organolithié ou organométallé, la 2,2'-bipyridine est obtenue comme produit majoritaire dans des conditions réactionnelles plus douces. Cette réaction de couplage issue de l'atome de phosphore se produit lorsqu'un sel de phosphonium et un oxyde de phosphine sont placés en présence d'un nucléophile dans des conditions neutres ou faiblement acides. Ainsi les sels de phosphonium et les oxydes de phosphines, portant au moins deux unités 2-pyridyles ou des groupements 2-pyridyles substitués peuvent conduire aux 2,2'-bipyridines correspondantes après traitement acide (HCl dilué) ou dans des solvants neutres (rendements 26-87%) [299]. De façon similaire, il a été montré que le traitement d'une tris(2-pyridyl)phosphine avec un excès de chlore suivi d'un traitement par HCl dilué conduit à la formation de la 2,2'-bipyridine à hauteur de 51%. Il est considéré que ces réactions se déroulent via des intermédiaires phosphorés pentacoordinés qui subissent une attaque nucléophile sur l'atome de phosphore. Une autre hypothèse fait intervenir l'attaque nucléophile sur l'atome de phosphore positivement chargé portant les groupements 2-pyridyles [300].

Sur des composés soufrés

A côté des travaux menés sur les procédés de couplage utilisant les P-oxydes, Furukawa et Oae ont étudié la formation de biaryls par attaque nucléophile d'espèces organo-

métalliques sur des alpha-sulfoxydes [294]. En effet, ils sont parvenus à préparer diverses 2,2'-bipyridines à partir des α -sulfoxydes intermédiaires obtenus par traitement de la 2-méthylthiopyridine avec des réactifs de Grignards (schéma 4.5) [293].

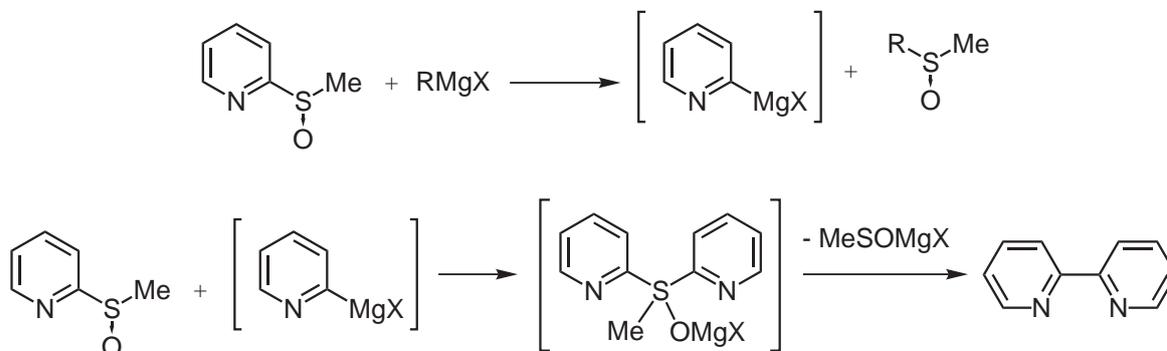


Schéma 4.5 : Synthèse de la 2,2'-bipyridine par des sulfoxydes.

Le mécanisme qui a été proposé implique d'abord un échange de ligands entre la 2-méthylsulfoxyde de pyridine et PhMgBr pour former le bromure de 2-pyridylmagnésium et le méthylphénylsulfoxyde. L'atome de soufre de la 2-méthylsulfoxyde de pyridine est ensuite attaqué par le bromure de 2-pyridylmagnésium afin de générer l' α -sulfoxyde intermédiaire. Enfin, la réaction d'élimination permet de réaliser le couplage entre les ligands de l' α -sulfoxyde et conduit alors à la 2,2'-bipyridine.

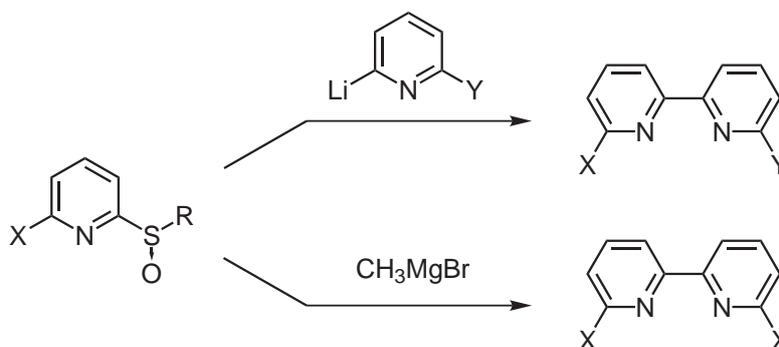


Schéma 4.6 : Réactions des 2-alkylsulfoxyde de pyridines.

En 1990, Oae et al. sont parvenus à préparer des 2,2'-bipyridines 6,6'-disubstituées symétriques et dissymétriques à partir de 2-alkylthiopyridines par traitement à l'aide de MeMgBr ou de 2-lithiopyridines avec des rendements allant de modérés à très bons (schéma 4.6) [301]. Les fonctionnalités présentes ont permis d'étendre cette procédure à la préparation d'oligopyridines diversement fonctionnalisées [264, 302].

4.1.3 Homocouplages

Sur des pyridines

Les travaux les plus récents portant sur la préparation de la 2,2'-bipyridine et de ses dérivés ont principalement utilisé des méthodes de catalyse par divers métaux [278]. Des voies de synthèses ont été développées notamment par Badger et Sasse [303–305] qui ont utilisé du nickel de Raney comme catalyseur pour préparer des 2,2'-bipyridines disubstitués symétriquement [306]. Les conversions sont généralement faibles mais le réactif non converti peut être facilement récupéré et recyclé.

Pour illustrer ce procédé, la 2,2'-bipyridine a été préparée simplement par chauffage de la pyridine en présence de nickel de Raney activé comme catalyseur [303]. De plus, il a été rapporté que la pyrolyse des traces de composés organonickelés obtenues en produits secondaires permettait de récupérer une quantité supplémentaire de bipyridine (schéma 4.7).

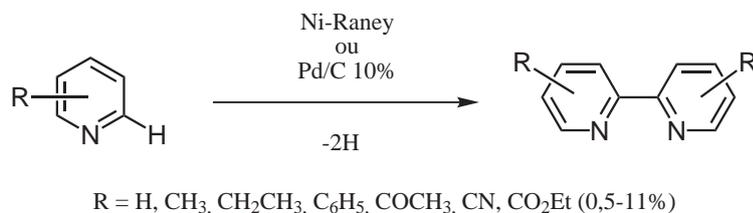


Schéma 4.7 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par homocouplage des pyridines.

De même, la 4-picoline a pu être couplée en présence de nickel de Raney dégazé pour obtenir la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine avec un rendement de 11% [307, 308] tandis que la conversion à l'aide de 10% de Pd/C n'a pu atteindre que 2 à 3% [309, 310]. Signalons au passage que la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine permettra, après oxydation, d'obtenir la 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine nécessaire à la préparation des complexes envisagés dans notre étude. La 3-picoline placée dans des conditions similaires en présence de Ni-Raney [311] ou Pd/C [310] a également donné accès à la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine avec des rendements de 15% et 0,5% respectivement.

Bien que le nickel de Raney soit relativement efficace à ces températures élevées, Rh/C en revanche ne présente aucune efficacité [312]. Le nicotinate d'éthyle en présence de Pd/C à 120°C sous 16 Torr a pu conduire en revanche au produit de couplage avec un rendement exceptionnel de 35% [313]. Des optimisations de ces réactions ont été obtenues par utilisation de pyridines fraîchement distillées, l'emploi de catalyseurs parfaitement anhydres, et l'ajustement des températures de réaction. Ainsi, lorsque Pd/C a été utilisé comme catalyseur à basse pression, les 4,4'-diacétyl-, 5,5'-diacétyl-, 5,5'-bis(éthoxycarbonyl)-, 5,5'-dicyano- et 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine ont été obtenues avec succès depuis les précurseurs pyridiniques correspondants [314, 315].

Sur des 2-halogénopyridines

L'homocouplage des 2-halogénopyridines est devenu une méthode privilégiée pour la préparation de bipyridines substituées et symétriques avec d'importants rendements. La réaction classique de Ullmann [280] a été employée au début pour préparer la 3,3'-diméthyl-2,2'-bipyridine par couplage de la 2-bromo-3-picoline dans des solvants à haut point d'ébullition (ex : p-cymène 177°C) en présence de poudre de cuivre [316]. Les inconvénients évidents de cette méthode tiennent dans les conditions drastiques qui doivent être employées et une conversion généralement faible, même si le réactif peut être recyclé. Une réelle amélioration a consisté à mettre en place un transfert de phase [317]. Ainsi la 2-bromo-6-picoline en présence de 5% de Pd/C a pu conduire à la bipyridine correspondante dans une gamme de rendements de 50% à 68% (schéma 4.8) et a pu être adaptée sur de grandes quantités (plusieurs centaines de grammes) [318, 319].

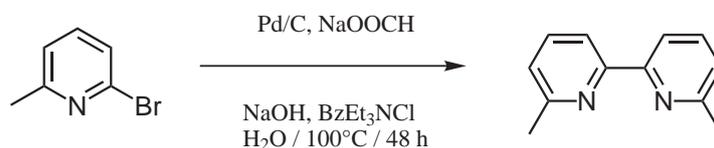


Schéma 4.8 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par homocouplage catalysé des 2-bromopyridines.

Par ailleurs, l'homocouplage des halogénures d'aryls catalysé au nickel a reçu une attention considérable [319–321]. En effet, cette réaction présente une bonne compatibilité fonctionnelle et peut être réalisée en présence de nombreux groupements avec de bons rendements dans des conditions plus douces que celles de la réaction d'Ullman [322, 323]. En raison de sa large flexibilité, de nombreuses améliorations ont été rapportées. La 2-bromo-6-picoline a été traitée par une quantité stœchiométrique de Ni-Raney dans le toluène au reflux pour conduire à la bipyridine attendue avec un rendement de 65% [324, 325]. Ainsi, Chan et al. ont placé la 2-chloro-4,5,6-trifluoropicoline en présence de nickel ou de palladium pour préparer la bipyridine correspondante [326].

Tiecco et al. quant à eux sont parvenus à générer *in situ* Ni(PPh₃)₄ à partir de NiCl₂, de PPh₃, et de poudre de zinc dans le DMF à 50°C. Ceci permet de transformer des 2-chloro- ou 2-bromopyridines en 2,2'-bipyridines avec d'excellents rendements (68-86%) [322, 327]. Les 3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridine [328, 329], 3,3'-diméthoxy-2,2'-bipyridine [330], et 4,4'-ditolyl-2,2'-bipyridine [331] ont pu être préparées par cette méthode (schéma 4.9).

Une autre méthode développée par Iyoda et ses collaborateurs utilise Et₄Ni afin de permettre à la réaction catalysée au nickel de se dérouler dans le THF, l'acétonitrile ou l'acétone [323]. Cette méthode de couplage est également applicable aux 2-bromo- ou 2-chloropyridines. Ainsi, 0,3 éq. de NiBr₂(PPh₃)₂, un excès de Zn(0) comme agent de réduc-

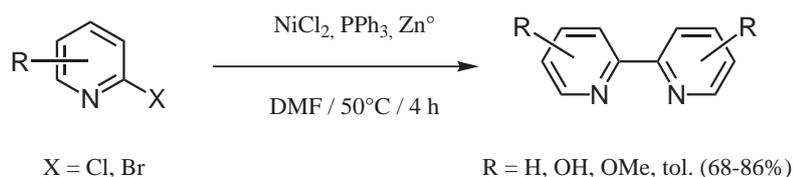


Schéma 4.9 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par homocouplage au nickel.

tion, et Et_4NI conduisent de façon remarquable aux produits de couplage (schéma 4.10).

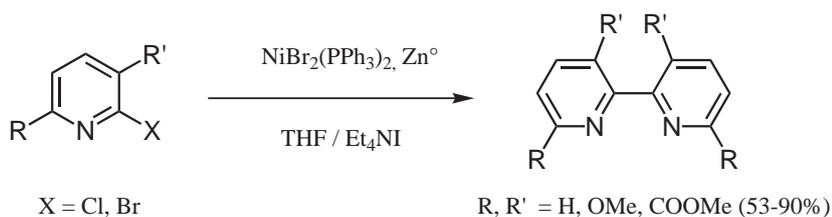


Schéma 4.10 : Homocouplage au nickel en présence d'iodure.

En effet, il a été démontré que l'anion I^- pouvait accélérer ce type de réaction catalysée au nickel [332]. Les rendements de préparation de la 2,2'-bipyridine à partir de la 2-bromo- ou 2-chloropyridine sont de 72% et 60% respectivement lorsqu'une quantité équimolaire de Et_4NI est employée, et chutent lorsque Et_4NI est utilisé en quantité catalytique.

Récemment, Kira et al. ont employé cette méthode avec la 5-silyl-2-bromopyridine ainsi que la 2-chloronicotine et la 2-chloro-6-méthoxypyridine pour préparer les bipyridines correspondantes dans des rendements compris entre 53% et 90% [333]. Zhang et Breslow ont également couplé la 5-amino-N-benzylidène-2-chloropyridine à l'aide de cette technique [334].

Des familles de 2,2'-bipyridines ont également pu être synthétisées à partir des 2-halogénopyridines adéquates dans le DME à l'aide de $t\text{-BuONa}/\text{NiCRA}/\text{PPh}_3$ ($\text{NiCRA} = \text{NaH}-t\text{-BuONa}-\text{Ni}(\text{OAc})_2$) par Fort et Caubère. La 5,5'-bis(trifluorométhyl)-, 6,6'-diméthyl- et 6,6'-diméthoxy-2,2'-bipyridine ont été préparées de cette manière à partir des dérivés bromés ou chlorés correspondants avec des rendements compris entre 44 et 90% (schéma 4.11) [335, 336].

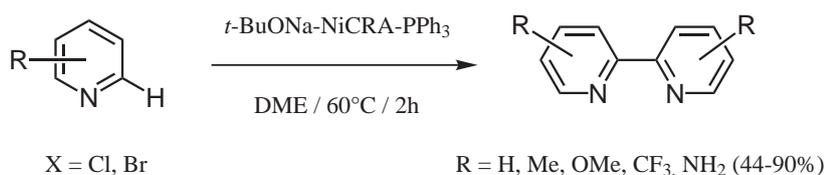


Schéma 4.11 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par le système Ni-CRA.

Lemaire et al. ont pu mettre au point une alternative catalytique à la réaction de Ullmann. Des dérivés de la 2,2'-bipyridine diversement substitués ont été ainsi synthétisés avec d'excellents rendements à l'aide de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ comme catalyseur, $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$, et une base (généralement la trialkylamine) dans le 2-propanol [337]. Enfin, Chujo et al. ont utilisé K_2CO_3 comme base et sont parvenus à obtenir la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine à hauteur de 70%.

4.1.4 Couplages croisés

Des méthodes de couplages croisés ont été développées avec succès ces dernières années et ont permis d'offrir une excellente alternative à la construction de cycles pour préparer des ligands 2,2'-bipyridine substitués dissymétriques (schéma 4.12). Une première approche a consisté à réaliser le couplage croisé entre des 2-lithiopyridines pour conduire à la bipyridine avec des rendements modérés autour de 23% (voie a) [338]. Une seconde approche a fait usage des réactifs de Grignard dans une réaction catalysée au nickel, 13% (voie b) [339]. Enfin, une troisième méthode a fait intervenir le couplage de pyridines N-oxydes, 29% (voie c) [340]. Toutefois ces méthodes demeurent d'intérêt limité de par leur faible compatibilité fonctionnelle et leur faible rendement.

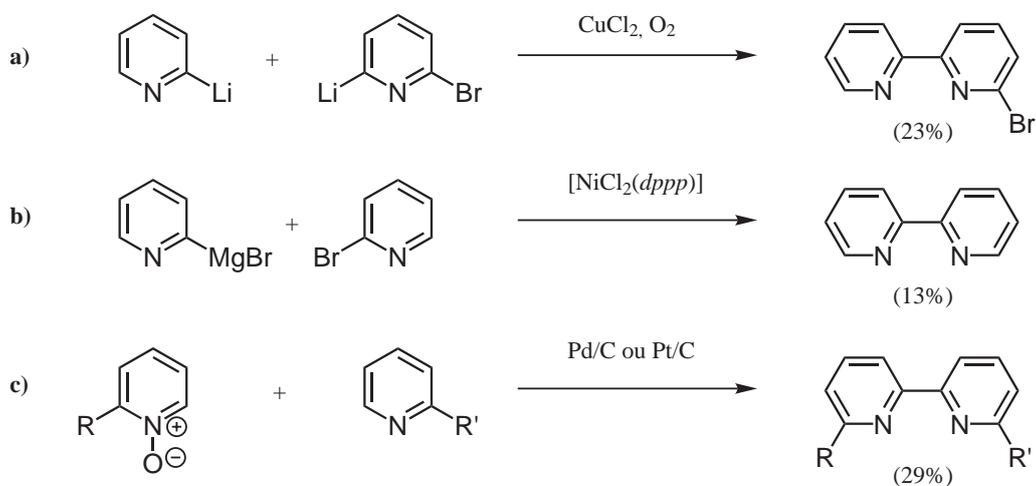


Schéma 4.12 : Synthèse de 2,2'-bipyridines dissymétriques par coupage-croisé.

Plus récemment, Fraser et al. ont rapporté [341] une synthèse efficace de 4-, 5-, et 6-méthyl-2,2'-bipyridine à l'aide d'un couplage croisé de type Negishi (schéma 4.13) [284]. La synthèse est réalisée "one pot" par échange halogène-lithium à l'aide de $t\text{-BuLi}$ suivi d'une transmétallation par le zinc. L'addition consécutive de triflate de méthylpyridyle et de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ généré *in-situ* conduit aux monométhyl-2,2'-bipyridines désirées avec de très hauts rendements (93-98%). Néanmoins l'étape d'échange halogène-métal restreint cette réaction aux seuls dérivés bromés et iodés. Quant à la trifluorométhylsulfonylpyridine, elle peut être aisément préparée à partir de la 2-hydroxypyridine correspondante en présence

d'anhydride triflique. Siegel et al. ont par ailleurs utilisé un procédé similaire en réalisant le couplage de deux 2-halogénoypyridines par l'intermédiaire d'organozinciques diversement substitués [288, 289].

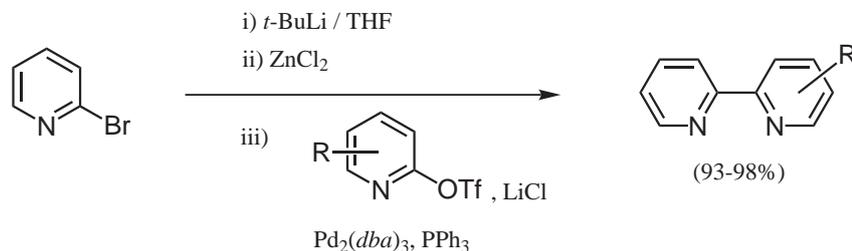


Schéma 4.13 : Synthèse de 2,2'-bipyridines dissymétriques par couplage de type Negishi.

Enfin, le couplage croisé de type Stille est désormais devenu une méthode amplement utilisée pour la synthèse des 2,2'-bipyridines faisant intervenir des composés organostanniques en présence d'un catalyseur au palladium [342].

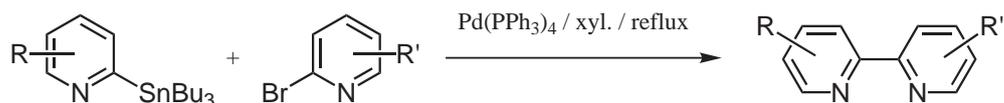


Schéma 4.14 : Synthèse de 2,2'-bipyridines par couplage de type Stille.

Les premiers exemples de cette méthodologie ont été publiés par Yamamoto et al. en 1986. Ils ont présenté des travaux de couplage croisés entre la 2-bromopyridine et des 2-triméthylstannylpyridine à l'aide d'une quantité catalytique de Pd(PPh₃)₄, la 2,2'-bipyridine a alors été isolée avec un rendement tout à fait satisfaisant de 77% [343]. Cette méthode a été employée par la suite pour la préparation de méthyl-2,2'-bipyridines mono- ou di-substituées [287, 344] ainsi que pour la préparation de bromo-, triméthyl-, nitro-, ester-, et hydroxyméthyl-2,2'-bipyridines [118, 334, 345–348]. Comme on peut le voir, cette méthode très flexible offre une excellente compatibilité fonctionnelle pour la préparation des bipyridines symétriques et dissymétriques. Les composés stannylés nécessaires à la réaction peuvent être simplement obtenus par échange halogène-métal et piégeage par un chlorure d'étain sur les 2-bromo-, 2-iodo-, et parfois 2-chloropyridines, ou de manière plus générale par certaines méthodes de fonctionnalisation décrites en section 3.1 page 27.

4.2 Introduction à la préparation des terpyridines

La 2,2' :6',2"-terpyridine a fait l'objet de nombreuses études en vertu de ses qualités exceptionnelles d'agent de complexation des ions métalliques. La multitude d'applications de ce ligand a motivé de grandes avancées en synthèse des terpyridines durant la dernière décennie.

Les complexes issus de terpyridines peuvent être utilisés en photochimie pour la réalisation de dispositifs luminescents [349], l'assemblage de capteurs électrochimiques [350, 351], la détermination colorimétrique des métaux [352, 353], et bien entendu comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïques (§ 1.3 p. 7) [42, 354].

Les terpyridines fonctionnalisées ont également trouvé de vastes domaines d'applications en pharmacologie et en biochimie [355], notamment comme fixateur de l'ADN [356–358], et dans la recherche d'antitumoraux [359–361]. Certains domaines de la catalyse homogène [362, 363] et de la catalyse asymétrique [364] font également usage de ligands terpyridines.

L'utilisation des 2,2' :6',2"-terpyridines dans tous ces divers domaines d'applications et de recherches a motivé la création d'une vaste chimiothèque de ligands terpyridines diversement substitués. En effet, les propriétés redox et photophysiques des complexes terpyridiniques dépendent en grande partie de l'influence électronique des substituants. Par conséquent, la synthèse simple et efficace de tels ligands est devenue essentielle.

Il ya plus de 70 ans, Burstall et Margon furent les premiers à décrire la synthèse de la terpyridine [365, 366]. Même si le nombre de publications traitant des complexes à base de terpyridines a subi un fort accroissement, les publications rapportant la préparation de dérivés fonctionnels du ligand 2,2' :6',2"-terpyridines sont en comparaison peu nombreuses. Cargill-Thompson a passé en revue les synthèses de terpyridines jusqu'en 1996 [367] tandis que Heller et Schubert ont ensuite décrit des méthodes plus récentes et plus innovantes [368].

Il existe principalement deux méthodes pour la synthèse des 2,2' :6',2"-terpyridines, soit par construction de cycle, soit par couplage entre trois unités pyridiniques (schéma 4.15). Les groupements fonctionnels peuvent être apportés directement au cours de la synthèse de la terpyridine mais également par conversion des groupements initialement présents sur le ligand.

4.2.1 Construction de cycle

La construction de cycle demeure historiquement la voie la plus empruntée. En effet, Hantzsch et Tschitschibabin ont été parmi les premiers à ouvrir la voie vers des méthodes de construction de cycles pyridiniques [369, 370].

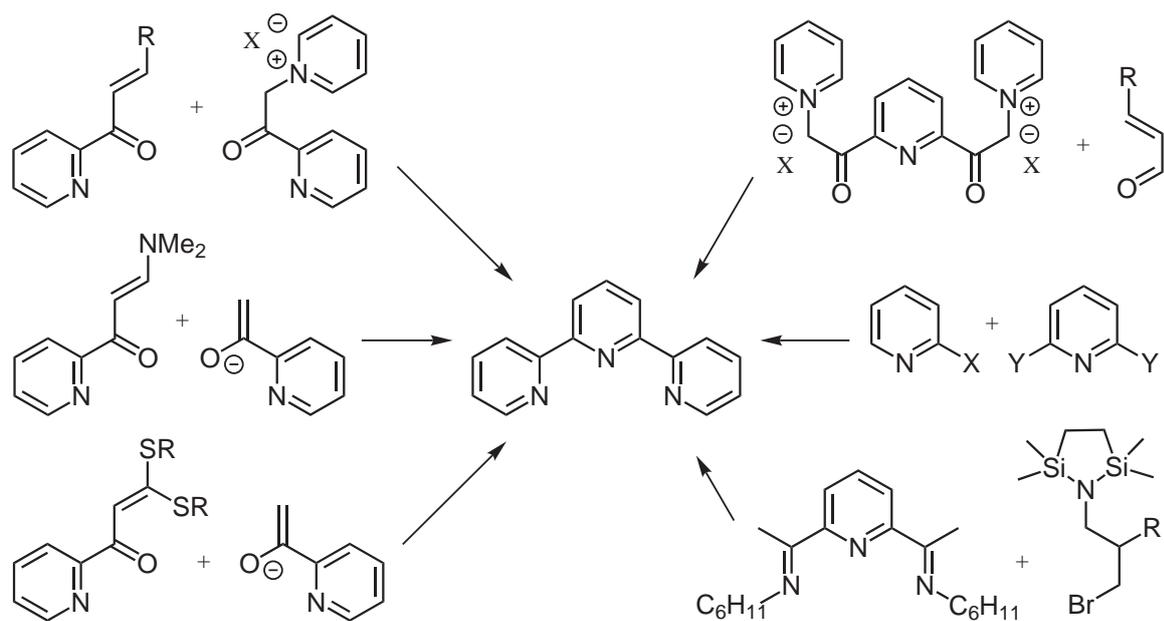


Schéma 4.15 : Stratégies de synthèse des 2,2' :6',2''-terpyridines.

Méthode de Kröhnke

En partant de la méthode de Hanzsch et pour améliorer les rendements et la sélectivité, plusieurs stratégies de synthèses multiétapes ont été développées. En 1976, Kröhnke est parvenu à mettre au point une méthode de condensation pour la préparation d'oligopyridines, qui, nous l'avons vu, permet de synthétiser des 2,2'-bipyridines (§ 4.1.1 p. 62) et aussi des terpyridines [276].

La réaction consiste à préparer, d'une part, un sel de N-pyridinium sur un dérivé de la 2-acétylpyridine, et d'autre part, à préparer une énone par condensation d'un aldéhyde sur une 2-acétylpyridine en milieu basique. Dès lors, l'addition de Michael de l'un sur l'autre forme une 1,5-dicétone intermédiaire dont la cyclisation à l'acétate d'ammonium permet d'obtenir la terpyridine attendue (schéma 4.16). Des terpyridines symétriques et dissymétriques ont été préparées en suivant cette méthode avec des rendements allant de modérés à bons. De récentes améliorations ont été apportées par Cave et Raston qui ont adapté le procédé "one pot" et sans solvant [371, 372].

Citons également que d'autres voies de synthèse ont été développées pour accéder à des 1,5-dicétones qui sont ensuite cyclisées de la même manière pour arriver à la terpyridine finale [373–375]. Par ailleurs, Saski et al. ont décrit une synthèse plus simple ne comportant que 2 étapes à partir de la 2,6-diacétylpyridine via une double réaction de Kröhnke [376]. La 2,6-diacétylpyridine est transformée en iodure de bipyridinium (85%) qui est consécutivement placé en réaction avec divers aldéhydes alpha-bêta-insaturés à 80°C pendant 4 h

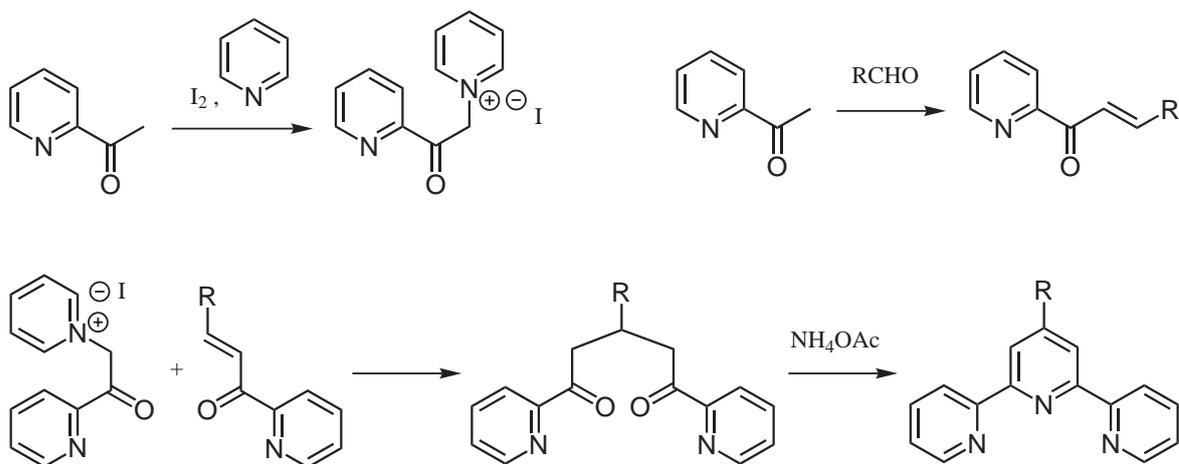


Schéma 4.16 : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines par la méthode de Kröhnke.

en présence d'acétate d'ammonium. Les terpyridines correspondantes ont alors été obtenues avec des rendements élevés (80-90%) (schéma 4.17).

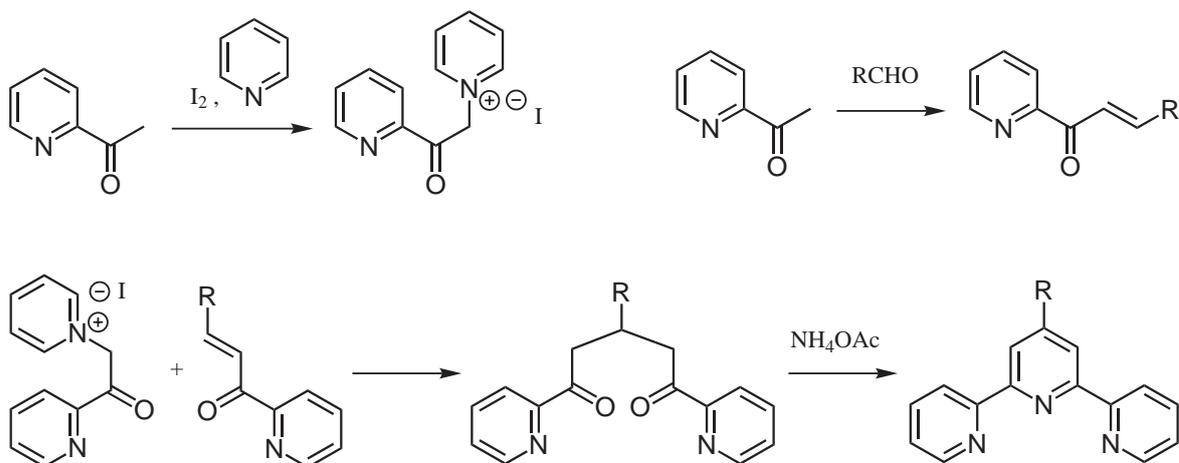


Schéma 4.17 : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines à partir de 2,6-diacétylpyridine.

Méthode de Jameson et Guise

De nombreux efforts se sont portés sur l'optimisation de la préparation des terpyridines par condensation [365, 366, 377–379]. L'une des plus efficaces est celle développée par Jameson et Guise [380]. La 2-acétylpyridine est mise en réaction avec le diacétal du DMF pour conduire à une énamine. Cette dernière est ensuite condensée avec le sel de potassium de la 2-acétylpyridine. L'élimination de diéthylamine conduit alors à la 1,5-dione qui est finalement cyclisée par NH_4OAc (schéma 4.18).

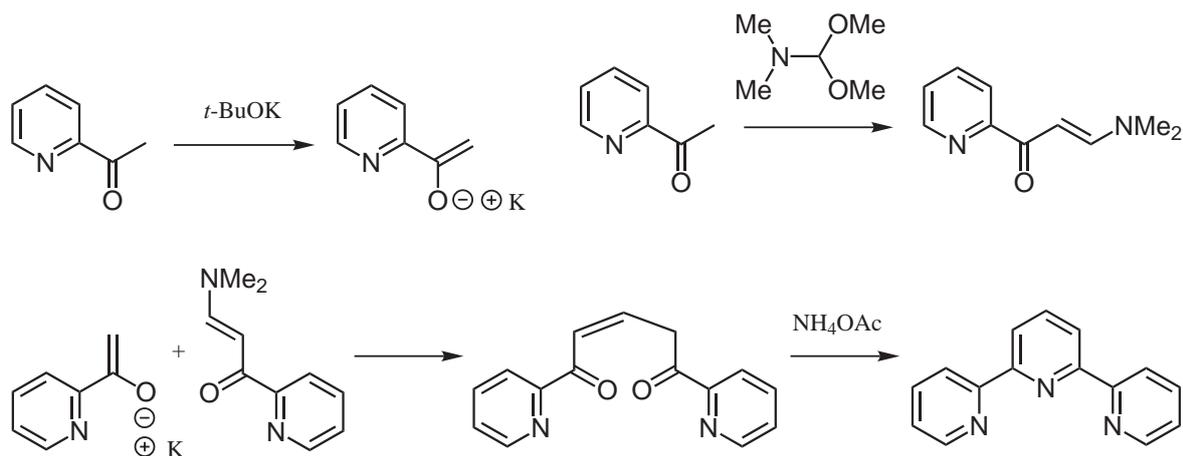


Schéma 4.18 : Synthèse de la 2,2' :6',2''-terpyridine par la méthode de Jameson & Guise.

Méthode de Potts

Potts et ses collaborateurs ont développé une méthode de synthèse de terpyridines substituées passant également par une 1,5-dione intermédiaire (schéma 4.19) [379, 381, 382].

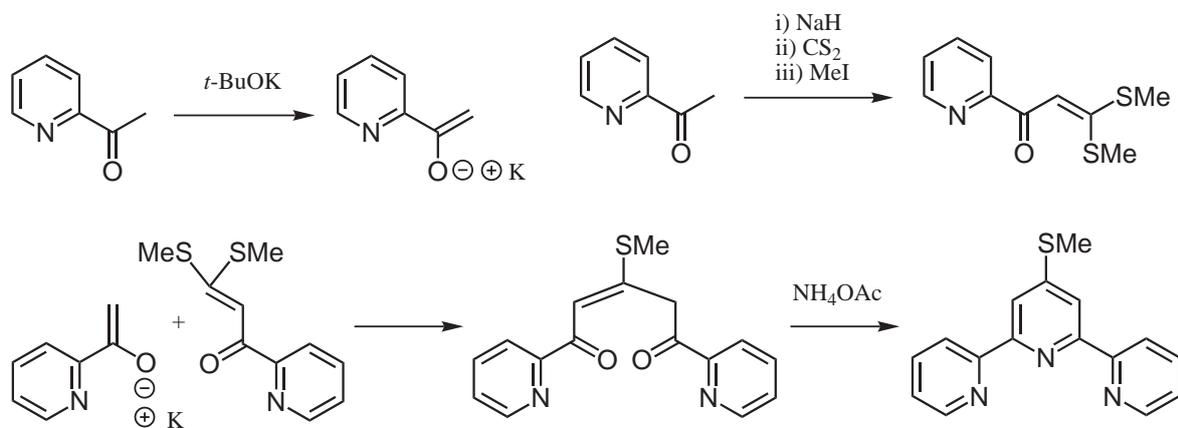


Schéma 4.19 : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines par la méthode de Potts.

L'hydrure de sodium conduit à l'énolate de la 2-acétylpyridine qui est placé en réaction avec du disulfite de carbone puis avec de l'iodure de méthyle afin de préparer un dithioacétal alpha-oxocétène. La réaction de ce dernier avec un équivalent d'énolate de potassium de la 2-acétylpyridine permet de former l'énedione intermédiaire qui après fermeture de cycle par NH_4OAc dans l'acide acétique conduit à la 4'-méthylthio-2,2' :6',2''-terpyridine. Ce ligand pourra alors être plus diversement fonctionnalisé par dérivation du groupement thiométhyle [379].

L'inconvénient majeur de toutes ces techniques de condensation est que l'étape de cy-

clisation conduit en fin de réaction à un milieu visqueux dont il n'est pas facile d'extraire la terpyridine attendue. De plus, leur faible compatibilité fonctionnelle ne permet pas de préparer des ligands substitués par toutes sortes de groupements.

4.2.2 Cycloaddition

Cette technique, développée par Sauer [383], est une condensation régiospécifique de carboxamhydrazones avec l' α -pyridylglyoxal dans l'éthanol aqueux qui conduit intermédiairement aux 3,5-di-(pyridin-2-yl)-[1,2,4]-triazines. Les triazines ainsi formées peuvent alors subir une réaction rétro-Diels-Alder avec le norborna-2,5-diène pour conduire à la terpyridine par chauffage dans le 1,2-dichlorobenzène (schéma 4.20).

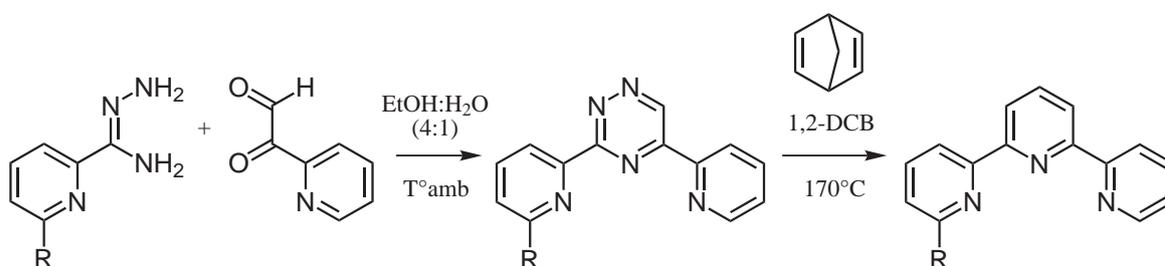


Schéma 4.20 : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines par la méthode de Sauer.

4.2.3 Méthode aux cyclohexylimines

Une nouvelle approche a été employée pour réaliser la synthèse de terpyridines symétriques par construction bilatérale. Cette technique consiste d'abord à transformer la 2,6-diacétylpyridine commerciale en 2,6-bis(N-cyclohexylacétamido)pyridine par réaction avec la cyclohexamine dans le benzène au reflux. Chacune des imines précédemment obtenues est cyclisée avec la 3-bromopropylamine protégée via des étapes de déprotection et de transamination. Les tétrahydropyridines résultantes subissent ensuite une chloration par réaction du N-chlorosuccinimide dans CCl_4 à température ambiante. L'adduit tétrachloré est alors transformé, par action de MeONa dans MeOH à température ambiante, en terpyridine avec de bons rendements (73-93%) par rapport au dicyclohexyl de départ (schéma 4.21) [384]. Même si chaque étape s'opère avec de très bons rendements, 8 étapes nécessaires en font une méthode coûteuse.

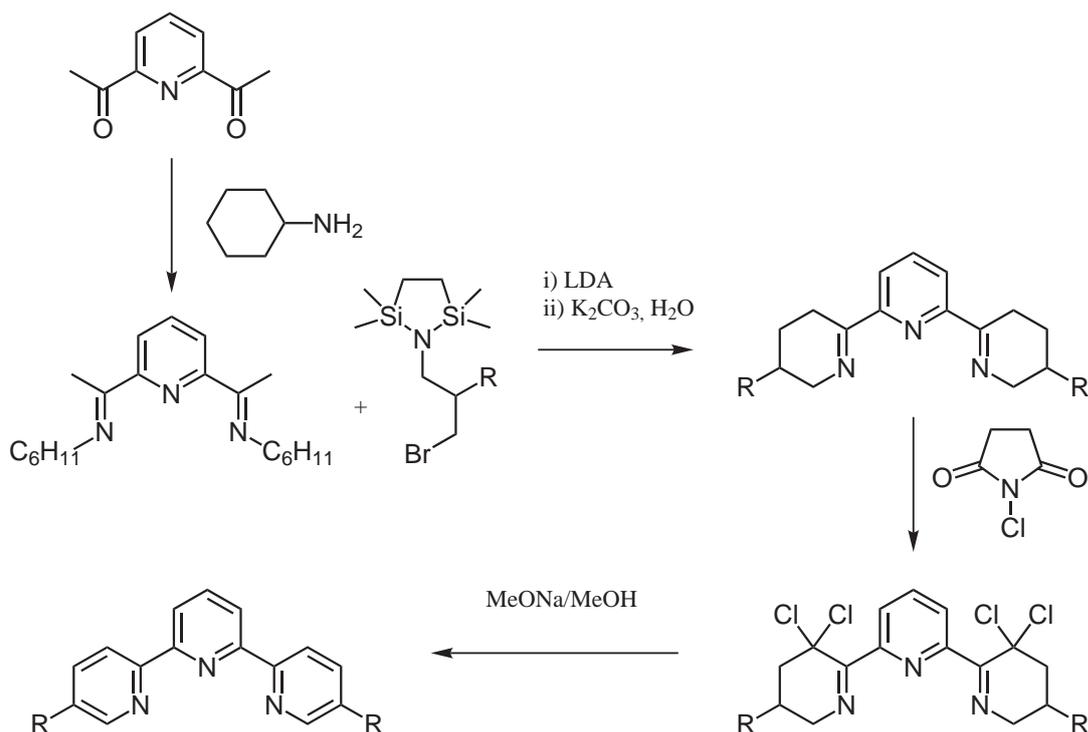


Schéma 4.21 : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines par la méthode de Sauer.

4.2.4 Couplages croisés

A l'instar des 2,2'-bipyridines, la réaction de couplage d'Ullman sur des bromopyridines a été en premier lieu utilisée [365, 366]. Puis sont apparues différentes techniques de couplages telles que les couplages aux organosoufrés [301] ou aux lithiopyridines à l'aide de CuCl_2 [338]. Cependant, toutes ces méthodes présentaient l'inconvénient de rendements relativement faibles. Les réactions de couplage pallado-catalysées, plus modernes, combinent la simplicité et l'efficacité avec la flexibilité du contrôle des substituants. Les couplages de Suzuki [385], de Negishi [386], et de Stille [281, 282] se basent tous sur un cycle catalytique $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$.

Le couplage croisé de type Stille est devenu une méthode particulièrement privilégiée pour la préparation des 2,2' :6',2''-terpyridines de grande diversité fonctionnelle, reproductible à grande échelle [345, 348, 387, 388]. Un des principaux avantages de cette méthode tient dans le fait qu'elle tolère des substituants de toute nature (nitro, carboxylate, carbonyle, cyano, pyridine N-oxyde). Des terpyridines fonctionnalisées sur les cycles latéraux et/ou centraux ont été ainsi obtenues à l'aide des halogénoypyridines 2,6-disubstituées comme précurseurs traités par les 2-trialkylstannylpyridines appropriées en présence de $\text{Pd}(0)$ dans le toluène pendant 24 heures (schéma 4.22). La synthèse de terpyridines par couplage de Stille a pu également être réalisée depuis la 2,6-(triméthylstannyl)pyridine comme précurseur couplé avec des 2-bromopyridines [346, 389].

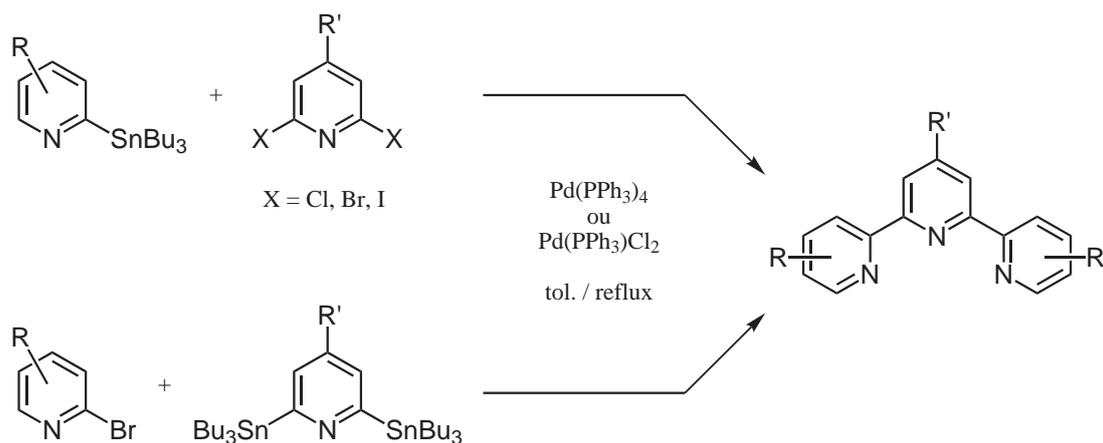


Schéma 4.22 : Synthèses de 2,2' :6',2''-terpyridines par couplage croisé de Stille.

4.3 Synthèses des ligands à motif pyrrole

Grâce à la diversité de précurseurs que nous avons pu synthétiser par lithiation régiosélective de la 4-pyrrolopyridine (§ 3.2.2 p. 47), nous avons exploré la synthèse de nouveaux ligands bipyridines et terpyridines portant le motif pyrrole.

4.3.1 4,4'-dipyrrolo-2,2'-bipyridine

Pour préparer ce ligand symétrique, nous nous sommes naturellement tourné vers la stratégie d'homocouplage d'halogéno-pyridines catalysé au nickel. Deux voies ont été explorées, l'une avec $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3/\text{Zn}$ et l'autre avec $t\text{-BuONa}/\text{NiCRA}/\text{PPh}_3$ (§ 4.1.3 p. 67) à partir de la 2-chloro-4-pyrrolopyridine (**6**) obtenue précédemment (§ 3.2.4 p. 52).

La réaction de **6** conduit au produit de couplage désiré dans les deux cas (schéma 4.23). D'abord isolé par chromatographie sur colonne le silice, le produit a été obtenu à hauteur de 70%, puis nous avons pu remplacer avantageusement le procédé de purification par une précipitation sélective dans le diéthyl éther afin d'obtenir la 4,4'-dipyrrolo-2,2'-bipyridine (pyrr_2bpy) avec un excellent rendement final (80-82%).

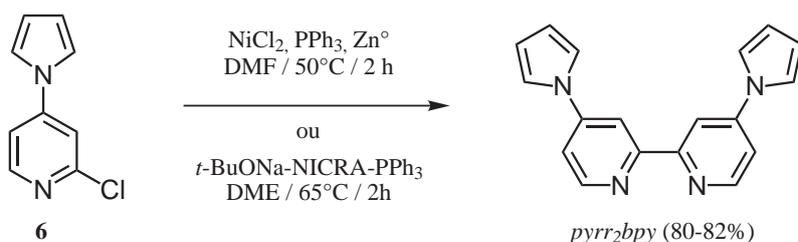


Schéma 4.23 : Synthèses de la 4,4'-dipyrrolo-2,2'-bipyridine.

4.3.2 4-pyrrolo-2,2'-bipyridine

La stratégie de synthèse de ce ligand dissymétrique a dû, en revanche, se tourner vers le couplage croisé entre un dérivé de la 4-pyrrolopyridine et un dérivé de la pyridine.

Depuis la 2-méthylsulfoxy-4-pyrrolopyridine

Ainsi, la préparation de la 4-pyrrolo-2,2'-bipyridine a d'abord été examinée depuis la 2-méthylsulfoxy-4-pyrrolopyridine (**5**, § 3.2.3 p. 51) par couplage avec la 2-lithiopyridine, en s'inspirant des travaux de Uenishi et Tsukube (§ 4.1.2 p. 64) qui permettent d'éviter l'emploi d'une catalyse métallique.

Malheureusement la réaction n'a pas permis d'obtenir le produit de couplage attendu et n'a conduit qu'à un mélange de produits non identifiables (schéma 4.24).

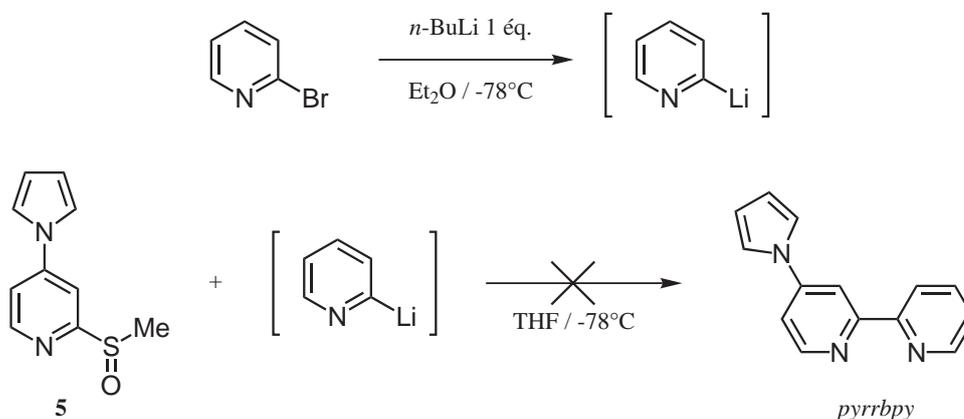


Schéma 4.24 : Essai de préparation de la 4-pyrrolo-2,2'-bipyridine depuis la 2-méthylsulfoxy-4-pyrrolopyridine.

Depuis la 2-chloro-4-pyrrolopyridine

Dans cette seconde approche, nous avons cherché à utiliser un couplage croisé de type Stille suggéré par les excellents résultats déjà décrits dans la littérature (§ 4.1.4 p. 69). Ainsi nous avons placé en réaction la 2-chloro-4-pyrrolopyridine (**6**) et la 2-tributylstannylpyridine (**21**) en présence de palladium en quantité catalytique dans le xylène au reflux pendant 24 h (schéma 4.25). Le dérivé organostannique a pu être aisément obtenu par échange halogène-métal sur la 2-bromopyridine suivi d'un piégeage par Bu₃SnCl. Nous avons préféré l'utilisation de PdCl₂(PPh₃)₂ comme catalyseur auquel sont adjoints 2 équivalents de PPh₃ afin de former *in-situ* l'espèce Pd(PPh₃)₄. En effet, nous avons pu ainsi éviter le problème d'oxydation que peut subir le catalyseur Pd(PPh₃)₄ lorsqu'il est préparé au préalable.

Ainsi, le nouveau ligand 4-pyrrolo-2,2'-bipyridine (*pyrrbpy*) attendu a pu être synthétisé efficacement et isolé à hauteur de 65%. La même réaction réalisée à partir de la 2-bromo-4-pyrrolopyridine (**7**, § 3.2.4 p. 52) ne permet pas d'améliorer ce rendement.

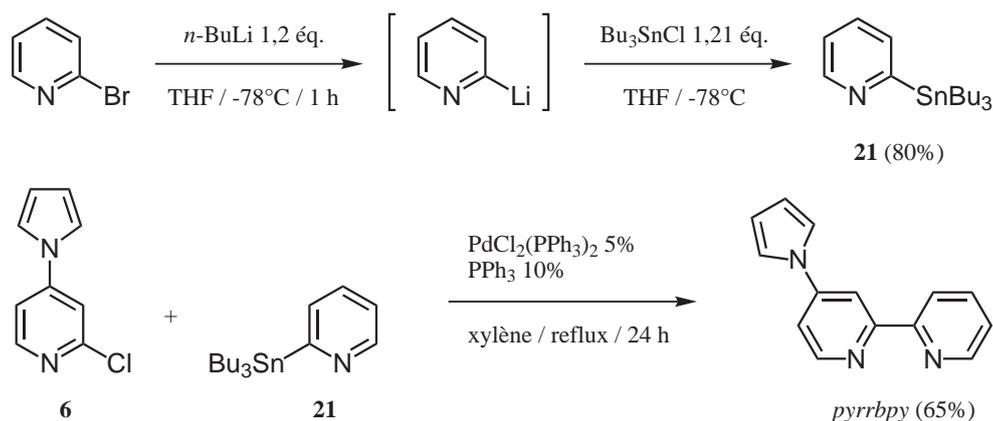


Schéma 4.25 : Synthèse de la 4-pyrrolo-2,2'-bipyridine par couplage croisé de type Stille.

4.3.3 4'-pyrrolo-2,2':6',6''-terpyridine

Fort du succès obtenu lors de la précédente synthèse à l'aide de la méthode de couplage de Stille, nous avons choisi également d'utiliser cette technique pour préparer une nouvelle terpyridine contenant le motif pyrrole. Nous avons donc commencé par mettre en réaction le dérivé 2,6-dichloré de la 4-pyrrolopyridine (**9**), lui-même préparé avec succès grâce à notre méthode de lithiation (§ 3.2.4 p. 52), avec deux équivalents du produit **21** en présence de Pd(0).

L'analyse du milieu réactionnel en fin de réaction a montré que celle-ci reste bloquée à la formation de 2-chloro-4-pyrrolo-2,2'-bipyridine **22** à hauteur de 70%, le reste du milieu étant le substrat de départ non consommé (schéma 4.26). L'inhibition de la seconde étape pourrait s'expliquer par coordination du palladium par la bipyridine formée, bloquant ainsi le cycle catalytique. Une telle limitation avait déjà été observée durant de précédents travaux menés au laboratoire sur le 4-DMAP [111].

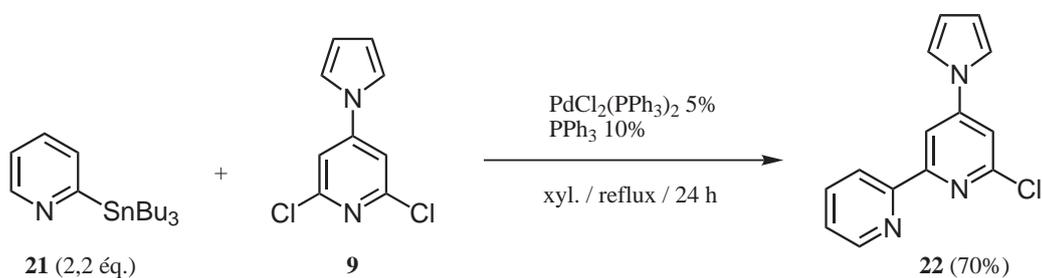


Schéma 4.26 : Essai de préparation de la 4'-pyrrolo-2,2':6',6''-terpyridine par couplage de Stille "one pot".

En conséquence, nous avons opté pour un couplage séquentiel qui devait permettre d'introduire les deux pyridines latérales à l'aide de deux couplages successifs. Un premier équivalent du produit **21** a été couplé à la 2,6-dichloro-4-pyrrolopyridine (**9**). Le milieu réaction-

nel a ensuite été placé sans purification en réaction avec un nouvel équivalent de produit **21** et une nouvelle quantité de catalyseur (schéma 4.27).

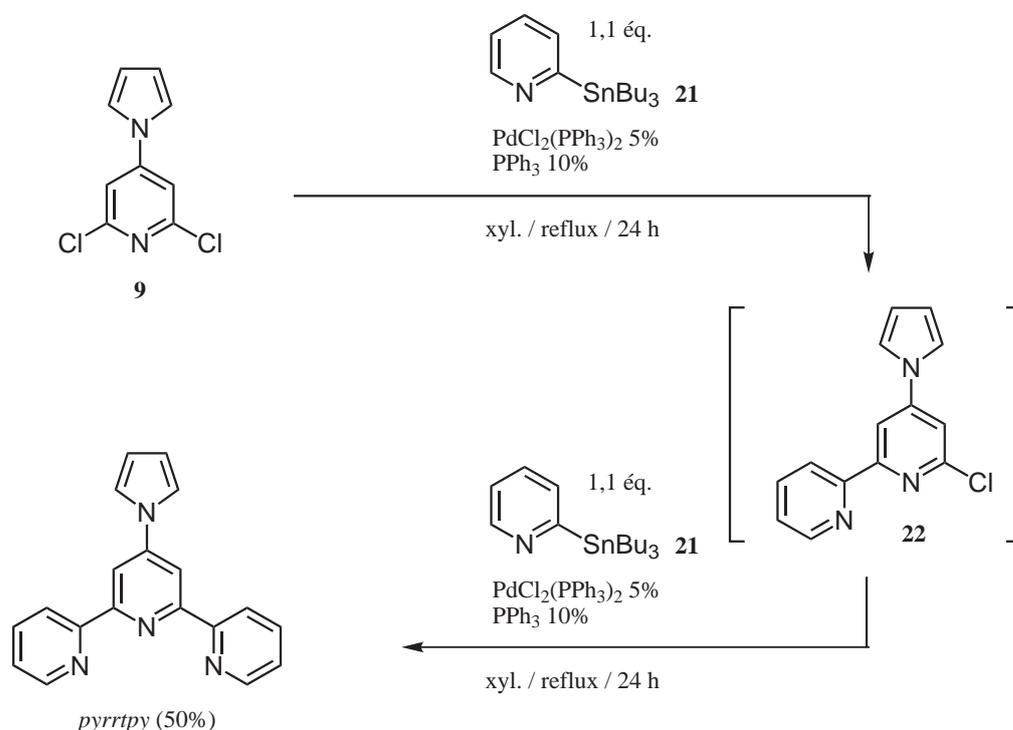


Schéma 4.27 : Synthèse de la 4'-pyrrolo-2,2' :6',6''-terpyridine par couplages de Stille.

Grâce à cette séquence à deux étapes, nous avons pu isoler la terpyridine attendue (*pyrrtpty*) avec un rendement de 50% après précipitation sélective dans Et_2O . Ce qui laisse penser que chacun des couplages procède effectivement à 70% comme dans notre premier essai. Signalons d'ailleurs que le rendement obtenu est très bon pour un couplage en série terpyridine.

4.3.4 4,4''-dipyrrolo-2,2' :6',6''-terpyridine

Pour élargir notre chimiothèque de ligands porteurs de substituants pyrrole, nous nous sommes penchés sur la préparation de la 4,4''-dipyrrolo-2,2' :6',6''-terpyridine.

Essai par couplages de Stille

La première tentative a consisté à réaliser à nouveau un double couplage de Stille "one pot", le dérivé organostannique portant ici le motif pyrrole. Nous avons pu remarquer que la 2-tributylstannyl-4-pyrrolopyridine (**10**) avait une stabilité limitée et pouvait se réduire relativement facilement (§ 3.2.5 p. 54), ce qui laissait présager une difficulté supplémentaire par rapport aux synthèses de ligands précédentes. C'est pourquoi nous avons opté pour

un couplage avec la 2,6-dibromopyridine, qui plus réactive, devait permettre au dérivé organostannique de réagir plus rapidement. Malheureusement, la formation de la terpyridine attendue n'a pas pu être observée (schéma 4.28).

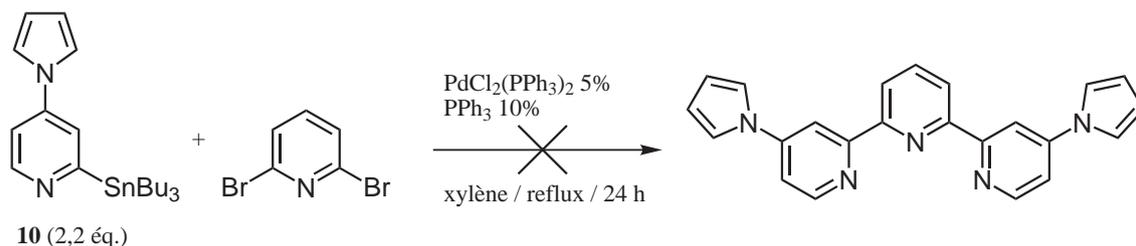


Schéma 4.28 : Essai de préparation de la 4,4''-dipyrrolo-2,2' :6',6''-terpyridine par couplage de Stille "one pot".

Notre seconde approche c'est ensuite orientée vers la voie séquentielle de couplage à deux étapes depuis la 2,6-dichloropyridine. Là encore, le produit attendu n'a pas pu être isolé (schéma 4.29). Ces deux essais tendent à démontrer que la 2-tributylstannyl-4-pyrrolopyridine n'est pas suffisamment réactive dans ce type de couplage et seule la 4-pyrrolopyridine est isolée.

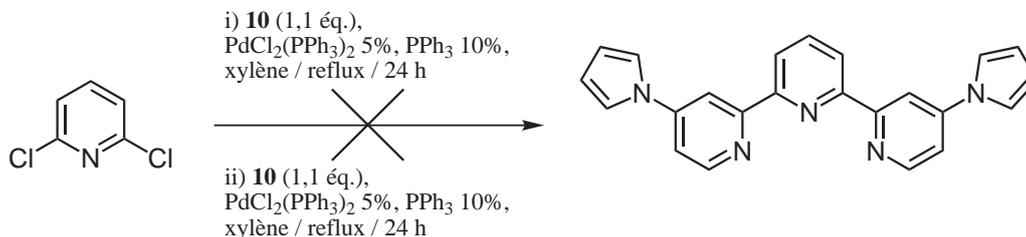


Schéma 4.29 : Essai de préparation de la 4,4''-dipyrrolo-2,2' :6',6''-terpyridine par couplages de Stille.

Essai par réaction de Jameson & Guise

Faute de ne pouvoir utiliser un dérivé organométallique, nous avons en dernier lieu tenté de réaliser cette synthèse par construction de cycle de type Jameson & Guise (schéma 4.30) puisque nous avons été capable de préparer les dérivés **13** et **14** nécessaires (§ 3.2.6 p. 55).

L'analyse en RMN ^1H des produits de la réaction n'a pas permis de mettre en évidence la formation de la terpyridine recherchée. En revanche, les produits de départ étaient encore présents en quantité significative.

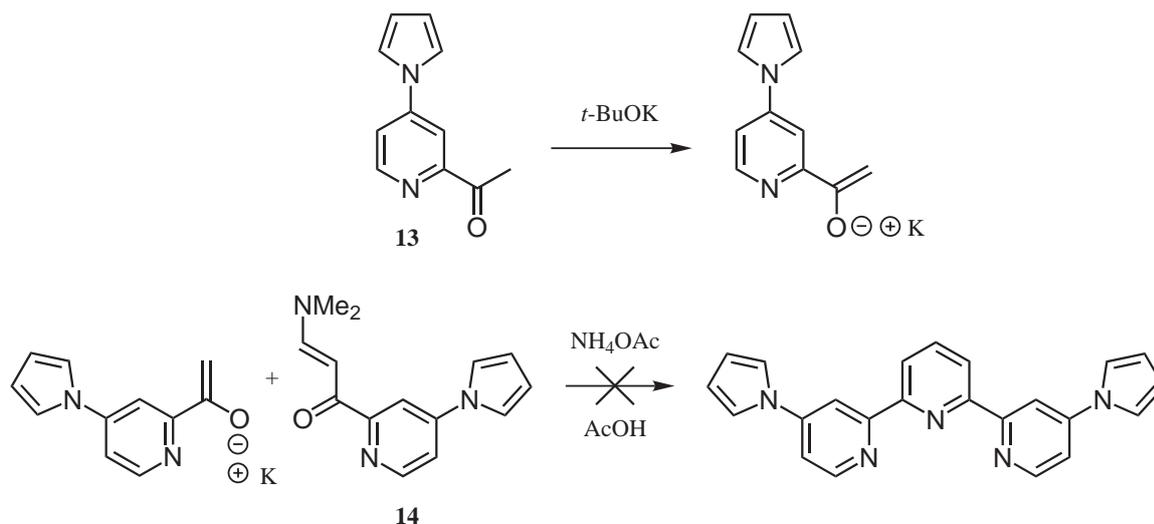


Schéma 4.30 : Essai de préparation de la 4,4''-dipyrrolo-2,2':6',6''-terpyridine par réaction de Jameson & Guise.

4.4 Synthèses des ligands à motif pyrrolidine

Conformément aux synthèses de ligands bipyridines et terpyridines portant un motif pyrrole, nous nous sommes ensuite tournés vers la préparation de leurs homologues portant des motifs pyrrolidines.

4.4.1 4,4'-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine

De manière intuitive, ce nouveau ligand à motif pyrrolidine devrait être directement obtenu par homocouplage au nickel par analogie à son homologue en série pyrrole (§ 4.3.1 p. 77).

Par homocouplage

Les premiers essais avec le système $\text{NiCl}_2\text{-PPh}_3\text{-Zn(0)}$ et la 2-chloro-4-pyrrolidinopyridine (**17**, § 3.3.3 p. 58) n'ont pas permis d'obtenir le produit d'homocouplage attendu. La réaction ne conduit qu'à la réduction quantitative de la liaison C-Cl. Plus surprenant, le même résultat a été obtenu avec le système $t\text{-BuONa-NiCRA-PPh}_3$ pourtant connu pour être beaucoup moins réducteur que le réactif précédent (schéma 4.31).

La réduction du produit **17** peut être liée à la forte augmentation de densité de charge du cycle pyridinique induite par le substituant pyrrolidine.

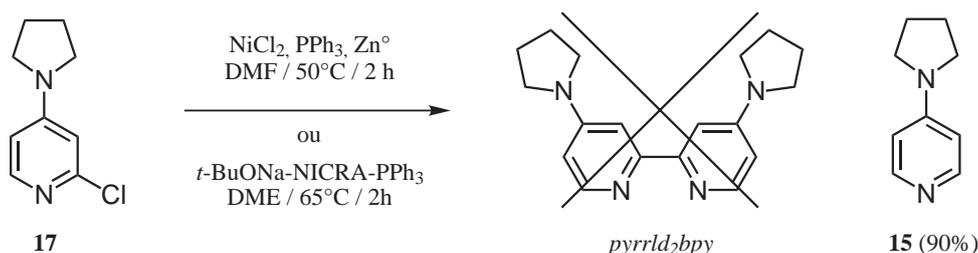


Schéma 4.31 : Essai de préparation de la 4,4'-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine par homocouplage.

Par couplage-croisé

Nous nous sommes donc tournés de nouveau vers un couplage croisé de type Stille pour réaliser l'équivalent de l'homocouplage précédent à l'aide du produit **17** et de la 2-tributylstannyl-4-pyrrolidinopyridine (**20**, § 3.3.4 p. 59) en présence d'un catalyseur au palladium (schéma 4.32).

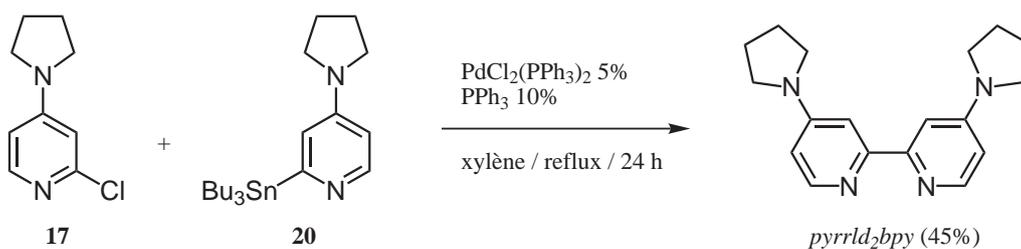


Schéma 4.32 : Synthèse de la 4,4'-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine par couplage de Stille.

Grâce à cette méthode, la bipyridine attendue a pu être finalement isolée par chromatographie sur colonne de silice avec un rendement de 45%. Le processus de couplage est ici à nouveau handicapé par la réduction du dérivé halogéné et par la destannylation mis en évidence en GCMS par la présence d'une large fraction de produit de réduction.

4.4.2 4-dipyrrolidino-2,2'-bipyridine

Pour ce second ligand à motif pyrrolidine, nous avons réitéré la méthode précédente mais à l'aide cette fois-ci de la 2-tributylstannylpyridine (schéma 4.33).

Ainsi, le couplage pallado-catalysé entre les produits **17** et **21** nous a permis d'obtenir la bipyridine attendue (*pyrrldbpy*) avec un rendement de 41%. Encore une fois, le produit de réduction est toujours observé comme produit secondaire et les essais d'amélioration de cette réaction (DMF, Dioxane, température plus basse, dérivé bromé, catalyseurs $\text{Pd}_3(\text{dba})_3$ ou $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, ajout de CuI) sont restés infructueux.

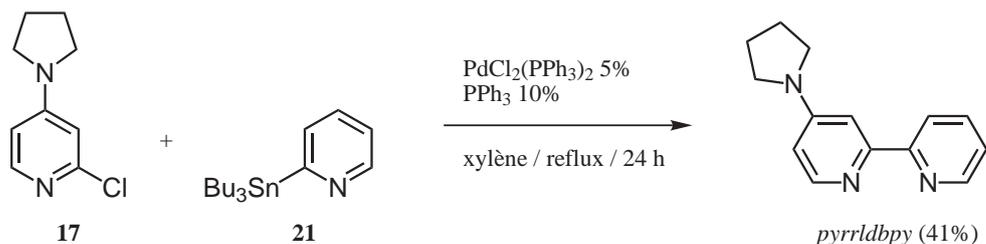


Schéma 4.33 : Synthèse de la 4-dipyrroliidino-2,2'-bipyridine par couplage de Stille.

4.4.3 4'-dipyrroliidino-2,2' :6',2''-terpyridine

Pour la synthèse de cette nouvelle terpyridine, l'introduction de deux pyridines n'a pas pu être effectuée non plus en une seule étape même en présence d'un excès du dérivé organostannique (jusqu'à 3 équivalents). Nous avons donc opté de nouveau pour une synthèse à deux étapes faisant intervenir successivement deux couplages de Stille à partir de la 2,6-dichloro-4-pyrrolopyridine (**19**, § 3.3.3 p. 59) avec le produit **21** en présence de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (schéma 4.34).

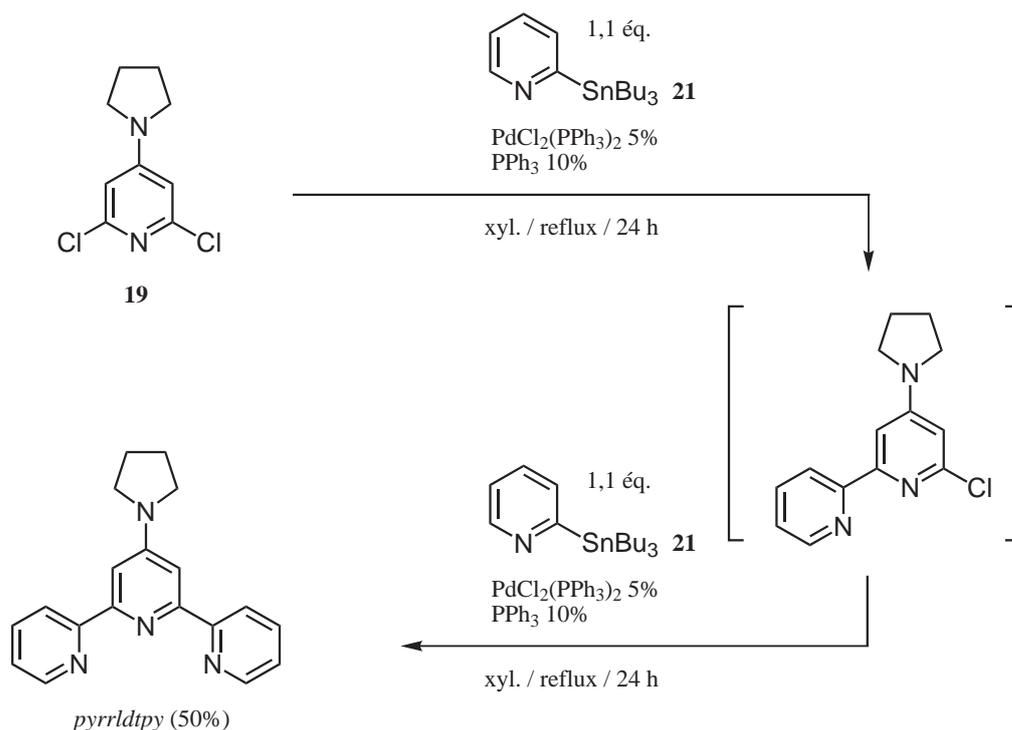


Schéma 4.34 : Synthèse de la 4'-pyrroliidino-2,2' :6',2''-terpyridine par couplages de Stille.

La terpyridine attendue (*pyrrldtpty*) est ici isolée avec un rendement acceptable de 50%. L'effet inductif-attracteur des atomes de chlore a ici probablement eu un effet d'appauvrissement en électrons du noyau pyridinique, rendant ainsi la réduction moins prépondérante que précédemment.

4.4.4 4,4''-dipyrrolidino-2,2' :6',2''-terpyridine

Cette synthèse faisant intervenir la 2-tributylstannyl-4-pyrrolidinopyridine (**20**) conduit bien à formation de la terpyridine recherchée (*pyrrld₂bpy*) avec un rendement de 20% (schéma 4.35).

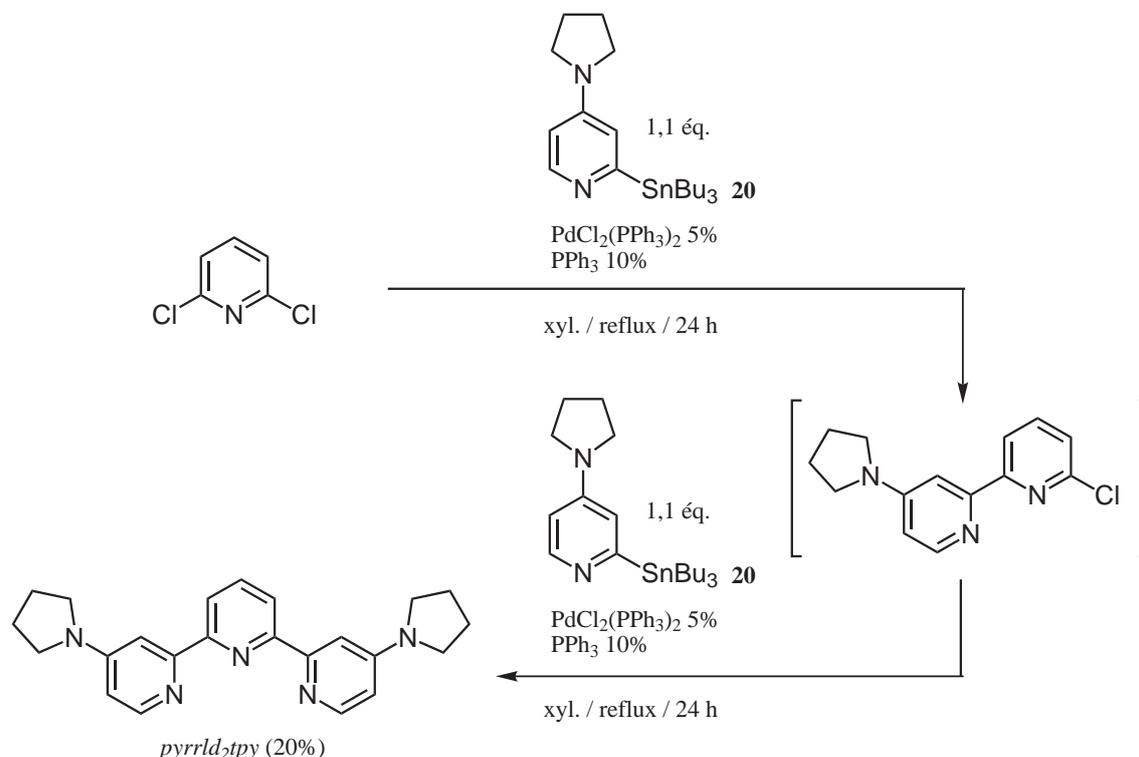


Schéma 4.35 : Synthèse de la 4,4''-dipyrrolidino-2,2' :6',2''-terpyridine par couplages de Stille.

Ici encore, nous avons pu observer la réduction notable du précurseur portant le substituant pyrrolidine. En effet, lors de la synthèse du produit **20** (§ 3.3.4 p. 59) nous avons déjà pu remarquer que ce composé avait une forte tendance à la proto-déstannylation.

4.4.5 4,4',4''-tripyrrolidino-2,2' :6',2''-terpyridine

Le succès de la synthèse des deux terpyridines à motifs pyrrolidine que nous venons de décrire nous a encouragé à explorer la synthèse de l'homologue trisubstitué. Toutefois, nous n'avons été en mesure d'observer la formation de ce produit qu'à l'état de traces (schéma 4.36). Cette limitation peut à nouveau s'expliquer par la grande proportion de produit de réduction des différents réactifs qui est retrouvée en fin de réaction.

Notons également que la faiblesse des rendements en série terpyridine di- et trisubstituée peut être attribuée à une forte coordination du catalyseur par le ligand formé qui est très électro-donneur.

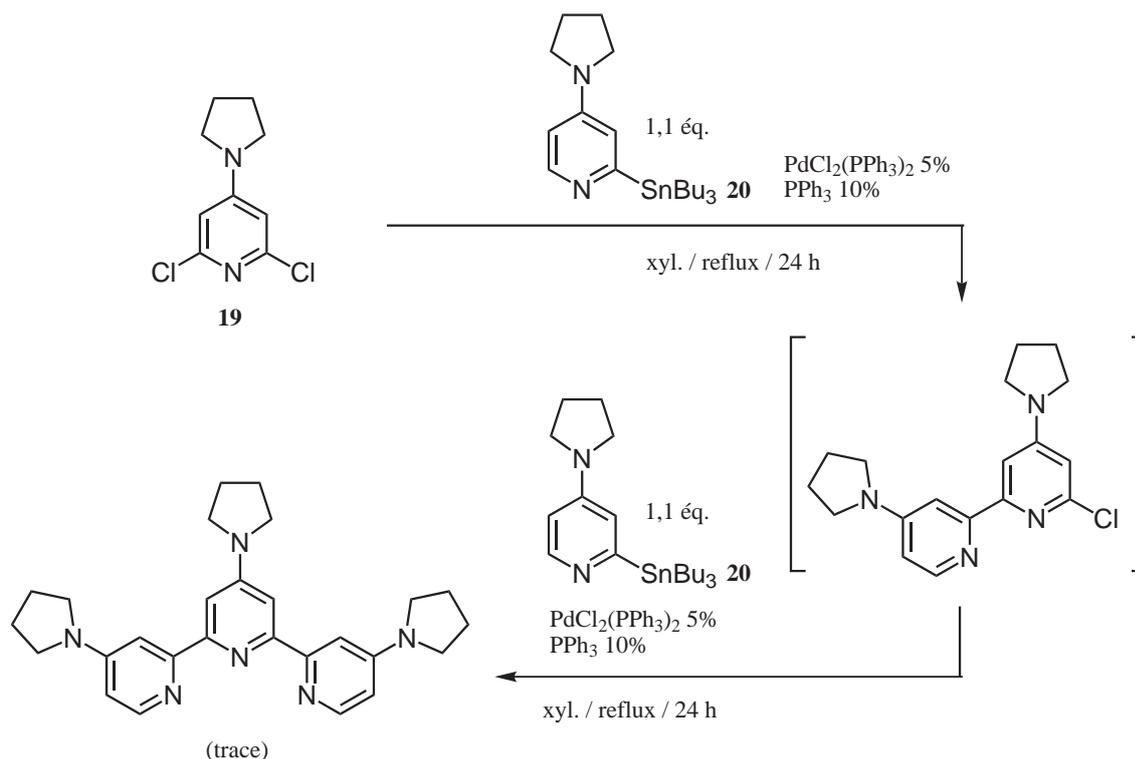


Schéma 4.36 : Synthèse de la 4,4',4''-tripyrrolidino-2,2':6',2''-terpyridine par couplages de Stille.

4.5 Synthèses des ligands carboxyliques

Les ligands carboxyliques nous seront tout particulièrement utiles lors de la préparation des complexes hétéroleptiques. Comme nous avons pu le voir précédemment, les photosensibilisateurs à base de complexes de ruthénium comportent au moins un ligand acide qui assure l'accrochage sur la surface d'un film d'oxyde semi-conducteur tel que le TiO₂ (§ 1.4.2 p. 15).

4.5.1 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine

La synthèse du ligand bidentate 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (*dc bpy*) a déjà fait l'objet de plusieurs voies de synthèse. Il est généralement obtenu par oxydation de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (*dm bpy*) préparée au préalable. Nous avons donc tout d'abord cherché à synthétiser la *dm bpy* en exploitant la même méthodologie utilisée précédemment.

La 2-chloro-4-picoline (**24**) a été obtenue par lithiation régiosélective de la 4-picoline (**23**) [236] puis engagée dans un homocouplage au nickel pour conduire à la *dm bpy* avec un très bon rendement isolé de 71% (schéma 4.37).

Enfin, l'oxydation de la *dm bpy* à l'aide de 6 équivalents de CrO₃ dans H₂SO₄ nous a permis d'obtenir la *dc bpy* attendue avec un excellent rendement de 90% (schéma 4.38).

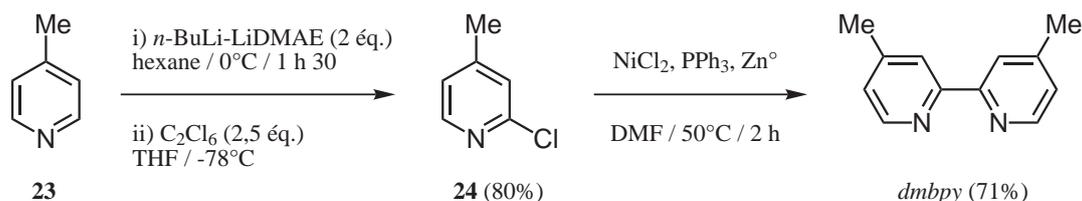


Schéma 4.37 : Synthèse la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

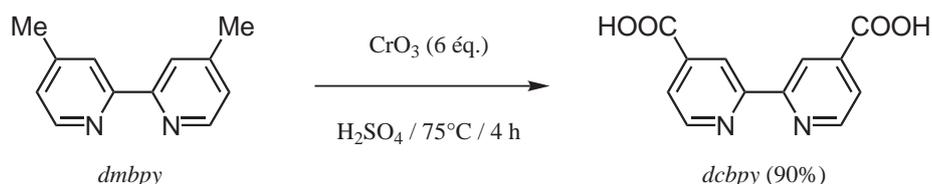


Schéma 4.38 : Synthèse la 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine.

4.5.2 4,4',4''-tricarboxy-2,2' :6',2''-terpyridine

La préparation du ligand tridentate 4,4',4''-tricarboxy-2,2' :6',2''-terpyridine (*tctpy*) peut également être réalisée par oxydation de son homologue triméthyl [64, 390]. L'obtention de la 4,4',4''-triméthyl-2,2' :6',2''-terpyridine (*tmtpy*) a été décrite par construction de cycle ou par couplage direct de la 4-picoline avec des rendements modérés [391–393]. Toutefois, la synthèse de la *tmtpy* par couplage croisé offre de meilleurs rendements [387] et correspond là encore à la méthodologie que nous avons adoptée.

La 2,6-dichloro-4-picoline (**25**) a été obtenue par remétallation du produit **24** en suivant les conditions précédemment publiées (schéma 4.39) [236]. Nous avons par ailleurs été capable d'optimiser la synthèse de la 2-tributylstannyl-4-picoline (**26**) en utilisant seulement 1 équivalent de Bu_3SnCl comme électrophile à l'instar des conditions que nous avons mises au point pour le composé **20** (§ 3.3.4 p. 59).

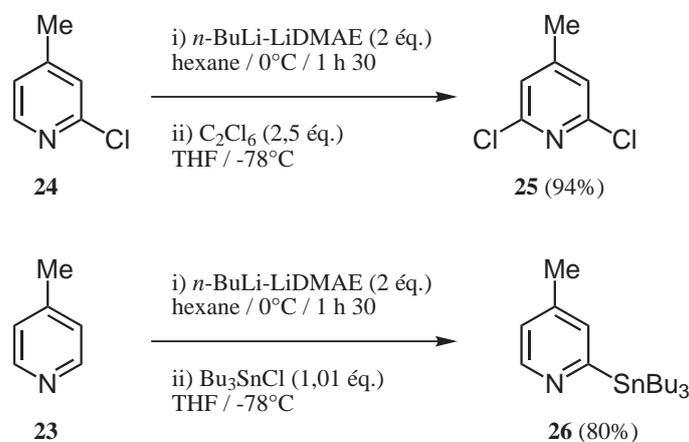


Schéma 4.39 : Synthèses de la 2-tributylstannyl-4-picoline et de la 2,6-dichloro-4-picoline.

Ces deux précurseurs ont ensuite fait l'objet de deux couplages de Stille successifs pour aboutir à la *tmtpy* avec un rendement tout à fait satisfaisant de 55%. La terpyridine *tctpy* est enfin obtenue par oxydation de la *tmtpy* à l'aide de 9 équivalents de CrO_3 dans H_2SO_4 avec un rendement de 41%, comparable aux valeurs rapportées par ailleurs (schéma 4.40).

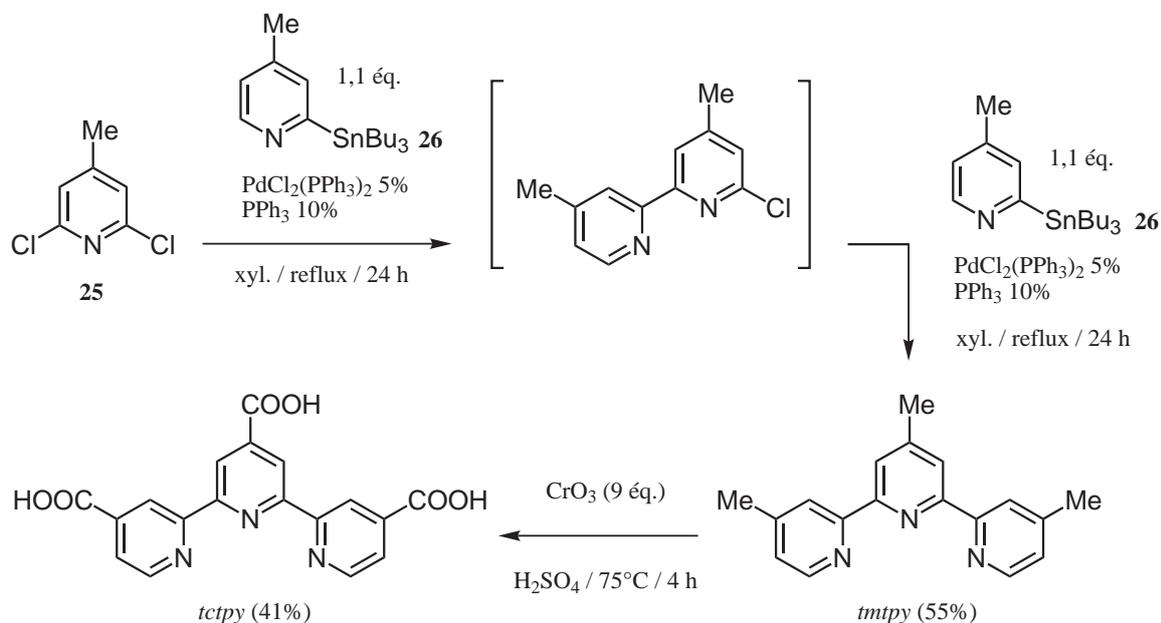


Schéma 4.40 : Synthèse de la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine.

Comme nous venons de le voir, les dérivés halogénés et organostanniques des pyridines étudiées au chapitre 4 (p. 61) ont été particulièrement utiles pour la synthèse de nouveaux ligands. Engagés dans des réactions de couplages, ils ont permis de synthétiser des ligands bipyridines et terpyridines portant un ou deux substituants pyrroles ou pyrrolidines. La flexibilité et l'efficacité de la voie de synthèse que nous avons adoptée nous a également permis de préparer les ligands *dcbpy* et *tctpy* avec des rendements comparables à ceux décrits dans la littérature. L'ensemble des ligands ainsi obtenus possède un caractère électro-donneur variable qui pourra nous aider à moduler les propriétés de complexes du ruthénium(II).

Chapitre 5

Synthèses et propriétés des complexes du ruthénium

Nous allons à présent nous intéresser aux composés de coordination du ruthénium(II) portant des ligands polypyridines. Selon les ligands présents autour du centre métallique, nous distinguerons dans ce travail trois grandes familles de complexes. Les complexes homoleptiques dans lesquels tous les ligands coordonnés au ruthénium sont identiques, les composés bis-hétéroleptiques lorsque les ligands sont de deux types, et enfin tris-hétéroleptiques comportant trois ligands différents. Remarquons d'ailleurs que dans les composés hétéroleptiques, chacun des ligands peut être présent à plus d'un exemplaire dans la sphère de coordination octaédrique du métal. Dans ce chapitre seront présentés, d'une part, la synthèse de nouveaux complexes du ruthénium(II) à partir des nouveaux ligands bipyridines et terpyridines que nous venons de présenter et, d'autre part, leurs propriétés. Les complexes qui vont être décrits sont successivement de nature homoleptique, bis- et tris-hétéroleptique. Avant d'aller plus loin il est important de faire un point sur l'état de l'art concernant ces complexes polypyridiniques du ruthénium(II).

5.1 Introduction aux complexes polypyridiniques du ruthénium

Les complexes du ruthénium(II) sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications, en particulier comme photosensibilisateurs pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellule de type DSC (introduction générale § 1.4 p. 13). Le besoin d'optimiser les performances de tels dispositifs a engendré une demande croissante en complexes ayant des propriétés spectrales et physico-chimiques modulables. A ce titre, la variation des ligands coordonnés au Ru(II) induit des effets considérables sur les propriétés physico-chimiques du complexe. Ce qui se traduit sur l'efficacité de la sensibilisation

du semi-conducteur utilisé dans les cellules photovoltaïques [51, 64, 394] mais aussi par exemple dans la réduction catalytique du CO₂ [395, 396].

La combinaison de ligands présents dans la sphère de coordination du Ru(II) doit faciliter l'absorption de la lumière disponible, et conduire à un état excité dont l'énergie doit être suffisamment élevée pour conduire au piégeage de l'électron photo-excité par la bande de conduction du semi-conducteur [390, 397]. La durée de vie de l'état excité doit être également importante pour permettre à l'électron d'effectuer ce transfert [397–399]. La combinaison de ligands dans un photosensibilisateur peut faire varier le niveau d'énergie de l'état excité [397–404], et en conséquence la longueur d'onde d'absorption et d'émission ainsi que la durée de vie de l'état excité des complexes [349, 397–399, 405–407]. Tous ces paramètres doivent être optimisés dans le but d'accroître l'efficacité de la cellule qui utilise ces complexes comme photosensibilisateur [397, 408].

L'intérêt des complexes diimines du ruthénium(II) ne se limite pas à la conversion de l'énergie solaire, ils se sont également montrés intéressants dans l'élaboration de machines et moteurs moléculaires [409–417], en optique non linéaire [418–427], en pharmacologie [428–430], comme catalyseurs de transfert multi-électronique [431], dans les sondes fluorescentes et électrochimiques d'anions spécifiques [432], comme catalyseurs pour la réaction de déplacement du gaz à l'eau [433–435], pour l'hydroformylation [436] et comme réactif facilitant la réduction du CO₂ en CO et en formiate [395, 437–440].

5.1.1 Origines des propriétés photophysiques

L'étude des propriétés photo-induites des complexes polypyridiniques du ruthénium a permis d'approfondir la compréhension des processus de transfert d'énergie et d'électrons au sein de telles structures [112, 398, 441]. La théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer la structure électronique et la nature des transitions électroniques des complexes polypyridiniques du Ru(II). Les orbitales des complexes sont résolues par combinaison linéaire des orbitales atomiques s,p,d du ruthénium et des orbitales moléculaires σ et π des ligands polypyridiniques. La figure 5.1 illustre la configuration électronique d'un complexe octaédrique du Ru(II). Pour des raisons de simplicité, certaines orbitales ont été regroupées sous un seul trait.

La figure 5.1 met également en évidence la nature des transitions électroniques habituellement observées en spectroscopie électronique d'absorption UV-Vis. Les complexes polypyridiniques des métaux de transition peuvent présenter quatre types de transitions :

- Transitions centrées sur le métal : MC (Métal Centered) $d\pi_{Ru} \rightarrow d\sigma_{Ru}^*$.

Egalement appelées transition d-d, elles s'opèrent entre les orbitales $d\pi_{Ru}$ et $d\sigma_{Ru}^*$ centrées sur le métal. Interdites pour des raisons de symétrie, les bandes d'absorption correspondantes sont rarement observées (ϵ allant de 1 à 150 M⁻¹cm⁻¹ pour les com-

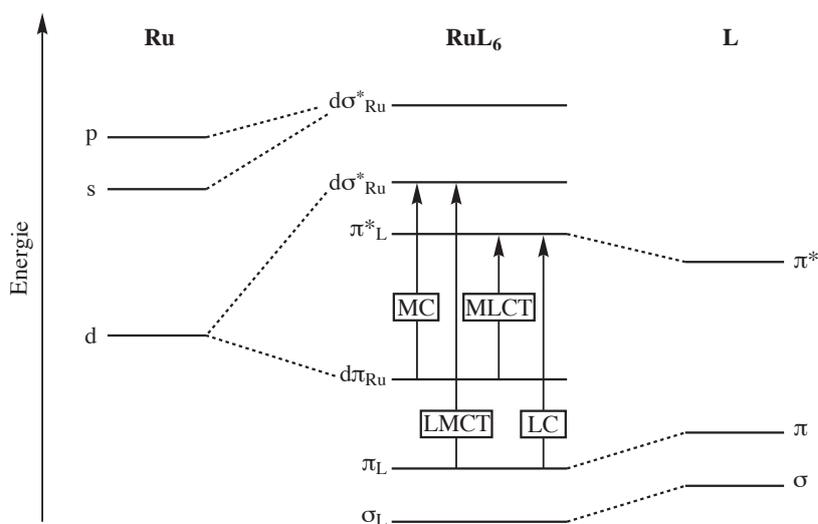


Figure 5.1 : Représentation schématique des niveaux énergétiques dans un complexe octaédrique du Ru(II). Les flèches indiquent quatre types de transitions électroniques localisées sur les orbitales moléculaires : centrée sur le métal (MC) ; transfert de charge ligand-vers-métal (LMCT) ; transfert de charge métal-vers-ligand (MLCT) et centrée sur le ligand (LC).

plexes octaédriques et pouvant atteindre $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour des systèmes non centrosymétriques).

- Transitions de transfert de charge métal vers ligand : MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert) $d\pi_{Ru} \rightarrow \pi_L^*$.

Ces transitions impliquent un transfert d'électrons des orbitales $d\pi_{Ru}$ centrées sur le métal vers les orbitales anti-liantes π_L^* des ligands. Les transitions MLCT sont habituellement observées dans le domaine visible du spectre d'absorption et se présentent sous forme de bandes mal résolues en raison de la superposition des transitions vers différentes orbitales π_L^* des ligands. Les coefficients d'extinction molaires associés à ces transitions sont en général de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

- Transitions de transfert de charge ligand vers métal : LMCT (Ligand to Metal Charge Transfert) $\pi_L \rightarrow d\sigma_{Ru}^*$.

Les transitions LMCT sont en général observées en présence de ligands réducteurs tels que I^- , Br^- et Cl^- .

- Transitions centrées sur les ligands : LC (Ligand Centered) $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$.

Souvent qualifiées de transitions "intra-ligand", elles s'opèrent entre les orbitales liantes π_L et les orbitales anti-liantes π_L^* d'un ligand. Ces orbitales ne sont que peu affectées par la complexation avec le ruthénium et sont donc souvent comparables aux bandes d'absorption des ligands seuls. Les transitions intra-ligands polypyridiniques sont toujours permises et sont généralement observées entre 200 et 300 nm avec un coefficient d'extinction molaire très élevé de l'ordre de $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Dans les complexes polypyridiniques du Ru(II), les orbitales $d\pi_{Ru}$ centrées sur le métal sont les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO). L'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) correspond quant à elle à une orbitale anti-liante π^* vacante centrée sur un ligand [112]. Par conséquent, la transition électronique de plus faible énergie est un transfert de charge métal-vers-ligand (MLCT) entre les niveaux énergétiques de ces deux orbitales frontières, et peut être assimilée à une oxydation du centre métallique simultanée à la réduction du ligand [398, 400].

L'absorption d'un photon conduit à l'état excité singulet $^1\text{MLCT}$ interconverti rapidement par croisement inter-systèmes (k_{cis}) en un état triplet $^3\text{MLCT}$ (fig. 5.2). La désactivation de l'état excité $^3\text{MLCT}$ peut alors se dérouler suivant principalement deux processus :

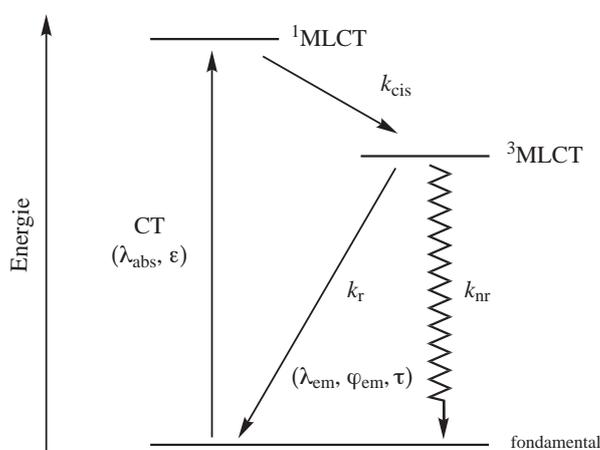


Figure 5.2 : Représentation schématique des niveaux énergétiques fondamental et excités, des processus d'activation/désactivation dans un complexe polypyrididyl du Ru(II). La flèche crénelée représente le processus non-radiatif.

- Désactivation radiative (k_r).

Le processus de désactivation radiative ne contribue en général que de façon minoritaire à la désactivation de l'état excité. Cependant ce processus permet de caractériser plus facilement l'état excité grâce à la spectroscopie électronique d'émission.

- Désactivation non-radiative (k_{nr}).

Le processus de désactivation non-radiative est en revanche le phénomène de désactivation de l'état excité le plus important.

La stabilisation de l'état excité, et donc l'abaissement du niveau d'énergie de l'orbitale LUMO (centrée sur le ligand), peut être modulée par une augmentation de la délocalisation électronique via les orbitales π -liantes du ligand et son effet électro-attracteur [442]. A l'inverse, la déstabilisation de l'état fondamental, et donc l'élévation du niveau d'énergie de l'orbitale HOMO (centrée sur le métal), peut être induite par l'augmentation de la densité de charge du ruthénium via un effet électronique σ -donneur des atomes d'azotes coordinants présents sur les ligands. Ces deux stratégies permettent de varier ou d'ajuster la transition

électronique MLCT [443]. Pour une application photovoltaïque, il est impératif d'avoir la couverture la plus large du spectre solaire (fig. 1.4 p. 3). Les connaissances actuelles concernant la préparation de ces complexes couplées à la compréhension de leur structure électronique permettent désormais de prédire l'effet des modulations synthétiques sur les propriétés photophysiques (fig. 5.3) [112, 121, 444, 445]. La stratégie "push-pull" consiste à conjuguer dans un même complexe l'effet électro-donneur d'un premier groupe de ligands pour élever le niveau énergétique de l'orbitale HOMO ("push") et l'effet électro-attracteur d'un second groupe de ligands pour abaisser le niveau énergétique de la LUMO ("pull") [443].

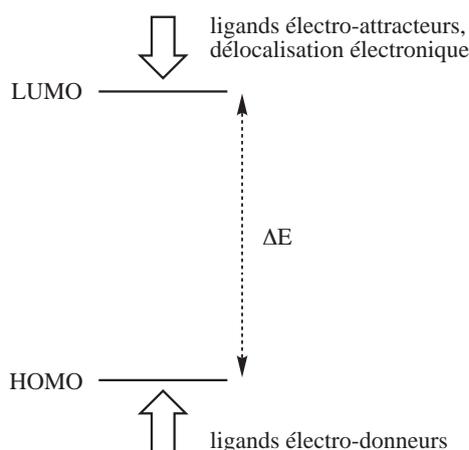


Figure 5.3 : Représentation schématique de l'ajustement des niveaux d'énergie dans un complexe polypyridiniques du Ru(II).

Les potentialités de cet ajustement ont été clairement démontrées avec des complexes bis-hétéroleptiques [112, 446–451] et des complexes tris-hétéroleptiques [405, 452–454] dans lesquels deux ou trois ligands différents sont incorporés dans un seul composé afin d'élargir l'enveloppe des bandes d'absorption MLCT. Les applications photovoltaïques et photocatalytiques ont conduit à des stratégies d'optimisation des différentes propriétés par des choix judicieux des ligands. En effet, l'incorporation de trois ligands différents avec des niveaux énergétiques π^* distincts dans les complexes hétéroleptiques permet le recouvrement des absorptions correspondantes aux transitions MLCT du niveau $d\pi_{Ru}$ vers les niveaux π_L^* de chacun des ligands [405, 453]. On comprend alors que l'élaboration de tels composés peut permettre à certains complexes d'absorber la lumière dans la quasi totalité du spectre visible, on parle alors "d'absorbants noirs" [405, 407].

De nombreuses données expérimentales concernant l'énergie des maxima d'absorption, les potentiels d'oxydation du Ru(II) et de réduction du ligand sont disponibles pour divers complexes. Elles ont permis de mettre en évidence une relation linéaire entre l'énergie lumineuse requise pour induire la transition MLCT et la différence d'énergie entre les niveaux $d\pi_{Ru}$ et le niveau π_L^* le plus bas [39, 112, 453, 455–457]. Les données spectroscopiques et électrochimiques collectées sur de nombreux complexes polypyridiniques du ruthénium

ont permis de conclure que les potentiels de première oxydation et de première réduction sont de bons indicateurs des niveaux d'énergies HOMO et LUMO respectivement [398]. Par exemple, des corrélations ont été établies entre le premier potentiel de réduction et le niveau d'énergie de la plus basse orbitale π_L^* des ligands polypyridines (LUMO) et également entre le premier potentiel d'oxydation et l'énergie de l'orbitale $d\pi_{Ru}$ la plus haute du centre métallique (HOMO).

Les études photodynamiques suggèrent que l'électron photo-excité est localisé sur le ligand de plus basse énergie sur une durée assez longue (> nanoseconde) [458–462] et que l'évolution de l'état excité, de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ par exemple, se déroule sur une durée de l'ordre de 100 fs [463]. Parallèlement, d'autres travaux ont indiqué une durée comparable pour l'injection d'électrons d'un colorant à base de ruthénium vers une couche de TiO_2 [464–467].

La dépendance des propriétés de l'état excité des complexes du Ru(II) en fonction de l'environnement de ligands est désormais bien établie [468]. Cependant, la plupart des études se sont cantonnées aux complexes homoleptiques $[Ru(L)_3]^{2+}$ et bis-hétéroleptiques $[Ru(L)_2(L')]^{2+}$ (L, L' = ligands bidentates) et $[Ru(L)_2X_2]$ (X = halogène ou pseudo-halogène) [112, 400, 417, 469]. Ce n'est que récemment que des avancées ont été apportées concernant la séparation des isomères stéréochimiques et géométriques de complexes mono- et polynucléaires du Ru(II). Ceci a permis une étude détaillée de l'effet des caractéristiques structurales des isomères sur les propriétés spectroscopiques, photophysiques et électrochimiques [470–477]. L'obtention de complexes polypyridiniques du ruthénium(II) ayant des propriétés modulables a donc nécessité de mettre au point des méthodes de synthèses flexibles et reproductibles.

Plus de 7000 publications concernant les complexes polypyridiniques du Ru(II) sont disponibles à ce jour, avec une majorité parues au cours de cette dernière décennie. Les avancées réalisées dans ce domaine permettent désormais d'envisager la synthèse de complexes ayant une plus grande diversité de ligands et par conséquent des propriétés plus modulables.

5.1.2 Méthodes de synthèse des complexes homoleptiques

La synthèse des complexes homoleptiques du type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ a tout d'abord été décrite en 1936 par Burstall. Elle implique la réaction directe à haute température entre le chlorure de ruthénium et un large excès de ligands (schéma 5.1) [478]. Trop consommatrice en ligands, elle a bien entendu conduit rapidement à préférer d'autres méthodes.

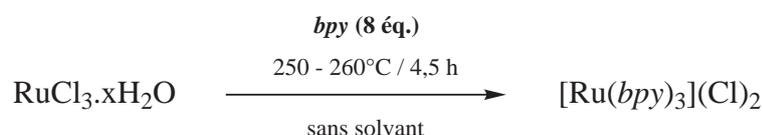


Schéma 5.1 : Synthèse de $[Ru(bpy)_3](Cl)_2$ selon Burstall.

La méthode de chauffage des réactifs dans l'éthanol au reflux développée par Palmer et Piper [479, 480] a permis d'améliorer le rendement, y compris en présence de ligands portant des motifs électro-donneurs et électro-attracteurs. Cependant, les ligands fortement désactivés tel que la 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine ne réagissent pas dans ces conditions.

Une méthode plus pratique consiste à réduire préalablement le $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec H_3PO_2 ou NaH_2PO_2 fraîchement préparé, suivi d'un bref reflux dans H_2O avec une quantité stœchiométrique de ligand diimine afin d'obtenir consécutivement les complexes $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bipyridine}$ ou phénantroline) [481–489].

En 1973, Meyer et ses collaborateurs sont parvenus à synthétiser $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ par reflux dans le DMF pendant quelques heures, directement à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et du ligand en quantité stœchiométrique (schéma 5.2) [490].

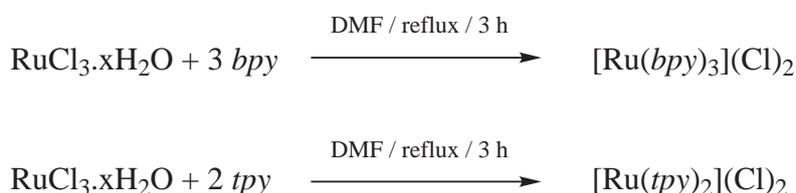


Schéma 5.2 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ selon Meyer.

Par ailleurs, $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a pu être synthétisé par réduction de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à l'aide d'hydrogène catalysé en présence de platine suivi d'un reflux dans le glycérol avec le ligand [491]. Des complexes chiraux $\text{Ru}(\text{diimine})_3$ ont été préparés au cours d'une méthode apparemment généralisable [492, 493]. Cette méthode permet de partir directement de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et d'une quantité stœchiométrique de ligands placés au reflux pendant 12 heures dans un mélange méthanol-acide acétique (4/1).

La plus grande avancée dans ce domaine est probablement l'arrivée des micro-ondes en synthèse. Au début des années 1990, Baghurst, Greene et Mingos ont montré que le dégagement de chaleur par effet diélectrique des micro-ondes pouvait fournir une méthode de synthèse générale et pratique des complexes du ruthénium(II) [494–497]. En effet, l'irradiation aux micro-ondes était déjà connue pour induire des effets particuliers sur les mouvements moléculaires, tel que la migration des ions et la rotation des dipôles en accélérant considérablement les processus de réaction [498].

Les premières synthèses sous micro-ondes ont permis de réduire le temps de réaction mais le mélange devait être placé sous haute pression dans des réacteurs scellés (schéma 5.3) [496, 497] bien que des alternatives moins efficaces par reflux dans un réacteur ouvert aient aussi été décrites [494].

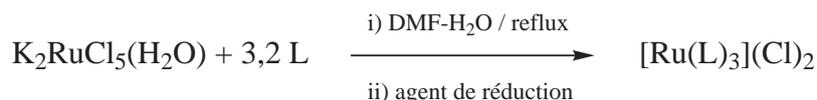


Schéma 5.5 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ à partir de $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})$.

Il est également possible de partir du précurseur $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ et 3 équivalents de ligands au reflux dans l'éthanol pendant 24 heures (schéma 5.6) [334, 509]. Comme nous allons le voir plus loin, le composé $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ est également très utile pour la synthèse des complexes hétéroleptiques.



Schéma 5.6 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ à partir de $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})$.

Dans la méthode décrite par Thomas et Deacon à la fin des années 1980, le polymère $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ est placé en réaction avec une 2,2'-bipyridine au reflux dans le 2-méthoxyéthanol afin d'obtenir le complexe homoleptique correspondant (schéma 5.7) [510]. Nous verrons dans la section suivante que cette méthode peut également être généralisée pour la préparation de complexes hétéroleptiques.

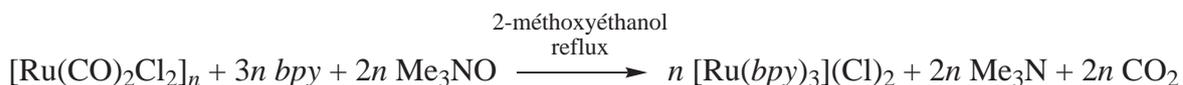


Schéma 5.7 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ selon Thomas et Deacon.

Une autre méthode impliquant la conversion de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ en complexe hétéroleptiques peut être utilisée en vue de la préparation de complexe homoleptiques (schéma 5.8) [511].



Schéma 5.8 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ selon Freedman.

5.1.3 Méthodes de synthèse des complexes bis-hétéroleptiques

La synthèse des complexes hétéroleptiques du type $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}]$ a été une avancée majeure donnant accès à une gamme très variée de complexes. Deux stratégies de synthèse ont été utilisées :

- Stratégie 1 : l'introduction de L' puis celle de 2 L.
- Stratégie 2 : l'introduction de 2 L puis celle de L'.

Stratégie 1

Une voie de synthèse développée par Anderson et Seddon en 1979 utilise la réaction d'un complexe du Ru(III) de la forme $[\text{Ru}(\text{L}')(\text{solv})\text{Cl}_3]$ avec un excès du second ligand L (schéma 5.9) [488, 493]. D'autre par, lorsque L' est un ligand terpyridine substitué, $[\text{Ru}(\text{L}')\text{Cl}_3]$ est en général synthétisé par reflux dans l'éthanol pendant plusieurs heures [506, 512, 513].

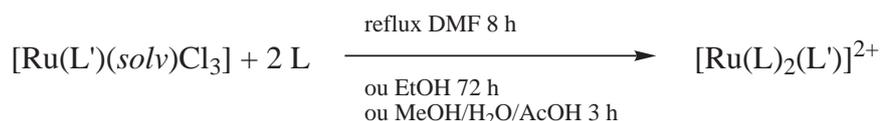


Schéma 5.9 : Synthèses des complexes bis-hétéroleptiques du ruthénium à partir de $[\text{Ru}(\text{L}')(\text{solv})\text{Cl}_3]$.

Stratégie 2

Une autre voie, plus largement utilisée, implique la réaction de $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ avec le second ligand L' dans les conditions appropriées telles que EtOH au reflux pendant 72 heures ou MeOH/H₂O/AcOH pendant 3-12 heures (schéma 5.10) [493, 509, 514, 515].

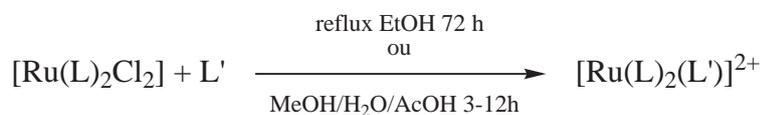


Schéma 5.10 : Synthèses des complexes bis-hétéroleptiques du ruthénium à partir de $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$.

Les complexes bis-hétéroleptiques tris-bipyridyls $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}]$ sont souvent synthétisés via un complexe intermédiaire bis-bipyridyl $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]$ dans lequel X représente un ligand anionique, la plupart du temps un ion chlorure.

En 1978, Meyer et ses collaborateurs ont pu mettre au point une méthode plus pratique qui utilise la réaction directe de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec deux équivalents de ligand dans le DMF pendant plusieurs heures en présence de LiCl (schéma 5.11) [493, 516]. Le DMF agit alors

comme un agent de réduction, convertissant le Ru(III) en Ru(II). On dénote toutefois la formation de $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ en petite quantité, provenant sans doute de la décarbonylation thermique du solvant [517].

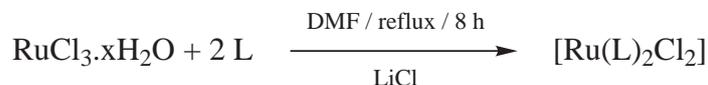


Schéma 5.11 : Stratégies de synthèse des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ selon Meyer.

L'engouement suscité par les premiers travaux de complexation aux micro-ondes sur des composés homoleptiques a motivé le développement de méthodes alternatives pour la préparation de complexes bis-hétéroleptiques (§ 5.1.2 p. 94).

Un récent brevet [518], évoque la préparation de complexes du type $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]$ complètement réalisée sous micro-ondes dans lesquels L est un ligand 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ou 4,4'-diphosphonato-2,2'-bipyridine et X un ligand monodentate anionique tel que NCS^- (schéma 5.12). Dans une première étape, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et deux équivalents de ligands *dcbpy* sont irradiés aux micro-ondes dans le DMF pendant 12 minutes afin d'obtenir le complexe $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$. Ce dernier est isolé puis placé en réaction dans une seconde étape avec *t*-Bu₄NNCS dans un mélange DMF-H₂O sous irradiation micro-ondes pendant 30 minutes.

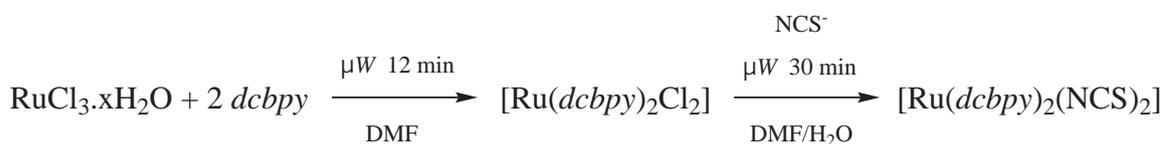


Schéma 5.12 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (N3) aux micro-ondes.

Peu de temps après, la synthèse des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ sous micro-ondes a été étendue aux 2,2'-bipyridine, 4,4'-diméthyl et 4,4'-diterbutyl-2,2'-bipyridine [519]. Cependant, les travaux décrits partent de l'oligomère $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ (*cod* = cyclooctadiène) qu'il faut préparer au préalable (schéma 5.13).

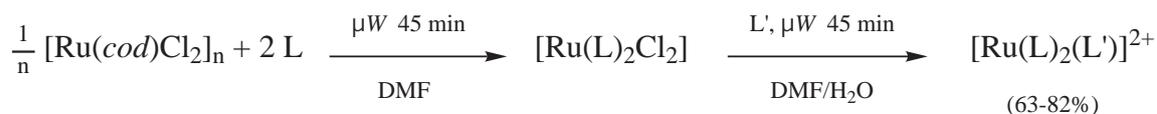


Schéma 5.13 : Synthèse des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ sous micro-ondes (*cod* = cyclooctadiène).

En 1982, $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ et $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ optiquement résolus ont été mis en réaction avec différentes bipyridines en présence de Me_3NO comme agent de décarbonylation afin d'obtenir $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ [520]. Cette méthode a été employée par Keene et ses collaborateurs pour préparer des isomères géométriques de complexes contenant deux molécules du même ligand bidentate dissymétrique [521]. Par ailleurs, Hua et von Zelewsky ont décrit une méthode similaire à partir de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{py})_2]^{2+}$ (schéma 5.14) [522, 523].

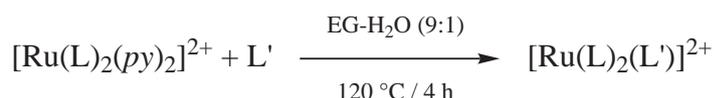


Schéma 5.14 : Synthèse de complexes bis-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ à partir de $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{py})_2]^{2+}$ (py = pyridine).

Le complexe diméthylsulfoxyde $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, formé par la réaction de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec le DMSO, est également un produit de départ très utile dans la préparation des complexes hétéroleptiques (schéma 5.15). En effet, l'addition d'un ligand bidentate L' sur $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ dans un solvant non-donneur permet d'échanger deux ligands DMSO pour former $[\text{Ru}(\text{L}')(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ [524]. La labilité des ligands DMSO et Cl^- permet de les remplacer par un autre ligand bidentate L afin d'obtenir $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ [93, 525]. A l'inverse, la réaction de $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$ avec un second ligand L' conduit à $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ avec rétention de la stéréochimie [526–528].

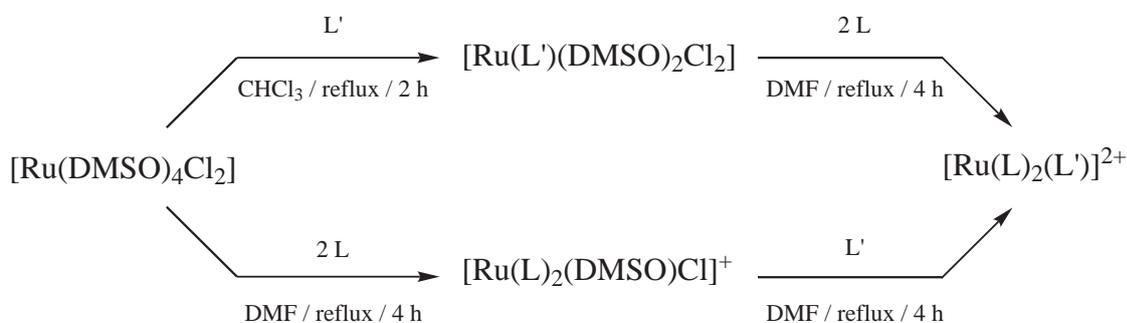


Schéma 5.15 : Synthèses de complexes bis-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ à partir de $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$.

5.1.4 Méthodes de synthèse des complexes tris-hétéroleptiques

Les complexes hétéroleptiques tris-diimes du ruthénium(II) du type $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ contenant trois ligands bidentates différents ont été décrits au début des années 1980. Les premiers exemples de synthèse utilisaient le dimère $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ comme synthon initial [520] puis ont évolué vers l'oligomère $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ qui est préparé à partir du $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ commercial [529, 530]. En effet, la facilité de clivage du polymère et le contraste de labilité entre

les ligands carbonyles et chlorures ont apporté une excellente voie de synthèse pour ces complexes à ligands mixtes.

Black, Deacon et Thomas ont développé l'utilisation de $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ comme précurseur pour la préparation de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ (schéma 5.16) [453, 520, 531–538].

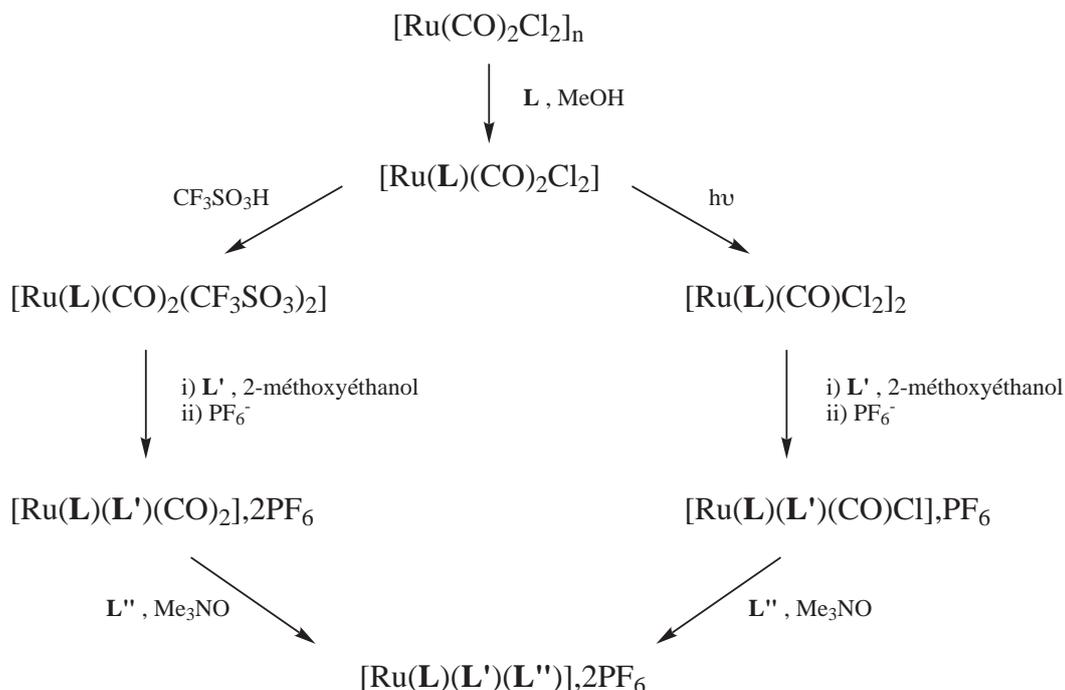


Schéma 5.16 : Synthèses de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ à partir de $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$.

Il existe deux voies de synthèse vers les complexes $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ basées sur $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$. Dans les deux cas, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ est converti en $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ par chélation du premier ligand L dans le méthanol [510, 531, 532]. Les deux méthodes divergent à partir de ce composé commun. Dans la première méthode, les ligands chlorures sont échangés par des ions triflates [452, 531, 533, 539] suivie d'une substitution de cet anion relativement labile par un second ligand diimine L' [510, 531]. Dans la seconde méthode, la photodécarbonylation de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ conduit à un complexe dinucléaire intermédiaire $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ qui peut subir un clivage en présence d'un ligand fortement chélatant [540]. Dans les deux cas, l'étape finale procède via une décarbonylation par Me_3NO en présence du troisième ligand L'' [452, 453, 520, 538].

Toutefois, ces méthodes présentent des limitations. Par exemple, il est difficile d'introduire un ligand contenant des groupements anioniques tels que les carboxylates et les phosphonates lors de la première étape. Cette limitation peut être contournée en inversant l'ordre d'addition des ligands ou par une légère modification des conditions expérimentales. Il est également possible d'assister le départ des ions chlorures par précipitation sous forme

d'AgCl.

Une autre limitation importante de cette méthode impose que tous les ligands soient bidentates. Il n'est donc pas possible d'avoir accès aux complexes contenant des halogènes ou pseudo-halogènes comme NCS^- . La nécessité d'une voie de synthèse qui permette l'incorporation de tels ligands plus efficacement dans les complexes du ruthénium(II) est donc apparue. Parmi elles, les méthodes basées sur le précurseur $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ ont été décrites plus récemment [541, 542] ce qui explique que cette procédure n'ait pour l'heure pas encore été largement utilisée (schéma 5.17).

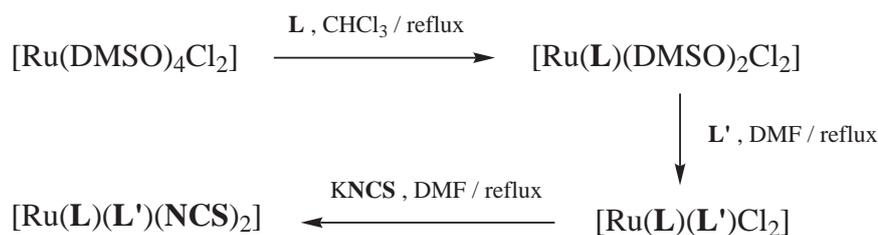


Schéma 5.17 : Synthèse de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ à partir de $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$.

La réaction de $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ avec un ligand diimine L dans un solvant à bas point d'ébullition tel que le chloroforme, conduit à $[\text{Ru}(\text{L})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ [541]. Le second ligand L' est alors introduit dans le DMF à plus haute température par substitution des ligands DMSO résiduels afin de conduire au complexe $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')\text{Cl}_2]$ [541]. Enfin, le remplacement des ligands chlorures résiduels par des ligands thiocyanates peut s'effectuer dans le DMF avec un excès de KSCN à haute température pour obtenir $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{NCS})_2]$. Cette famille de complexes présente en général une absorption spectrale similaire au composé N3, une caractéristique importante en vue d'une utilisation dans les DSC.

La méthode basée sur $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ peut également être exploitée pour obtenir des complexes tris-hétéroleptiques bien qu'elle n'ait été utilisée que dans deux exemples pour le moment (schéma 5.18) [511].

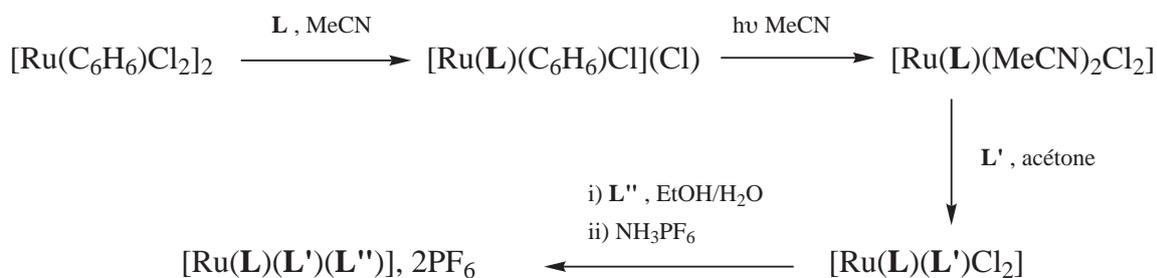


Schéma 5.18 : Synthèse de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ à partir de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$.

Une méthode conceptuellement plus simple repose de la réaction de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec des ligands successivement différents dans le DMF en présence de LiCl et dans des conditions de plus en plus dures [493]. La dernière étape de remplacement des ligands chlorures avec le troisième ligand bipyridine est réalisée dans l'éthanol ou dans un mélange MeOH/H₂O/CH₃CO₂H (schéma 5.19). Cependant, l'obtention d'un mélange de complexes nuit à la purification du complexe recherché.

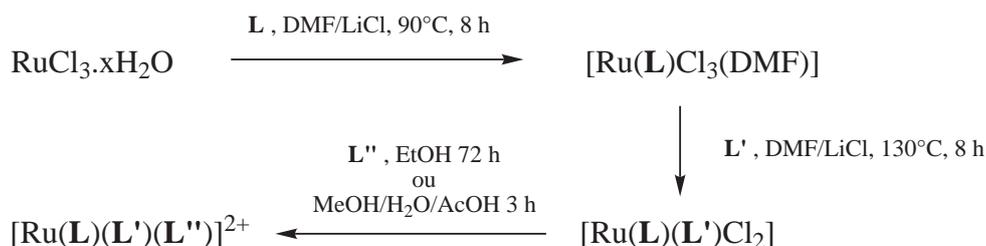


Schéma 5.19 : Synthèse de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$ à partir de RuCl_3 .

Une synthèse ingénieuse repose sur l'utilisation d'un complexe $[\text{Ru}(\text{L})(\text{biq})_2]^{2+}$. Le principe est de substituer un ligand biquinoline (biq) par l'acétonitrile. Cet acétonitrile est alors finalement déplacé par un troisième ligand diimine. Cette méthode a permis de conduire à plusieurs complexes et implique la présence d'un ligand biquinoline sur le complexe final [543]. Une approche similaire a été utilisée par Sauvage et ses collaborateurs pour préparer des complexes de la forme $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')]^{2+}$ par irradiation pour labiliser un ligand stériquement encombré dans le processus de fonctionnement des machines moléculaires [409–417].

Dernièrement, Grätzel et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de préparation "one pot" des complexes $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipyridine 4,4'-disubstituée) à partir du complexe dinucléaire dichloro(*p*-cymène)ruthénium(II) (schéma 5.20) [92, 105, 106, 108, 544].

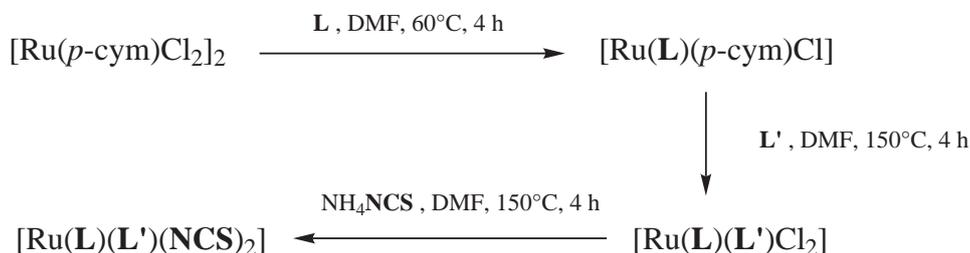


Schéma 5.20 : Synthèse de complexes tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ à partir de $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2$.

La réaction du précurseur $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2$ dans le DMF à 60°C avec le premier ligand bipyridine conduit au complexe mononucléaire $[\text{Ru}(\text{L})(\text{p-cym})\text{Cl}]$. Durant cette étape, la

coordination de la bipyridine sur le centre métallique prend place par clivage des ions pontants du dimère de départ [545]. Le composé dichloré intermédiaire est ensuite préparé par réaction du complexe mononucléaire précédent avec le ligand *dc bpy* dans le DMF à l'abri de la lumière à 150°C. L'expulsion du ligand *p*-cymène de la sphère de coordination du ruthénium par un ligand bipyridine a été réalisée dans l'éthanol ou le DMF avec une température supérieure ou égale à 100°C. Il est nécessaire d'utiliser des solvants à haut point d'ébullition au reflux pour obtenir l'isomère géométrique *cis*, thermodynamiquement plus stable. Le complexe *cis*-[Ru(L)(*dc bpy*)Cl₂] ainsi obtenu est mis en réaction avec un excès de NH₄NCS afin d'obtenir le composé final [Ru(L)(*dc bpy*)(NSC)₂]. L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel montre la formation de 95% d'isomère lié par l'azote, et de 5% d'isomère lié par le soufre, qui sont alors séparés par élution au méthanol sur une colonne Sephadex LH-20.

Cette méthode, qui ne nécessite pas d'isoler les complexes intermédiaires, connaît actuellement un essor considérable de part sa rapidité et sa simplicité de mise en œuvre. Elle a déjà permis de synthétiser plusieurs composés d'intérêt photovoltaïque [92, 105–109]. Très récemment, une équipe japonaise a réalisé cette réaction sous micro-ondes [109]. Ainsi, les auteurs sont parvenus à réduire la durée de chaque étape de 4 heures à 10 minutes.

5.2 Complexes homoleptiques du ruthénium

Afin d'évaluer l'effet électronique de nos nouveaux ligands sur les propriétés des complexes du Ru(II), nous nous sommes tournés dans un premier temps vers la préparation et l'étude des complexes homoleptiques du ruthénium(II) correspondants. Ceux-ci sont en effet les plus simples à préparer et leurs propriétés peuvent être facilement comparées à celles des composés parents non-substitués décrits dans la littérature [546, 547].

Les valeurs des charges sur les azotes pyridiniques des ligands offrent une bonne représentativité du caractère sigma-donneur de ces espèces qu'il sera après particulièrement intéressant de corrélérer avec les propriétés mesurées sur les complexes correspondants. Nous avons donc réalisé des calculs de charges partielles de Mulliken sur les atomes d'azotes coordinants présents sur chacun des ligands à l'aide de la méthode semi-empirique PM3 dans MOPAC (fig. 5.4).

D'une manière générale, les charges négatives sont plus importantes sur nos ligands que sur les ligands non substitués correspondants. La charge croît (en valeur absolue) avec le nombre de groupements électro-donneurs portés par le ligand. D'autre part, comme on pouvait s'y attendre, l'apport du groupement pyrrolidine est très supérieur à celui du groupement pyrrole. Le ligand qui semble le plus σ -donneur paraît être la *pyrrld₂bpy*.

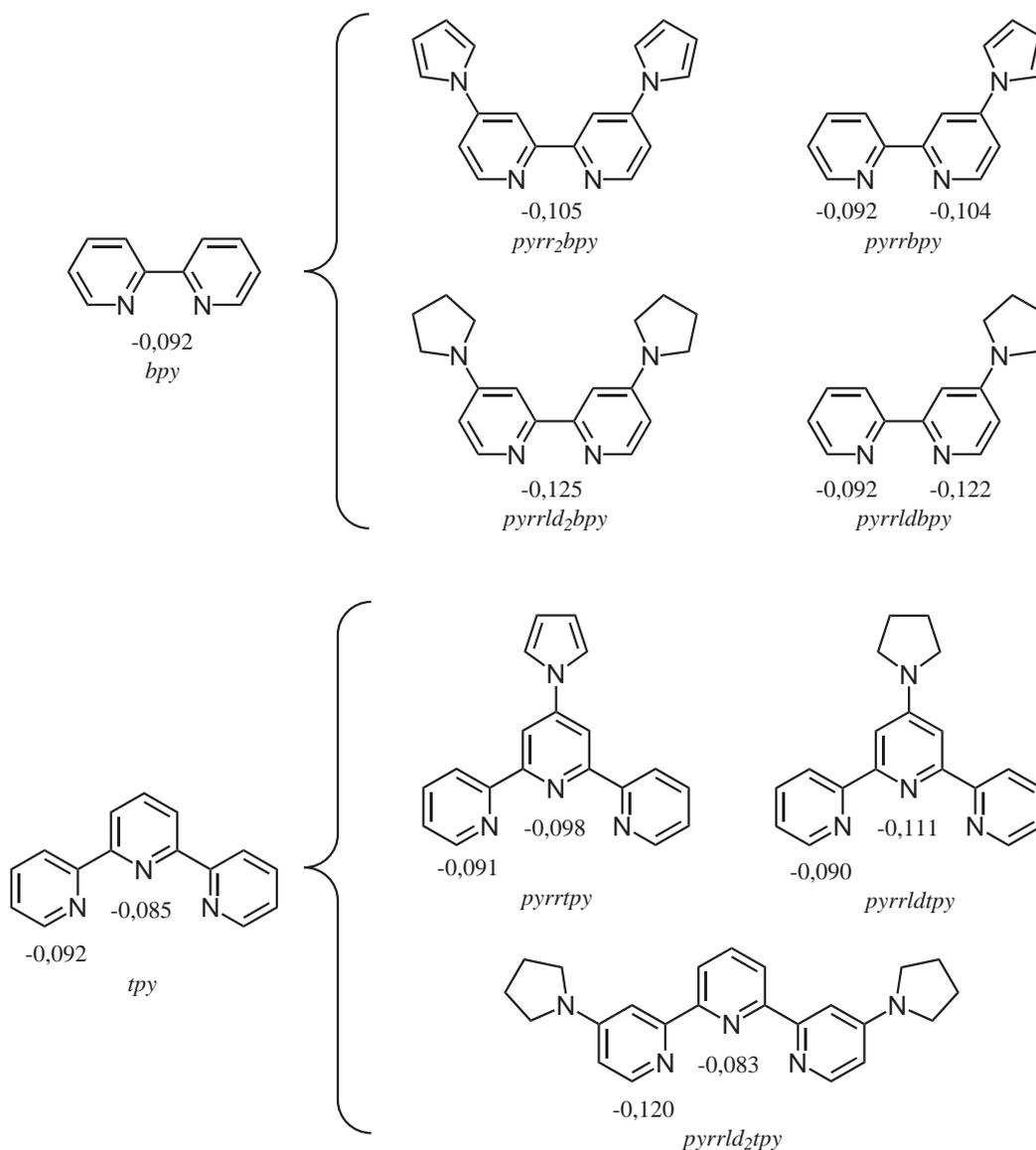


Figure 5.4 : Calculs des charges partielles sur les atomes d'azote pyridiniques de nos ligands et sur les analogues non substitués (charges de Mulliken obtenues dans MOPAC à l'aide de la méthode semi-empirique PM3).

5.2.1 Synthèses des complexes en série pyrrole

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Nos travaux se sont d'abord portés sur la complexation du Ru(II) par le ligand symétrique *pyrr*₂*bpy*. Une quantité stœchiométrique de ligand est placée en solution dans le DMF ou l'éthylène glycol (EG) et mis en réaction avec RuCl₃.xH₂O dans différentes conditions (tab. 5.1).

Tableau 5.1 : Essais de complexation du ligand *pyrr*₂*bpy* dans différentes conditions.

Essai	Solvant	Chauffage	Température	Durée	Produit majoritaire
<i>a</i>	DMF	Thermique	153°C	12 h	$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
<i>b</i>	DMF	μW (250 W)	153°C	8 min	$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
<i>c</i>	EG	Thermique	196°C	12 h	$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$
<i>d</i>	EG	μW (250 W)	196°C	4 min	$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$

Lors de l'essai *a*, nous avons utilisé les conditions classiques par reflux dans le DMF pendant plusieurs heures (§ 5.1.2 p. 94). L'avancement de la réaction a été contrôlé par spectroscopie UV-Vis afin d'apprécier la durée optimale de formation du complexe envisagé (fig. 5.6).

De manière surprenante, l'incorporation des ligands bidentates autour du métal est incomplète dans les conditions que nous avons utilisées. En effet la coloration ne parvient pas à la formation de la teinte rouge-orangée caractéristique des complexes tris-bipyridines du ruthénium. L'analyse en spectrométrie de masse du produit isolé en fin de réaction montre la formation majoritaire de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ($m/z = 744,64$) dont le spectre UV-Vis présente des maxima d'absorption à 384 nm et 590 nm (fig. 5.5). Ce résultat peut être attribué à l'effet électro-donneur des unités pyrroliques qui rendent le ligand moins bon π -accepteur, et donc rendent plus difficile l'incorporation totale. En effet, les bipyridines et terpyridines non substituées sont au contraire connues pour réagir tout à fait convenablement dans les mêmes conditions pour conduire respectivement aux complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ [490].

Nous avons tenté de réaliser cette complexation en utilisant la technique aux micro-ondes dans l'éthylène glycol lors de l'essai *d*. Ces conditions ont permis de franchir avec succès

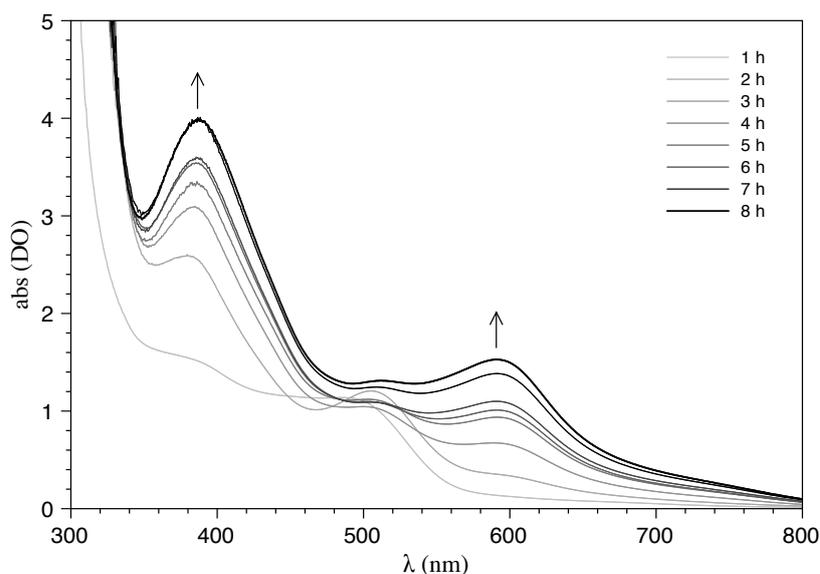


Figure 5.5 : Suivi de la complexation de *pyrr*₂*bpy* par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Réaction de RuCl₃.xH₂O et 3 équivalents de *pyrr*₂*bpy* au reflux dans le DMF.

la dernière étape de complexation, permettant l'incorporation du troisième ligand bipyridine et la formation du complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₃]²⁺ attendu. Les bandes d'absorption de [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂Cl₂] ont laissé place sur le spectre d'absorption UV-Vis de [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₃]²⁺ aux bandes à 346 nm et 480 nm (fig. 5.6).

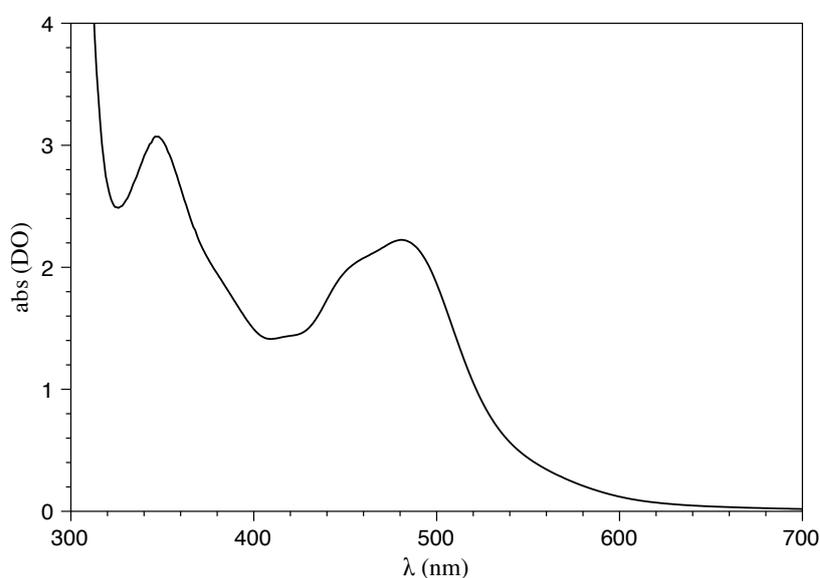


Figure 5.6 : Spectre d'absorption UV-Vis du complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₃]²⁺ en fin de réaction.

Nous avons ensuite mené les essais *b* et *c* en variant le solvant et la méthode de chauffage. Aucune des techniques de chauffage n'a permis de réaliser la réaction souhaitée dans le DMF. A l'inverse, l'utilisation de l'éthylène glycol permet de synthétiser le complexe attendu

quelle que soit la méthode de chauffage. Le ligand *pyrr₂bpy* possède un système électronique fortement délocalisé dont la réactivité lors des essais précédents n'est pas sans rappeler celle observée avec la 4,4'-distyryl-2,2'-bipyridine qui possède également une large délocalisation électronique. En effet, Cook et Thomson ont eu recours à des conditions plus dures lors de la préparation du complexe homoleptique de ce dernier ligand par l'utilisation d'un solvant à plus haut point d'ébullition [121]. La technique de chauffage aux micro-ondes nous permet ici de réduire considérablement le temps de réaction qui passe de plusieurs heures à seulement quelques minutes.

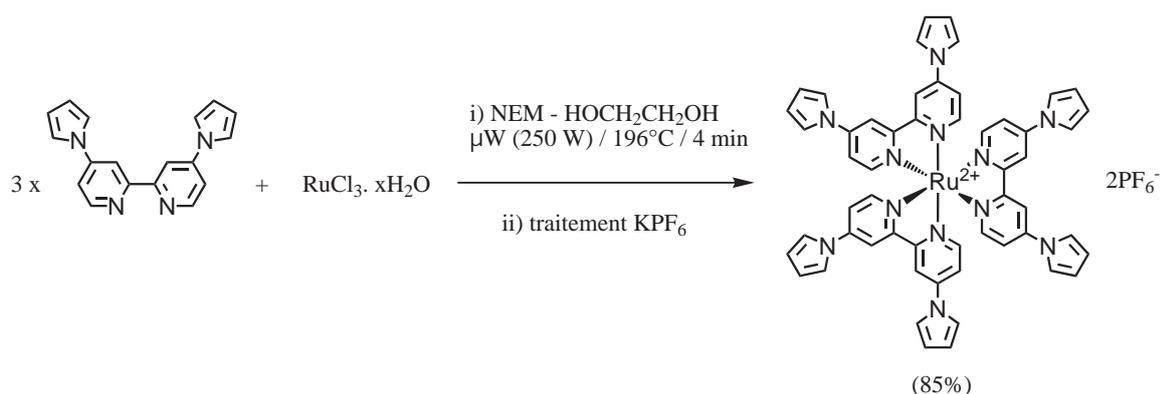


Schéma 5.21 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

Les conditions optimales de complexation du ligand *pyrr₂bpy* sont reportées sur le schéma 5.21. Le ligand est placé en quantité stœchiométrique avec $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthylène glycol en présence de N-éthylmorpholine (NEM) comme agent de réduction. L'irradiation est maintenue pendant 4 minutes avec une puissance initiale de 250 W et une température de consigne de 196°C contrôlée par une sonde infra-rouge non-invasive. Le milieu réactionnel se teinte alors d'un orange vif (fig. 5.6). Le produit a pu ainsi être isolé par précipitation sous forme du sel d'hexafluorophosphate à hauteur de 85% sans nécessiter d'étape de purification par chromatographie sur colonne de silice.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Nous nous sommes ensuite intéressés à la complexation du Ru(II) par le ligand *pyrrbpy*. Ce dernier ne possède qu'une seule unité pyrrolique et il était intéressant de savoir si elle pouvait à elle seule induire les mêmes effets sur la réactivité du ligand lors de la préparation du complexe homoleptique correspondant. C'est pourquoi nous avons d'abord tenté de réaliser la réaction au reflux dans le DMF par chauffage thermique à partir du précurseur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et trois équivalents de ligands. L'évolution de la complexation a également été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis (fig. 5.7).

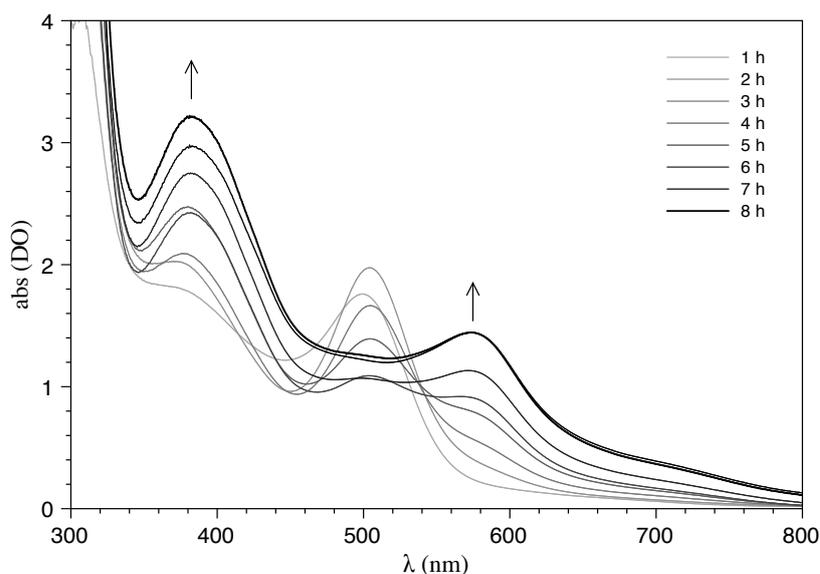


Figure 5.7 : Suivi de la complexation de *pyrrbpy* par chauffage thermique dans le DMF.

Malgré plusieurs heures de réaction, la teinte du milieu n'évolue pas vers la coloration orangée à laquelle nous pouvions nous attendre. Les maxima d'absorption sont observés à 382 nm et 574 nm. Là encore, la formation du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$ attendu n'est pas complète et se limite à l'incorporation de seulement deux ligands pour former $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2\text{Cl}_2]$ d'après l'analyse en masse du produit isolé ($m/z = 614,49$).

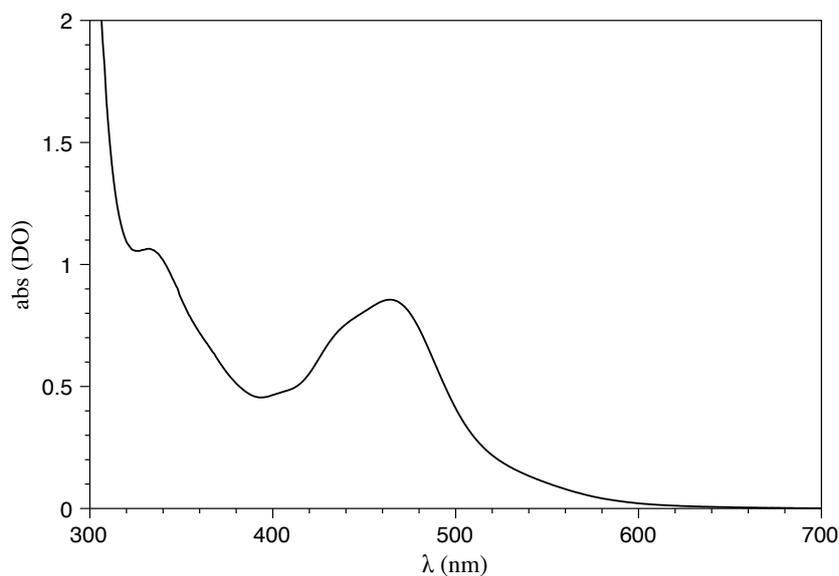


Figure 5.8 : Spectre d'absorption UV-Vis du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$ en fin de réaction.

L'obtention de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$ a de nouveau été possible rapidement et proprement par chauffage aux micro-ondes dans l'éthylène glycol au reflux (schéma 5.22). Le milieu réactionnel est alors orangé et le spectre d'absorption UV-Vis en fin de réaction présente des

maxima à 333 nm et 465 nm (fig. 5.8). L'analyse RMN ^1H ne nous a pas permis d'établir les proportions des isomères *fac* (facial) et *mer* (méridional). En effet, les massifs de chacun des isomères se superposent de manière trop importante pour y appliquer un calcul d'intégrales.

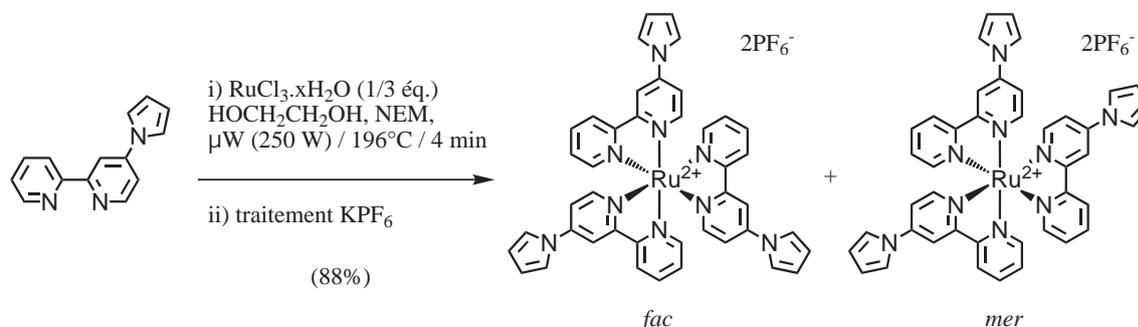


Schéma 5.22 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Le dernier complexe homoleptique que nous avons préparé dans la série pyrrole correspond naturellement à celui du ligand *pyrrtpy*. Là encore, nous avons cherché à savoir si la présence d'une unité pyrrolique sur la terpyridine pouvait en changer la réactivité lors de la complexation de deux équivalents avec $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans le DMF au reflux. La réaction a de nouveau été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis (fig. 5.9).

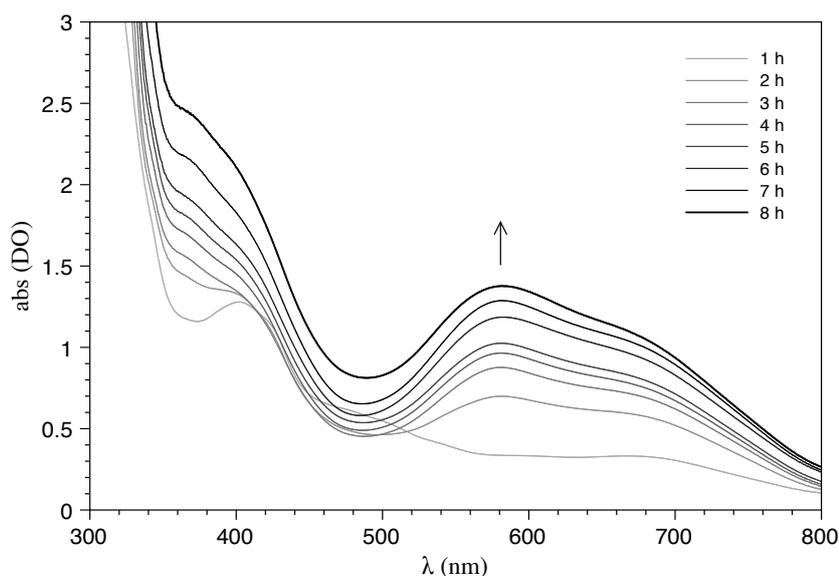


Figure 5.9 : Suivi de la complexation de *pyrrtpy* par chauffage thermique dans le DMF.

Comme dans les cas précédents, la réaction ne conduit pas au complexe attendu. La coloration en fin de réaction reste bleutée, le spectre UV-Vis affiche un large domaine d'absorption de 520 à 720 nm avec un maximum à 580 nm. En revanche, nous avons été capable d'obtenir le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ lorsque nous avons employé les conditions établies lors de nos précédentes expériences aux micro-ondes. Dans ce cas, la coloration devient aussi d'un rouge caractéristique de ce type de composé. Le spectre d'absorption en fin de réaction laisse apparaître un maximum très prononcé à 490 nm (fig. 5.10).

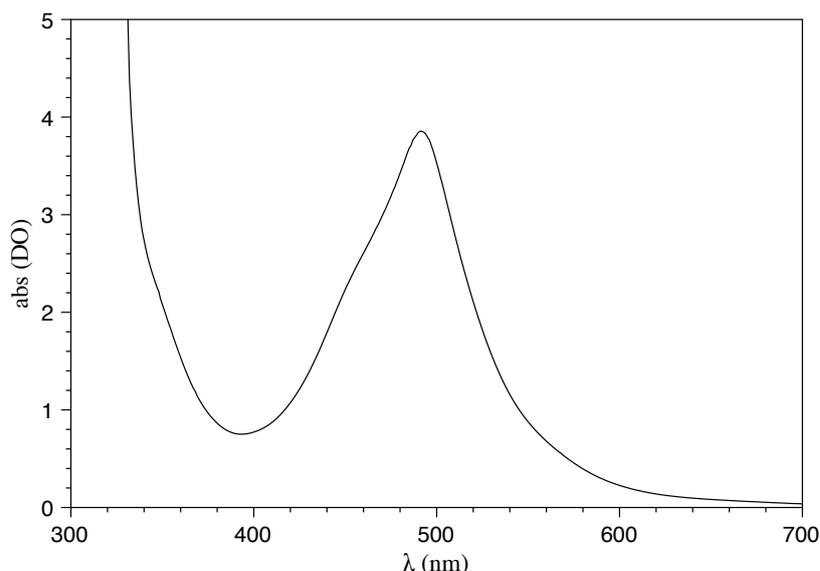


Figure 5.10 : Spectre d'absorption UV-Vis du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ en fin de réaction.

A l'instar des complexes homoleptiques que nous avons préparés avec les ligands bidentates portant des unités pyrroliques, la préparation du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2](\text{PF}_6)_2$ peut se réaliser à partir de deux équivalents de ligands tridentates et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions reportées sur le schéma 5.23 avec un rendement isolé tout aussi satisfaisant de 86%.

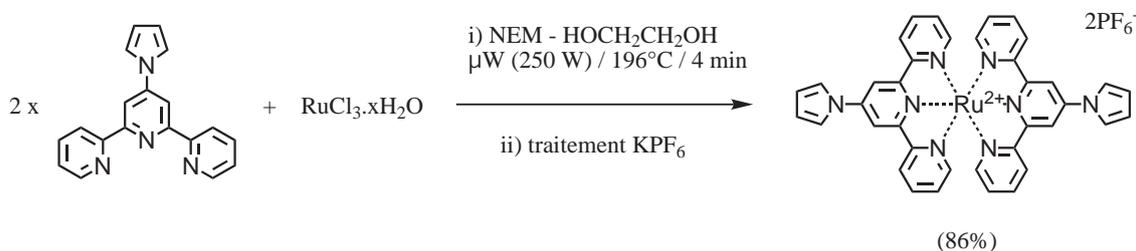


Schéma 5.23 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

Nous avons donc pu contourner les problèmes de réactivité liés aux effets électro-donneurs des trois ligands à motifs pyrroles lors la synthèse des complexes homoleptiques correspondants. En effet, les conditions classiques par reflux dans le DMF utilisées dans la littérature

pour préparer les complexes de différents ligands bipyridines et terpyridines substitués se sont révélées inefficaces sur l'ensemble de ces ligands. En revanche, l'utilisation de la technique de complexation sous micro-ondes dans l'éthylène glycol nous a permis de synthétiser tous les complexes envisagés en seulement quelques minutes de façon très propre et avec d'excellents rendements (85-88%).

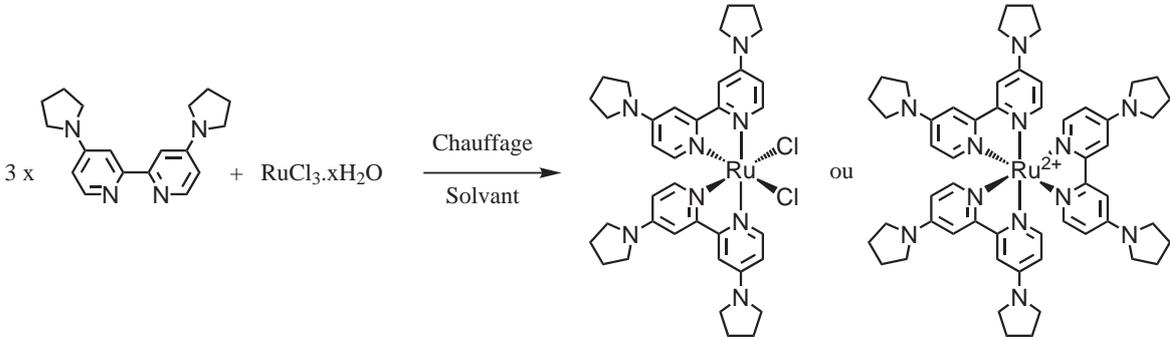
5.2.2 Synthèses des complexes en série pyrrolidine

Afin de compléter la synthèse des complexes homoleptiques, nous nous sommes ensuite intéressés à la complexation des ligands portant les groupements pyrrolidines. Comme le montrent les calculs de charge partielle (fig. 5.4 p. 105), les ligands en série pyrrolidine présentent un caractère électro-donneur très important, nettement plus prononcé que leurs homologues en série pyrrole. Par conséquent, un changement des propriétés photophysiques et électrochimiques plus important que dans la précédente série peut être attendu.

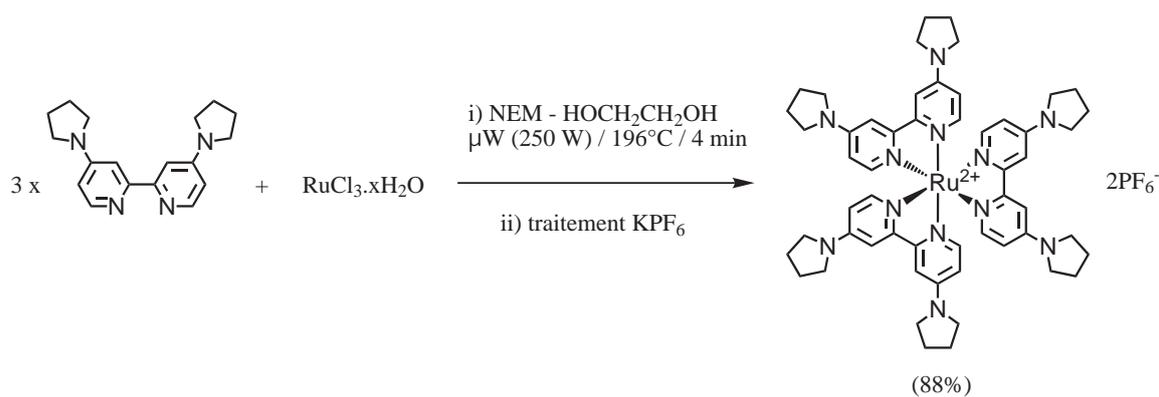
Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Les ligands portant des pyrrolidines peuvent être considérés comme des homologues saturés des molécules de la série précédente. Cette similitude structurelle laisse à penser que la présence des pyrrolidines pourrait peut-être également induire un changement de réactivité. C'est pourquoi lors de l'étude de la réactivité en complexation du premier ligand *pyrrld₂bpy*, nous avons placé les réactifs dans différentes conditions de chauffage et dans différents solvants afin d'observer la formation de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ou de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (tableau 5.2).

Lors des essais *a* et *b* le produit $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ est isolé à l'instar des expériences réalisées avec le ligand *pyrr₂bpy*. Cependant, le doublement des temps de réactions dans les essais *c* et *d* nous a permis d'obtenir le complexe attendu $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ dans des conditions qui ne nous avaient pas permis d'obtenir $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ précédemment. L'introduction des groupements pyrrolidines induit donc une modification importante de la réactivité par rapport au ligand *pyrr₂bpy* (§ 5.2.1 p. 106). Nous n'avons pas, pour l'heure, d'explication à cette différence de réactivité. Nous avons pu constater que l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant dans les essais *e* et *f* pouvait tout aussi bien conduire à la formation du complexe envisagé. D'autre part, l'utilisation des micro-ondes lors de l'essai *f* nous a permis encore une fois de réduire considérablement le temps de la réaction, tout en conduisant à de meilleurs rendements et à l'absence de sous produits. C'est pourquoi nous avons préféré cette méthode pour la préparation de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ qui est obtenu avec un excellent rendement de 88% (schéma 5.24).

Tableau 5.2 : Essais de complexation du ligand *pyrrld₂bpy* dans différentes conditions.


Essai	Solvant	Chauffage	Température	Durée	Produit majoritaire
<i>a</i>	DMF	Thermique	153°C	6 h	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₂ Cl ₂]
<i>b</i>	DMF	μW (250 W)	153°C	4 min	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₂ Cl ₂]
<i>c</i>	DMF	Thermique	153°C	12 h	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₃] ²⁺
<i>d</i>	DMF	μW (250 W)	153°C	8 min	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₃] ²⁺
<i>e</i>	EG	Thermique	196°C	12 h	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₃] ²⁺
<i>f</i>	EG	μW (250 W)	196°C	4 min	[Ru(<i>pyrrld₂bpy</i>) ₃] ²⁺

**Schéma 5.24** : Synthèse du complexe [Ru(*pyrrld₂bpy*)₃](PF₆)₂ aux micro-ondes.

La couleur rose en fin de réaction est nettement différente de celle des autres composés ayant ce type de structure qui sont habituellement oranges. Cette observation laisse présager un changement important des propriétés en spectroscopie électronique.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Pour la synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ portant un seul groupement pyrrolidine, nous avons directement employé les conditions optimales et reproductibles des expériences précédentes. C'est à dire la complexation de trois équivalents de ligands *pyrrldbpy* avec $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthylène glycol sous micro-ondes. Ainsi le complexe attendu est isolé avec un rendement satisfaisant de 78% (schéma 5.25).

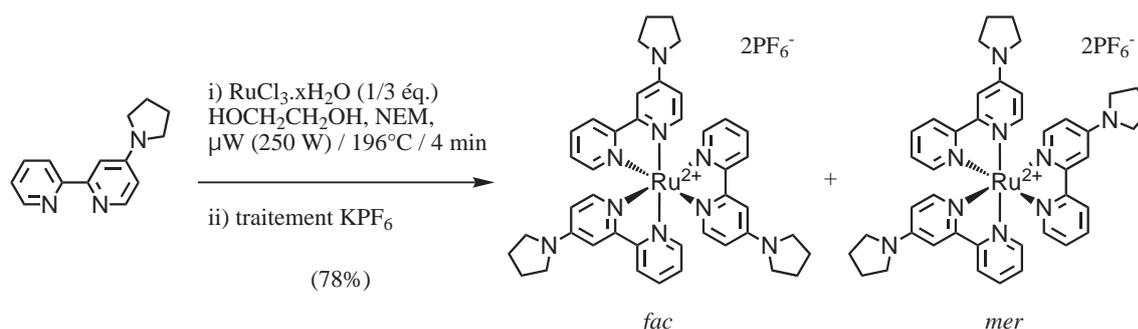


Schéma 5.25 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

De part le caractère dissymétrique du ligand *pyrrldbpy*, cette réaction peut conduire aux isomères *fac* (représentés sur la figure 5.25) et *mer*. Si dans le cas de la synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (§ 5.2.1 p. 108) nous n'avons pas pu distinguer les deux isomères en RMN ^1H , nous avons en revanche pu le faire distinctement dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (fig. 5.11).

En effet, deux massifs sont particulièrement bien séparés autour de 7,79 ppm et 7,14 ppm. Ils correspondent aux protons en alpha de l'azote des noyaux pyridiniques. Plus proches du métal, ils en subissent les effets de manière plus importante que les autres protons du ligand. L'intégration des massifs de chacun des isomères indique un ratio de 1/1 pour les formes *fac* et *mer*.

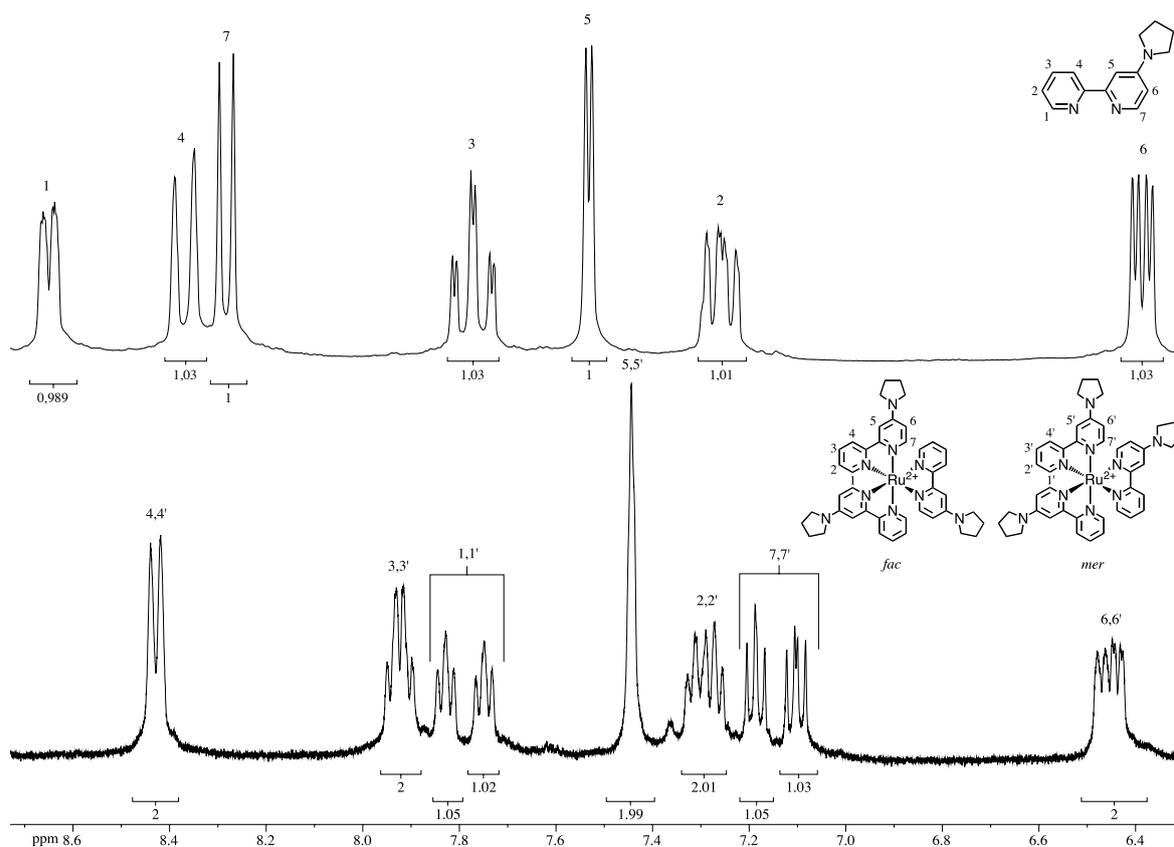


Figure 5.11 : Mise en évidence des isomères *fac* et *mer* dans $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ par spectroscopie RMN ^1H . Spectre du ligand *pyrrldbpy* dans CDCl_3 (7 massifs, en haut) et du mélange des isomères *fac* et *mer* de $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3]^{2+}$ dans CD_3CN (9 massifs, en bas). Les massifs clairement dédoublés sont représentés entre accolades.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldtpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Le complexe que nous avons préparé ensuite correspond au ligand tridentate *pyrrldtpy* portant un seul groupement pyrrolidine. La reproduction des conditions utilisées jusqu'alors nous a permis d'obtenir $[\text{Ru}(\text{pyrrldtpy})_2](\text{PF}_6)_2$ à partir de deux équivalents de ligands et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthylène glycol sous micro-ondes avec un excellent rendement isolé de 95% (schéma 5.26). La coloration du complexe se rapproche à nouveau du rose, signe d'un fort déplacement de la bande d'absorption MLCT vers le rouge.

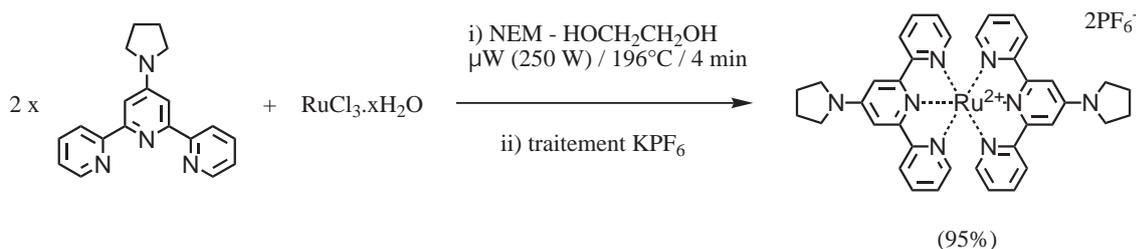


Schéma 5.26 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldtpy})_2](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$

De la même manière, nous sommes parvenus à obtenir $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ avec un rendement tout aussi excellent de 95% (schéma 5.27). La coloration brunâtre de ce composé est tout particulièrement étonnante et tranche avec les teintes plus vives des produits que nous avons synthétisés auparavant. Il sera intéressant de relier toutes ces teintes avec les propriétés photophysiques des complexes.

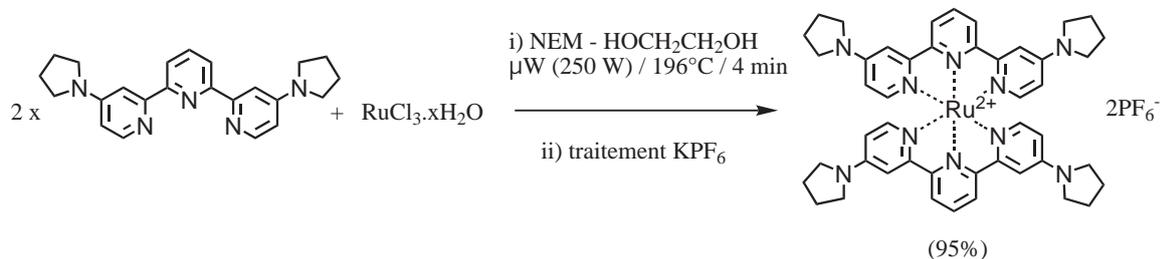


Schéma 5.27 : Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ aux micro-ondes.

5.2.3 Propriétés des complexes homoleptiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des complexes sont représentés sur la figure 5.12. et montrent globalement les bandes d'absorption correspondant aux transitions MLCT de plus basses énergies. Les tableaux 5.3 et 5.4 récapitulent les données expérimentales mesurées pour les différents complexes homoleptiques que nous avons synthétisés. Plusieurs tendances dans l'évolution des valeurs des grandeurs mesurées apparaissent.

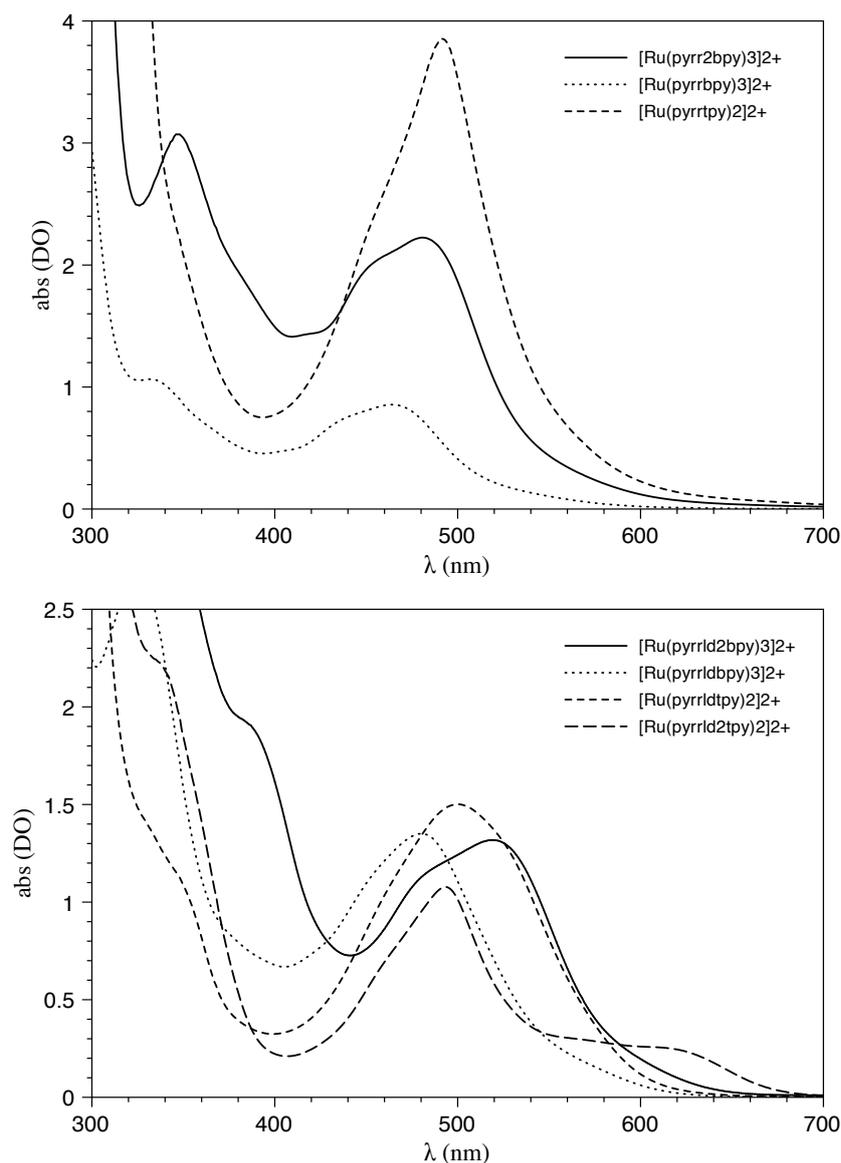


Figure 5.12 : Comparatif des spectres d'absorption UV-Vis des complexes homoleptiques en série pyrrole (en haut) et en série pyrrolidine (en bas) réalisés dans CH₃CN à température ambiante.

Tableau 5.3 : Propriétés photophysiques des complexes homoleptiques.

$[\text{Ru}(\text{L})_n]^{2+}$ L =	$\lambda_{abs-max}$ (nm) ^[a]	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em-max} (nm) ^[b]	ϕ_{em} (%)	τ (ns) ^[c]	k_r (10^4s^{-1}) ^[c]
<i>bpy</i> ^[d]	451	13800	615	0,059	600	-
<i>tpy</i> ^[e]	474	10400	629	$<5.10^{-6}$	0,6	-
<i>pyrrbpy</i>	465	8600	630	0,022	635	12,3
<i>pyrr₂bpy</i>	480	22200	650	0,044	357	8,9
<i>pyrrtpy</i>	490	38500	n.o. ^[f]	n.o.	-	-
<i>pyrrldbpy</i>	481	13500	691	0,021	271	7,78
<i>pyrrld₂bpy</i>	520	13200	710	n.o.	58	n.o.
<i>pyrrldtpy</i>	501	15000	-	-	-	-
<i>pyrrld₂tpy</i>	493	10800	-	-	-	-

[a] mesures réalisées dans CH_3CN à température ambiante. [b] $\lambda_{excit} = \lambda_{abs-max}$, $\text{DO} < 0,1$ en absence d' O_2 . [c] mesures réalisées par Bignozzi et al. [d] voir références [112, 503, 546, 548]. [e] voir référence [547]. [f] n.o. = non observé dans les conditions de la mesure.

Tableau 5.4 : Propriétés électrochimiques des complexes homoleptiques.

$[\text{Ru}(\text{L})_n]^{2+}$ L =	$E_{1/2}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (V/ECS) ^[a]	$E_{pc}\text{L}/\text{L}^-$ (V/ECS) ^[b]	$E_{1/2}^*\text{red}$ (V/ECS) ^[c]	$E_{1/2}^*\text{ox}$ (V/ECS) ^[d]	E^{00} (eV) ^[e]
<i>bpy</i>	1,27 (90)	-1,31	-	-	-
<i>tpy</i>	1,30 (100)	-1,24	-	-	-
<i>pyrrbpy</i>	1,16 (90)	-1,21	0,74	-0,93	2,09
<i>pyrr₂bpy</i>	1,12 (90)	-1,20	0,83	-0,91	2,03
<i>pyrrtpy</i>	1,18 (100)	n.o. ^[f]	-	-	-
<i>pyrrldbpy</i>	0,55 (100)	-1,54	0,67	-1,58	2,13
<i>pyrrld₂bpy</i>	0,17 (100)	n.o.	0,97	-1,80	1,97
<i>pyrrldtpy</i>	0,58 (70)	n.o.	-	-	-
<i>pyrrld₂tpy</i>	0,40 (60)	-1,70	-	-	-

[a] premier potentiel d'oxydation ($\Delta E_p/\text{mV}$) standardisé par rapport à Fc^+/Fc comme référence interne et converti par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}\text{Fc}^+/\text{Fc}$). Enregistré à 100 mV/s avec LiClO_4 ajouté à l'électrolyte. [b] premier potentiel cathodique de réduction. [c] premier potentiel de réduction à l'état excité. [d] premier potentiel d'oxydation à l'état excité. [e] différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels ($v = 0$) à l'état fondamental et à l'état excité. [f] n.o. = non observé dans les conditions de la mesure.

Spectres électroniques d'absorption

En ce qui concerne les données d'absorption, tous les complexes préparés présentent des maxima d'absorption à des valeurs décalées vers le rouge entre 465 et 520 nm pour les complexes à ligands bipyridines, et 490 à 501 nm pour les complexes à ligands terpyridines. En effet, les complexes portant des ligands bipyridine et terpyridine non substitués ont des maxima inférieurs, soit 451 nm et 474 nm respectivement. Ce décalage vers le rouge est nettement plus marqué en série pyrrolidine qu'en série pyrrole, ce qui est cohérent avec le caractère électro-donneur des ligands estimés par les calculs de charge partielle des azotes coordinants. De plus, dans l'une ou l'autre des séries de bipyridines substituées, l'introduction d'un second substituant montre un effet additif que ce soit du passage de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$ à $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ ou de $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_3]^{2+}$ à $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$. En revanche, cet effet additif n'est pas clairement observé pour les terpyridines substituées lors du passage de $[\text{Ru}(\text{pyrrldtpy})_2]^{2+}$ à $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2]^{2+}$. Les bandes d'absorption à des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm peuvent quant à elles être attribuées aux transitions intra-ligands des niveaux π_L vers π_L^* . La simple observation des spectres électroniques permet de conclure que plus le ligand est électro-donneur, plus la transition MLCT est de faible énergie. Ce qui en d'autres termes traduit un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO. Comme nous le laissons supposer la teinte du produit, le comportement de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2]^{2+}$ est particulièrement intéressant puisqu'il peut absorber la lumière jusqu'à 660 nm. Une absorption aussi étendue et de faible intensité avait déjà été décrite comme étant une transition de transfert de charge vers le niveau $^3\text{MLCT}$ (transition de spin interdit) rendue possible par un fort couplage spin-orbite [549–551].

Les coefficients d'extinction molaires présentent des valeurs élevées, généralement supérieures à $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparables à celles des complexes décrits dans la littérature [121]. Cependant quelques valeurs méritent d'être commentées. Dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$, la différence entre les moments dipolaires des deux isomères *fac* et *mer* pourrait expliquer la chute de la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ ($8600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Toutefois, l'introduction du second pyrrole dans $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ induit une augmentation importante ($22200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de cette valeur, qui peut s'expliquer probablement par l'extension de la délocalisation électronique dans le ligand. La littérature décrit le complexe $[\text{Ru}(\text{tsite})_2]^{2+}$ (*tsite* = 4,4',4''-triphényltpy) comme détenant une des plus grandes valeurs connues ($38400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) dans la série des complexes de terpyridines [491], et nous avons pu constater que le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ atteignait une valeur tout aussi importante de $38500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Spectres électroniques d'émission

Les complexes tris-bipyridyls du ruthénium sont connus pour présenter plusieurs bandes d'émission très proches à basse température, qui ne sont plus discernables dans les conditions classiques de mesure à température ambiante [468, 552]. Ainsi, la luminescence est enregistrée comme une large bande dont on note la longueur d'onde maximale, résultat de la superposition des différentes transitions.

Par rapport aux complexes parents, il est en général observé que le déplacement vers le rouge des bandes d'absorption s'accompagne d'un déplacement des maxima d'émission vers de plus grandes longueurs d'ondes [39]. C'est également le cas pour tous les complexes mono- et disubstitués de ce travail. Cette observation concernant les complexes portant des substituants pyrroles est comparable à celle qui a été faite en présence de groupements styryls et qui a été attribuée à la délocalisation étendue du système électronique π [39, 121, 444, 445]. Pour les complexes portant des substituants pyrrolidines, on peut s'apercevoir que ces groupements induisent là encore de plus grands déplacements en émission, conformément aux résultats observés en présence de ligands électro-donneurs [121, 444, 445].

La différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO a été utilisée pour rationaliser la variation des propriétés d'émission sur de nombreux complexes polypyridiniques des métaux de transition [39, 450, 547, 553–555]. En effet, comme pour les complexes présentés ici, il est généralement observé que la diminution de l'énergie associée à la transition MLCT est accompagnée d'une plus grande décroissance radiative k_r . Compte tenu des propriétés radiatives de l'état excité, ceci se traduit qualitativement par une diminution du rendement quantique d'émission ϕ_{em} et par une plus faible durée de vie à l'état excité τ .

Electrochimie

Tous les complexes affichent une vague d'oxydation réversible du couple Ru(III)/Ru(II). Globalement, les vagues d'oxydations des complexes contenant des groupements électro-donneurs sont observées à des potentiels plus bas que ceux de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1,27 V) [546] et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (1,30 V/ECS) [547]. Les potentiels d'oxydation sont également dépendants du nombre de substituants portés par le ligand, même si l'effet additif n'est pas aussi important que dans les spectres électroniques. La valeur de ce potentiel donne une indication sur la position du niveau HOMO. On peut remarquer que l'abaissement du potentiel suit la tendance de l'effet électro-donneur du ligand et en conséquence celle du déplacement de la transition électronique MLCT vers des domaines de plus basses énergies. Ceci s'explique par le fait que l'orbitale π_L^* est moins déstabilisée que l'orbitale $d\pi_{Ru}$ par l'effet σ -donneur du ligand.

Une vague d'oxydation irréversible attribuée au groupement pyrrole est distinctement observée sur le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ à 0,8 V/ECS, alors qu'elle se superpose à la vague Ru(III)/Ru(II) dans le cas des deux autres complexes.

On peut également remarquer que l'abaissement est particulièrement important, avec un écart de 1,1 V/ECS dans le cas de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,17 V/ECS), par rapport au complexe non substitué qui traduit l'effet fortement électro-donneur des deux groupements pyrrolidines. En dépit d'un très faible potentiel d'oxydation, les complexes se sont montrés très stables et peuvent être stockés à l'état solide sans précaution particulière.

Dans le domaine des potentiels négatifs, les valeurs des potentiels de première réduction ne présentent pas une variation aussi prononcée que pour les potentiels de première oxydation. Sachant que les potentiels de première réduction tendent à indiquer le niveau énergétique de l'orbitale LUMO, nous pouvons en déduire que cette dernière ne subit pas une élévation aussi importante que l'orbitale HOMO. De plus, aucune vague de réduction du ligand n'a été observée pour le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$. Ceci peut être attribué à la formation d'un film isolant par adsorption à la surface de l'électrode [556].

La différence d'énergie E^{00} entre les niveaux vibrationnels ($v = 0$) à l'état fondamental et à l'état excité ($^3\text{MLCT}$) a été déterminée à l'aide de la méthode semi-empirique de Adamson and Fleischauer. Selon cette méthode, une estimation de la valeur de E^{00} peut être obtenue en prenant la valeur de la longueur d'onde correspondant à 5% du maximum de l'intensité d'émission enregistrée à température ambiante. Cette méthode permet d'estimer la valeur de E^{00} sans effectuer de mesure à 77 K. La valeur de E^{00} permet ensuite de calculer les potentiels de première oxydation ($E_{1/2}^*\text{ox}$) et de première réduction ($E_{1/2}^*\text{red}$) à l'état excité de la manière suivante :

$$E_{1/2}^*\text{ox} = E_{1/2}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}} - E^{00}$$

$$E_{1/2}^*\text{red} = E^{00} - E_{pc}L/L^-$$

Le potentiel d'oxydation de l'état excité ($E_{1/2}^*\text{ox}$) mesure la force du caractère réducteur de l'espèce, c'est à dire la capacité du complexe photo-excité à devenir un bon donneur d'électrons. Les complexes du Ru(II) à l'état excité sont à la fois meilleurs accepteurs d'électrons (meilleurs oxydants) et meilleurs donateurs d'électrons (meilleurs réducteurs) qu'à l'état fondamental. Lorsqu'un complexe est utilisé comme sensibilisateur dans une cellule DSC, cela correspond à sa capacité à injecter un électron dans la bande de conduction du TiO_2 , la force motrice du processus étant la différence entre le potentiel d'oxydation à l'état excité et le potentiel du niveau de Fermi du semi-conducteur. Le niveau de Fermi du TiO_2 placé dans un solvant organique est situé dans une gamme de potentiels compris entre -0,6 et -0,4 V/ECS. Le potentiel d'oxydation à l'état excité doit être inférieur à cette valeur (supérieur en énergie) pour qu'une injection de charge puisse se faire. En d'autres termes, la valeur de $E_{1/2}^*\text{ox}$ permet de positionner le niveau énergétique C^* de l'état excité du colorant afin de s'assurer qu'il soit au dessus de celui de la bande de conduction du TiO_2 (fig. 1.12 p. 10).

Niveaux d'énergie

D'après ces données expérimentales, nous pouvons constater que l'écart d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO a tendance à diminuer avec le caractère électro-donneur des ligands. La déstabilisation due aux propriétés électroniques des ligands accroît plus fortement le niveau énergétique de l'orbitale HOMO que celui de l'orbitale LUMO. Une explication visuelle de ce phénomène peut être obtenue en représentant qualitativement les niveaux relatifs des énergies des orbitales dans un complexe non substitué, et dans un complexe substitué par des groupements électro-donneurs (fig. 5.13). Ce type de diagramme purement qualitatif est souvent présenté dans la littérature pour expliquer la relation entre l'ajustement des niveaux énergétiques déduit des propriétés mesurées [446, 450, 547, 557].

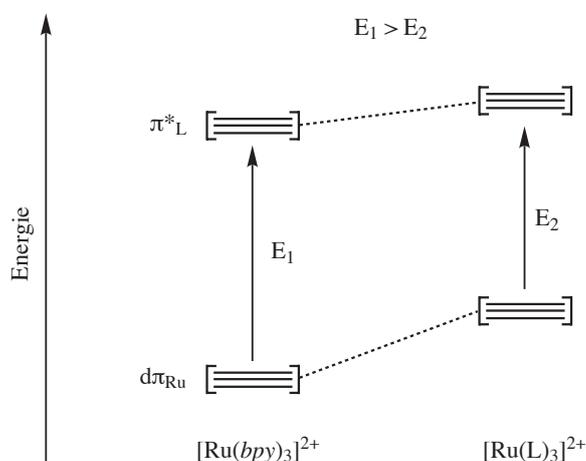


Figure 5.13 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie dans les complexes homoleptiques non substitués (à gauche) et substitués par des groupements électro-donneurs (à droite).

En conséquence, nous avons pu ajuster sélectivement le niveau énergétique HOMO afin d'obtenir des absorptions et des émissions déplacées vers de plus grandes longueurs d'ondes. Nos complexes sont donc en définitive capables d'absorber la lumière vers des énergies de plus en plus basses et leur état excité est capable d'injecter des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 . C'est un premier pas qui va dans le sens de nos objectifs de photosensibilisation. Toutefois, ces complexes homoleptiques ne possèdent pas de fonctions d'ancrage à la surface du semi-conducteur.

5.3 Complexes bis-hétéroleptiques du ruthénium

La synthèse des complexes bis-hétéroleptiques envisagés consiste schématiquement à remplacer un ligand des complexes homoleptiques par un ligand portant des acides carboxyliques. Les nouveaux complexes hétéroleptiques ainsi obtenus pourront servir de sensibilisateurs dans les dispositifs photovoltaïques de type DSC, grâce aux capacités d'ancrage

des fonctions acides (§ 1.4.2 p. 15). Comme nous l'avons montré en introduction (§ 1.1 p. 14), les colorants actuellement utilisés pour la photosensibilisation du TiO₂ contiennent des ions SCN⁻ susceptibles de subir une décomposition photochimique. En revanche, l'approche "tout polypyridine" adoptée dans cette nouvelle famille de complexes devrait leur garantir une meilleure longévité.

Dans la section précédente nous sommes parvenus à ajuster de manière notable le niveau énergétique HOMO à l'aide des ligands électro-donneurs que nous avons synthétisés, déplaçant ainsi le domaine d'absorption des complexes vers le rouge. L'introduction du ligand 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (*dc bpy*) devrait ici nous permettre d'ajuster le niveau énergétique de l'orbitale LUMO, grâce à son caractère électro-attracteur conjugué à la délocalisation électronique induite par les groupements acides carboxyliques.

5.3.1 Synthèses des complexes en série pyrrole

Accès au complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂(*dc bpy*)](PF₆)₂

Nous avons tout d'abord orienté nos travaux vers la préparation du complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂(*dc bpy*)]²⁺. Nous avons opté pour la synthèse en deux étapes qui consiste à préparer au préalable le complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂Cl₂]. Les sites de coordination laissés vacants par les ions chlorures pourront ensuite servir à introduire le dernier ligand. Les différentes conditions réactionnelles utilisées ont été consignées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Essais de préparation du complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂Cl₂] dans différentes conditions.

Essai	n	Solvant	Chauffage	Température	Durée	Produit majoritaire
a	3	DMF	Thermique	153°C	12 h	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₂ Cl ₂]
b	3	DMF	μW (250 W)	153°C	4 min	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₂ Cl ₂]
c	2	DMF	Thermique	153°C	12 h	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₂ Cl ₂]
d	2	DMF	μW (250 W)	153°C	8 min	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₂ Cl ₂]
e	2	Ethylène glycol	Thermique	196°C	12 h	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₃] ²⁺
f	2	Ethylène glycol	μW (250 W)	196°C	8 min	[Ru(<i>pyrr</i> ₂ <i>bpy</i>) ₃] ²⁺

Lors de la préparation de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (§ 5.2.1 p. 106) nous étions parvenus à obtenir sélectivement $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 3 équivalents de ligands dans le DMF au reflux. Malgré l'excès de ligand, le complexe dichloré est isolé quelle que soit la technique de chauffage utilisée (essais *a* et *b*). Les essais *c* et *d* suivants ont consisté à réduire la quantité de ligands pour atteindre une stœchiométrie de 2. Dans l'essai *c*, le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ est obtenu de manière identique aux conditions de l'essai *a*. Dans l'essai *d* réalisé sous micro-ondes en présence de N-éthylmorpholine (NEM), nous avons dû allonger le temps de réaction à 8 minutes. En effet, le suivi UV-Vis de la réaction nous a montré que l'incorporation du second ligand nécessitait un temps de réaction supérieur à 4 minutes (fig. 5.14). Notons également que l'allure du spectre d'absorption en fin de réaction n'est pas sans rappeler celui que nous avons obtenu avec 3 équivalents de ligands (fig. 5.5 p. 124).

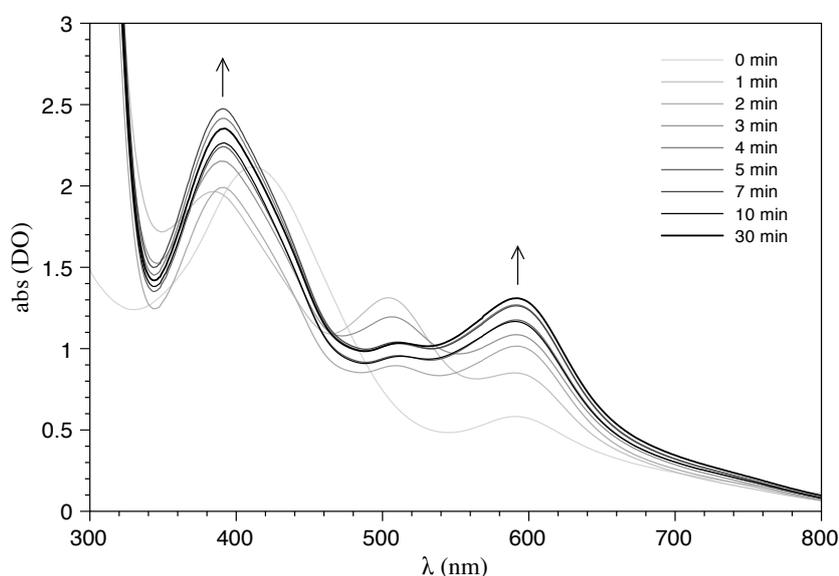


Figure 5.14 : Suivi de la formation de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Réaction de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 2 équivalents de pyrr_2bpy dans le DMF par chauffage aux micro-ondes.

Ainsi, les conditions qui ont été retenues pour la synthèse du complexe intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ consistent à faire réagir $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec 2 équivalents de pyrr_2bpy dans le DMF aux micro-ondes pendant 8 minutes. Ces conditions ne sont pas sans rappeler celles qui ont été récemment publiées et dans lesquelles les auteurs utilisent $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ (*cod* = cyclo-octadiène) comme précurseur du ruthénium préparé au préalable [519]. Notre synthèse, plus rapide, utilise directement le chlorure de ruthénium (schéma 5.28).

Pour la seconde étape, nous avons utilisé le complexe dichloré $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ sans purification particulière et sans passer par une étape de déchloration parfois nécessaire. D'autre part, nous avons directement utilisé le ligand *dcbpy* sans passer par une étape de protection sous forme de diesters. Les deux réactifs ont ainsi été placés en réaction en quantité

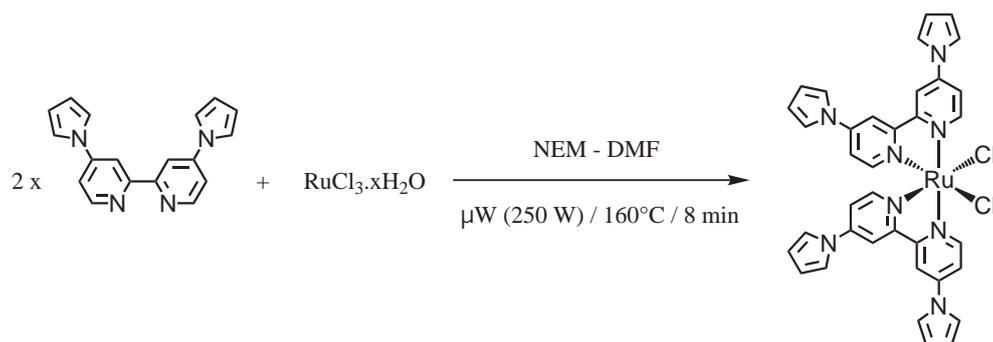


Schéma 5.28 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ sous micro-ondes.

stœchiométrique dans l'acide acétique aqueux au reflux jusqu'à ce que la coloration devienne orangée (environ 8 h), signe de la formation de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$. L'utilisation des micro-ondes durant cette étape ne s'est pas montrée plus rapide que le chauffage classique. Le complexe attendu est isolé sous la forme de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ après purification sur colonne Sephadex LH-20 et traitement au KPF_6 . Le rendement sur les deux étapes est très bon (70%) par rapport au ruthénium de départ (schéma 5.29).

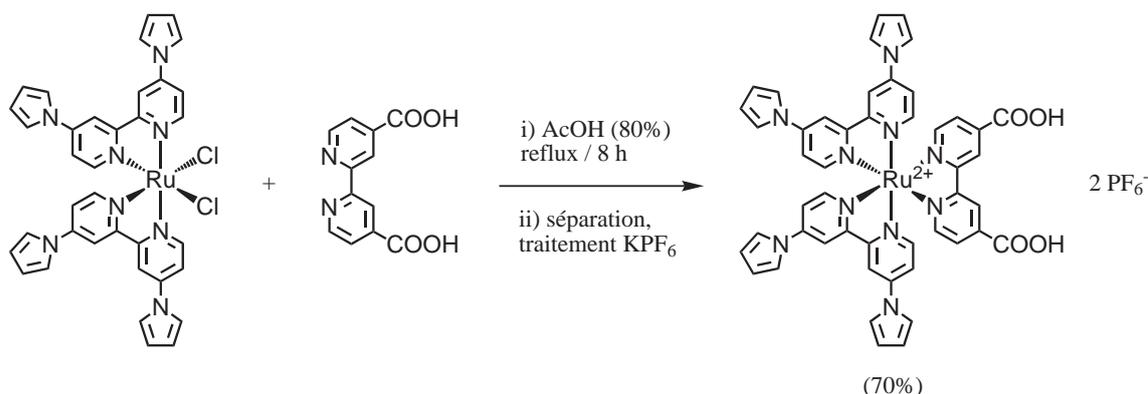


Schéma 5.29 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acide acétique au reflux.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$

Nous nous sommes ensuite intéressés à la préparation de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$. Les conditions mises au point sur le composé précédent ont été appliquées de nouveau avec succès pour préparer $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2\text{Cl}_2]$ dans un premier temps (schéma 5.30).

Puis $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2\text{Cl}_2]$ a été placé en réaction avec *dcbpy* dans l'acide acétique aqueux au reflux pour conduire au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ après traitement au KPF_6 avec un rendement tout aussi satisfaisant de 60% sur les deux étapes (schéma 5.31).

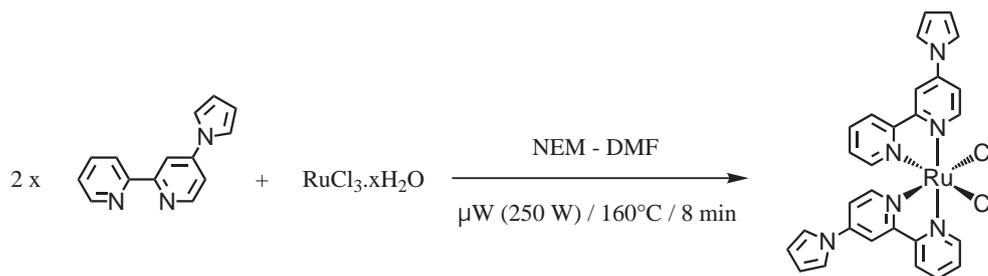


Schéma 5.30 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2\text{Cl}_2]$ sous micro-ondes.

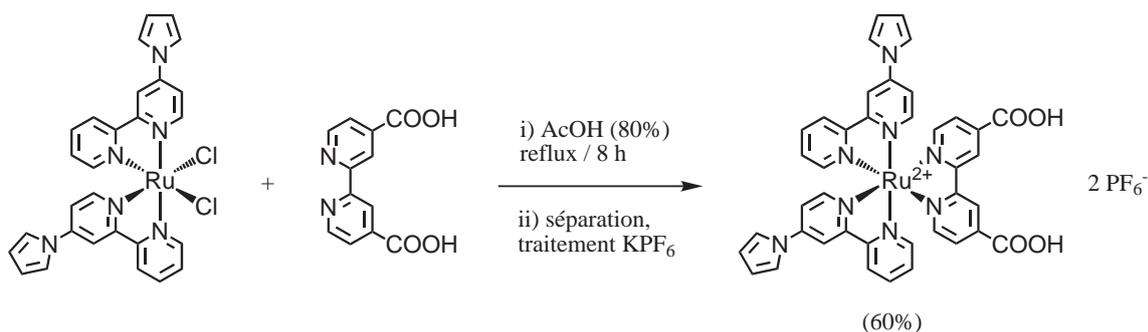


Schéma 5.31 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acide acétique au reflux.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})(\text{tctpy})](\text{PF}_6)_2$

Nous avons ensuite cherché à synthétiser $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})(\text{tctpy})]^{2+}$ afin de compléter l'étude des complexes bis-hétéropleptiques en série pyrrole. Les conditions de préparation du complexe intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})\text{Cl}_3]$ diffère toutefois des précédentes. En effet, les composés du type $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ ont généralement été obtenus par complexation dans l'éthanol au reflux, milieu non-réducteur, afin de conserver le Ru(III). En effet, ces conditions nous ont permis d'accéder au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})\text{Cl}_3]$ avec un rendement de 81% alors que la réaction conduite dans le DMF par chauffage thermique ou aux micro-ondes conduit à un mélange de produits correspondant aux formes Ru(III) et Ru(II) (schéma 5.32).

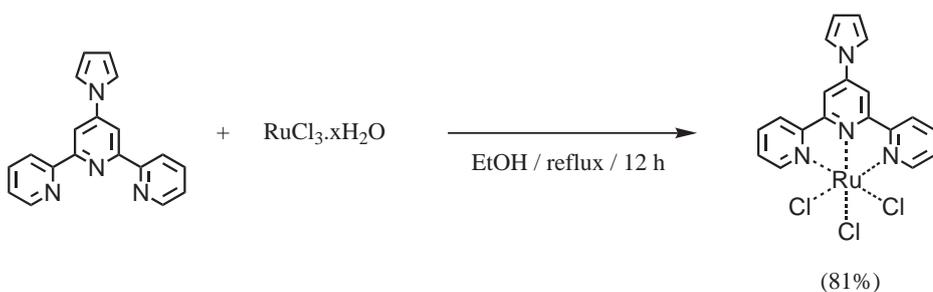


Schéma 5.32 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})\text{Cl}_3]$ dans l'éthanol au reflux.

En revanche, les conditions nécessaires à la complexation par le dernier ligand *tctpy* (§ 4.5.2 p. 87) sont similaires à celles que nous avons utilisées jusqu'ici. L'obtention du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})(\text{tctpy})](\text{PF}_6)_2$ passe également par une purification sur colonne Sephadex LH-20 avant d'être isolé par traitement au KPF_6 (schéma 5.33). Pour l'heure, le produit a pu être caractérisé par spectroscopie de masse et sera plus amplement caractérisé durant les prochains travaux qui devraient faire suite à ce mémoire.

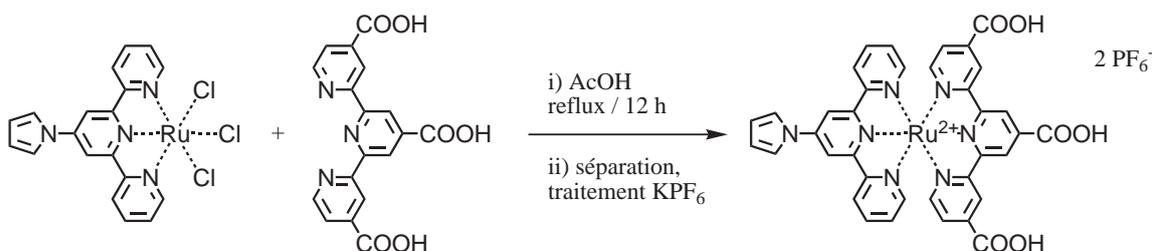


Schéma 5.33 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})(\text{tctpy})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acide acétique au reflux.

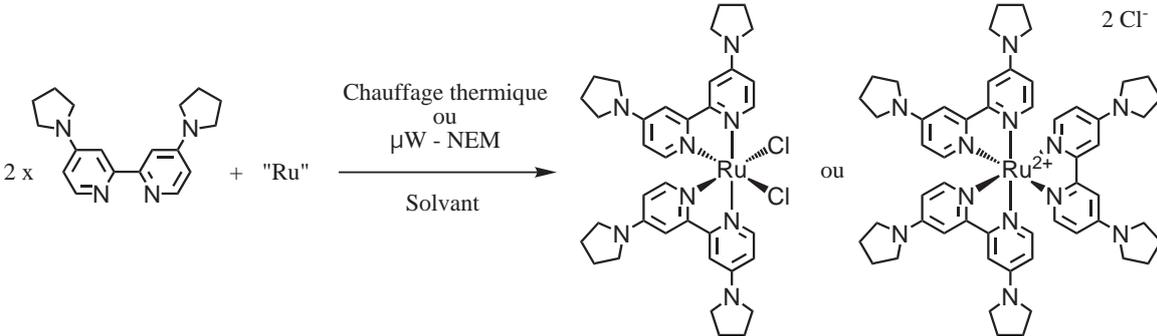
5.3.2 Synthèses des complexes en série pyrrolidine

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$

Nous avons adopté la même stratégie pour synthétiser les complexes bis-hétéroleptiques en série pyrrolidine, c'est à dire la préparation du complexe intermédiaire dichloré suivie d'une seconde complexation avec le ligand *dcbpy*. Ainsi, pour obtenir le composé $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ nous avons d'abord porté nos efforts sur la synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$. Les différentes conditions employées sont décrites dans le tableau 5.6.

Contrairement à la série de complexes bis-hétéroleptiques portant des pyrroles (§ 5.3.1 p. 123), la réaction avec 3 équivalents se complète jusqu'à la formation du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ quelles que soient les conditions employées (§ 5.2.2 p. 112). Pour chaque essai, seuls deux équivalents de ligands ont donc été mis en jeu. Les conditions utilisées pour les essais *a* et *b* nous ont permis d'obtenir $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ dans le DMF quelle que soit la technique de chauffage. L'utilisation d'éthylène glycol dans les essais *c* et *d* ne permet pas à la réaction d'être sélective et forme majoritairement $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$.

Nous avons démontré que le ligand *pyrrld}_2\text{bpy}* possède un caractère fortement électro-donneur responsable du très faible potentiel d'oxydation du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,17 V). De plus, les complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ont généralement un potentiel d'oxydation plus bas que celui du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ correspondant. Ces deux observations suggèrent que $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ a probablement un potentiel inférieur à 0,17 V. Or, durant les expériences *a* et *b* nous avons constaté que le complexe

Tableau 5.6 : Essais de préparation du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ dans différentes conditions.


Essai	"Ru"	Solvant	Chauffage	Temp.	Durée	Produit majoritaire
a	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	DMF	Thermique	153°C	12 h	$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
b	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	DMF	μW	153°C	8 min	$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
c	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	EG	Thermique	196°C	12 h	$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$
d	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	EG	μW	196°C	8 min	$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_3]^{2+}$
e	$[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$	DMF	Thermique	153°C	12 h	n.i.*
f	$[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$	DMF	μW	153°C	8 min	n.i.
g	$[\text{Ru}(p - \text{cym})\text{Cl}_2]_2$	DMF	Thermique	153°C	12 h	n.i.

* n.i. = non identifiable.

$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ attendu était largement soluble dans H_2O . Cette solubilité nous a paru très surprenante pour un complexe non chargé. Nous faisons l'hypothèse que le produit $\text{Ru}(\text{II})$ formé s'oxyde très facilement sous forme $\text{Ru}(\text{III})$ correspondant à l'espèce mono-chargée $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Les espèces neutres ou mono-chargées ne peuvent pas être distinguées à l'aide la spectroscopie de masse par électro-spray que nous avons utilisée ($z = 1$ dans les deux cas), cependant cette analyse nous montre que la sphère de coordination du ruthénium contient bien deux ligands $\text{pyrrld}_2\text{bpy}$ et deux ions chlorures ($M = 760,76 \text{ g/mol}$).

Il est difficile de savoir si la forme $\text{Ru}(\text{III})$ du complexe attendu correspond à l'oxydation du produit ou bien si la forme réduite n'est pas atteinte durant la réaction puisque nous sommes partis du précurseur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ru}(\text{III})$). Nous avons donc tenté de préparer le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ à partir de précurseurs du ruthénium déjà sous forme $\text{Ru}(\text{II})$ tel que $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ dans les essais *e-f* ou $[\text{Ru}(p - \text{cym})\text{Cl}_2]_2$ dans l'essai *g*. Cependant, aucune des conditions décrites ne nous a permis d'isoler le produit attendu sous l'une ou l'autre des formes.

Nous avons donc préféré conserver la méthode de synthèse de l'essai *b* aux micro-ondes dans le DMF en présence de N-éthylmorpholine (NEM), puis éviter tout traitement du milieu réactionnel par H_2O afin de conserver indifféremment les formes réduites et oxydées du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ (schéma 5.34).

Le résidu de la première étape a ensuite été placé en réaction avec la *dc bpy* dans l'acide acétique aqueux au reflux. L'avancement de la réaction a été contrôlé en CCM afin d'ob-

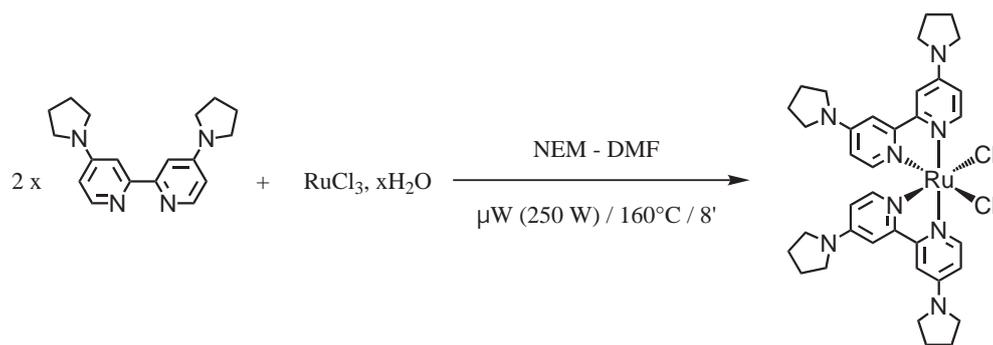


Schéma 5.34 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ assistée aux micro-ondes.

server la formation de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$. La coloration initialement bleue devient progressivement rose et au bout de 3 à 4 jours la consommation du $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ de départ fait totalement place au produit $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ en CCM. Comme on peut le voir, la réaction est bien plus lente que celle de son homologue en série pyrrole (§ 5.3.1 p. 123). Ceci peut être expliqué par le temps nécessaire à la réduction du Ru(III) initialement présent et qui doit être effectuée dans des conditions peu réductrices. Malgré cette difficulté, le complexe bis-hétéroleptique $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ est isolé avec un rendement de 60% par rapport au ruthénium de départ (schéma 5.35).

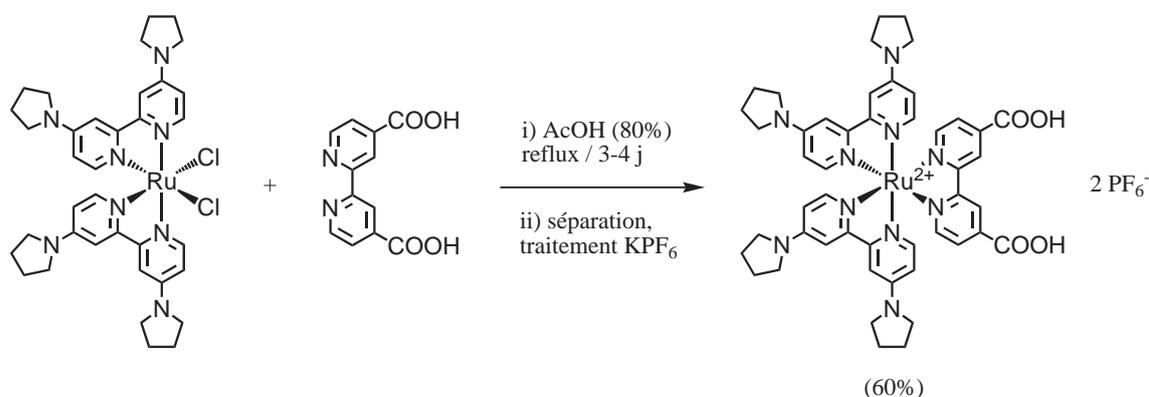


Schéma 5.35 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acide acétique au reflux.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$

Les conditions réactionnelles précédentes ont été appliquées avec succès à la de synthèse $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$. Les mêmes observations ont été faites concernant la préparation de $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2\text{Cl}_2]$. Le complexe intermédiaire semble lui aussi coexister sous sa forme oxydée et doit impérativement être traité sans H_2O pour ne pas perdre de produit par solubilisation (schéma 5.34)

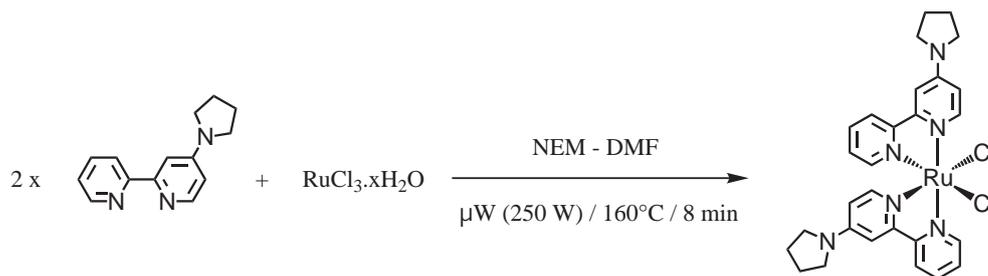


Schéma 5.36 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2\text{Cl}_2]$ sous micro-ondes.

La seconde étape de complexation a du également être allongée afin de pouvoir isoler $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ avec un rendement final de 76% sur les deux étapes (schéma 5.37).

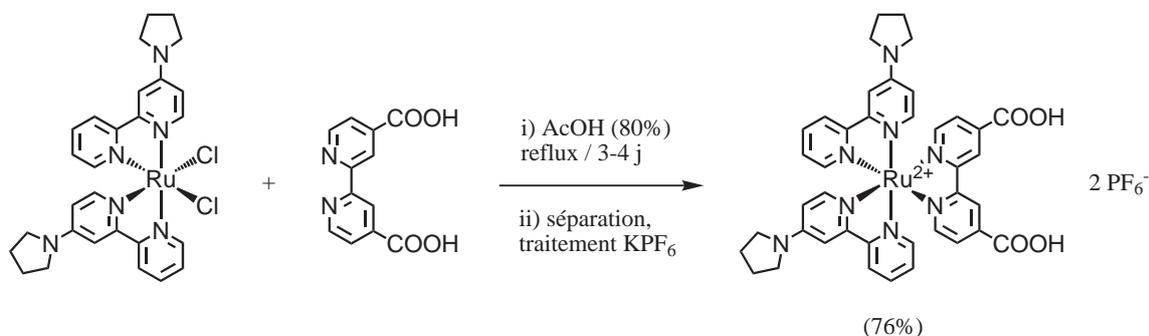


Schéma 5.37 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acide acétique au reflux.

5.3.3 Propriétés des complexes bis-hétéroleptiques

Les propriétés photophysiques des complexes homoleptiques que nous avons présentées plus haut (§ 5.2.3 p.117) ont permis de valider la capacité de nos ligands électro-donneurs à déplacer vers le rouge les maxima d'absorption. Cependant l'introduction d'un ligand électro-attracteur tel que la *dcbpy* devrait provoquer une diminution de la densité de charges du cœur métallique. Nous avons donc mené des mesures photophysiques (fig. 5.15) et électrochimiques sur ces complexes bis-hétéroleptiques et comparé les valeurs à celles des complexes homoleptiques correspondants dans les tableaux 5.7 et 5.8.

Spectres électroniques d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes bis-hétéroleptiques que nous venons de préparer présentent des maxima d'absorption déplacés vers le rouge par rapport aux complexes homoleptiques correspondants. La tendance du déplacement des bandes MLCT vers de plus

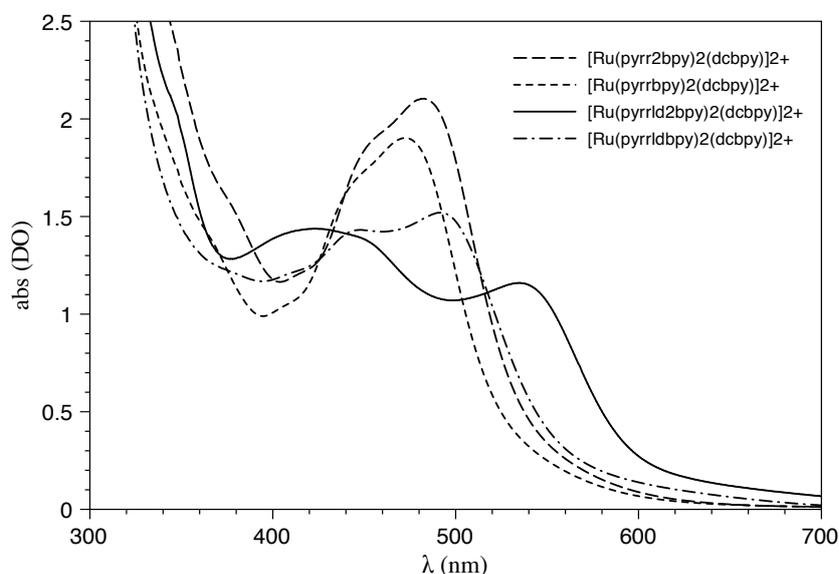


Figure 5.15 : Comparatif des spectres d'absorption UV-Vis des complexes bis-hétéroleptiques.

Tableau 5.7 : Comparatif des propriétés photophysiques des complexes homo- et bis-hétéroleptiques.

$[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ L =	$\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) ^[a]	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em-max}}$ (nm) ^[b]	Φ_{em} (%)	τ (ns) ^[c]	k_r (10^4s^{-1}) ^[c]
<i>pyrrbpy</i>	465	8600	630	0,022	635	12,3
<i>pyrr₂bpy</i>	480	22200	650	0,044	357	8,9
<i>pyrrldbpy</i>	481	13500	691	0,021	271	7,78
<i>pyrrld₂bpy</i>	520	13200	710	n.o. ^[d]	58	n.o.
$[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$						
L =						
<i>pyrrbpy</i>	472	19000	705	0,019	435	4,4
<i>pyrr₂bpy</i>	483	21000	730	0,010	224	4,4
<i>pyrrldbpy</i>	492 ; 448	15200 ; 14300	734	0,009	88	9,8
<i>pyrrld₂bpy</i>	535 ; 423	11600 ; 14400	760	0,004	9,2	4,2

[a] mesures réalisées dans CH_3CN à température ambiante. [b] $\lambda_{\text{excit}} = \lambda_{\text{abs-max}}$. DO < 0,1 en absence d' O_2 .

[c] mesures réalisées par Bignozzi et al. [d] n.o. = non observé dans les conditions de la mesure.

Tableau 5.8 : Comparatif des propriétés électrochimiques des complexes homo- et bis-hétéroleptiques.

$[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ L =	$E_{1/2}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (V/ECS) ^[a]	$E_{pc}\text{L}/\text{L}^-$ (V/ECS) ^[b]	$E_{1/2}^*\text{red}$ (V/ECS) ^[c]	$E_{1/2}^*\text{ox}$ (V/ECS) ^[d]	E^{00} (eV) ^[e]
<i>pyrrbpy</i>	1,16 (90)	-1,21	0,74	-0,093	2,09
<i>pyrr₂bpy</i>	1,12 (90)	-1,20	0,85	-0,91	2,03
<i>pyrrldbpy</i>	0,55 (100)	-1,54	0,67	-1,58	2,13
<i>pyrrld₂bpy</i>	0,17 (100)	n.o. ^[f]	0,97	-1,80	1,97
$[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ L =					
<i>pyrrbpy</i>	1,19	-1,35	0,62	-0,78	1,97
<i>pyrr₂bpy</i>	1,14	-1,18	0,77	-0,81	1,95
<i>pyrrldbpy</i>	0,72	-1,46	0,54	-1,28	2,00
<i>pyrrld₂bpy</i>	0,53	-1,00	0,53	-1,46	1,99

[a] premier potentiel d'oxydation ($\Delta E_p/mV$) standardisé par rapport à Fc^+/Fc comme référence interne et converti par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}\text{Fc}^+/\text{Fc}$). Enregistré à 100 mV/s avec LiClO_4 ajouté à l'électrolyte. [b] premier potentiel cathodique de réduction. [c] premier potentiel de réduction à l'état excité. [d] premier potentiel d'oxydation à l'état excité. [e] différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels ($v = 0$) à l'état fondamental et à l'état excité. [f] n.o. = non observé dans les conditions de la mesure.

basses énergies, relative à l'augmentation du caractère électro-donneur des ligands auxiliaires, est préservée dans cette famille de complexes bis-hétéroleptiques. En effet, le plus grand déplacement des niveaux énergétiques dans cette famille de composés est encore observé en présence du ligand *pyrrld₂bpy* dans le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ avec un maximum d'absorption à 535 nm. Cette valeur est à rapprocher de celle du complexe *N3* ($\lambda_{\text{abs-max}} = 534$ nm) [51] où le maximum d'absorption est atteint grâce à l'emploi de ligands thiocyanates. Ce résultat est donc encourageant pour une approche de sensibilisateur "tout polypyridine".

Dans la série étudiée, les complexes bis-hétéroleptiques substitués par des groupements pyrroles présentent des coefficients d'extinction molaires plus élevés qui peuvent être attribués à la délocalisation électronique offerte par les ligands portant des groupements pyrroles. L'effet additif lors du passage d'un groupement pyrrole dans $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ ($19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à deux groupements pyrroles dans $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ ($21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) est également notable.

Les complexes bis-hétéroleptiques substitués par des groupements pyrrolidines quant à eux ne bénéficient pas de cette délocalisation électronique ce qui se manifeste directement par des valeurs de ϵ plus faibles que leurs homologues en série pyrrole. Néanmoins, les coefficients d'extinction molaires demeurent à des valeurs conventionnelles pour ce type de composés. En revanche l'effet électro-donneur très prononcé des ligands portant des pyrro-

lidines confère aux complexes un déplacement des maxima d'absorption vers de plus basses énergies et offrent ainsi une meilleure couverture du domaine spectral. De plus, on observe deux maxima d'absorption avec une distinction plus marquée dans le cas des complexes à motifs pyrrolidines. Les valeurs de ϵ étant de l'ordre de $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ces maxima peuvent être attribués à deux bandes MLCT. L'une correspondant à la transition MLCT vers le niveau énergétique de l'orbitale π_L^* du ligand *dcbpy* (535 et 492 nm), l'autre à la transition MLCT vers le niveau énergétique de l'orbitale π_L^* du ligand auxiliaire électro-donneur (423 et 448 nm).

Ces résultats sont tout à fait en accord avec ce que l'on pouvait espérer. La délocalisation électronique permet d'accroître l'intensité de l'absorption tandis que le caractère électro-donneur permet d'étendre l'absorption vers les basses énergies du domaine visible. L'apport des ligands électro-donneurs reste important malgré l'incorporation du ligand d'ancrage *dcbpy*, on observe même globalement un effet bathochrome.

Pour expliquer ce déplacement accru des bandes MLCT à plus basse énergie des complexes bis-hétéroleptiques, il faut prendre en compte la contribution du ligand *dcbpy*. En effet, chaque nouveau ligand apporte un niveau énergétique supplémentaire correspondant à son orbitale π_L^* anti-liante la plus basse. A l'opposé des ligands électro-donneurs, le ligand *dcbpy* est un ligand électro-attracteur présentant de surcroît une délocalisation électronique au travers de la fonction carboxylique. Par conséquent, son niveau π_L^* le plus bas est plus stable et se trouve en dessous de celui des autres ligands. L'orbitale LUMO est alors centrée sur le ligand *dcbpy* ce qui explique que la transition MLCT de plus basse énergie soit décalée vers le rouge par rapport aux complexes homoleptiques. En effet, la transition MLCT de plus basse énergie correspond au transfert de charges du niveau $d\pi_{Ru}$ vers le niveau π_L^* du ligand *dcbpy*. En conséquence, les autres ligands sont qualifiés de ligands spectateurs. Dans ces complexes bis-hétéroleptiques, il existe désormais plusieurs niveaux énergétiques dans lesquels l'électron photo-excité peut être promu. La somme des bandes d'absorption correspondant aux différentes transitions MLCT se traduit ainsi par un élargissement du domaine d'activité spectrale des complexes, tout particulièrement dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ qui présente une zone d'absorption très large entre 380 et 470 nm complétée du maximum à 535 nm (fig. 5.15).

Spectres électroniques d'émission

Les complexes de la famille bis-hétéroleptique présentent des maxima d'absorption supérieurs à ceux des complexes homoleptiques correspondants. L'augmentation de la longueur d'ondes d'émission s'accompagne, là encore, d'une diminution de la composante radiative k_r , du rendement quantique ϕ_{em} et de la durée de vie τ . Ces effets sont encore plus évidents dans la série pyrrolidine que dans la série pyrrole en raison d'une absence de délocalisation électronique.

Electrochimie

Dans le domaine des potentiels positifs, les complexes bis-hétéroleptiques affichent tous une vague d'oxydation réversible attribuée au couple Ru(III)/Ru(II). On retrouve la tendance de la diminution du potentiel en fonction de l'augmentation du caractère électro-donneur du ligand auxiliaire. Toutefois, on peut remarquer que ces valeurs sont à des potentiels plus élevés que pour les complexes homoleptiques correspondants, ce qui suggère que les niveaux énergétiques HOMO sont plus bas qu'auparavant, ce qui montre bien que la première vague d'oxydation n'est pas celle de la pyrrolidine. Ceci peut s'expliquer par la substitution d'un ligand électro-donneur par le ligand électro-attracteur. Comme on pouvait le prévoir, le ligand *dcbpy* diminue légèrement la densité de la charge électronique du métal et stabilise le niveau énergétique HOMO. Dans le cas des ligands portant des pyrrolidines, la variation des potentiels d'oxydation par rapport à ceux des complexes homoleptiques montre que la première vague d'oxydation réversible, même si elle est très basse, correspond bien au couple Ru(III)/Ru(II) et non à celle de la pyrrolidine qui de plus serait irréversible.

A partir de l'abaissement du niveau énergétique HOMO nous devrions observer un déplacement vers le bleu dans les spectres d'absorption. Or nous l'avons vu, c'est le contraire, puisqu'on observe un effet bathochrome. Ceci montre que le niveau énergétique LUMO est également abaissé et vient compenser l'abaissement du niveau énergétique HOMO. Cette compensation est telle que l'écart d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est encore réduit par rapport aux complexes homoleptiques. L'abaissement du niveau de l'orbitale LUMO ne peut pas s'expliquer par une modification des niveaux énergétiques π_L^* des ligands auxiliaires portant des groupements pyrroles et pyrrolidines. En revanche l'introduction du ligand *dcbpy* apporte également un niveau énergétique π_L^* supplémentaire qui est plus bas que ceux des autres ligands à cause de son effet électro-attracteur. En conséquence, l'orbitale LUMO correspond désormais à l'orbitale π_L^* du ligand *dcbpy* et se trouve en effet à un niveau énergétique plus bas. Notons que les mesures en voltampérométrie ne traduisent pas systématiquement ce fait car les vagues n'apparaissent pas réversibles, ce qui leur enlève toute signification thermodynamique. Une contribution cinétique est à prendre en compte dans les valeurs mesurées en réduction.

En fin de compte, nous n'avons pas de restriction de l'action spectrale des complexes par introduction de la *dcbpy* mais une augmentation de l'efficacité de la collecte de lumière dans le domaine visible. Nous avons tenté de représenter de manière qualitative les changements des niveaux d'énergie et la contribution de chacun des ligands dans le diagramme de la figure 5.16 tel qu'il est présenté dans la littérature [450, 557].

En plus d'avoir ajusté le niveau énergétique HOMO par utilisation de nos ligands auxiliaires électro-donneurs, nous avons également pu ajuster le niveau énergétique LUMO par l'introduction du ligand *dcbpy* dans un complexe mixte. L'association de ces deux stratégies d'ajustement est de type "push-pull" et permet de réduire l'écart d'énergie entre le ni-

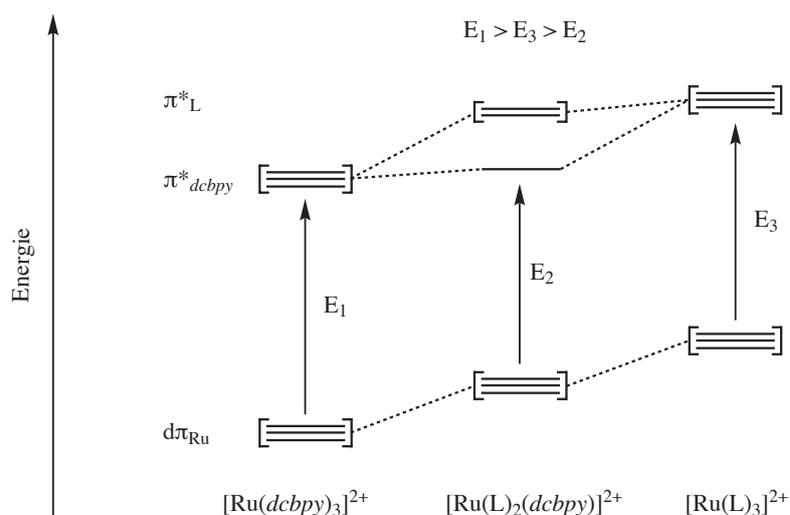


Figure 5.16 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie dans les complexes homoleptiques et mixte *dcbpy* et ligand électro-donneur.

veaux HOMO et LUMO. Ce qui a pour effet d'obtenir des transitions MLCT de plus basses énergies et donc une extension du spectre d'action vers des longueurs d'ondes de moindres énergies. De plus, la présence de plusieurs niveaux π^*_L conduit à plusieurs transitions MLCT qui en se recouvrant, permettent aux complexes d'avoir un élargissement de leur domaine d'absorption.

Nous aurions pu également envisager d'introduire un second ligand *dcbpy* pour préparer des complexes du type $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbpy})_2]^{2+}$. Cependant, ce choix n'est pas forcément judicieux car le niveau LUMO centré sur le ligand *dcbpy* ne serait pas changé. En revanche, le niveau énergétique de l'orbitale HOMO serait abaissé car la contribution du ligand spectateur électro-donneur serait probablement moins importante s'il n'est présent qu'à un exemplaire dans la sphère de coordination. Ainsi, l'absorption serait plutôt déplacée vers le bleu par rapport aux complexes que nous venons de décrire, ce qui est contraire aux effets que nous recherchons.

5.4 Complexes tris-hétéroleptiques du ruthénium

La troisième famille de complexes synthétisée et étudiée correspond aux composés de la forme $[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ où L est un de nos ligands bipyridines bidentates. Nous venons de voir que l'introduction du ligand électro-donneur L nous a permis d'ajuster le niveau HOMO tandis que l'introduction du ligand *dcbpy* nous a permis d'ajuster le niveau LUMO. Pour un ultime ajustement des propriétés des complexes, nous avons envisagé d'introduire le ligand NCS^- déjà connu pour déplacer le niveau HOMO vers une plus haute énergie et conduire à des photosensibilisateurs du TiO_2 très utilisés [92, 105–108, 544]. Ainsi, ce type de complexes tris-hétéroleptiques devrait présenter une absorption davantage étendue vers les hautes longueurs d'ondes du domaine spectral visible.

5.4.1 Synthèses des complexes en série pyrrole

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$

Pour synthétiser ces nouveaux complexes tris-hétéroleptiques, nous avons décidé d'employer la méthode séquentielle récemment décrite à partir de $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ (§ 5.1.4 p. 100).

Ainsi, durant la première étape, le ligand auxiliaire *pyrr*₂*bpy* en quantité stœchiométrique est inséré dans la sphère de coordination du ruthénium par chauffage dans le DMF sous Argon. La température est limitée à 70°C pour éviter la formation du bis-chélate tandis que la coordination sélective d'un ligand *pyrr*₂*bpy* prend place par clivage des μ -chloro du dimère $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$. Dans la seconde étape, le ligand *dcbpy* est introduit dans le milieu réactionnel en quantité stœchiométrique. La température est élevée à 150°C ce qui provoque l'expulsion du ligand *p-cym* et la formation sélective du complexe *cis*- $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})\text{Cl}_2]$ dont la coloration verte n'est pas sans rappeler celle des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$. Le milieu réactionnel est protégé de la lumière pour éviter une isomérisation *cis/trans*. Enfin, dans la troisième étape un excès de NH_4NCS est ajouté au milieu réactionnel avant de prolonger le chauffage à 150°C afin de conduire au complexe final $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ violet [544].

La formation des différents intermédiaires est représentée sur le schéma 5.38. Nous n'avons pas cherché à caractériser les composés intermédiaires formés aux cours de nos expériences. Ce schéma est en accord avec les travaux de Grätzel et al. à partir d'analyses RMN et par spectroscopie UV-Vis des intermédiaires réactionnels [544].

Même si la réaction est globalement très sélective, le ligand NCS^- est susceptible de se lier au métal par l'atome de soufre de façon minoritaire. La présence de l'isomère $\kappa\text{-SCN}$ formé est gênante car son spectre d'absorption n'est pas aussi étendu que celui de l'isomère $\kappa\text{-NCS}$ lié par l'azote [544]. Néanmoins une purification par élution au méthanol sur une

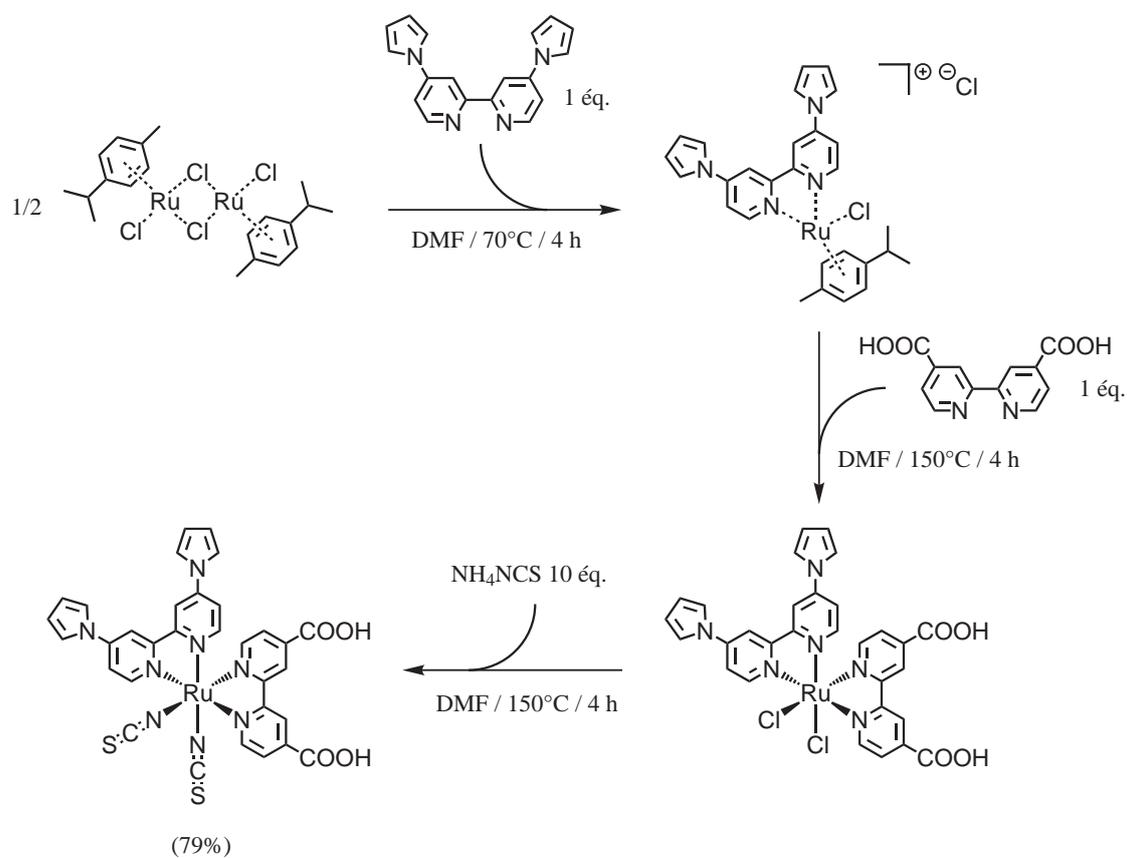


Schéma 5.38 : Synthèse du complexe tris-hétéroleptique $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$.

colonne Sephadex LH-20 permet d'isoler le produit attendu ($m/z = 747,0$; $[M-H]^-$) avec un très bon rendement de 79%.

La faible symétrie de ce genre de composé tris-hétéroleptique engendre une grande complexité du spectre RMN 1H . Le spectre de $[Ru(pyrrr_2bpy)(dcbpy)(NCS)_2]$ en est un exemple (fig. 5.17). En effet, les deux noyaux pyridiniques de chaque ligand bipyridine sont nécessairement dans des environnements magnétiques différents, ce qui conduit à 16 signaux distincts. Les deux groupements pyrroles sont parfaitement différenciés en 4 signaux. La différence apparente entre ces deux groupements est un effet de l'isomérisie *trans* [544].

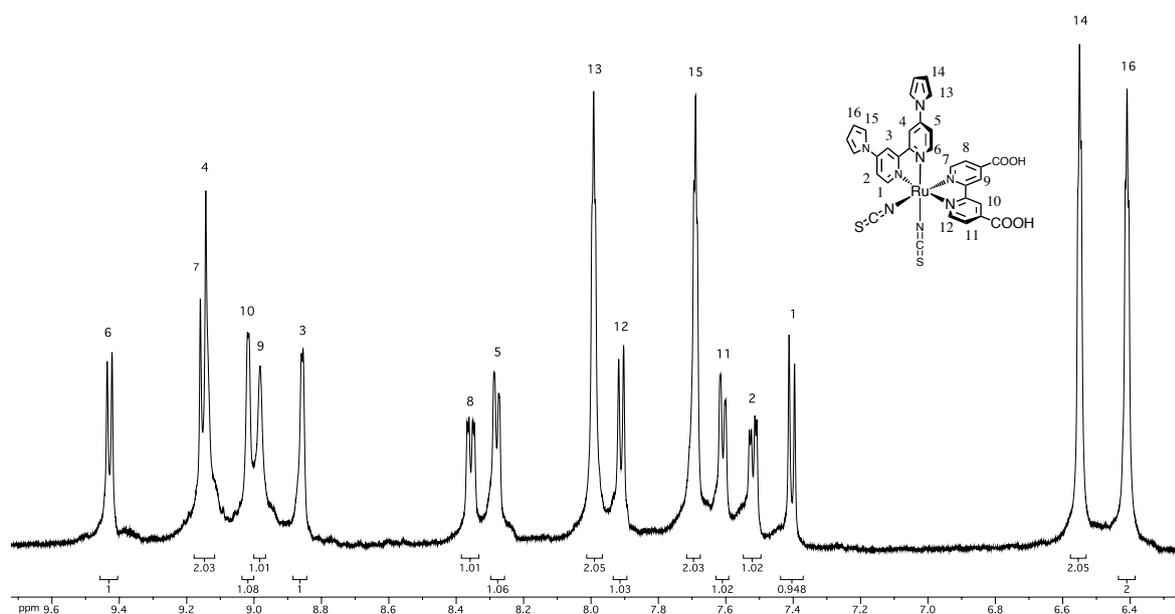


Figure 5.17 : Spectre RMN 1H 400 MHz du complexe tris-hétéroleptique $[Ru(pyrrr_2bpy)(dcbpy)(NCS)_2]$ dans le DMSO deutéré.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$

De la même façon, nous avons pu préparer le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ ($m/z = 681,99$; $[\text{M}-\text{H}]^-$) qui a été isolé avec un rendement de 74% (schéma 5.39). Comme dans le cas du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$ et du complexe bis-hétéroleptique $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$, le spectre RMN ^1H du produit ne nous a pas permis d'identifier clairement les isomères *fac* et *mer* car les massifs se recouvrent de manière trop importante.

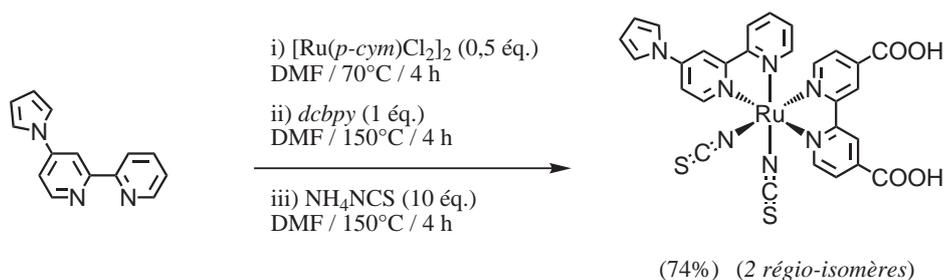


Schéma 5.39 : Synthèse du complexe tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$.

5.4.2 Synthèses des complexes en série pyrrolidine

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$

Le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ ($m/z = 755,08$; $[\text{M}-\text{H}]^-$) a pu être synthétisé avec un rendement de 75% en appliquant une nouvelle fois la méthode précédente (schéma 5.40).

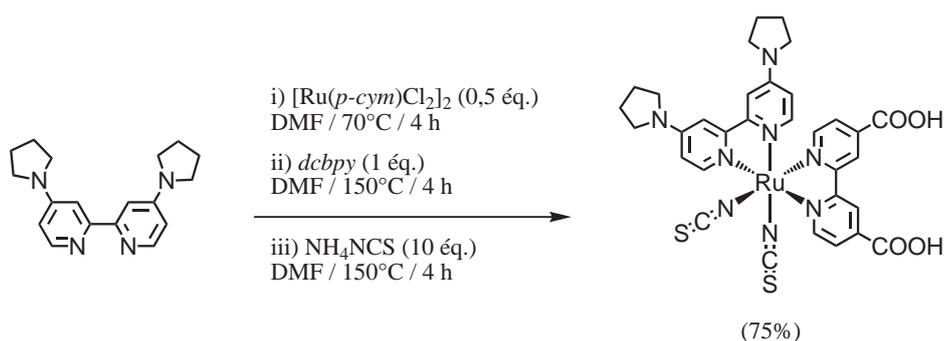


Schéma 5.40 : Synthèse du complexe tris-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$.

Accès au complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$

La méthode faisant usage de $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ a été généralisée à tous les complexes tris-hétéroleptiques que nous avons envisagés puisque $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ ($m/z =$

686,02 ; $[M-H]^-$) a pu être synthétisé selon cette même technique avec un rendement de 71% (schéma 5.41).

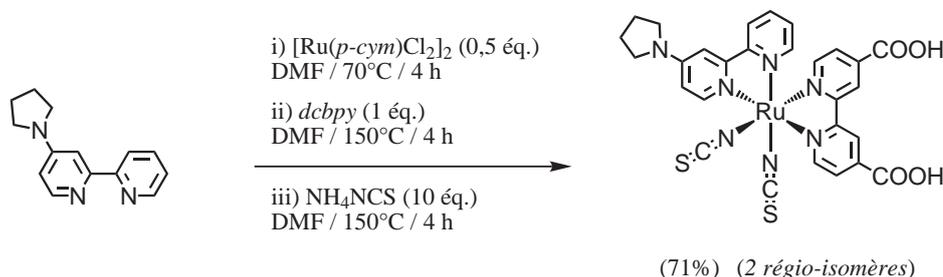


Schéma 5.41 : Synthèse du complexe tris-hétéroleptiques $[Ru(pyrrldbpy)(dcbpy)(NCS)_2]$.

5.4.3 Propriétés des complexes tris-hétéroleptiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des complexes tris-hétéroleptiques sont représentés sur la figure 5.18. Tous présentent deux absorptions distinctes, comme déjà observé dans la littérature [92, 105–109]

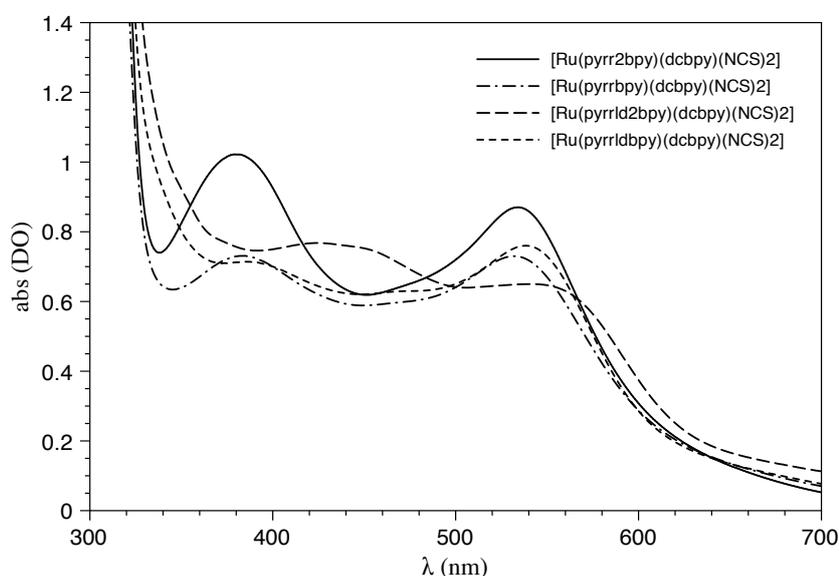


Figure 5.18 : Comparatif des spectres d'absorption UV-Vis des complexes tris-hétéroleptiques.

Les valeurs des propriétés mesurées pour les complexes tris-hétéroleptiques de ce travail sont reportées dans le tableau 5.9.

On observe dans tous les cas deux transitions MLCT. Etant donné que le complexe $[Ru(dcbpy)_2(NCS)_2]$ (*N3*) possède un spectre d'absorption UV-Vis comparable, les bandes comprises entre 379 et 424 nm peuvent être attribuées aux transitions électroniques des niveaux $d\pi_{Ru}$ vers π_L^* des ligands bipyridines, et les bandes comprises entre 532 et 542 nm aux

Tableau 5.9 : Propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes tris-hétéroleptiques.

$[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]^{2+}$ L =	$\lambda_{\text{abs-max}}$ (nm) ^[a]	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^[a]	$E_{1/2}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (V/ECS) ^[b]	$E_{\text{pc}}\text{L}/\text{L}^{\cdot-}$ (V/ECS) ^[b]
<i>dcbpy</i> (N3) ^[c]	534 ; 396 ^[d]	14200 ; 14000 ^[d]	0,85 ^[e]	-
<i>bpy</i> ^[f]	527 ; 365	7800 ; 7800	1,00	-
<i>pyrrbpy</i>	532 ; 385	7300 ; 7200	0,62	-1,16
<i>pyrr₂bpy</i>	534 ; 379	8700 ; 10200	0,61	-1,17
<i>pyrrldbpy</i>	538 ; 385	7600 ; 7200	0,50	-1,12
<i>pyrrld₂bpy</i>	542 ; 424	6500 ; 7700	0,37	-1,15

[a] mesuré dans le DMF. [b] premier potentiel d'oxydation (ΔE_{p} /mV) standardisé par Fc comme référence interne et convertit par rapport à ECS en ajoutant 0,38 V ($E_{1/2}\text{Fc}^+/\text{Fc}$). Enregistré à 100 mV/s avec LiClO_4 ajouter à l'électrolyte. [c] voir référence [51]. [d] mesuré dans EtOH. [e] mesuré dans CH_3CN . [f] voir référence [107].

transitions des niveaux $d\pi_{\text{Ru}}$ vers $\pi_{\text{Ru-NCS}}^*$. De nouveau, le déplacement des maxima d'absorption vers le rouge a tendance à accompagner l'effet électro-donneur des ligands auxiliaires. L'amplitude de ces déplacements est moins importante que pour les complexes présentés précédemment et semble être reliée à la présence d'un seul ligand électro-donneur. En électrochimie, on constate une diminution des potentiels d'oxydation du couple Ru(II)/Ru(III) de cette famille de complexes, qui peut de nouveau être attribuée à la faible contribution du ligand auxiliaire électro-donneur.

Le positionnement des niveaux énergétiques au sein de ces complexes tris-hétéroleptiques est représenté sur la figure 5.19. Les niveaux énergétiques les plus hauts correspondent aux orbitales π^* anti-liantes des ligands *dcbpy* et bipyridine auxiliaire. Dans le cas des ligands électro-donneurs de ce travail, le niveau énergétique de l'orbitale π_{L}^* du ligand auxiliaire est probablement à plus haute énergie que le niveau énergétique de l'orbitale π_{dcbpy}^* . Tout comme dans la série de complexes bis-hétéroleptiques précédente, l'orbitale la plus basse vacante LUMO correspond à π_{dcbpy}^* .

En revanche, l'orbitale la plus haute occupée HOMO peut être attribuée à une nouvelle orbitale notée $\pi_{\text{Ru-NCS}}^*$ qui est décrite comme une orbitale π^* non-liante principalement centrée sur NCS avec une faible contribution anti-liante du ruthénium [558]. De plus, on retrouve le niveau $d\pi_{\text{Ru}}$ centré sur le métal à plus basse énergie.

La modulation des propriétés de complexes du ruthénium a été menée sur les trois familles de composés envisagées. Les complexes homoleptiques correspondant aux ligands préparés précédemment ont d'abord été synthétisés de façon efficace grâce à l'utilisation des micro-ondes. L'étude de leurs propriétés photophysiques et électrochimiques nous a permis de mettre en évidence la modulation du niveau énergétique de l'orbitales HOMO

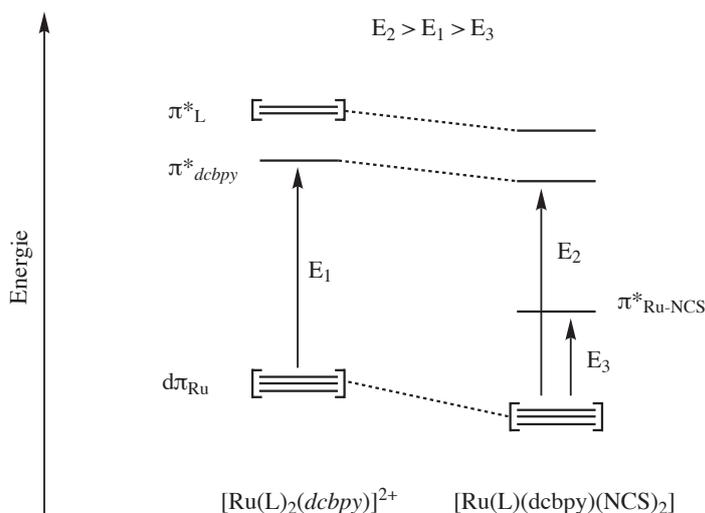


Figure 5.19 : Diagrammes simplifiés des niveaux d'énergies dans les complexes bis-hétéroleptiques (à gauche) et tris-hétéroleptiques par des groupements électro-donneurs (à droite).

des complexes en fonction de la force du caractère électro-donneur des ligands (fig. 5.13 p. 122). L'augmentation de la densité de charges sur le noyau métallique provoque une élévation du niveau HOMO qui se traduit par une diminution de l'écart énergétique correspondant à la transition MLCT. En conséquence, nous avons pu observer un déplacement vers le rouge en absorption UV-Vis ainsi qu'un abaissement des potentiels d'oxydation du couple Ru(III)/Ru(II). Les complexes substitués par des groupements pyrroles présentent de plus grands coefficients d'extinction molaires, attribuables à la délocalisation électronique. Les complexes substitués par des groupements pyrrolidines présentent un effet bathochrome marqué, conséquence du caractère électro-donneur très important des substituants pyrrolidines.

Avant de passer à l'étude de ces composés en tant que sensibilisateurs dans les cellules solaires, faisons un bref résumé des points acquis dans ce chapitre. L'étude des complexes homoleptiques nous a permis de comprendre l'apport des ligands électro-donneurs synthétisés. Nous nous sommes ensuite tournés vers l'étude des complexes bis-hétéroleptiques portant des acides carboxyliques (*dcbpy*) afin d'obtenir de nouveaux sensibilisateurs d'oxydes métalliques. La synthèse des complexes bis-hétéroleptiques a été réalisée en deux étapes. La première a été effectuée de nouveau aux micro-ondes pour former les composés dichlorés intermédiaires. La seconde étape a permis de synthétiser les complexes attendus par substitution directe des chlorures par le ligand *dcbpy*. La présence de deux ligands différents nous a permis de moduler davantage les propriétés des complexes de cette seconde famille. Les potentiels du couple Ru(III)/Ru(II) sont légèrement plus élevés que ceux de la famille de complexes homoleptiques et témoignent d'un faible abaissement du niveau HOMO causé par l'introduction du ligand électro-attracteur (fig. 5.16 p. 135). Cependant, les spectres d'ab-

sorption UV-Vis des composés bis-hétéroleptiques présentent un effet bathochrome encore plus marqué. Cette observation témoigne d'une modulation supplémentaire, celle du niveau énergétique de l'orbitale LUMO, résultant de l'introduction du ligand *dc bpy* qui apporte un niveau π^* plus bas que ceux des autres ligands. Au final, les transitions MLCT sont de plus faibles énergies, ce qui permet d'expliquer pourquoi les spectres d'absorption sont plus étendus que ceux des complexes homoleptiques apparentés.

Enfin, la modulation des propriétés des complexes du Ru(II) à l'aide des ligands de notre étude a été explorée aux travers des complexes tris-hétéroleptiques contenant des ligands thiocyanates (fig. 5.19). Ces colorants ont été préparés à l'aide d'une méthode simple et rapide "one pot" par introductions successives du ligand électro-donneur, de la *dc bpy*, et des ligands NCS^- . Les spectres UV-Vis des complexes tris-hétéroleptiques présentent de très larges domaines d'absorption, supérieurs à ceux des complexes précédents. L'apport du ligand auxiliaire électro-donneur n'est pas aussi important dans cette troisième famille de complexes. Néanmoins, il a été possible d'observer, là encore, un faible déplacement vers le rouge des maxima d'absorption ainsi qu'un abaissement des potentiels d'oxydation.

La présence de fonctions acides carboxyliques sur les complexes hétéroleptiques décrits dans ce chapitre permet un accrochage à la surface de la photo-anode de TiO_2 des cellules DSC. Il sera intéressant d'observer si la modulation des propriétés des complexes induites par les ligands à substituants pyrroles ou pyrrolidine peut se traduire par une meilleure sensibilisation des cellules solaires à colorants.

Chapitre 6

Application photovoltaïque

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus en collaboration avec l'équipe du professeur C. Bignozzi (Université de Ferrare, Italie). Les performances photovoltaïques des complexes de cette étude ont été essentiellement évaluées par le tracé des courbes IPCE (Induced Photon to Current Efficiency) relatives aux photosensibilisateurs que nous avons préparés. Avant tout, il est important de définir certaines grandeurs significatives lors de l'évaluation des performances d'une cellule solaire DSC et en particulier la notion d'IPCE. Nous verrons également quelle est l'importance du choix de l'électrolyte redox utilisé lors de cette évaluation pour régénérer la forme réduite du complexe.

6.1 Efficacité des cellules DSC

6.1.1 Mesures des performances photovoltaïques

La performance photovoltaïque des cellules solaires DSC est décrite par le spectre de réponse externe du photocourant. Le paramètre mesurant directement l'efficacité de la conversion des photons en électrons est l'IPCE (Induced Photon to Current Efficiency) [42, 51, 559]. L'IPCE peut être définie en fonction de la longueur d'onde selon l'équation (1), où ϕ_{inj} est le rendement quantique de l'injection de charges, η_{coll} l'efficacité de la collecte des électrons dans le circuit extérieur, et LHE (Light Harvesting Efficiency) la fraction de puissance radiante absorbée par le matériau.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{coll} \quad (1)$$

Les grandeurs ϕ_{inj} et η_{coll} peuvent être rationalisées en terme de paramètres cinétiques. En revanche, LHE dépend de la surface active du semi-conducteur et du coefficient d'extinction molaire du photosensibilisateur. La valeur de LHE peut être déduite à l'aide de l'équation (2).

$$LHE = 1 - 10^{-\alpha d} \quad (2)$$

Dans cette expression, d représente l'épaisseur du film de TiO_2 et α l'absorption de lumière. Si $d = 6 \mu\text{m}$ par exemple, alors LHE dépasse 90% dans les longueurs d'ondes d'absorption maximale du colorant. La loi de Beer-Lambert peut être appliquée pour décrire l'absorption de lumière (équation 3).

$$\alpha = \sigma c \quad (3)$$

$$\sigma = \varepsilon \times 1000 \text{ (cm}^2\text{mol}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

σ est la section optique efficace d'absorption, et c la concentration du sensibilisateur dans le film mésoporeux de dioxyde de titane. La valeur de σ peut être calculée à partir du coefficient d'extinction molaire ε du sensibilisateur (équation 4).

Les sensibilisateurs à base de complexes du ruthénium ont en général une section optique efficace comprise entre 1.10^7 et $2.10^7 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$ et leur concentration dans le film atteint en moyenne $2.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. Il en résulte une valeur de α comprise entre 2.10^3 et 4.10^3 cm^{-1} . La valeur de LHE et, par conséquent, la quantité de lumière collectée sont donc directement reliées au coefficient d'extinction molaire du colorant. On peut donc s'attendre à une forte similitude entre le spectre d'action IPCE et le spectre d'absorption du sensibilisateur adsorbé sur le semi-conducteur. De plus, l'incorporation de particules de TiO_2 de tailles comprises entre 100 et 400 nm améliore de façon importante l'absorption des photons dans le rouge et le proche-infrarouge. En effet, le chemin optique de la lumière dans la structure mésoporeuse est allongée bien au delà de l'épaisseur du film, ce qui augmente la collecte de photons dans la région spectrale où le colorant possède une absorption faible [560].

L'IPCE est définie comme étant le nombre d'électrons générés par la lumière dans le circuit extérieur divisée par le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde (équation 5).

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc} (\mu\text{Acm}^{-2})}{\lambda (\text{nm}) \times P (\text{Wcm}^{-2})} (\%) \quad (5)$$

J_{sc} est la densité de photocourant en court-circuit pour une irradiation monochromatique et P l'intensité de la lumière monochromatique.

L'efficacité globale de la conversion de lumière sous illumination standard AM 1.5 (fig. 1.4 p. 3) peut être estimée à l'aide de l'équation (6) qui comprend la densité de photocourant en court-circuit J_{sc} , le photovoltage en circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF, et la puissance de la lumière incidente P .

$$\eta_{global} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P} \quad (6)$$

Une efficacité globale supérieure à 10% n'a pas encore été rapportée par d'autres groupes que celui de Grätzel et les valeurs habituellement atteintes avoisinent 8,4%. Le photovoltage en circuit ouvert V_{oc} correspond à la tension mesurée aux électrodes par accumulation des

électrons générés par le rayonnement lumineux dans le semi-conducteur. Elle représente la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur sous illumination et le potentiel de Nernst du couple redox dans l'électrolyte qui correspond au niveau de Fermi de la contre-électrode. Une stratégie efficace pour augmenter V_{oc} consiste à ajouter des dérivés pyridiniques dans l'électrolyte. On pense que la pyridine vient s'adsorber à la surface du TiO_2 sur les zones laissées vacantes par le colorant ce qui inhibe la recombinaison des électrons injectés avec le colorant oxydé [51, 561]. D'autre part, la présence d'une couche compacte de TiO_2 entre l'électrode et la couche mésoporeuse de TiO_2 permet de bloquer la recombinaison provenant des électrons collectés sur le verre conducteur de la photoanode [562].

6.1.2 Influence du médiateur de transfert d'électrons

Les cellules solaires DSC les plus performantes peuvent atteindre une efficacité supérieure à 10%, comparable à celle des cellules à base de silicium amorphe mais plus faible que celle des cellules au silicium cristallin. Toutefois, leur coût de fabrication devrait les rendre plus compétitives. Pour l'heure, seules des cellules DSC assemblées avec un électrolyte liquide sont parvenues à atteindre des rendements comparables aux autres systèmes [96]. De plus, seuls quelques médiateurs de transfert d'électrons fonctionnent correctement dans ces cellules. Le meilleur médiateur actuel est le couple redox I_3^-/I^- qui présente toutefois un certain nombre d'inconvénients tels que sa volatilité et sa corrosivité [563].

Si la plupart des efforts a porté sur le développement de nouveaux colorants, en revanche, peu d'alternatives au médiateur I_3^-/I^- ont été proposées [44]. La figure 6.1 représente les différents processus de fonctionnement et de pertes dans une cellule DSC. Le couple I_3^-/I^- fonctionne bien dans ces cellules grâce à l'adéquation d'au moins quatre cinétiques de transfert d'électrons :

- Le colorant photo-excité doit injecter l'électron plus rapidement qu'il ne réagit avec le médiateur (compétition k_1/k_6).
- Le colorant oxydé doit être réduit plus rapidement qu'il ne se recombine avec l'électron injecté (compétition k_4/k_7).
- Le médiateur oxydé doit réagir lentement avec les électrons du TiO_2 et du verre conducteur de l'anode (compétition k_3/k_8).
- La réduction du médiateur à la cathode doit être rapide (k_3).

Il n'existe pour l'instant pas de moyen de prédire si d'autres systèmes pourront présenter des cinétiques aussi favorables, ce qui explique pourquoi ce problème a été moins étudié. Les premières études sur le sujet ont été décevantes [564]. Des complexes du cobalt ont tout de même pu rivaliser avec le couple I_3^-/I^- en terme de cinétique pour régénérer le colorant oxydé [565–568]. Cependant, ils ont été limités par une vitesse de régénération du colorant plus faible et une recombinaison avec les électrons photo-injectés plus rapide. De plus,

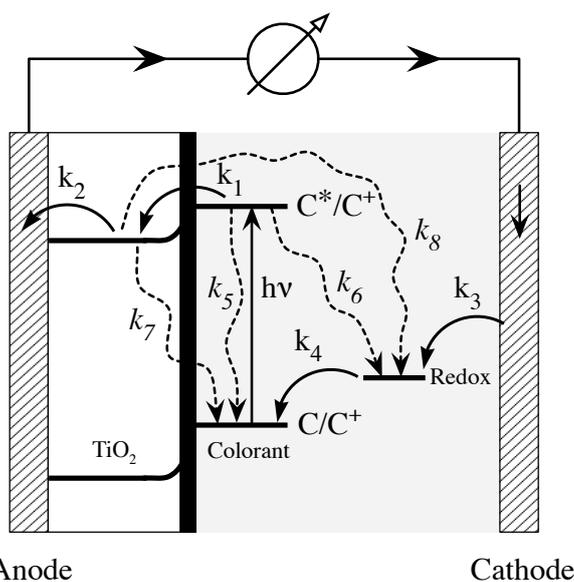


Figure 6.1 : Processus impliqués dans le fonctionnement d'une cellule solaire DSC. Les flèches en traits pleins représentent les processus requis pour la fonction photovoltaïque : k_1 = injection de charge ; k_2 = collecte de la charge sur l'anode ; k_3 = collecte de charge sur la cathode ; k_4 = régénération du colorant. Les flèches en traits pointillés représentent les mécanismes de pertes : k_5 = désactivation de l'état excité ; k_6 = capture de charge par l'électrolyte ; k_7 = recombinaison de charges avec le colorant oxydé ; k_8 = recombinaison de charges avec l'électrolyte ("courant noir") [57].

nombres des premiers ligands (bipyridines, phénantrolines et bis-benzimidazopyridines) utilisés à cet effet dans les complexes de cobalt(II) nécessitaient d'être synthétisés au préalable [566–568].

C. Bignozzi et ses collaborateurs ont ensuite montré que certains complexes polypyridiniques du Co(II), formés de ligands structurellement simples, fonctionnent efficacement comme médiateurs de transfert d'électrons dans les cellules DSC [565]. Leurs travaux ont permis de mettre au point des médiateurs ayant une efficacité pouvant atteindre 80% de celle d'une cellule comparable à base de I_3^-/I^- .

Les complexes de cobalt portant des ligands bipyridines ou terpyridines non-substitués sont de mauvais médiateurs de transfert d'électrons. En revanche, si le ligand porte des substituants *ter*-butyles en position *para* de l'azote pyridinique, les complexes de cobalt correspondants deviennent de bien meilleurs médiateurs présentant de bonnes densités de photocourant en court-circuit J_{sc} et de bons photovoltages en circuit ouvert V_{oc} . L'effet électronique des substituants méthyles n'est pas aussi important que celui des groupements *ter*-butyles et le complexe $[Co(dmbpy)_3]^{2+}$ ne conduit pas à d'aussi bons résultats que $[Co(dtbbpy)_3]^{2+}$ (fig. 6.2). Cependant la faible différence entre les effets électroniques des substituants ne suffit pas à expliquer la différence d'efficacité de ces deux médiateurs. Parmi les différents ligands étudiés, la meilleure performance a été obtenue avec $[Co(dtbbpy)_3]^{2+}$ et a été attribuée à l'encombrement stérique des groupements *ter*-butyles [565]. Également intéressant, ce composé peut être synthétisé en une seule étape à partir de la *dtbbpy* commerciale.

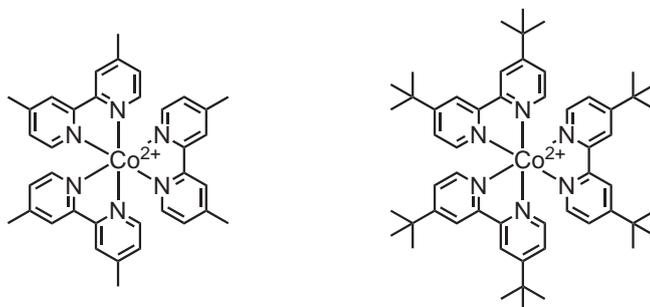


Figure 6.2 : Exemples de médiateurs de transfert d'électrons au cobalt(II), $[Co(dmbpy)_3]^{2+}$ (à gauche) et $[Co(dtbbpy)_3]^{2+}$ (à droite).

De plus, ce type de complexe absorbe peu la lumière visible avec un coefficient d'extinction molaire allant de 110 à 140 $M^{-1}cm^{-1}$ entre 440 et 450 nm. La forme Co(III) possède quant à elle une absorption quasiment imperceptible. A titre de comparaison, I_3^- présente une absorbance de 2000 $M^{-1}cm^{-1}$ dans le même domaine spectral. Les complexes bipyridines du Co(II) ont donc une absorbance bien moins importante dans le visible à concentration identique et n'entrent donc pas en concurrence avec l'absorption du colorant de la cellule.

Le comportement électrochimique de ces complexes du cobalt est très dépendant de la

nature de l'électrode (carbone, platine ou or). La vague du couple Co(III)/Co(II) est réversible sur l'or, peu réversible sur le carbone, et non-réversible sur le platine. Il existe une corrélation empirique entre la dépendance de l'électrode en voltampérométrie et les performances du médiateur dans une cellule DSC. En effet, les complexes présentant un caractère réversible sur chacune des électrodes font en général de mauvais médiateurs. Si le platine est une cathode de choix pour le couple I_3^-/I^- il ne l'est pas pour les médiateurs au cobalt avec lesquels on préférera une cathode en or. Les complexes du cobalt ne se montrent pas corrosifs vis à vis de la cathode en or, ce qui permet d'utiliser des surface métallisée de verre conducteur comme contre-électrode pour les cellules DSC de grande taille.

Les spectres IPCE d'une cellule sensibilisée avec le colorant $[Ru(dcbpy)_2(NCS)_2]$ (N3) en présence de différents médiateurs sont présentés sur la figure 6.3. Le meilleur résultat (80%) est obtenu lorsque le couple LiI 0,25 M / I_2 0,025 M est présent dans l'électrolyte (cathode de platine). Les médiateurs au cobalt correspondent à un mélange de complexes Co(II) et Co(III) dans un ratio 10 : 1. Parmi les complexes du Co(II) testés (cathode d'or), le meilleur résultat est obtenu en présence du composé $[Co(dtbbpy)_3]^{2+}$ portant des groupements *t*-Bu (50%). En effet, les autres complexes tels que $[Co(dmbpy)_3]^{2+}$ présentent des performances très modestes (10-20%).

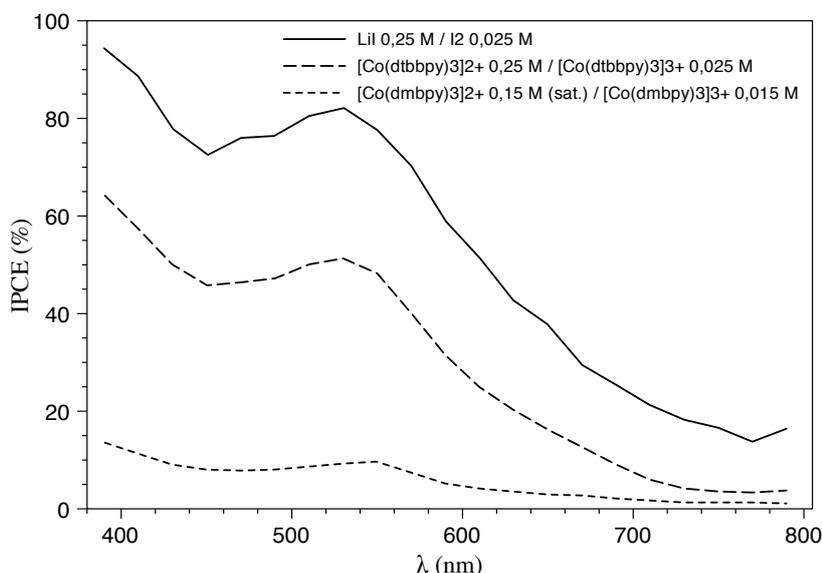


Figure 6.3 : Tracés IPCE du colorant N3 avec différents médiateurs dans le méthoxypropionitrile.

De plus, les mesures photo-électrochimiques sur des cellules assemblées avec un médiateur au cobalt ont montré que l'addition de sels de lithium améliore les performances de façon importante. La présence de Li^+ dans l'électrolyte augmente en effet légèrement J_{sc} et V_{oc} par diminution de la recombinaison et l'accélération de la régénération du colorant oxydé.

Bignozzi et al. ont également étudié des mélanges de médiateurs dans lesquels un co-

médiateur, caractérisé par une réaction de transfert d'électrons rapide, a été utilisé conjointement au complexe $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ (fig. 6.4). Le ferrocène (*Fc*) et la phénothiazine (*ptz*) ont été employés en tant que relais électroniques. Leurs potentiels sont compris entre celui de $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{3+}$ (0,17 V/ECS) et celui du sensibilisateur utilisé lors de l'étude $[\text{Ru}(\text{dnbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (0,15 V/ECS, *dnbpy* = 4,4'-dinonylbipyridine).



Figure 6.4 : Exemple de co-médiateurs de transfert d'électrons, $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ (à gauche), le ferrocène (au centre) et la phénothiazine (à droite).

Sur la base des potentiels et sur des mesures laser flash en photolyse, le colorant oxydé est majoritairement réduit par le co-médiateur. Grâce à une cinétique de transfert d'électrons plus rapide, le co-médiateur devient Fc^+ ou ptz^+ et est ensuite régénéré par les centres $\text{Co}(\text{II})$ du médiateur. Les meilleures conversions ont été obtenues avec un ratio de 1/2 en co-médiateur/ $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, l'IPCE a pu atteindre la valeur maximale de 75% dans le cas de $\text{Fc}/\text{Co}(\text{II})$ et de plus de 80% dans le cas de $\text{ptz}/\text{Co}(\text{II})$. En revanche, l'utilisation seule d'un couple redox cinétiquement rapide tel que Fc^+/Fc est resté infructueuse à cause de la recombinaison rapide entre les électrons injectés et le centre $\text{Fe}(\text{III})$ qui élimine pratiquement l'effet photovoltaïque.

Ainsi, dans les études photovoltaïques menées avec les colorants de notre étude il sera intéressant d'observer l'effet du couple redox présent dans l'électrolyte et l'effet de la présence de Li^+ ou d'un co-médiateur sur les performances des cellules correspondantes.

6.2 Colorants en série bis-hétéroleptique

6.2.1 Spectres d'absorptions UV-Vis sur TiO_2

Les complexes bis-hétéroleptiques présentés dans le chapitre précédent ont tout d'abord été adsorbés sur le film de TiO_2 d'une photo-anode. La photosensibilisation du semi-conducteur a été évaluée par spectroscopie d'absorption UV-Vis. La figure 6.5 présente les spectres d'absorption des colorants bis-hétéroleptiques testés. Des mesures ont également été réalisées dans les mêmes conditions avec les photosensibilisateurs $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$ (fig. 1.13 p. 11) et *N3* (fig. 1.14 p. 11) utilisés comme références.

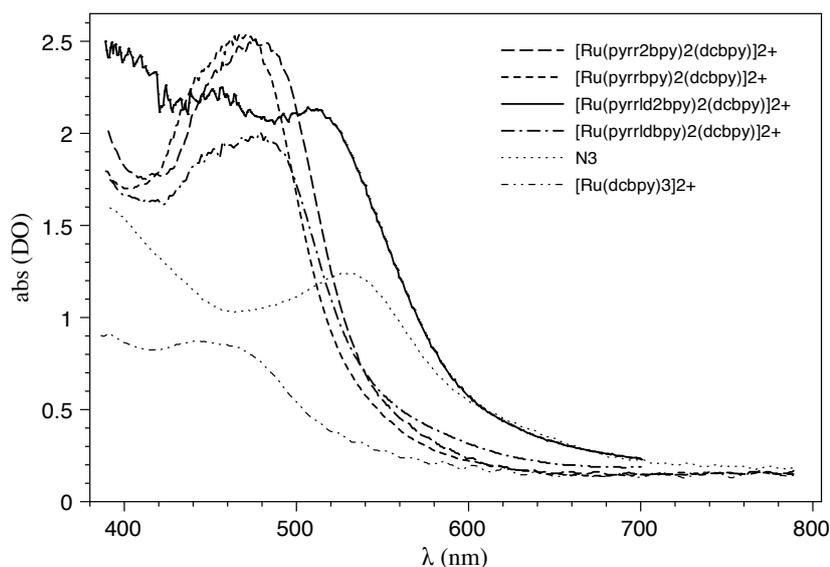


Figure 6.5 : Spectres d'absorption UV-Vis des colorants bis-hétéroleptiques de ce travail déposés sur un film de TiO_2 .

Tous les colorants bis-hétéroleptiques de ce travail présentent des maxima d'absorption plus intenses que les composés de référence *N3* et $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$. Les complexes $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ (schéma 5.29 p. 125) et $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ (schéma 5.31 p. 126) ont des coefficients d'extinction molaires plus élevés que nous avons attribués à la délocalisation électronique apportée par les groupements pyrroles. Le passage de 2 à 4 groupements pyrroles entre $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ respectivement n'augmente pas la valeur de l'absorbance contrairement à ce que nous avons pu observer en solution (fig. 5.15 p. 5.15). En revanche, les complexes à motifs pyrrolidines $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ (schéma 5.35 p. 129) et $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ (schéma 5.37 p. 130) présentent des absorbances relativement plus élevées qu'en solution et demeurent ainsi à des valeurs nettement supérieures à celles du colorant *N3*. Ces comparaisons sont valables dans la mesure où la couche de TiO_2 est identique d'une expérience à une autre.

L'allure générale des spectres d'absorption en solution des complexes correspondants est conservée (fig. 5.15 p. 5.15). De nouveau, un déplacement vers le rouge plus important est observé pour le composé $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ qui possède une couverture spectrale quasiment aussi large que le complexe *N3* qui possède des ligands NCS^- . Ce nouveau résultat est à nouveau encourageant dans notre approche de colorant "tout polypyridine". Toutefois, on note un déplacement vers le bleu des maxima d'absorption entre les mesures effectuées en solution et celles sur le film de TiO_2 . En effet, tous les maxima d'absorption sont diminués de -1 nm pour $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ à -21 nm pour $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$. Cet effet hypsochrome est généralement observé dans la littérature et s'explique par la nature acceptrice d'électrons du semi-conducteur qui tend à diminuer la charge électronique sur le

noyau métallique du colorant chimisorbé. De plus, la délocalisation électronique étendue vers les groupements titanates au niveau de l'interface colorant-TiO₂ contribue également à stabiliser le niveau énergétique HOMO du colorant.

Dès lors, il était intéressant de vérifier si la bonne photosensibilisation du film de TiO₂ par les colorants bis-hétéroleptiques de ce travail pourrait être également observée dans les spectres d'action des cellules correspondantes.

6.2.2 Mesures du domaine d'action spectral IPCE

Des cellules DSC ont été assemblées et sensibilisées avec les quatre colorants bis-hétéroleptiques que nous venons de voir. Les spectres d'action IPCE ont été enregistrés pour différents médiateurs de transfert d'électrons présents dans l'électrolyte. Les tracés IPCE des différents complexes ont tous été enregistrés en présence de l'électrolyte redox I₃⁻/I⁻ largement utilisé dans la littérature (cathode de platine), ainsi qu'avec différents électrolytes à base de cobalt(II) récemment étudiés par Bignozzi et al. (cathode d'or) [565]. L'anode, quant à elle, est constituée d'une simple couche nanocristalline de TiO₂.

Dans les cellules sensibilisées par [Ru(pyrr₂bpy)₂(dcbpy)]²⁺ et [Ru(pyrrbpy)₂(dcbpy)]²⁺, le passage de l'électrolyte I₃⁻/I⁻ à l'électrolyte [Fe(dmbpy)₃]²⁺/[Co(dtbbpy)₃]²⁺ permet d'augmenter considérablement l'IPCE (+60%) dans la zone d'absorption de chacun des colorants (fig. 6.6 et 6.7).

Le tracé des courbes IPCE des complexes [Ru(pyrr₂bpy)₂(dcbpy)]²⁺ (fig. 6.6) et [Ru(pyrrbpy)₂(dcbpy)]²⁺ (fig. 6.7) ne présente pas beaucoup de différences bien que le nombre de substituants pyrroles portés par les ligands bipyridines soit différent. Pour le premier, l'IPCE avoisine l'excellent chiffre de 80% dans la zone d'absorption maximale du colorant mais décroît rapidement.

La réponse du complexe [Ru(pyrrld₂bpy)₂(dcbpy)]²⁺ (fig. 6.8) et du complexe [Ru(pyrrldbpy)₂(dcbpy)]²⁺ (fig. 6.9) se montre également sensible à la nature du couple redox présent dans l'électrolyte. Toutefois la différence avec le couple I₃⁻/I⁻ est moins marquée que celle des complexes précédents à motifs pyrroles en raison de performances plus modestes. Les meilleurs résultats sont de nouveau atteints en présence du médiateur [Co(dtbbpy)₃]²⁺. L'ajout de ferrocène comme co-médiateur dans l'électrolyte n'a pas permis d'améliorer ces résultats, mais a provoqué au contraire une chute des performances. Il est intéressant de remarquer que le colorant [Ru(pyrrld₂bpy)₂(dcbpy)]²⁺ présente un large domaine d'action, tel qu'on pouvait l'espérer, même si toutefois ses performances restent limitées.

La photosensibilisation du TiO₂ par les colorants bis-hétéroleptiques que nous avons étudiés ne permet pas d'expliquer la limitation des performances que nous venons de décrire. La durée de vie des complexes à l'état excité (tab. 5.7 p. 131) est suffisante pour permettre

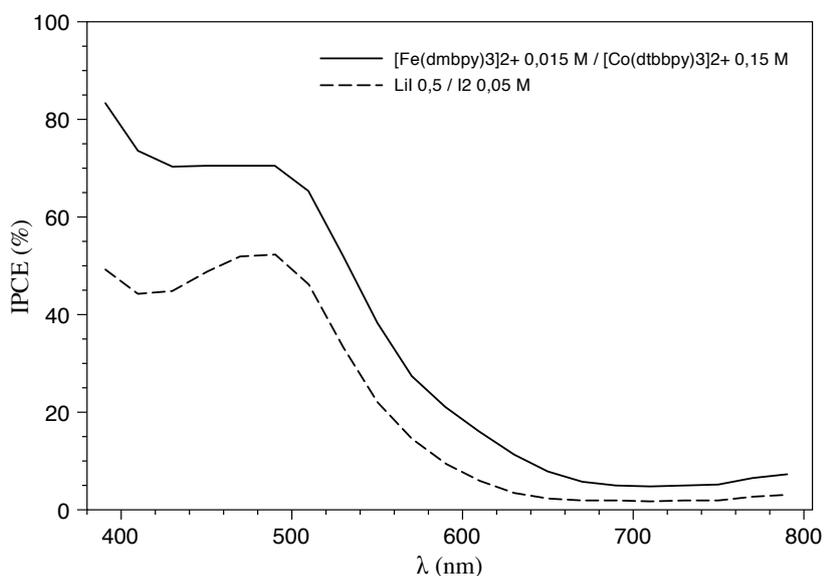


Figure 6.6 : Tracés IPCE du colorant $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

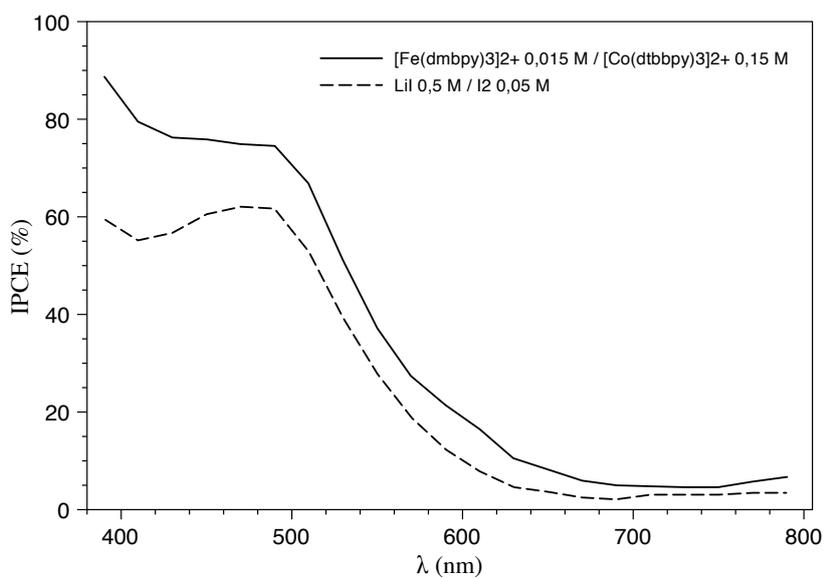


Figure 6.7 : Tracés IPCE du colorant $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

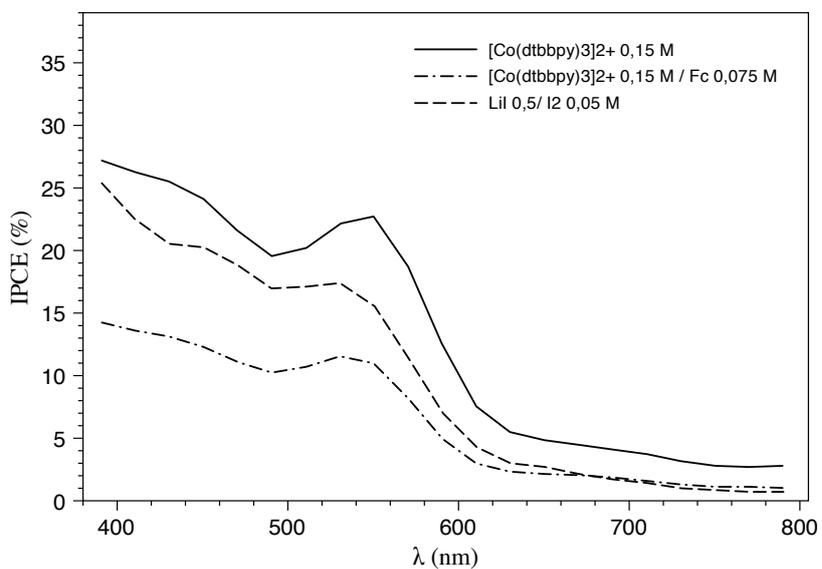


Figure 6.8 : Tracés IPCE du colorant $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

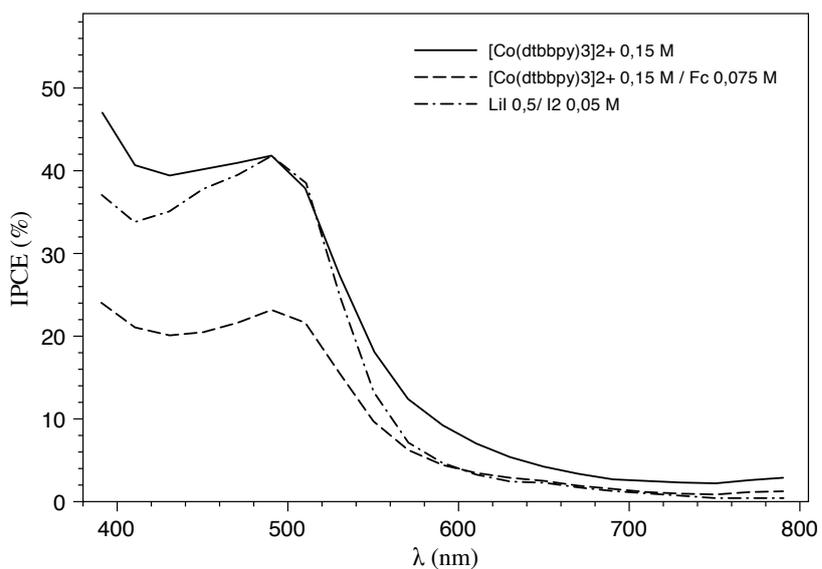


Figure 6.9 : Tracés IPCE du colorant $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

une injection d'électrons photo-générés efficace dans le TiO_2 . Les potentiels d'oxydation des complexes à l'état excité sont suffisamment élevés pour être au-dessus de la limite inférieure de la bande de conduction du semi-conducteur (tableau 5.8 p. 132) et ainsi permettre le transfert d'électrons.

La limitation constatée serait donc plutôt liée à la régénération du sensibilisateur oxydé après injection de l'électron photo-généré dans le semi-conducteur. En effet, nous avons pu observer un abaissement des potentiels d'oxydation du couple Ru(III)/Ru(II) durant la modulation des propriétés photophysiques des complexes. Cet abaissement, s'il est trop important, risque de ne plus permettre au médiateur de réduire efficacement le colorant oxydé. Ce qui est surtout le cas pour les complexes substitués par des pyrrolidines. Le potentiel redox du couple I_3^-/I^- est d'environ 0,4 V/ECS tandis que celui du couple Co(III)/Co(II) utilisé ici est abaissé à environ 0,2 V/ECS. Ceci permet d'expliquer pourquoi la régénération des sensibilisateurs employés dans ce travail se fait plus efficacement en présence du couple Co(III)/Co(II) . Ces observations démontrent à quel point l'optimisation d'un colorant dépend également de l'optimisation du médiateur redox qui lui sera associé dans la cellule. Quelque soit le colorant employé, l'utilisation de l'électrolyte à base de cobalt(II) a permis d'optimiser les performances de la cellule alors que l'électrolyte I_3^-/I^- habituellement utilisé a donné de bien moins bons résultats. En revanche, le composé *N3* conduit à de meilleures performances lorsque l'électrolyte I_3^-/I^- est utilisé [565]. Les nouveaux sensibilisateurs préparés dans ce travail sont donc mieux adaptés aux électrolytes contenant $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ et permettent d'envisager une utilisation plus large des médiateurs à base de cobalt(II).

Il semble donc nécessaire de trouver un compromis permettant d'avoir un déplacement vers le rouge de l'absorption des sensibilisateurs à base de Ru(II) tout en modulant l'abaissement du potentiel redox du couple Ru(III)/Ru(II) qui l'accompagne. Les complexes tris-hétéroleptiques décrits au chapitre précédent présentent d'importants déplacements vers le rouge avec des potentiels d'oxydation légèrement plus élevés que ceux des complexes bis-hétéroleptiques. Ils peuvent donc s'avérer de meilleurs candidats à la sensibilisation du TiO_2 dans les cellules photovoltaïques considérées.

6.3 Colorants en série tris-hétéroleptique

6.3.1 Spectres d'absorptions UV-Vis sur TiO_2

Trois des quatre complexes tris-hétéroleptiques portant deux ligands thiocyanates préparés dans le cadre de ce travail ont été chimisorbés sur une photoanode couverte d'un film mésoporeux d'oxyde de titane. L'étude du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ est actuellement en cours. Dans une première étape, la photosensibilisation du TiO_2 par ces complexes a également été évaluée par spectroscopie UV-Vis (fig. 6.10).

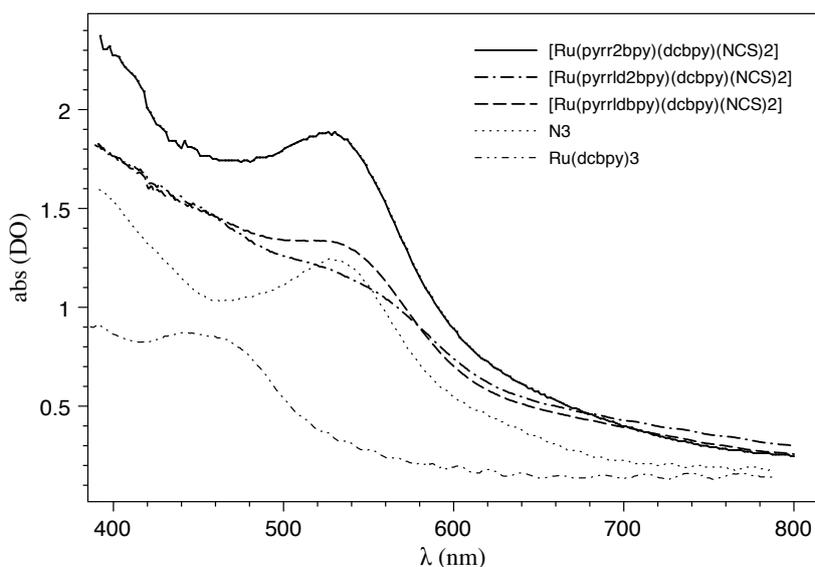


Figure 6.10 : Spectres d'absorption UV-Vis des colorants tris-hétéroleptiques déposés sur un film de TiO_2 .

Globalement, les trois colorants tris-hétéroleptiques testés présentent d'excellents domaines d'activité, légèrement plus larges que celui du composé *N3*. Les absorptions sont importantes jusqu'aux alentours de 550 nm et ne décroissent que lentement jusqu'à 700 nm tout en restant perceptibles au-delà. Là encore, il est possible d'observer un faible déplacement des maxima d'absorption vers le bleu par rapport aux mesures réalisées en solution (fig. 5.18 p. 140).

Le film sensibilisé par le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (schéma 5.38 p. 137) portant 2 groupements pyrroles présente une absorbance nettement plus importante attribuée à la délocalisation électronique aux travers des systèmes π -conjugués du colorant. Les films sensibilisés par les complexes $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (schéma 5.40 p. 139) et $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (schéma 5.41 p. 140) porteurs de groupements pyrrolidines présentent quant à eux des absorbances à décroissance continue sans minima locaux. Les résultats de la photosensibilisation du TiO_2 par cette seconde famille de complexes laisse penser que la réponse spectrale IPCE des cellules sensibilisées par ces colorants sera plus large que pour la famille de complexes bis-hétéroleptiques précédemment étudiée. On peut s'attendre à ce que $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ soit ici le meilleur sensibilisateur.

6.3.2 Mesures du domaine d'action spectral IPCE

Les mesures IPCE des cellules sensibilisées par les complexes tris-hétéroleptiques de ce travail ont également été réalisées en présence de différents électrolytes. L'électrolyte contient également un sel de lithium destiné à optimiser le photocourant produit par la cellule lorsque $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ est utilisé comme médiateur. La nature des électrodes étant similaire

à celle des conditions précédentes.

C'est de nouveau en présence du couple I_3^-/I^- que les performances sont les moins bonnes. En effet lorsque I_3^-/I^- est employé conjointement aux sensibilisateurs substitués par des pyrrolidines, des photocourants très faibles ont été observés voire même négligeables dans le cas de $[Ru(pyrrld_2bpy)(dcbpy)(NCS)_2]$ (fig. 6.12). En revanche, l'emploi de médiateurs basés au cobalt(II) améliore fortement les performances des cellules (fig. 6.12 et 6.13).

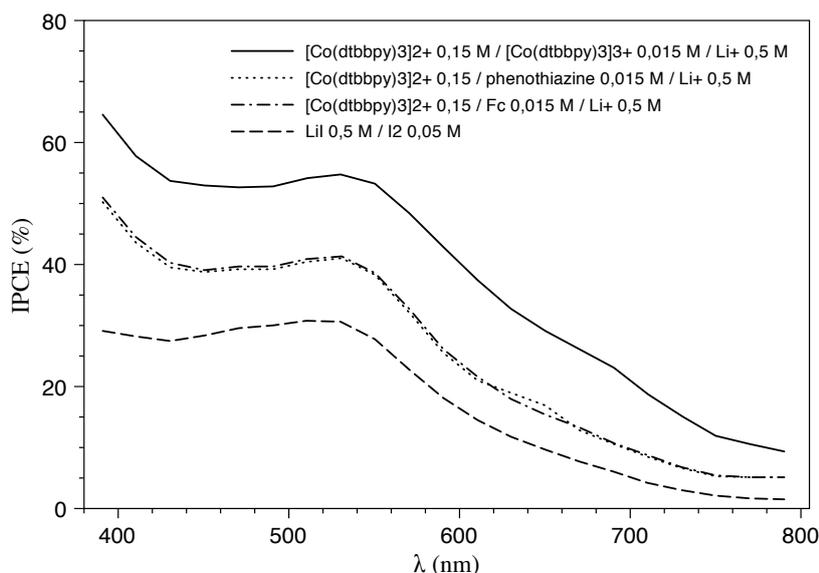


Figure 6.11 : Tracés IPCE du colorant $[Ru(pyrrld_2bpy)(dcbpy)(NCS)_2]$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

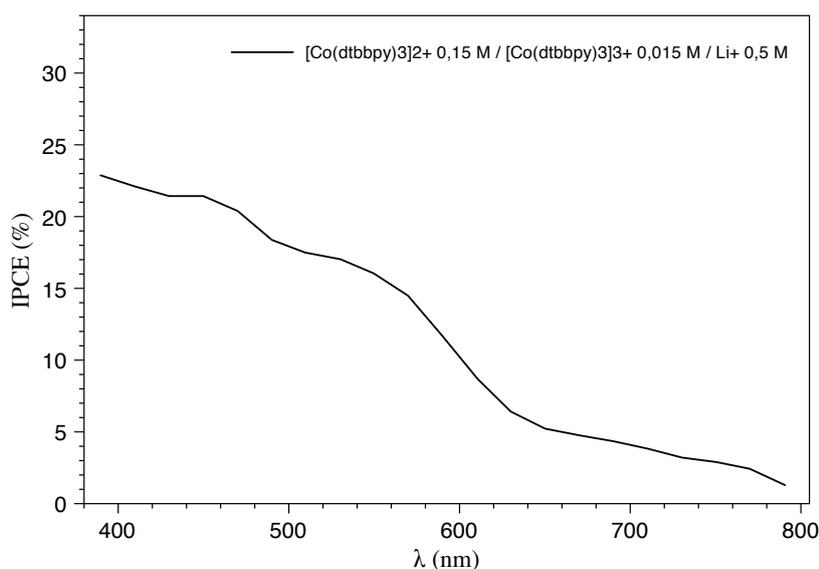


Figure 6.12 : Tracé IPCE du colorant $[Ru(pyrrld_2bpy)(dcbpy)(NCS)_2]$ dans l'acétonitrile.

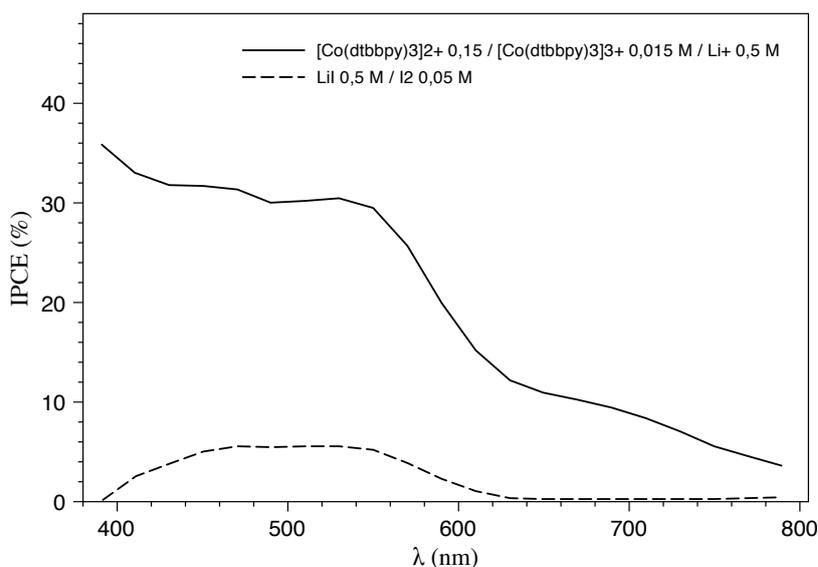


Figure 6.13 : Tracés IPCE du colorant $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ pour différents médiateurs dans l'acétonitrile.

Comme attendu, le colorant $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ conduit aux meilleures performances avec un IPCE proche de 60% jusqu'à 560 nm, qui ne décroît ensuite que très lentement et atteint encore environ 20% à 700 nm. Les tentatives d'optimisation par emploi de co-médiateurs (ferrocène ou phénothiazine) n'ont pas été fructueuses et n'ont fait que diminuer les performances de la cellule (fig. 6.11).

Les colorants $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ ont en revanche des performances nettement inférieures. Ceci peut être de nouveau attribué aux bas potentiels d'oxydation de ces composés (tableau 5.9 p. 141) rendant moins efficace la régénération du complexe oxydé par le médiateur présent dans l'électrolyte. Parmi les composés étudiés dans cette famille tris-hétéroleptique, c'est effectivement le sensibilisateur $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ qui semble offrir le meilleur compromis avec un spectre d'absorption étendu vers le rouge, une densité optique importante et un potentiel d'oxydation du couple Ru(III)/Ru(II) suffisamment élevé pour assurer une régénération efficace par le médiateur.

6.4 Comparatif

Pour conclure sur les mesures photovoltaïques présentées dans ce chapitre, nous avons regroupé sur la figure 6.14 les meilleurs tracés IPCE pour chacun des complexes étudiés. Dans nos expériences, ils correspondent aux tracés obtenus en présence d'un médiateur au cobalt(II) avec une contre-électrode d'or. Le tracé du colorant *N3* a été enregistré dans les mêmes conditions avec I_3^-/I^- comme meilleur médiateur et une cathode de platine comme

meilleure contre-électrode, puis reporté sur la figure 6.14 à titre de référence reconnue pour les cellules DSC. Les films de TiO_2 utilisés dans toutes ces expériences n'ont pas fait l'objet de traitements supplémentaires tels qu'une sous-couche bloquante [562] ou une couche de particules de grandes tailles (>100 nm). Ce dernier point explique notamment pourquoi les spectres d'action IPCE ne sont pas aussi étendus vers les longueurs d'ondes de basses énergies que dans les travaux présentés en introduction (fig. 1.16 p. 12). Ces traitements peuvent être sources de variations susceptibles de nuire à la reproductibilité des mesures, empêchant ainsi d'effectuer des comparaisons pertinentes entre colorants. Il sera en revanche utile des les mettre en œuvre afin d'optimiser les performances d'une cellule après avoir sélectionné le colorant ayant les propriétés les plus intéressantes.

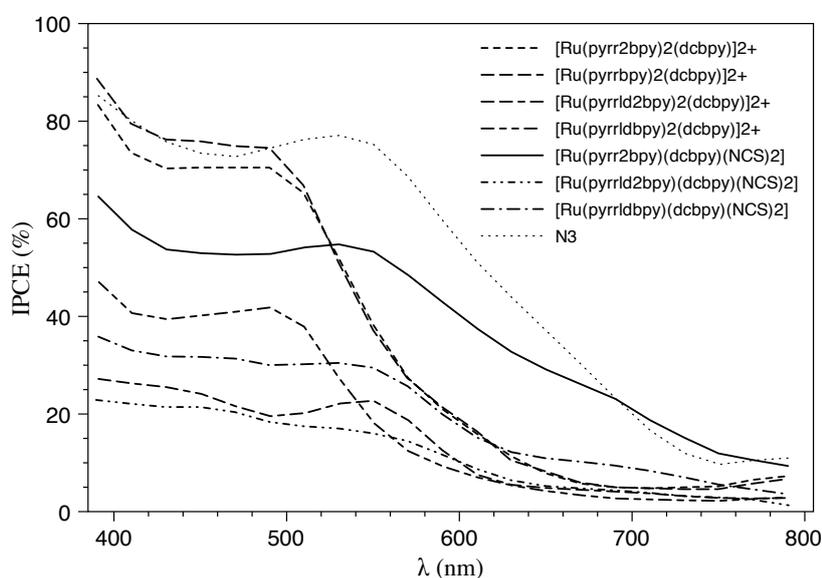


Figure 6.14 : Comparatif des tracés IPCE.

En ce qui concerne les sensibilisateurs bis-hétéroleptiques, les complexes substitués par des groupements pyrroles rivalisent avec le colorant *N3* au niveau de leur maxima d'absorption (IPCE $\simeq 80\%$). Cependant, ils n'ont pas un domaine d'action aussi large que celui du *N3*. Ces performances ont pu être atteintes grâce à l'utilisation d'électrolytes contenant le médiateur $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$. En revanche, les complexes substitués par des groupements pyrrolidines n'ont pas pu atteindre de telles performances (IPCE $\leq 40\%$) malgré les améliorations apportées par l'électrolyte au cobalt(II). Cette limitation est, à notre avis, due au potentiel redox trop bas de ces colorants empêchant la régénération efficace après injection d'électrons. En conséquence, la régénération du colorant n'est pas assez rapide et la recombinaison de charges entre l'électron injecté et le colorant oxydé est prépondérante. Notons tout de même que le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ présente un domaine d'action exceptionnellement étendu pour un complexe ne contenant que des ligands bipyridines et aucun ligand NCS^- . Toutefois, son IPCE ne dépasse pas 30%. Une optimisation des autres

paramètres de la cellule (notamment le choix du médiateur) pourraient permettre à terme d'utiliser plus efficacement ce colorant prometteur.

Les complexes tris-hétéroleptiques se sont également montrés d'intéressants sensibilisateurs. En effet le colorant $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ présente un IPCE relativement élevé jusqu'à son maxima d'absorption s'étendant même vers les longueurs d'ondes de plus basses énergies. Là encore, cette performance est liée à l'emploi de $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ comme médiateur dans l'électrolyte. Les complexes à substituants pyrrolidines se sont montrés en revanche moins performants dans cette série.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Tout au long de cette étude, nous avons mené des travaux dans différents domaines. La synthèse de nouveaux ligands, la préparation des complexes du ruthénium correspondants, l'étude de leurs propriétés spectrales, photophysiques et électrochimiques, ainsi que leur comportement dans les cellules photovoltaïques.

Nous avons commencé par mettre au point de nouvelles méthodes de lithiations régio-sélectives de la 4-pyrrolopyridine et la 4-pyrrolidinopyridine. L'agrégat basique *n*-BuLi-LiDMAE nous a permis de réaliser la métallation en position α du noyau pyridinique de chacun des substrats, alors qu'aucun autre réactif lithié de la littérature ne s'est révélé efficace. La condensation des espèces lithiées formées avec différents électrophiles nous a permis d'obtenir efficacement une gamme de précurseurs monofonctionnalisés en position C-2 et 2,6-difonctionnels par lithiation itérative.

Les dérivés halogénés et organostanniques ont ensuite été engagés dans des réactions de couplages pour synthétiser des nouveaux ligands bipyridines et terpyridines portant un ou deux groupements pyrroles ou pyrrolidines. Les ligands ainsi obtenus possèdent des caractères électro-donneurs variables permettant la modulation des propriétés des complexes du ruthénium(II) correspondants. L'approche synthétique que nous avons adoptée s'est révélée très efficace car elle nous a permis de synthétiser rapidement un grand nombre de nouveaux ligands.

Les complexes homoleptiques du ruthénium(II) issus des nouveaux ligands ont été synthétisés de façon efficace sous micro-ondes. Les données photophysiques et électrochimiques des complexes soulignent l'effet du caractère électro-donneur des ligands. Nous avons pu observer une corrélation entre l'effet σ -donneur des ligands, le déplacement vers le rouge de l'absorption UV-Vis des complexes homoleptiques parents et l'abaissement des potentiels d'oxydation du couple Ru(III)/Ru(II). En effet, la densité de charges du ruthénium s'élève avec la force du caractère électro-donneur des ligands. Ce qui se traduit par un déplacement de la bande d'absorption MLCT dans le spectre visible vers des longueurs d'ondes de plus basses énergies, conformément à l'effet recherché. Deux tendances se dégagent : les

complexes substitués par des groupements pyrroles présentent de plus grands coefficients d'extinction molaires, attribuables à la délocalisation électronique. Les complexes substitués par des groupements pyrrolidines présentent un effet bathochrome plus marqué, conséquence du caractère électro-donneur plus important de ces substituants.

Ces complexes homoleptiques ont permis la compréhension de l'apport des ligands électro-donneurs. N'étant pas utilisables directement pour l'application photovoltaïque, nous nous sommes tournés vers l'étude des complexes bis-hétéroleptiques. Un ligand électro-donneur a donc été remplacé par un ligand bipyridine portant des acides carboxyliques (*dcbpy*), afin d'assurer l'accrochage de l'espèce sur un film de TiO₂. La synthèse des complexes bis-hétéroleptiques a été réalisée efficacement sous micro-ondes dans une première étape pour former les composés dichlorés intermédiaires. Les complexes attendus ont été obtenus par substitution directe des chlores par le ligand *dcbpy*. Ces complexes présentent un effet bathochrome encore plus marqué que les composés homoleptiques correspondants. En revanche, les potentiels du couple Ru(III)/Ru(II) sont légèrement plus élevés que ceux de la famille de complexes précédente et témoignent d'un plus faible abaissement du niveau HOMO causé par l'introduction d'un ligand électro-attracteur. Ces différences s'expliquent par l'ajustement du niveau LUMO résultant de l'introduction du ligand *dcbpy* qui apporte un niveau π^* plus bas que ceux des autres ligands. Ainsi, les transitions MLCT sont de plus faibles énergies et se traduisent par un spectre d'absorption plus étendu que celui des complexes homoleptiques parents, ce qui est intéressant dans l'objectif d'une application photovoltaïque. De nouveau, les complexes substitués par des pyrroles présentent de plus grands coefficients d'extinction molaires grâce à leur système π -conjugué plus étendu. Cette propriété permet aux complexes de réaliser une collecte de lumière plus efficace dans leurs domaines d'absorptions. Le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ possède l'absorption la plus étendue avec un maximum à 535 nm.

Nous avons également préparé des complexes tris-hétéroleptiques contenant un ligand bipyridine électro-donneur de notre fabrication, un ligand bipyridine carboxylique et deux ligands thiocyanates. Une méthode simple et rapide à partir de $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$, décrite récemment dans la littérature, a été appliquée avec succès pour la préparation des complexes envisagés. Comme attendu, les complexes de cette famille possèdent de très larges domaines d'absorption dans le visible. L'apport du ligand électro-donneur n'est pas apparu aussi marqué que dans les études des complexes homo- et bis-hétéroleptiques. Néanmoins il a été possible d'observer, là encore, un faible déplacement vers le rouge des maxima d'absorption ainsi qu'un abaissement des potentiels d'oxydation dans cette famille de composés. Le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ montre un accroissement substantiel du coefficient d'extinction molaire grâce aux substituants pyrroles. Ce colorant est donc particulièrement intéressant pour une application en cellule solaire DSC. D'autre part, le complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ présente une absorption plus marquée entre 400 et 500 nm

contrairement aux autres composés de ce type, grâce au fort déplacement vers le rouge induit par les substituants pyrrolidines.

Les colorants bis- et tris-hétéroleptiques synthétisés au cours de ce travail ont finalement été testés en application photovoltaïque en collaboration avec l'équipe du professeur Bignozzi (Université de Ferrare, Italie). L'ensemble des colorants étudiés montre une excellente photosensibilisation du film de TiO₂ en spectroscopie d'absorption dans le domaine du visible. Les colorants portant des substituants pyrroles présentent l'absorption la plus intense tandis que ceux portant des pyrrolidines ou des ligands thiocyanates conduisent à des absorptions plus étendues vers les longueurs d'ondes de basses énergies.

Ces deux effets témoignent d'une sensibilisation accrue de la photoanode de la cellule, grâce à la modulation des propriétés des complexes du Ru(II) par les substituants pyrroles ou pyrrolidines. Tous les spectres d'action IPCE de ces sensibilisateurs se sont montrés extrêmement dépendants de la nature du couple redox, médiateur de transfert d'électrons, présent dans l'électrolyte. En effet, des performances moyennes à très faibles ont été obtenues en présence du couple I₃⁻/I⁻ classiquement utilisé dans la littérature. En revanche, l'utilisation de médiateurs basés sur le couple [Co(*dtbbpy*)₃]³⁺/[Co(*dtbbpy*)₃]²⁺ permet d'obtenir des IPCE beaucoup plus élevés. Les colorants [Ru(*pyrr*₂*bpy*)₂(*dcbpy*)]²⁺ et [Ru(*pyrrbpy*)₂(*dcbpy*)]²⁺ atteignent des IPCE de 80% dans les domaines où leur absorption est maximale, et approchent ainsi l'IPCE maximale obtenue avec le colorant *N3* et le couple I₃⁻/I⁻ utilisés comme référence dans les cellules DSC. Le complexe [Ru(*pyrr*₂*bpy*)(*dcbpy*)(NCS)₂] s'avère également performant avec un IPCE proche de 60% sur un vaste domaine du spectre visible.

Le couple I₃⁻/I⁻ est le médiateur de choix pour le colorant *N3* et d'autres sensibilisateurs apparentés. Ceci n'est pas le cas pour les colorants que nous avons préparés qui nécessitent des médiateurs aux cobalt. L'optimisation de la réponse spectrale des sensibilisateurs doit donc être accompagné de l'électrolyte adéquat. La variation d'un paramètre de la cellule implique en conséquence une optimisation des autres paramètres afin de parvenir à un système efficace.

Vers de nouveaux matériaux

Parmi les objectifs de notre travail, nous avons évoqué la perspective d'une cellule solaire DSC "tout solide" dans laquelle l'électrolyte liquide pourrait être remplacé par une matrice de polymère transporteur-de-trous (fig. 7.1).

Le polypyrrole est un polymère connu pour ses propriétés conductrices et pourrait ainsi convenir à l'élaboration d'une cellule solaire solide [96–99]. Dans de tels dispositifs, le couplage électronique entre le colorant et les chaînes de polymère assurant la migration des trous (h⁺) joue un rôle important. C'est pourquoi nous avons choisi des colorants substitués par des groupements pyrroles pouvant améliorer la conjugaison électronique avec la matrice de

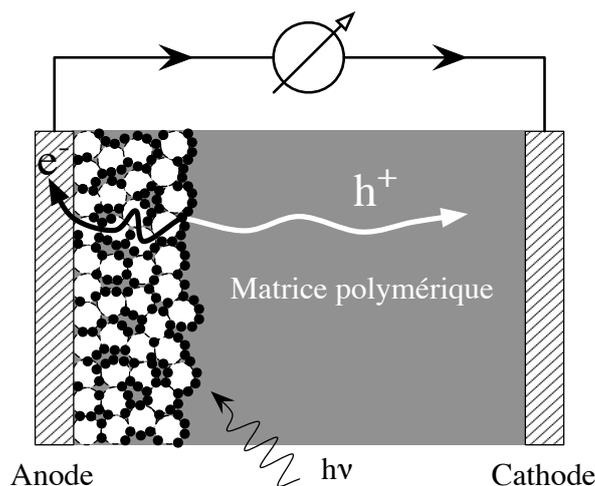


Figure 7.1 : Morphologie d'une cellule DSC solide.

polypyrrole. En effet, ils peuvent servir de point de départ pour la croissance de chaînes de polypyrrole directement sur le colorant jusqu'à la cathode. Il peuvent également servir de point de départ pour la croissance de chaînes plus courtes assurant une meilleure mouillabilité de la photo-anode de TiO_2 -sensibilisé par les chaînes de polypyrroles de l'électrolyte solide. De plus, ce type de chaîne pourrait agir en tant qu'antenne sur le colorant pour améliorer sa capacité de collecte de lumière.

Des électrodes modifiées par électropolymérisation de complexes du ruthénium(II) substitués par des groupements thiophènes ou pyrroles sont décrites dans la littérature [569–572]. Nous avons réalisé l'électropolymérisation des complexes substitués par des groupements pyrroles. La figure 7.2 représente l'électropolymérisation du composé $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ sur fil de platine ainsi que la caractérisation électrochimique du dépôt obtenu (fig. 7.2, intérieur).

Ce type d'expérience a également été réalisé sur verre conducteur et nous avons tenté de caractériser le dépôt de $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ par spectroscopie Raman (fig. 7.3). Il est possible de remarquer une augmentation de la définition du spectre lors du passage du dépôt de monomère (en bas) à l'électrodépôt (en haut) dans le domaine compris entre 1510 et 1560 nm. Ceci peut s'expliquer une meilleure organisation du matériau dans l'électrodépôt.

Ces premiers résultats indiquent qu'il est possible d'électropolymériser les substituants pyrroles portés par certains de nos complexes [569–572]. Des analyses complémentaires sont en cours pour caractériser le polymère obtenu.

Ces expériences ouvrent la voie vers de nouveaux matériaux pour le développement de cellules solaires solides. Nous avons donc commencer à étudier la fabrication de cellules DSC solides sensibilisées par nos colorants à substituants pyrroles. Les travaux ont débuté sur l'utilisation du polypyrrole comme électrolyte solide. L'assemblage de la cellule se fait par photo-électropolymérisation sur une photo-anode de TiO_2 sensibilisée par un colorant

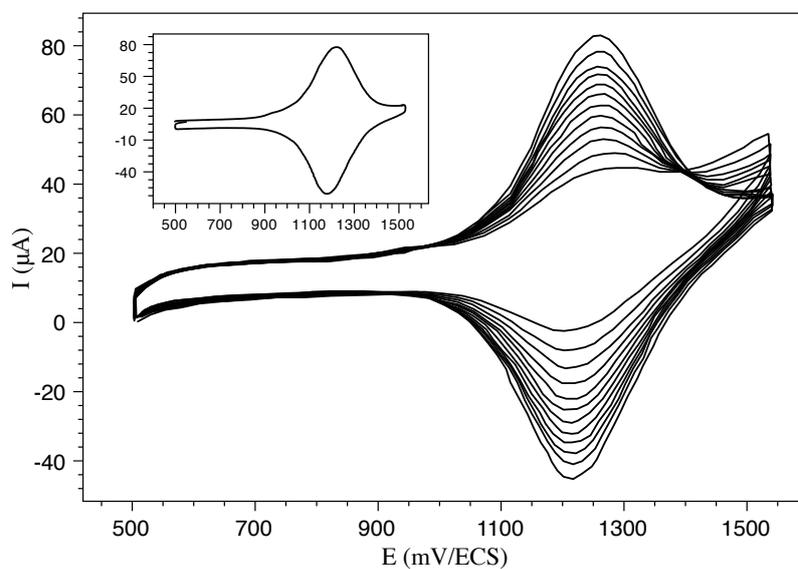


Figure 7.2 : Electrodeposition du complexe $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$ (extérieur) et caractérisation du film (intérieur). Electrolyte : LiClO_4 dans CH_3CN . Vitesse de balayage : 100 mV/s.

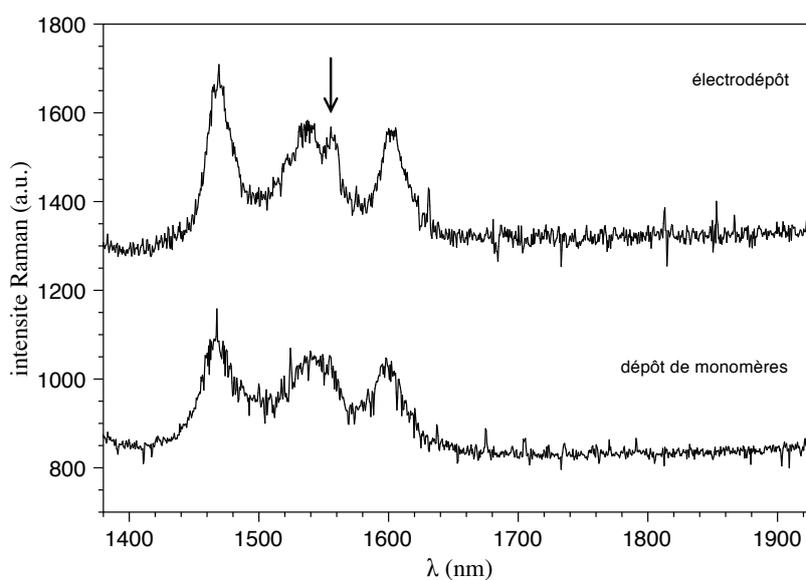


Figure 7.3 : Spectres Raman d'un dépôt de monomères (en bas) et d'un l'électrodépôt (en haut) de $[\text{Ru}(\text{pyrrtpy})_2]^{2+}$ sur verre conducteur.

à substituants pyrroles, plongée dans un électrolyte contenant des unités pyrroles monomériques. La croissance du film de polypyrrole a été contrôlée par spectroscopie d'absorption (fig. 7.4).

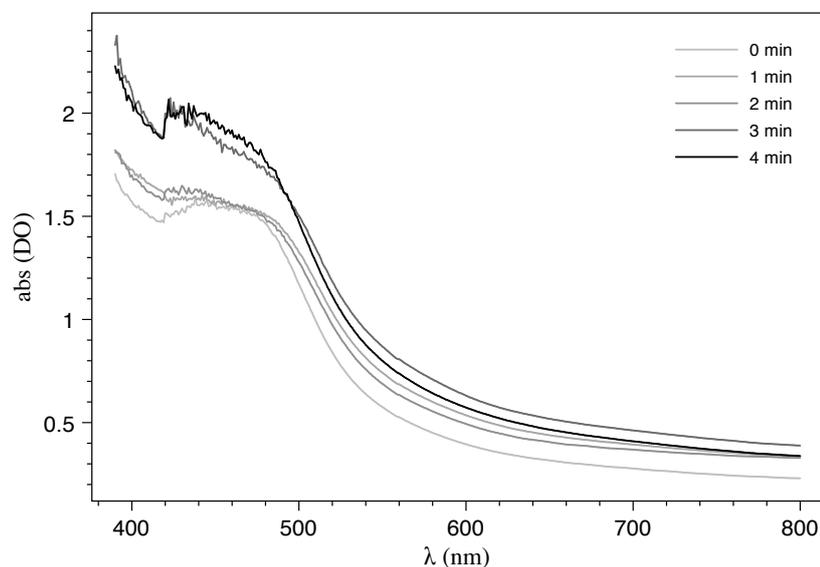


Figure 7.4 : Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la croissance du film de polypyrrole sur une photo-anode de TiO_2 sensibilisée par $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$.

Les premiers résultats ont montré que le temps de polymérisation doit être relativement court afin d'obtenir un film de polypyrrole suffisamment conducteur (fig. 7.5).

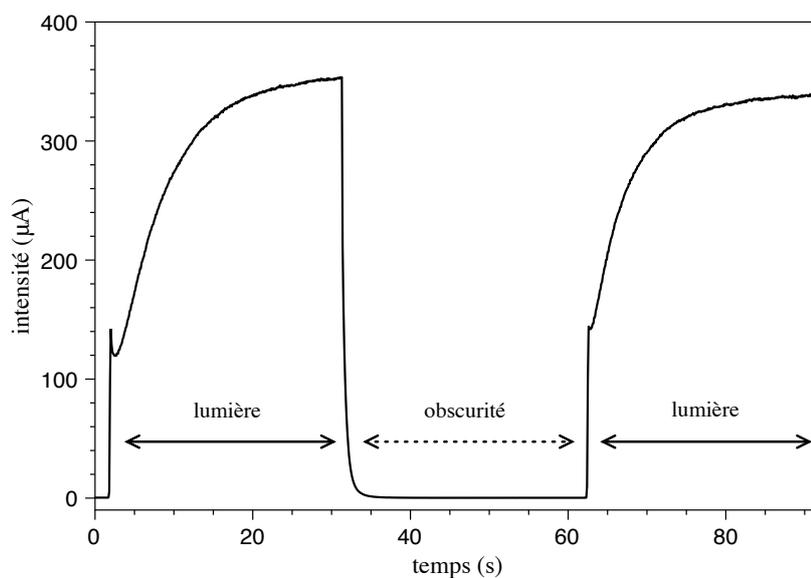


Figure 7.5 : Chronoampérométrie d'une cellule DSC solide sensibilisée par $[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$.

Afin de mettre en évidence l'apport des substituants pyrroles portés par le colorant, une cellule solide a été assemblée avec le sensibilisateur $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dnbpy})]^{2+}$ ($\text{dnbpy} = 4,4'$ -

dinonyl-2,2'-bipyridine). La formation du polypyrrole se produit également, ce qui montre que la croissance des chaînes de polymère ne se déroule pas uniquement sur les groupements pyrroles du colorant. Cependant, l'efficacité globale de la cellule est nettement inférieure. La présence des substituants pyrroles sur le photosensibilisateur permet donc d'améliorer le couplage électronique avec la matrice de polymère transporteur-de-trous. Cette différence peut s'expliquer par la croissance de chaînes de polypyrrole directement sur les substituants pyrroles du colorant.

Chapitre 8

Partie expérimentale

8.1 Généralités

Tous les solvants anhydres utilisés ont été distillés puis conditionnés sur fil de sodium. Le 2-N,N-diméthylaminoethanol (DMAE) a été distillé sous courant d'azote et conservé sur tamis moléculaire. Le *n*-BuLi a été utilisé sous forme de solutions commerciales (1,6 M ou 2,5 M dans l'hexane). Les expériences sous irradiation aux micro-ondes ont été réalisées à l'aide d'un four de synthèse CEM Discover équipé d'une sonde de température infrarouge non invasive.

Les expériences RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur des spectromètres Bruker AC200, AC250 ou DRX400 selon la résolution souhaitée. Les spectres électroniques d'absorption UV-Vis ont été enregistrés sur un appareil Varian Cary E. Les spectres électroniques d'émission ont été enregistrés sur un appareil SLM Aminco-Bowman Series 2, dans une cellule en quartz (1 cm \times 1 cm) en solution désaérée (DO < 0,1).

Les expériences GC ont été réalisées sur un chromatographe Shimadzu équipé d'une colonne capillaire de 15 m. Les analyses GCMS (IE) ont été obtenues sur un spectromètre HP 5971. Les analyses de masse (électro-spray) ont été effectuées au service de spectroscopie de masse de l'ULP à Strasbourg sur un appareil Agilent MSD. Les analyses élémentaires ont été réalisées au service d'analyse élémentaire de l'UMR-7565 de l'UHP à Nancy sur un appareil Thermofinnigan FlashEA 1112.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat PGP 201 Radiometer/Tacussel et d'un enregistreur XY Linseis LY 1600-II. Le montage à 3 électrodes comprenait une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une contre-électrode en platine, et une électrode de travail en platine. Le couple Fc^+/Fc apparaît à 0,38 V. La cuve électrochimique contenait du perchlorate de lithium 0,1 M comme sel de fond et a été dégazée par courant d'argon avant chaque expérience. La concentration du composé étudié est généralement 0,5 mM/L.

L'électrodépôt des complexes a été effectué de la façon suivante. Dans une cellule élec-

trochimique 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 électrodéposer dans l'acétonitrile contenant LiClO₄ 0,1 M. Quelques gouttes de BF₃.Et₂O sont ajoutées et la cellule est dégazée à l'argon. Des balayages successifs entre 0,5 et 1,5 V/ECS sont effectués à la vitesse de 100 mV/s. L'électrode de travail ainsi modifiée présente un dépôt rouge, qui est rincé abondamment avec le solvant et l'acétonitrile, puis caractérisé dans l'électrolyte en l'absence de monomère.

Les durées de vies à l'état excité ont été obtenues en absorption momentanée (Nano-second Transient Absorption). Les mesures ont été réalisées en solution dans l'acétonitrile par excitation à l'aide de la troisième harmonique (355 nm) d'un laser Continuum Surelite II Q-switched Nd :YAG (FWHM = 7 ns, 8 Hz). La lumière émise par l'échantillon a été focalisée à l'entrée un monochromateur Applied Photophysics couplé à un photomultiplicateur Hamamatsu R3896. Pour chaque complexe, l'évolution de l'émission a été observée à la longueur d'onde correspondant à l'intensité maximale obtenue en spectroscopie d'émission stationnaire.

8.2 Synthèses des précurseurs pyridiniques

8.2.1 Précurseurs à motif pyrrole

Préparation de la 4-(1H-1-pyrrolyl)pyridine (1) [262]

Le 2,5-déméthoxytétrahydrofurane (9,5 g ; 100 mmol) et la 4-aminopyridine (13,5 mL ; 100 mmol) sont placés en solution dans 60 mL d'acide acétique. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 3 h. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 40 mL de CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée par une solution aqueuse de soude afin de neutraliser les traces d'acide restantes. La phase organique est séchée sur MgSO₄. Après filtration et évaporation des solvants, le produit **1** est obtenu par recristallisation dans l'hexane, sous forme de poudre blanche (10,8 g ; 75%).

Procédure générale de monolithiation de la 4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (1) et de ses dérivés

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (3,2 mL ; 32 mmol) dans 25 mL de toluène anhydre refroidie à -5°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (40 mL ; 1,6 M ; 64,2 mmol). La température doit être maintenue en dessous de 0°C. Après 0,5 h, le milieu réactionnel est abaissé à -78°C et une solution du substrat (10,7 mmol) dans 20 mL de toluène anhydre est additionnée goutte à goutte. Au bout de 1,5 h sous agitation à -78°C, l'électrophile approprié (typiquement 37,5 mmol) dans 25 mL de toluène est additionné à la solution

orange. Après 1 h, le mélange est amené lentement à température ambiante puis hydrolysé à 0°C par 40 mL d'eau. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau, les phases organiques sont combinées et séchées sur MgSO₄, puis évaporées sous pression réduite. Le produit brut est alors purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle comme éluant.

2-(methylthio)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (2)

Obtenu par condensation du MeSSMe (3,37 mL ; 37,5 mmol) dans 25 mL de THF anhydre. Chromatographié sur colonne de silice avec un mélange hexane/AcOEt (40/60) pour conduire au produit **2** sous forme d'un solide brun (1,83 g ; 90%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,40 (dt ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,99 (m ; 2H) ; 6,96 (m ; 2H) ; 6,37 (t ; J = 2 Hz ; 2H) ; 2,59 (s ; 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 51,0 ; 118,8 ; 113,4 ; 112,6 ; 111,0 ; 110,2 ; 13,8. SM (IE) : m/z = 190 (M⁺ ; 100%) ; 175 (1%) ; 156 (2%) ; 143 (36%) ; 130 (1,5%) ; 117 (21%) ; 105 (6%) ; 90 (12%) ; 78 (8%) ; 63 (9%) ; 51 (11%). Analyse calculée (%) : C, 63,13 ; H, 5,30 ; N, 14,72. Trouvée (%) : C, 62,92 ; H, 5,17 ; N, 14,59.

2-(methylsulfinyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (5)

A une solution de **2** (380 mg ; 2 mmol) dans 5 mL de méthanol à 0°C est additionné par fraction du MMPP (617 mg ; 1 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite porté à température ambiante et maintenu sous agitation pendant 1 h. La mixture obtenue est alors versée dans 5 mL d'eau glacée. Après extraction par CHCl₃, séchage et évaporation, le produit est obtenu par purification sur gel de silice, éluant hexane/AcOEt (10/90). (308 mg ; 75%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,57 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 8,00 (d ; J = 2 Hz ; 1H) ; 7,35 (d ; J = 2 Hz ; 2H) ; 7,31 (t ; J = 2 Hz ; 2H) ; 6,44 (t ; J = 2 Hz ; 2H) ; 2,89 (s ; 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 118,9 ; 113,9 ; 113,6 ; 113,5 ; 108,9 ; 108,6 ; 41,8. SM (IE) : m/z = 206 (M⁺ ; 100%) ; 189 (10%) ; 158 (58%) ; 132 (37%) ; 116 (84%) ; 89 (46%) ; 63 (35%) ; 51 (28%).

2-²H-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (4)

Le produit **4** est obtenu par condensation avec MeOD (2,15 mL ; 0,05 mol). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,60 (m ; 1H) ; 7,30 (m ; 2H) ; 7,20 (m ; 2H) ; 6,40 (t ; J = 2 Hz ; 2H). Proportion en deutérium > 98%.

2-chloro-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (6)

Le produit **6** est obtenu par condensation avec C₂Cl₆ (8,88 g ; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Purifié par chromatographié sur colonne de silice, élution graduée à l'hexane puis au mélange hexane/AcOEt (40/60) (1,79 g ; 70%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,35 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,32 (d ; J = 2 Hz ; 1H) ; 7,22 (m ; 1H) ; 7,17 (t ; J = 2 Hz ;

2H); 6,41 (t; J = 2 Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 151,3; 118,8; 113,8; 113,4; 112,7. SM (IE) : m/z = 180 (M+2; 32%); 178 (M+; 100%); 152 (7%); 143 (21%); 116 (31%); 89 (17%); 63 (11%); 51 (23%). Analyse calculée (%) : C, 60,52; H, 3,95; N, 15,68. Trouvée (%) : C, 60,92; H, 4,08; N, 15,39.

2-bromo-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (7)

Le produit **7** est obtenu par condensation avec CBr_4 (12,4 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Chromatographié sur colonne de silice avec un mélange hexane/AcOEt (80/20) comme éluant (1,49 g; 60%). RNM ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,34 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,49 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,25 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,17 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,41 (t; J = 2 Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 152,5; 118,8; 117,6; 113,4. SM (IE) : m/z = 224 (M+2; 98%); 222 (M+; 100%); 143 (65%); 116 (74%); 89 (24%); 63 (15%); 51 (28%). Analyse calculée (%) : C, 48,46; H, 3,16; N, 12,56. Trouvée (%) : C, 48,65; H, 3,08; N, 12,49.

2-iodo-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (8)

Le produit **8** est obtenu par condensation avec I_2 (9,5 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Chromatographié sur colonne de silice avec un mélange hexane/AcOEt (80/20) comme éluant (1,73 g; 60%). RNM ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,27 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,68 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,22 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,12 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,38 (t; J = 2 Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 151,5; 146,8; 123,8; 118,9; 112,8.

4-pyrrol-1-yl-2-tributylstannylpyridine (10)

Le produit **10** est obtenu par condensation avec Bu_3SnCl (12,21 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Une distillation de Kugelrohr (200 °C, 6 mbars) permet d'isoler le produit sous la forme d'une huile incolore (2,32 g; 50%), RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,70 (dd; J = 6; 2 Hz; 1H); 7,42 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,18 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,10 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,38 (t; J = 2 Hz; 2H); 1,60 (qt; J = 7 Hz; 6H); 1,37 (sext; J = 5 Hz; 6H); 1,16 (t; J = 5 Hz; 6H); 0,89 (t; J = 7 Hz; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 176,9; 151,6; 144,5; 121,9; 118,5; 112,1; 29,0; 27,6; 13,7; 9,9. Analyse Calculée (%) : C, 58,22; H, 7,91; N, 6,47. Trouvée (%) : C, 57,82; H, 7,72; N, 6,15.

4-pyrrol-1-yl-2-trimethylstannylpyridine (11)

Le produit **11** est obtenu par condensation avec Me_3SnCl (7,47 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Une distillation de Kugelrohr (200 °C, 6 mbars) permet d'isoler le produit sous la forme d'une huile incolore (1,64 g; 50%), RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,70 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,43 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,21 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2

Hz; 1H); 7,12 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,40 (t; J = 2 Hz; 2H); 0,90 (s; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δC (ppm) = 176,9; 151,6; 144,5; 121,9; 118,5; 112,1; 11.

2-(trimethylsilyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (12)

Le produit **12** est obtenu par condensation avec Me_3SiCl (4,07 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Une chromatographie sur colonne de silice avec un mélange hexane/AcOEt (10/90) comme éluant conduit au produit (1,64 g; 71%). RMN ^1H (CDCl_3): δH (ppm) = 8,71 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,45 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,15 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,12 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,43 (t; J = 2 Hz; 2H); 0,10 (s; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δC (ppm) = 176,9; 151,6; 144,5; 121,9; 118,5; 112,1; -0,03.

1-(4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin-2-yl)ethanone (13)

Le produit **13** est obtenu par condensation de MeCONMe_2 (8,26 g; 37,5 mmol) dans 40 mL de toluène anhydre. Chromatographie sur colonne de silice, éluant hexane/AcOEt (60/40) (0,936 g; 47%). RMN ^1H (CDCl_3): δH (ppm) = 8,62 (d; J = 6 Hz; 1H); 8,00 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,41 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,24 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,40 (t; J = 2 Hz; 2H); 2,73 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δC (ppm) = 199,6; 155,1; 150,5; 147,2; 118,3; 115,9; 112,7; 110,8; 25,9.

1-(4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridin-2-yl)-3-(diméthylamino)prop-2-en-1-one (Z+E) (14)

Le produit **13** (279,3 mg; 1,5 mmol) et la diméthoxy-N,N-diméthylméthanamine (214,5 g; 1,8 mmol) sont placées dans 10 mL de toluène anhydre. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 12 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé au minimum puis le résidu est versé goutte à goutte dans un large excès d'hexane sous agitation. Le précipité est récupéré par filtration puis repris par du dichlorométhane. Après évaporation, le produit **14** est obtenu pur (143,0 mg; 46%). RMN ^1H (CDCl_3): δH (ppm) = 8,61 (d; J = 2 Hz; 1H); 8,19 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,98 (s; 0,5H); 7,92 (s; 0,5H); 7,36 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 2H); 7,31 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,51 (s; 0,5H); 6,44 (s; 0,5H); 6,40 (t; J = 2 Hz; 2H); 3,20 (s; 3H); 3,01 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δC (ppm) = 201,0; 155,2; 149,89; 118,5; 114,6; 113,0; 112,3; 111,5; 45,4.

2,6-bis(méthylsulfanyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (3)

Le produit **3** est obtenu par métallation de **2** et réaction avec MeSSMe (3,37 mL; 37,5 mmol) dans 25 mL de THF anhydre. Eluant hexane/AcOEt (40/60) (2,4 g; 95%). RMN ^1H (CDCl_3): δH (ppm) = 7,10 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,87 (s; 2H); 6,34 (t; J = 2 Hz; 2H); 2,60 (s; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δC (ppm) = 161,1; 118,7; 112,2; 105,5; 13,5. SM (IE): m/z = 236 (M^+ ; 100%); 202 (16%); 175 (5%); 156 (9%); 142 (11%); 116 (4%); 108 (11%);

82 (8%); 63 (15%); 51 (5%). Analyse calculée (%) : C, 55,90; H, 5,12; N, 11,85. Trouvée (%) : C, 55,85; H, 5,18; N, 12,19.

2,6-dichloro-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (9)

Le produit **9** est obtenu par métallation de **6** et condensation avec C_2Cl_6 (8,88 g; 37,5 mmol) dans 25 mL de toluène anhydre. Eluant hexane/AcOEt (10/90) (0,96 g; 86%). MN 1H ($CDCl_3$) : δH (ppm) = 7,26 (s; 2H); 7,14 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,43 (t; J = 2 Hz; 2H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δC (ppm) = 119,3; 113,4; 112,5. SM (IE) : m/z = 214 (M+2; 66%); 212 (M+; 100%); 177 (13%); 142 (27%); 114 (15%); 88 (5%); 63 (12%); 51 (16%). Analyse calculée (%) : C, 50,74; H, 2,84; N, 13,15. Trouvée (%) : C, 50,94; H, 3,16; N, 12,87.

8.2.2 Précurseurs à motif pyrrolidine

Procédure générale de lithiation de la 4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (15) et de ses dérivés

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (3,22 mL; 32,6 mmol) dans 40 mL d'hexane anhydre refroidie à $-5^\circ C$ est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (25,7 mL; 2,5 M; 64,2 mmol). La température ne doit pas dépasser $0^\circ C$. Après 0,5 h, le milieu réactionnel est maintenu à $0^\circ C$, et le produit **15** (1,58 g; 10,7 mmol) est ajoutée sous forme solide en plusieurs fractions. Dès lors qu'aucune trace de solide ne demeure visible dans le milieu (jusqu'à 3 h sous agitation à $0^\circ C$), la température est abaissée à $-78^\circ C$ et l'électrophile approprié (37,5 mmol) dans 40 mL d'hexane anhydre est ajouté au goutte à goutte à la solution orangée. Au bout de 0,5 h, le mélange réactionnel est remonté lentement à température ambiante puis hydrolysé à $0^\circ C$ par 40 mL d'eau. Après extraction à l'éther diéthylique, au chloroforme, et lavage à l'eau, les phases organiques sont réunies puis séchées sur $MgSO_4$. Les solvants sont alors évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

2-(methylthio)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (16)

Le produit **16** est obtenu par réaction avec MeSSMe (3,21 mL; 37,5 mmol). La purification par chromatographie sur colonne et élution à AcOEt permet d'isoler le produit pur (1,46 g; 90%). RMN 1H ($CDCl_3$) : δH (ppm) = 8,04 (d; J = 6 Hz; 1H); 6,25 (d; J = 2 Hz; 1H); 6,15 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 3,26 (m; 4H); 2,53 (s; 9H); 1,99 (m; 4H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δC (ppm) = 104,4; 103,2; 103,1; 47,0; 25,3; 13,5.

2-chloro-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (17)

Le produit **17** est obtenu par réaction avec C_2Cl_6 (8,88 g; 37,5 mmol). La purification par chromatographie sur colonne et élution graduée de l'hexane au mélange hexane/AcOEt

(40/60) permet d'isoler le produit solide beige (1,46 g ; 75%). PF = 128 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 7,93 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,35 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,28 (dd ; J₁ = 6 Hz ; J₂ = 2 Hz ; 1H) ; 3,28 (m ; 4H) ; 2,03 (m ; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 149,0 ; 106,5 ; 105,7 ; 47,3 ; 25,4. SM (IE) : m/z = 182 (M⁺ ; 100%) ; 153 (17%) ; 139 (22%) ; 127 (22%) ; 112 (21%) ; 85 (16%) ; 76 (9%) ; 65 (7%) ; 51 (5%). Analyse calculée (%) : C, 59,18 ; H, 6,07 ; N, 15,34. Trouvée (%) : C, 59,25 ; H, 6,18 ; N, 15,47.

2-bromo-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (18)

Le produit **18** est obtenu par réaction avec CBr₄ (12,4 g ; 37,5 mmol). Elution au mélange hexane/AcOEt (20/80) pour conduire au produit solide brun (1,51 g ; 62%). PF = 124 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 7,92 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,53 (d ; J = 2 Hz ; 1H) ; 6,32 (dd ; J₁ = 6 Hz ; J₂ = 2 Hz ; 1H) ; 3,29 (m ; 4H) ; 2,03 (m ; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 149,3 ; 109,6 ; 106,9 ; 47,4 ; 25,5. SM (IE) : m/z = 227 (M⁺ ; 100%) ; 197 (11%) ; 183 (7%) ; 170 (8%) ; 156 (7%) ; 118 (8%) ; 105 (17%) ; 78 (15%) ; 65 (10%) ; 51 (15%).

2-(tributylstannyl)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (20)

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (1,6 mL ; 16 mmol) dans 30 mL d'hexane anhydre refroidie à -5°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (12,8 mL ; 2,5 M ; 32 mmol). La température ne doit pas dépasser 0°C. Après 0,5 h, le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, et **15** (1,18 g ; 8 mmol) est ajoutée solide en plusieurs fractions. Dès lors qu'aucune trace de solide ne demeure visible dans le milieu (jusqu'à 3 h sous agitation à 0°C), la température est abaissée à -78°C et l'électrophile Bu₃SnCl (2,2 mL ; 8,1 mmol) dans 30 mL d'hexane anhydre est ajouté au goutte à goutte à la solution orangée. Au bout de 0,5 h, le mélange réactionnel est remonté lentement à température ambiante puis hydrolysé à 0°C par 30 mL d'eau. Après extraction au dichlorométhane et lavage à l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. La distillation Kugelrohr (160°C ; 5 mbar) du produit brut conduit à une huile jaune clair (3,1 g ; 87%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH = 8,32 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,53 (d ; J = 2 Hz ; 1H) ; 6,24 (dd ; J = 6 Hz ; 1H) ; 3,27 (t ; J = 6 Hz ; 4H) ; 1,99 (t ; J = 6 Hz ; 4H) ; 1,57 (m ; 6H) ; 1,35 (m ; 6H) ; 1,10 (m ; 6H) ; 0,89 (m ; 9H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 171,86 ; 150,06 ; 149,6 ; 115,9 ; 105,8 ; 46,7 ; 29,2 ; 27,4 ; 25,4 ; 13,7 ; 9,6. Analyse calculée (%) : C, 57,68 ; H, 8,76 ; N, 6,41. Trouvée (%) : C, 57,93 ; H, 8,43 ; N, 6,13.

2,6-dichloro-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (19)

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (1,2 mL ; 12 mmol) dans 16 mL d'hexane anhydre refroidie à -5°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (9,6 mL ; 2,5 M dans l'hexane ; 24 mmol). La température ne doit pas dépasser 0°C. Après 0,5 h, le milieu

réactionnel est maintenu à 0°C, et la **17** (0,73 g ; 4 mmol) est ajoutée solide en plusieurs fractions. Dès lors qu'aucune trace de solide ne demeure visible dans le milieu (jusqu'à 3 h sous agitation à 0°C), la température est abaissée à -78°C et l'électrophile C₂Cl₆ (3,3 g ; 14 mmol) dans 25 mL d'hexane anhydre est ajouté au goutte à goutte à la solution orangée. Au bout de 0,5 h, le mélange réactionnel est remonté lentement à température ambiante puis hydrolysé à 0°C par 20 mL d'eau. Après extraction à l'éther diéthylique puis au chloroforme et lavage à l'eau, les phases organiques recombinaées sont séchées par MgSO₄ et évaporées sous pression réduite. Une chromatographie sur colonne de gel de silice permet de purifier le produit **9** sous forme d'un solide blanc (0,78 g ; 90%). PF = 136 °C. RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 6,29 (s ; 2H) ; 3,29 (t ; J = 6 Hz ; 1H) ; 2,04 (t ; J = 6 Hz ; 1H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 105,3 ; 47,8 ; 25,5. SM (IE) : m/z = 217 (M⁺ ; 100%) ; 188 (16%) ; 173 (22%) ; 161 (25%) ; 146 (15%) ; 126 (9%) ; 112 (13%) ; 91 (7%) ; 85 (23%) ; 64 (9%) ; 52 (12%). Analyse calculée (%) : C, 49,79 ; H, 4,64 ; N, 12,90. Trouvée (%) : C, 49,58 ; H, 4,83 ; N, 12,62.

8.2.3 Autres précurseurs pyridiniques

2-tributylstannylpyridine (**21**)

A une solution de 2-bromopyridine (5 g ; 31,8 mmol) dans 90 mL de THF anhydre à -78°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (24 mL ; 38,2 mmol). Après une heure sous agitation, Bu₃SnCl (10 mL ; 38,6 mmol) en solution dans 25 mL de THF anhydre est additionné au goutte à goutte à -78°C. La température est lentement remontée à l'ambiante puis le milieu est hydrolysé à 0°C par 20 mL d'eau. La phase organique est extraite à l'éther diéthylique, séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. Enfin, le produit **21** est isolé par distillation Kugelrohr (145 °C ; 5 mbars) sous forme d'une huile incolore (13,6 g ; 94 %). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,74 (m ; 1H) ; 7,45 (m ; 1H) ; 7,11 (m ; 2H) ; 1,33 (m ; 1H) ; 1,33-0,89 (m ; 27H). RMN ¹³C (CD₃Cl) : δC (ppm) = 151,0 ; 132,7 ; 132,8 ; 122,4 ; 113,4 ; 29,6 ; 27,8 ; 14,2 ; 10,2.

Procédure générale pour la lithiation régiosélective de 4-picoline (**23**) [236]

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (0,8 mL ; 8 mmol) dans 25 mL d'hexane anhydre refroidie à -5°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (10 mL ; 1,6 M dans l'hexane ; 16 mmol). La température ne doit pas dépasser 0°C. Après 0,5 h, le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, et la 4-picoline (0,39 mL ; 4 mmol) en solution dans 5 mL d'hexane est additionnée au goutte à goutte. Au bout de 1,5 h sous agitation à 0°C, la solution orangée est abaissée en température à -78°C et traitée par l'électrophile approprié (10 mmol) en solution dans 10 mL de THF anhydre. Après une heure à -78°C, le milieu réactionnel est remonté lentement à température ambiante puis hydrolysé à 0°C par 15 mL d'eau. La phase

organique est alors extraite à l'éther diéthylique, séchée sur MgSO_4 , puis évaporée sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

2-chloro-4-methylpyridine (24)

Le produit **24** est obtenu par réaction avec C_2Cl_6 (2,37 g ; 10 mmol). Elution au mélange hexane/AcOEt (70/30) pour aboutir à un liquide jaune (405 mg ; 80%). RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,22 (d ; J = 5 Hz ; 1 H) ; 7,15 (s ; 1 H) ; 7,0 (d ; J = 5 Hz ; 1 H) ; 2,30 (s ; 3 H). RMR ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 151,6 ; 150,5 ; 149,3 ; 125,1 ; 123,6 ; 20,8. SM (IE) : m/z = 129 (32%) [M + 2] ; 127 (100%) [M] ; 92 (83%).

2-(tributylstannyl)-4-methylpyridine (26)

Le produit **26** est obtenu par réaction avec Bu_3SnCl (1,1 mL ; 4,04 mmol). Distillation Kugelrohr (120°C ; 5 mbar) pour aboutir à une huile incolore (1,23 g ; 80%). RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,58 (d ; J = 5 Hz ; 1H) ; 7,22 (s ; 1 H) ; 6,9 (d ; J = 5 Hz ; 1 H) ; 2,26 (s ; 3H) ; 0,88-1,55 (m ; 27H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 173,1 ; 143,9 ; 133,4 ; 122,9 ; 113,1 ; 29,3 ; 27,4 ; 20,9 ; 13,7 ; 10,0.

2,6-dichloro-4-methylpyridine (25)

A une solution de 2-N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE) (0,8 mL ; 8 mmol) dans 25 mL d'hexane anhydre refroidie à -5°C est ajouté au goutte à goutte le *n*-BuLi (10 mL ; 1,6 M dans l'hexane ; 16 mmol). La température ne doit pas dépasser 0°C. Après 0,5 h, le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, et le produit **24** (510 mg ; 4 mmol) en solution dans 5 mL d'hexane est additionné au goutte à goutte. Au bout de 1,5 h sous agitation à 0°C, la solution orangée est abaissée en température à -78°C et traitée par C_2Cl_6 (2,37 g ; 10 mmol) en solution dans 10 mL de THF anhydre. Après une heure à -78°C, le milieu réactionnel est remonté lentement à température ambiante puis hydrolysé à 0°C par 15 mL d'eau. La phase organique est alors extraite à l'éther diéthylique, séchée sur MgSO_4 , puis évaporée sous vide. Le produit **25** brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange hexane/AcOEt (90/10) comme éluant (609 mg ; 94%). RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 7,08 (s ; 2H) ; 2,35 (s ; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 153,1 ; 150,3 ; 123,6 ; 20,7.

8.3 Synthèses des ligands bipyridines et terpyridines

8.3.1 Ligands à motif pyrrole

2,2'-bis(4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridinyl) (pyrr₂bpy)

A une solution de NiCl₂·6H₂O (600 mg ; 2,5 mmol) et PPh₃ (2,65 g ; 10 mmol) dans 15 mL de DMF à 50°C est ajouté le zinc en poudre (167 mg ; 2,5 mmol) sous atmosphère d'azote. Après 1 h sous agitation, 2-chloro-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (427 mg ; 2,4 mmol) est additionné aux autres réactifs et la température est maintenue à 50°C pendant 2 h. Le milieu réactionnel est alors traité par de l'ammoniaque et extrait au chloroforme. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, le produit brut est repris à l'éther diéthylique. Le précipité obtenu est alors récupéré par filtration puis dissous dans CH₂Cl₂. L'évaporation du filtrat conduit au produit beige solide (480 mg ; 70%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,65 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 8,52 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 7,35 (t ; J = 2 Hz ; 2H) ; 7,32 (d ; J = 2 Hz ; 4H) ; 6,42 (t ; J = 2 Hz ; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 151,0 ; 119,0 ; 114,0 ; 112,7 ; 111,2. Analyse calculée (%) : C, 75,50 ; H, 4,93 ; N, 19,57. Trouvée (%) : C, 75,48 ; H, 4,85 ; N, 19,14.

Procédure générale pour les couplages de Stille

Un mélange contenant le dérivé pyridinique chloré approprié (3 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (105 mg ; 0,15 mmol), et PPh₃ (79 mg ; 0,3 mmol) dans 6 mL de xylène préalablement dégazé est porté au reflux sous atmosphère inerte. Puis, une solution de 2-tributylstannylpyridine (1,21 g ; 3,3 mmol) est ajoutée par fractions. Au bout de 12 h sous agitation au reflux, le mélange est filtré sur Célite et lavé au CH₂Cl₂. La phase organique est évaporée sous vide.

2,2'-pyridinyl-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (pyrrbpy)

Obtenu par couplage de Stille entre le produit **6** (380 mg ; 3 mmol) et le produit **21** (1,21 g ; 3,3 mmol). Une chromatographie sur colonne avec élution graduée depuis hexane/AcOEt (40/60) à AcOEt seul, permet d'isoler le produit attendu sous forme d'un solide jaune (431 mg, 65%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,65 (m ; 2H) ; 8,46 (m ; 2H) ; 7,82 (m ; 1H) ; 7,34 (t ; J = 2 Hz ; 2H) ; 7,29 (m ; 2H) ; 6,41 (t ; J = 2 Hz ; 2H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 151,0 ; 149,6 ; 137,4 ; 124,6 ; 124,2 ; 121,7 ; 121,5 ; 118,9 ; 113,7 ; 112,6 ; 111,0. SM (IE) : m/z = 221 (M⁺ ; 100%) ; 194 (25%) ; 168 (11%) ; 142 (2%) ; 128 (6%) ; 110 (5%) ; 89 (4%) ; 63 (4%) ; 51 (29%). Analyse calculée (%) : C, 76,00 ; H, 5,01 ; N, 18,99. Trouvée (%) : C, 75,96 ; H, 5,08 ; N, 18,39.

2-chloro-6-(2-pyridinyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (22)

Obtenu par couplage de Stille entre le produit **9** (1,9 g ; 9 mmol) et le produit **21** (4,5 g ; 9,9 mmol). Une chromatographie sur colonne de silice avec l'éluant hexane/AcOEt (40/60) conduit au produit attendu sous la forme d'un solide brun (1,6 g ; 70%). RMN ¹H (CDCl₃) :

δ H (ppm) = 8,68 (d ; J = 2 Hz ; 1H) ; 8,43 (m ; 2H) ; 7,82 (t ; J = 8 Hz ; 1H) ; 7,25-7,34 (m ; 4H) ; 6,41 (t ; J = 2 Hz ; 2H). RMN 13 C (CDCl₃) : δ C (ppm) = 149,4 ; 137,3 ; 124,9 ; 121,9 ; 118,9 ; 113,2 ; 112,9 ; 109,4. Analyse calculée (%) : C, 65,76 ; H, 3,94 ; N, 16,43. Trouvée (%) : C, 65,91 ; H, 3,58 ; N, 16,39.

2,6-bis(2'-pyridinyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)pyridine (pyrrtpty)

Obtenu par couplage de Stille entre le produit **22** (1,16 g ; 4,5 mmol) et le produit **21**. Après filtration sur Célite et évaporation des solvants, le résidu est cristallisé à l'éther pour conduire au produit attendu sous forme d'une poudre grise (600 mg ; 50%). RMN 1 H (CDCl₃) : δ H (ppm) = 8,66 (m ; 4H) ; 8,53 (m ; 2H) ; 7,83 (m ; 2H) ; 7,51 (m ; 2H) ; 7,37 (m ; 2H) ; 6,46 (m ; 2H). RMN 13 C (CDCl₃) : δ C (ppm) = 149,6 ; 137,4 ; 124,6 ; 121,8 ; 119,3 ; 112,4 ; 110,8. Analyse calculée (%) : C, 76,49 ; H, 4,73 ; N, 18,78. Trouvée (%) : C, 76,36 ; H, 5,02 ; N, 18,56.

8.3.2 Ligands à motif pyrrolidine

4-(pyrrolidin-1-yl)-2-(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)pyridine (pyrrld₂bpy)

Les réactifs **17** (546 mg ; 3 mmol), **20** (1,51 mL ; 3,48 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (105 mg ; 0,15 mmol), et PPh₃ (79 mg ; 0,3 mmol) sont placés dans 10 mL de xylène préalablement dégazé et le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi et les solvants sont évaporés sous vide. Le résidu est alors repris par 30 mL de dichlorométhane et déposé sur silice Si 60M. Une chromatographie sur colonne flash par élution graduée à AcOEt puis au mélange AcOEt/Et₃N (40/60) permet d'obtenir le produit attendu sous forme d'un solide brun (461 mg ; 45%). PF = 210 °C. RMN 1 H (CDCl₃) : δ H (ppm) = 8,27 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 7,53 (d ; J = 2 Hz ; 2H) ; 6,38 (dd ; J₁ = 6 Hz ; J₂ = 2 Hz ; 2H) ; 3,42 (t ; J = 6 Hz ; 8H) ; 2,02 (m ; 8H). RMN 13 C (CDCl₃) : δ C (ppm) = 156,8 ; 152,9 ; 149,0 ; 106,9 ; 104,6 ; 47,4 ; 25,5. Analyse calculée (%) : C, 73,44 ; H, 7,53 ; N, 19,03. Trouvée (%) : C, 73,34 ; H, 7,69 ; N, 18,83.

2-(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)pyridine (pyrrldbpy)

Les réactifs **17** (546 mg ; 3 mmol), **21** (1,1 mL ; 3,1 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (105 mg ; 0,15 mmol), et PPh₃ (79 mg ; 0,3 mmol) sont placés dans 10 mL de xylène préalablement dégazé et le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi et les solvant sont évaporés sous vide. Le résidu est repris par 30 mL de dichlorométhane et déposé sur silice Si 60M. Une chromatographie sur colonne flash par élution graduée à AcOEt puis au mélange AcOEt/Et₃N (95/5) permet d'obtenir le produit attendu sous forme d'un solide beige (277 mg ; 41%). PF = 96°C. RMN 1 H (CDCl₃) : δ H

(ppm) = 8,37 (d; J = 8 Hz; 1H); 8,28 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,77 (td; J1 = 8Hz; J2 = 2 Hz; 1H); 7,53 (d; J = 2 Hz; 1H); 7,26 (dd; J1 = 8 Hz; J2 = 4 Hz; 1H); 6,65 (d; J = 4 Hz; 1H); 6,39 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 4 Hz; 1H); 3,39 (t; J = 6 Hz; 4H); 2,00 (t; J = 4 Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 157,24; 156,13; 152,86; 149,40; 149,11; 137,00; 123,58; 121,44; 107,27; 104,34; 47,38; 25,57. Analyse calculée (%) : C, 74,64; H, 6,71; N, 18,65. Trouvée (%) : C, 74,47; H, 6,52; N, 18,79.

2-(6-(pyridin-2-yl)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)pyridine (*pyrrldt₂py*)

Les réactifs **19** (651 mg; 3 mmol), **21** (1,1 mL; 3 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg; 0,15 mmol), et PPh_3 (79 mg; 0,3 mmol) sont placés dans 10 mL de xylène préalablement dégazé et le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel est refroidi puis filtré sur Célite et lavé au dichlorométhane. Les solvants sont alors évaporés sous vide et le résidu obtenu est repris par 10 mL de xylène. Un excès de produit **21** (2,2 mL; 6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg; 0,15 mmol), et PPh_3 (79 mg; 0,3 mmol) sont ajoutés au mélange et le milieu est de nouveau porté au reflux pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur Célite, lavé au dichlorométhane, et les solvants sont retirés par évaporation sous pression réduite. La précipitation à l'éther diéthylique conduit au produit attendu sous forme d'un solide beige (450 mg; 50%). PF = 254 °C. RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,68 (d; J = 6 Hz; 2H); 8,63 (d; J = 8 Hz; 2H); 7,82 (td; J1 = 8 Hz; J2 = 2 Hz; 2H); 7,62 (s; 2H); 7,29 (dd; J1 = 6 Hz; J2 = 4 Hz; 2H); 3,55 (t; J = 6 Hz; 4H); 2,05 (m; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 157,4; 155,6; 152,4; 149,0; 136,9; 123,5; 121,6; 104,2; 47,6; 25,6. Analyse calculée (%) : C; 75,47; H; 6,00; N; 18,53. Trouvée (%) : C; 75,53; H; 6,08; N; 18,41.

4-(pyrrolidin-1-yl)-2-(6-(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridine (*pyrrld₂tpy*)

Les réactifs 2,6-dichloropyridine (444 mg; 3 mmol), **19** (1,57 mL; 3,6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg; 0,15 mmol), et PPh_3 (79 mg; 0,30 mmol) sont placés dans 10 mL de xylène préalablement dégazé et le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel est refroidi puis filtré sur Célite et lavé au dichlorométhane. Les solvants sont alors évaporés sous vide et le résidu obtenu est repris par 10 mL de xylène. 2-(tributylstannyl)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridine (1,57 mL; 3,6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg; 0,15 mmol), et PPh_3 (79 mg; 0,3 mmol) sont ajoutés au mélange et le milieu est porté au reflux de nouveau pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur Célite, lavé au dichlorométhane, et les solvants retirés par évaporation sous pression réduite. La précipitation à l'éther diéthylique conduit au produit attendu sous forme d'un solide brun (222 mg; 20%). PF >260°C. RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,36 (d; J = 8

Hz ; 2H) ; 8,30 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 7,89 (t ; J = 8 Hz ; 1H) ; 7,78 (d ; J = 2 Hz ; 2H) ; 6,41 (dd ; J = 6 et 4 Hz ; 2H) ; 3,40 (t ; J) 8 Hz ; 8H) ; 2,02 (m ; 8H). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δC (ppm) = 156,3 ; 155,8 ; 152,7 ; 149,2 ; 137,6 ; 120,7 ; 107,1 ; 104,5 ; 47,0 ; 25,5. Analyse calculée (%) : C, 74,36 ; H, 6,78 ; N, 18,85. Trouvée (%) : C, 74,48 ; H, 6,45 ; N, 18,62.

8.3.3 Autres ligands, ligands carboxyliques

4-méthyl-2-(4-méthylpyridin-2-yl)pyridine (*dmbpy*)

A une solution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (600 mg ; 2,5 mmol) et PPh_3 (2,65 g ; 10 mmol) dans la DMF (15 mL) à 50 °C a été ajouté le zinc en poudre (167 mg ; 2,5 mmol) sous atmosphère d'azote. Après 1 h sous agitation, le produit **24** (306 mg ; 2,4 mmol) est additionné aux autres réactifs et la température maintenue pendant 2 h. Le milieu réactionnel est alors traité par de l'ammoniaque et extrait au chloroforme. La phase organique est extraite à l'acide chlorhydrique et la phase aqueuse résultante est ensuite basifiée par ajout de KOH puis extraite de nouveau au chloroforme. La phase organique est alors séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Enfin, une chromatographie sur colonne de silice avec un mélange hexane/ AcOEt (40/60) permet d'obtenir le produit attendu sous forme d'un solide blanc (314 mg ; 71%). RMN ^1H (CDCl_3) : δH (ppm) = 8,53 (d ; J = 5 Hz ; 2H) ; 8,22 (s ; 2H) ; 7,12 (d ; J = 5 Hz ; 2H) ; 2,42 (s ; 6H). RMN ^{13}C : δC (ppm) = 156,0 ; 148,9 ; 148,2 ; 124,7 ; 122,0 ; 21,2.

2-(4-carboxypyridin-2-yl)pyridine-4-carboxylic acid (*dcbpy*)

La *dmbpy* (368,5 mg ; 2 mmol) est placée en solution dans 5 mL d'acide sulfurique puis la température du milieu est abaissée à 0°C. CrO_3 (1,2 g ; 12 mmol) est alors ajouté dans le milieu en quelques fractions. Au bout d'une heure le milieu est chauffé à 75°C pendant 4 h puis agité à température ambiante pendant 10 h supplémentaires. Le milieu réactionnel est alors versé dans un mélange eau/glace et le précipité obtenu est lavé à l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore. Le précipité est ensuite placé en suspension dans l'eau et le pH est basifié par KOH. La solution obtenue est filtrée sur coton et le filtrat est abaissé à pH 3 par ajout d'acide chlorhydrique. Le précipité blanc résultant est récupéré par filtration, lavé à l'eau, au méthanol et à l'éther diéthylique (438 mg ; 90%). RMN ^1H (DMSO-d_6) : δH (ppm) = 8,93 (d ; J = 4 Hz ; 2H) ; 8,86 (s ; 2H) ; 7,93 (d ; J = 4 Hz ; 2H).

4-méthyl-2-(4-méthyl-6-(4-méthylpyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridine (*tmtpy*) [387]

Les réactifs **25** (640 mg ; 4 mmol), **26** (2,29 g ; 6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (140,4 mg ; 0,20 mmol), et PPh_3 (105 mg ; 0,40 mmol) sont placés dans 15 mL de xylène préalablement dégazé et le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel est refroidi puis filtré sur Célite et lavé au dichlorométhane. Les solvants sont alors évapo-

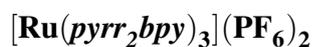
rés sous vide et le résidu obtenu est repris par 10 mL de xylène. Le produit **26** (2,29 g ; 6 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (140,4 mg ; 0,20 mmol), et PPh₃ (105 mg ; 0,40 mmol) sont ajoutés au mélange et le milieu porté au reflux de nouveau pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris par du dichlorométhane et déposé sur silice Si 60M. Le produit brut est alors purifié par chromatographie flash par élution au mélange hexane/AcOEt (40/60). Enfin, le produit attendu est isolé après sublimation de la *dmbpy* qui s'est formée conjointement (1,1 g ; 55%). RMN ¹H (CDCl₃) : δH (ppm) = 8,56 (d ; J = 8 Hz ; 2H) ; 8,41 (s ; 2H) ; 8,27 (s ; 2H) ; 7,15 (dd ; J1 = 8 Hz ; J2 = 2 Hz ; 2H) ; 2,51 (s ; 3H) ; 2,49 (s ; 6H). RMN ¹³C (CDCl₃) : δC (ppm) = 156,2 ; 155,4 ; 148,9 ; 148,1 ; 124,67 ; 123,5 ; 122,1 ; 122,0 ; 21,34 ; 21,17.

4,4',4''-tricarboxy-2,2',6',2''-terpyridine (*tctpy*) [64, 390]

La *tmtpy* (458,2 mg ; 1,66 mmol) est placée en solution dans 12 mL d'acide sulfurique puis la température du milieu est abaissée à 0°C. CrO₃ (1,5 g ; 15 mmol) est alors ajouté dans le milieu en quelques fractions. Au bout d'une heure le milieu est chauffé à 75°C pendant 4 h puis agité à température ambiante pendant 10 h supplémentaires. Le milieu réactionnel est alors versé dans un mélange eau/glace et le précipité obtenu est lavé à l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore. Le précipité est ensuite placé en suspension dans l'eau et le pH est basifié par KOH. La solution obtenue est filtrée sur coton et le filtrat est abaissé à pH 3 par ajout d'acide chlorhydrique. Le précipité blanc résultant est récupéré par filtration, lavé à l'eau, au méthanol et à l'éther diéthylique (245 mg ; 41 %). RMN ¹H (D₂O/NaOD) : δH (ppm) = 8,43 (d ; 2H) ; 8,31 (s ; 2H) ; 8,13 (s ; 2H) ; 7,52 (d ; 2H).

8.4 Synthèses des complexes homoleptiques

8.4.1 Complexes homoleptiques à motif pyrrole



Le ligand *pyrr*₂*bpy* (54,4 mg ; 0,19 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 196°C max ; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont versés dans le milieu orangé. Le précipité orange qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) puis lavé par de l'éther diéthylique et du toluène pour retirer les traces de ligand non complexé. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et versé dans un large volume d'eau désionisée. Le complexe est obtenu pur après filtration et séchage (64 mg ; 85%). RMN ¹H (CD₃CN) : δH (ppm) = 8,51-8,74 (m ; 6H) ; 7,69-8,0 (m ; 6

H); 7,53-7,65 (m; 12 H); 7,40-7,54 (m; 6 H); 6,30-6,73 (m; 12 H). SM (ESI) : $m/z = 1105,3$ $[M - PF_6]^+$; 480,2 $[M - 2PF_6]^{2+}$. UV/Vis (CH₃CN) : $\lambda_{max} (\epsilon) = 480 \text{ nm}$ ($22200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

[Ru(*pyrrbpy*)₃](PF₆)₂

Le ligand *pyrrbpy* (42 mg; 0,19 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W; 196°C max; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont versés dans le milieu orangé. Le précipité orange qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) puis lavé par de l'éther diéthylique et du toluène pour retirer les traces de ligand non complexé. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et versé dans un large volume d'eau désionisée. Le complexe est obtenu pur après filtration et séchage (56 mg; 88%). RMN ¹H (CD₃CN) : δ H (ppm) 8,58-8,82 (m; 3 H); 8,39-8,57 (m; 3 H); 7,98-8,22 (m; 3 H); 7,61-7,96 (m; 6 H); 7,25-7,60 (m; 12 H); 6,25-6,72 (m; 6 H). SM (ESI) : $m/z = 910,2$ $[M - PF_6]^+$; 382,6 $[M - 2PF_6]^{2+}$. UV/Vis (CH₃CN) : $\lambda_{max} (\epsilon) = 465 \text{ nm}$ ($8600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

[Ru(*pyrrtpy*)₂](PF₆)₂

Le ligand *pyrrtpy* (56,7 mg; 0,19 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W; 196°C max; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont versés dans le milieu orangé. Le précipité orange qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) puis lavé par de l'éther diéthylique et du toluène pour retirer les traces de ligand non complexé. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et versé dans un large volume d'eau désionisée. Le complexe est obtenu pur après filtration et séchage (51 mg; 86%). RMN ¹H (CD₃CN) : δ H (ppm) 8,79-8,97 (m; 4 H); 8,598,73 (m; 4 H); 7,92-8,09 (m; 4 H); 7,83-7,92 (m; 4 H); 7,44-7,54 (m; 4 H); 7,15-7,34 (m; 4 H); 6,58-6,78 (m; 4 H). SM (ESI) : $m/z = 985,3$ $[M]^+$; 349,1 $[M - 2PF_6]^{2+}$. UV/Vis (CH₃CN) : $\lambda_{max} (\epsilon) = 490 \text{ nm}$ ($38500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

8.4.2 Complexes homoleptiques à motif pyrrolidine

[Ru(*pyrrld₂bpy*)₃](PF₆)₂

Le ligand *pyrrld₂bpy* (43,2 mg; 0,192 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W; 196°C

max ; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF_6 sont versés dans le milieu rouge. Le précipité rouge qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) et lavé à l'éther diéthylique. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétone/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3$ sat. (9/0.9/0.1) comme éluant. Enfin, le complexe est précipité par ajout d'une solution saturée en KPF_6 dans les fractions combinées, puis filtré sur verre fritté (por. 4) afin d'obtenir un solide rouge foncé (mélange équimolaire d'isomères *fac* et *mer* non séparables ; 50 mg ; 78%). RMN ^1H (CD_3CN) : δH (ppm) = 7,37 (d ; J = 2 Hz ; 6H) ; 7,27 (d ; J = 6 Hz ; 6H) ; 6,43 (dd ; J1 = 6 Hz ; J2 = 2 Hz ; 6H) ; 3,44 (m ; 8H) ; 2,06 (m ; 8H). SM (ESI) : m/z = 1128,76 [M - PF_6] $^+$; 492,2257 [M - 2 PF_6] $^{2+}$. UV-vis (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) = 520 nm ($13200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

[Ru(*pyrrldbpy*) $_3$](PF_6) $_2$

Le ligand *pyrrldbpy* (56,5 mg ; 0,192 mmol) et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 196°C max ; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF_6 sont versés dans le milieu rouge. Le précipité rouge qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) et lavé à l'éther diéthylique. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétone/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3$ sat. (9/0.9/0.1) comme éluant. Enfin, le complexe est précipité par ajout d'une solution saturée en KPF_6 dans les fractions combinées puis filtré sur verre fritté (por. 4) afin de conduire à un solide violet (67 mg ; 88%). RMN ^1H (CD_3CN) : δH (ppm) = 8,46 (d ; J = 8 Hz ; 3H) ; 7,95 (q ; J = 8 Hz ; 3H) ; 7,86 (t ; J = 8 Hz ; 3H) ; 7,78 (t ; J = 8 Hz ; 3H) ; 7,47 (s ; 3H) ; 7,32 (m ; 3 H) ; 7,21 (d ; J = 8 Hz ; 1,5H) ; 7,13 (d ; J = 8 Hz ; 1,5H) ; 6,48 (q ; J = 4 Hz ; 3H) ; 3,45 (m ; 12H) ; 2,01 (m ; 12H). SM (ESI) : m/z = 388,6432 [M - 2 PF_6] $^{2+}$. UV-vis (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) = 481 nm ($13500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

[Ru(*pyrrldtpy*) $_2$](PF_6) $_2$

Le ligand *pyrrldtpy* (38,1 mg ; 0,126 mmol) et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 196°C max ; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF_6 sont versés dans le milieu rose. Le précipité rose qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) puis lavé par de l'éther diéthylique et du toluène pour retirer les traces de ligand non complexé. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et versé dans un large volume d'eau désionisée. Après filtration et séchage, le complexe est

obtenu pur sous forme d'un solide rose foncé (57 mg ; 95%). RMN ^1H (CD_3CN) : δH (ppm) = 8,24 (d ; J = 8 Hz ; 4H) ; 7,64 (t ; J = 8 Hz ; 4H) ; 7,60 (s ; 4H) ; 7,19 (d ; J = 6 Hz ; 4H) ; 6,91 (t ; J = 6 Hz ; 4H) ; 3,57 (t ; J = 6 Hz ; 8H) ; 2,04 (t ; J = 6 Hz ; 8H). SM (ESI) : m/z = 353,1069 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$. UV-vis (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) = 501 nm ($15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Le ligand *pyrrld*₂*tpy* (46,8 mg ; 0,126 mmol) et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont dissous dans 5 mL d'éthylène glycol puis la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange réactionnel est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 196°C max ; 4 min). Après retour à température ambiante, 25 mL d'une solution saturée en KPF_6 sont versés dans le milieu rose. Le précipité rose qui en résulte est alors filtré sur verre fritté (por. 4) puis lavé par de l'éther diéthylique. Le résidu de filtration est ensuite solubilisé dans un volume minimal d'acétonitrile et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétone/ H_2O / KNO_3 sat. (9/0.9/0.1) comme éluant. Enfin, le complexe est précipité par ajout d'une solution saturée en KPF_6 dans les fractions combinées puis filtré sur verre fritté (por. 4). Le complexe est ainsi obtenu sous forme d'un solide violet (65 mg ; 95%). RMN ^1H (CD_3CN) : δH (ppm) = 8,63 (d ; J = 8 Hz ; 4H) ; 8,22 (t ; J = 8 Hz ; 22H) ; 7,46 (d ; J = 3 Hz ; 4H) ; 6,69 (d ; J = 6 Hz ; 4H) ; 6,21 (dd ; J = 6 et 2 Hz ; 4H) ; 3,37 (m ; 16H) ; 2,01 (m ; 16H). SM (ESI) : m/z = 989,2934 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$; 422,1672 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$. UV-vis (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) = 493 nm ($15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

8.5 Synthèses des complexes bis-hétéroleptiques

8.5.1 Complexes bis-hétéroleptiques à motif pyrrole

$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$

Le ligand *pyrr*₂*bpy* (34,7 mg ; 0,121 mmol) et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF et la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 160°C max ; 10 min) et sa coloration devient verte foncée. Après refroidissement, le solvant est évaporé au minimum et un large excès d'acétone est introduit dans le milieu. Au bout de plusieurs heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) et rincé successivement par H_2O , acétone et Et_2O . Le solide est placé au dessiccateur en vue de son utilisation dans l'étape suivante. La formation de l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ a pu être observée par SM (ES).

Le ligand *dcbpy* (14,6 mg ; 0,06 mmol) et l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ obtenu à l'étape précédente sont placés en suspension dans 10 mL d'une solution d'acide acétique

à 80% dans l'eau. La mixture est portée au reflux. L'avancement de la réaction suivi en CCM. Au stade final, la coloration devient orangée (jusqu'à 8 h). Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté (por. 4) et les solvants sont évaporés. Le résidu est ensuite repris par un volume minimal de méthanol, filtré sur coton et purifié par élution au méthanol sur une colonne Sephadex LH-20. La bande principale est collectée et 5 mL d'H₂O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol. La phase aqueuse est ajustée à pH 3 par HCl dilué puis 15 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont ajoutés. Après quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4), lavé à l'éther diéthylique, et enfin séché pour conduire au complexe rouge attendu (51 mg ; 70%). RMN ¹H (DMF d⁷) : δH (ppm) = 9,87 (brd-s ; 2H) ; 9,40 (m ; 4H) ; 8,61 (d ; J = 5 Hz ; 2H) ; 8,39 (d ; 6 Hz ; 2H) ; 8,18 (m ; 2H) ; 8,13 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 8,07 (m ; 8H) ; 6,69 (m ; 8H). SM (ES) : m/z = 1063,1968 [M - PF₆]⁺ ; 459,1146 [M - 2PF₆]²⁺. UV-vis (CH₃CN) : λ_{max} (ε) = 483 nm (21000 M⁻¹cm⁻¹).

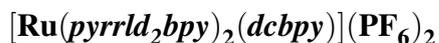
[Ru(*pyrrbpy*)₂(*dcbpy*)](PF₆)₂

Le ligand *pyrrbpy* (26,8 mg ; 0,121 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF et la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 160°C max ; 10 min) et sa coloration devient d'un violet très foncé. Après refroidissement, le solvant est évaporé au minimum et un large excès d'acétone est introduit dans le milieu. Au bout de plusieurs heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) et rincé successivement par H₂O, acétone et Et₂O. Le solide est placé au dessiccateur en vue de son utilisation dans l'étape suivante. La formation de l'intermédiaire [Ru(*pyrrbpy*)₂Cl₂] a pu être observée par SM (ES).

Le ligand *dcbpy* (14,6 mg ; 0,06 mmol) et l'intermédiaire [Ru(*pyrrbpy*)₂Cl₂] obtenu à l'étape précédente sont placés en suspension dans 10 mL d'une solution d'acide acétique à 80% dans l'eau. La mixture est portée au reflux. L'avancement de la réaction suivi en CCM. Au stade final, la coloration devient orangée (jusqu'à 8 h). Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté (por. 4) et les solvants sont évaporés. Le résidu est ensuite repris par un volume minimal de méthanol, filtré sur coton et purifié par élution au méthanol sur colonne Sephadex LH-20. La bande principale est collectée et 5 mL d'H₂O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol. La phase aqueuse est ajustée à pH 3 par HCl dilué puis 15 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont ajoutés. Après quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4), lavé à l'éther diéthylique, et enfin séché pour conduire au complexe rouge attendu (38,8 mg ; 60%). RMN ¹H (DMSO d⁶) : δH (ppm) = 9,18 (brd-s ; 2H) ; 9,11 (d ; J = 8 Hz ; 2H) ; 8,97 (m ; 2H) ; 8,73-8,88 (m ; 2H) ; 8,16-8,26 (m ; 2H) ; 7,71-8,01 (m ; 10H) ; 7,47-7,67 (m ; 6H) ; 6,46 (m ; 4H). SM (ES) : m/z = 394,0710 [M - 2PF₆]²⁺. UV-vis (CH₃CN) : λ_{max} (ε) = 472 nm

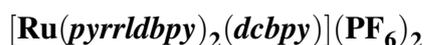
(19000 M⁻¹cm⁻¹).

8.5.2 Complexes bis-hétéroleptiques à motif pyrrolidine



Le ligand *pyrrld*₂*bpy* (35,6 mg ; 0,121 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF et la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 165°C max ; 10 min) et sa coloration devient d'un violet très foncé. Après refroidissement, le solvant est évaporé au minimum et un large excès d'un mélange équimolaire acétone/Et₂O est introduit dans le milieu. Au bout de plusieurs heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) et rincé successivement par un mélange acétone/Et₂O (80/20) et Et₂O seul. Le solide est placé au dessiccateur en vue de son utilisation dans l'étape suivante. La formation de l'intermédiaire [Ru(*pyrrld*₂*bpy*)₂Cl₂] a pu être observée par SM (ES).

Le ligand *dcbpy* (14,6 mg ; 0,06 mmol) et l'intermédiaire [Ru(*pyrrld*₂*bpy*)₂Cl₂] obtenu à l'étape précédente sont placés en suspension dans 10 mL d'une solution d'acide acétique à 80% dans l'eau. La mixture est portée au reflux. L'avancement de la réaction suivi en CCM. Au stade final, la coloration devient rouge (jusqu'à 3 j). Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté (por. 4) et les solvants sont évaporés. Le résidu est ensuite repris par un volume minimal de méthanol, filtré sur coton et purifié par élution au méthanol sur une colonne Sephadex LH-20. La bande principale est collectée et 5 mL d'H₂O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol. La phase aqueuse est ajustée à pH 3 par HCl dilué puis 15 mL d'une solution saturée en KPF₆ sont ajoutés. Après quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4), lavé à l'éther diéthylique, et enfin séché pour conduire au complexe rouge attendu (44,0 mg ; 60%). RMN ¹H (DMSO-d⁶) : δH (ppm) = 9,12 (brd-s ; 2H) ; 8,10 (brd-s ; 2H) ; 7,85 (brd-s ; 2H) ; 7,62 (s ; 4H) ; 7,59 (s ; 2H) ; 7,12 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 6,90 (d ; J = 6 Hz ; 2H) ; 6,64 (d ; J = 5 Hz ; 2H) ; 6,45 (d ; J = 5 Hz ; 2H) ; 3,41 (m ; 16H) ; 1,97 (m ; 16H). SM (ESI) : m/z = 467,1603 [M - 2PF₆]²⁺. UV-vis (CH₃CN) : λ_{max} (ε) = 535 nm (11600 M⁻¹cm⁻¹).



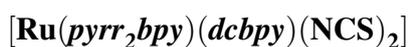
Le ligand *pyrrldbpy* (27,3 mg ; 0,121 mmol) et RuCl₃.xH₂O (15,7 mg ; 0,06 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF et la N-éthylmorpholine est ajoutée (2 gouttes). Le mélange est irradié aux micro-ondes dans un four de synthèse (250 W ; 165°C max ; 10 min) alors que la coloration devient d'un violet très foncé. Après refroidissement, le solvant est évaporé au minimum et un large excès d'un mélange équimolaire acétone/Et₂O est introduit dans le milieu. Au bout de plusieurs heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) et rincé par Et₂O. Le solide est placé au dessiccateur en vue

de son utilisation dans l'étape suivante. La formation de l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2\text{Cl}_2]$ a pu être observée par SM (ES).

Le ligand *dcbpy* (14,6 mg ; 0,06 mmol) et l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2\text{Cl}_2]$ obtenu à l'étape précédente sont placés en suspension dans 10 mL d'une solution d'acide acétique à 80% dans l'eau. La mixture est portée au reflux. L'avancement de la réaction suivi en CCM. Au stade final, la coloration devient rouge (jusqu'à 3 j). Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté (por. 4) et les solvants sont évaporés. Le résidu est ensuite repris par un volume minimal de méthanol, filtré sur coton et purifié par élution au méthanol sur une colonne Sephadex LH-20. La bande principale est collectée et 5 mL d' H_2O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol. La phase aqueuse est ajustée à pH 3 par HCl dilué puis 15 mL d'une solution saturée en KPF_6 sont ajoutés. Après quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4), lavé à l'éther diéthylique, et enfin séché pour conduire au complexe attendu (49,5 mg ; 76%). RMN ^1H (DMSO- d_6) : δH (ppm) = 9,22 (brd-s ; 2H) ; 8,86 (m ; 2H) ; 7,99-8,18 (m ; 2H) ; 7,64-7,99 (m ; 7H) ; 7,52 (m ; 1H) ; 7,40 (m ; 1H) ; 7,11 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 6,91-7,04 (m ; 2H) ; 6,65 (m ; 1H) ; 6,53 (m ; 1H) ; 3,42 (m ; 8H) ; 1,99 (m ; 8H). SM (ES) : $m/z = 398,1006$ [$\text{M} - 2\text{PF}_6$] $^{2+}$. UV-vis (CH_3CN) : λ_{max} (ϵ) = 492 nm ($15240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

8.6 Synthèses des complexes tris-hétéroleptiques

8.6.1 Complexes tris-hétéroleptiques à motif pyrrole



Le ligand *pyrr₂bpy* (17,2 mg ; 0,06 mmol) et le dimère dichloro(*p*-cymène)ruthénium(II) (18,4 mg ; 0,03 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF préalablement dégazé. Le milieu est placé sous agitation et sous atmosphère d'argon alors que la température est maintenue pendant 4 h à 70°C. Consécutivement, *dcbpy* (14,7 mg ; 0,06 mmol) est ajouté au milieu réactionnel et la température est portée à 160°C pendant 4 h. Enfin, NH_4NCS (45,7 mg ; 0,6 mmol) est introduit et le chauffage à 160°C est prolongé pendant 4 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé au minimum et un excès d' H_2O est ajouté. Au bout de quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) avant d'être placé au dessiccateur. Le solide est alors dissous à l'aide d'un volume minimal d'une solution de Bu_4NOH dans le méthanol, filtré sur coton et purifié sur colonne Sephadex LH-20 par élution au méthanol. La bande principale de couleur violette est collectée puis 5 mL d' H_2O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol sous pression réduite. La phase aqueuse est ensuite portée à pH 3 à l'aide d'une solution diluée de HNO_3 . Au bout d'une nuit au réfrigérateur, le précipité obtenu est filtré sur verre fritté (por. 4), rincé par H_2O puis par Et_2O (35,6 mg ; 79%). RMN ^1H (DMSO- d_6) : δH (ppm) = 9,43 (d ; J =

5,8 Hz; 1H); 9,15 (d; J = 6,5 Hz; 1H); 9,13 (s; 1H); 9,02 (d; J = 1,7 Hz; 1H); 8,98 (s; 1H); 8,86 (d; J = 1,7 Hz; 1H); 8,36 (dd; J = 2 et 5,7 Hz; 1H); 8,28 (d; J = 5,5 Hz; 1H); 7,99 (t; J = 2 Hz; 1H); 7,91 (d; J = 5,7 Hz; 1H); 7,69 (t; J = 2 Hz; 2H); 7,61 (dd; J = 1 et 5,7 Hz; 1H); 7,52 (dd; J = 2 et 6,5 Hz; 1H); 7,40 (d; J = 6,5 Hz; 1H); 6,55 (t; J = 2 Hz; 2H); 6,41 (t; J = 2 Hz; 2H). SM (ES) : m/z = 747,0 ([M-H]⁻); 703,0 ([M-CO₂H]⁻); 659,0 ([M-2CO₂-H]⁻).

[Ru(*pyrrbpy*)(*dcbpy*)(NCS)₂]

Le ligand *pyrrbpy* (13,3 mg; 0,06 mmol) et le dimère dichloro(*p*-cymène)ruthénium(II) (18,4 mg; 0,03 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF préalablement dégazé. Le milieu est placé sous agitation et sous atmosphère d'argon alors que la température est maintenue pendant 4 h à 70°C. Consécutivement, *dcbpy* (14,7 mg; 0,06 mmol) est ajouté au milieu réactionnel et la température est portée à 160°C pendant 4 h. Enfin, NH₄NCS (45,7 mg; 0,6 mmol) est introduit et le chauffage à 160°C est prolongé pendant 4 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé au minimum et un excès d'H₂O est ajouté. Au bout de quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) avant d'être placé au dessiccateur. Le solide est alors dissous à l'aide d'un volume minimal d'une solution de Bu₄NOH dans le méthanol, filtré sur coton et purifié sur colonne Sephadex LH-20 par élution au méthanol. La bande principale de couleur violette est collectée puis 5 mL d'H₂O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol sous pression réduite. La phase aqueuse est ensuite portée à pH 3 à l'aide d'une solution diluée de HNO₃. Au bout d'une nuit au réfrigérateur, le précipité obtenu est filtré sur verre fritté (por. 4), rincé par H₂O puis par Et₂O (30,2 mg; 74%). RMN ¹H (DMSO-d⁶) : δH (ppm) = 9,45 (d; J = 6 Hz; 1H); 9,42 (d; J = 6 Hz; 1H); 9,12 (m; 2H); 9,07 (d; J = 5 Hz; 2H); 8,96 (m; 2H); 8,92 (m; 2H); 8,52 (d; J = 6 Hz; 1H); 8,18-8,37 (m; 4H); 7,89-7,99 (m; 4H); 7,85 (t; J = 7 Hz; 1H); 7,82 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,77 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,70 (m; 3H); 7,62 (m; 2H); 7,52-7,57 (m; 3H); 7,42 (d; J = 6 Hz; 1H); 7,16 (t; J = 7 Hz; 1H); 7,05 (dd; J₁ = 6 Hz; J₂ = 2 Hz; 1H); 6,97 (m; 2H); 6,73 (m; 1H); 6,71 (m; 1H); 6,36 (td; J₁ = 6 Hz; J₂ = 2 Hz; 1H). SM (ES) : m/z = 681,99 ([M-H]⁻); 638,00 ([M-CO₂H]⁻); 594,01 ([M-2CO₂-H]⁻).

8.6.2 Complexes tris-hétéroleptiques à motif pyrrolidine

[Ru(*pyrrld₂bpy*)(*dcbpy*)(NCS)₂]

Le ligand *pyrrld₂bpy* (17,7 mg; 0,06 mmol) et le dimère dichloro(*p*-cymène)ruthénium(II) (18,4 mg; 0,03 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF préalablement dégazé. Le milieu est placé sous agitation et sous atmosphère d'argon alors que la température est maintenue pendant 4 h à 70°C. Consécutivement, 2-(4-carboxypyridin-2-yl)pyridine-4-carboxylic acid) (14,7 mg; 0,06 mmol) est ajouté au milieu réactionnel et la température est portée à 160°C

pendant 4 h. Enfin, NH_4NCS (45,7 mg ; 0,6 mmol) est introduit et le chauffage à 160°C est prolongé pendant 4 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé au minimum et un excès d' H_2O est ajouté. Au bout de quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) avant d'être placé au dessiccateur. Le solide est alors dissous à l'aide d'un volume minimal d'une solution de Bu_4NOH dans le méthanol, filtré sur coton et purifié sur colonne Sephadex LH-20 par élution au méthanol. La bande principale de couleur marron est collectée puis 5 mL d' H_2O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol sous pression réduite. La phase aqueuse est ensuite portée à pH 3 à l'aide d'une solution diluée de HNO_3 . Au bout d'une nuit au réfrigérateur, le précipité obtenu est filtré sur verre fritté (por. 4), rincé par H_2O puis par Et_2O (34,0 mg ; 75%). RMN ^1H (DMSO-d^6) : δH (ppm) = 9,45 (d ; J = 6,2 Hz ; 1H) ; 9,00 (s ; 1H) ; 8,85 (s ; 1H) ; 8,59 (d ; J = 6,5 Hz ; 1H) ; 8,20 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,95 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,65 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,53 (s ; 1H) ; 7,35 (s ; 1H) ; 7,00 (d ; J = 6,5 Hz) ; 6,63 (d ; J = 6,6 Hz ; 1H) ; 3,58 (m ; 4H) ; 3,33 (m ; 4H) ; 2,08 (m ; 4H) ; 1,91 (m ; 4H). SM (ES) : m/z = 755,08 ($[\text{M-H}]^-$) ; 711,09 ($[\text{M-CO}_2\text{H}]^-$) ; 667,11 ($[\text{M-2CO}_2\text{-H}]^-$).

[Ru(*pyrrldbpy*)(*dc bpy*)(NCS)₂]

Le ligand *pyrrldbpy* (13,5 mg ; 0,06 mmol) et le dimère dichloro(*p*-cymène)ruthénium(II) (18,4 mg ; 0,03 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF préalablement dégazé. Le milieu est placé sous agitation et sous atmosphère d'argon alors que la température est maintenue pendant 4 h à 70°C . Consécutivement, *dc bpy* (14,7 mg ; 0,06 mmol) est ajouté au milieu réactionnel et la température est portée à 160°C pendant 4 h. Enfin, NH_4NCS (45,7 mg ; 0,6 mmol) est introduit et le chauffage à 160°C est prolongé pendant 4 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé au minimum et un excès d' H_2O est ajouté. Au bout de quelques heures au réfrigérateur, le précipité obtenu est récupéré par filtration sur verre fritté (por. 4) avant d'être placé au dessiccateur. Le solide est alors dissous à l'aide d'un volume minimal d'une solution de Bu_4NOH dans le méthanol, filtré sur coton et purifié sur colonne Sephadex LH-20 par élution au méthanol. La bande principale de couleur violette est collectée puis 5 mL d' H_2O sont ajoutés avant d'évaporer le méthanol sous pression réduite. La phase aqueuse est ensuite portée à pH 3 à l'aide d'une solution diluée de HNO_3 . Au bout d'une nuit au réfrigérateur, le précipité obtenu est filtré sur verre fritté (por. 4), rincé par H_2O puis par Et_2O (29,3 mg ; 71%). RMN ^1H (DMSO-d^6 , 2 isomères conformationnels en ratio 1/0,7) : δH (ppm) = 9,43 (d ; J = 5,8 Hz ; 1H) ; 9,40 (d ; J = 5,8 Hz ; 0,7H) ; 9,24 (d ; J = 4,9 Hz ; 1H) ; 9,12-9,1 (m ; 1,7H) ; 8,96 (s ; 1,7H) ; 8,77 (d ; J = 8 Hz ; 1H) ; 8,61 (d ; J = 6,6 Hz ; 1H) ; 8,25-8,19 (m ; 2,8H) ; 7,91 (d ; J = 8 Hz ; 0,7H) ; 7,89 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,83 (t ; J = 7,8 Hz ; 1H) ; 7,78 (d ; J = 6 Hz ; 1H) ; 7,72 (s ; 1H) ; 7,66 (d ; J = 5,8 Hz ; 1H) ; 7,60 (d ; J = 5,6 Hz ; 1H) ; 7,55 (s ; 1H) ; 7,41 (d ; J = 5,2 Hz ; 0,7H) ; 7,15 (t ; J = 6,5 Hz ; 0,7H) ; 7,08 (d ; J = 5,8 Hz ; 0,7H) ; 6,72 (d ; J = 6,5 Hz ; 0,7H) ; 6,32 (d ; J = 6,5 Hz ; 0,7H) ; 3,59 (m ;

2,8H); 3,33 (m; 4H); 2,08 (m; 2,8H); 1,92 (m; 4H). SM (ES) : $m/z = 686,02$ ($[M-H]^-$); $642,03$ ($[M-CO_2H]^-$); $598,04$ ($[M-2CO_2-H]^-$).

8.7 Mesures photovoltaïques

Dans cette partie sont décrites les données expérimentales relatives aux mesures photovoltaïques réalisées par l'équipe du professeur Bignozzi (Université de Ferrare, Italie). Les solvants ont été utilisés à partir des conditionnements pour spectroscopie. Le ligand 4,4'-diterbutyl-2,2'-bipyridine (*dtbbpy*), l'acide trifluorométhanesulfonique (98%), et $LiClO_4$ ont été fournis par les fournisseurs conventionnels et utilisés sans purification supplémentaires. Le ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (*dmbpy*) a été synthétisé selon une procédure précédemment décrite [573]. Le pyrrole a été purifié par distillation sous vide.

8.7.1 Préparation des médiateurs [565]

$[Co(H_2O)_6](Tf)_2$

A une suspension de $CoCO_3$ (3 g) dans 50 mL d'eau distillée est ajouté au goutte à goutte de l'acide triflique (98%). Le pH ne doit pas être inférieur à 4,5. La réaction est accompagnée d'un dégagement de CO_2 et la formation d'une solution rose transparente de $[Co(H_2O)_6](Tf)_2$ est observée. L'addition d'acide est arrêtée lorsque le dégagement gazeux cesse. La solution est filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide hygroscopique rose obtenu est alors conservé au dessiccateur.

$[Co(dtbbpy)_3](Tf)_2$

A une solution de 4,4'-diterbutyl-2,2'-bipyridine (3 éq.) dans le méthanol est ajouté un équivalent de $[Co(H_2O)_6](Tf)_2$ sous agitation vigoureuse. La coloration de la solution devient immédiatement brune et l'agitation est maintenue pendant 4 h. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu brun est repris par un volume minimal d'acétonitrile puis précipité par addition d'éther diéthylique. Le solide obtenu est récupéré par filtration, rincé à l'éther diéthylique et séché à température ambiante. Afin de caractériser le produit par spectroscopie RMN 1H , le complexe Co(II) est oxydé sous sa forme diamagnétique Co(III) par addition d'un léger excès de $NOBF_4$ dans l'acétonitrile. RMN 1H (CD_3OD) : δH (ppm) = 9,00 (d; 6H); 7,85 (m; 6H); 7,30 (d; 6H); 1,50 (s; 54H).

$[Fe(dmbpy)_3](PF_6)_2$

A une solution de 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (3 éq.) dans le méthanol sous agitation vigoureuse et à température ambiante, est ajouté un équivalent de $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ dissous

dans un minimum d'eau. La solution devient immédiatement rouge et l'agitation est maintenue pendant 4 h avec un léger chauffage. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu rouge est repris par un volume minimal d'eau puis précipité par ajout d'une solution saturée de NH_4PF_6 . Le solide est récupéré par filtration, lavé à l'eau et à l'éther diéthylique puis séché à température ambiante. RMN ^1H (CD_3OD) : δH (ppm) = 8,5 (m ; 3H) ; 7,26 (m ; 6H) ; 1,24 (s ; 18H).

Solution relais

Le mélange de médiateurs a été préparé par dissolution des complexes $[\text{Co}(\text{dtbbpy})_3](\text{Tf})_2$ et $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ en concentrations requises dans l'acétonitrile. Puis, du triflate de lithium (0,5 M) a été ajouté. L'électrolyte iodé a été préparé par dissolution de LiI (0,5 M) et I_2 (0,05 M) dans l'acétonitrile.

8.7.2 Préparation des cellules DSC [565]

Préparation de l'anode de TiO_2

Une pâte colloïdale de TiO_2 est d'abord préparée par hydrolyse de l'isopropoxyde de titane(IV) selon une méthode précédemment décrite [558]. L'anode nanocristalline de TiO_2 est obtenue par dépôt de la pâte sur du verre transparent et conducteur selon la méthode du "ruban adhésif". Le film est alors séché pendant 20 min à température ambiante puis fritté à 450°C pendant 40 min. L'électrode encore chaude est plongée dans une solution du colorant approprié et maintenue à 80°C pendant 5 h. La solution de colorant est préparée par dissolution du complexe de Ru(II) (env. 4 mg, soit $4 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acétonitrile ou l'éthanol anhydre (10 mL), sonication et filtration.

Préparation de la cathode

Les électrodes de platine sont préparées par vaporisation d'une solution de H_2PtCl_6 (5 mmol/L) dans l'isopropanol sur la surface d'un verre conducteur. Cette procédure doit être répétée 5 à 10 fois afin d'obtenir une distribution homogène. L'électrode est alors séchée sous courant d'air sec puis chauffée à 380°C pendant 15 min afin de produire des agrégats de platine stables.

Les électrodes d'or sont préparées par dépôts de vapeurs chimiques d'un film d'adhésion de chrome (5-7 nm) suivi d'un film d'or (30-35 nm). La pression moyenne de la chambre d'évaporation est de $9 \cdot 10^{-6}$ torr.

Une contre-électrode recouverte d'or est utilisée dans le cas des électrolytes à base de cobalt(II), ou recouverte de platine dans le cas de l'électrolyte I_3^-/I^- .

Assemblage des cellules

L'assemblage de la cellule se fait en pressant la photoanode contre la cathode équipée d'un cadre de parafilm qui permet de confiner l'électrolyte à l'intérieur la cellule. L'épaisseur de liquide est alors environ celle du parafilm ($120 \mu\text{m}$). Dans cette configuration, la cellule est stable pendant plusieurs jours et ne présente pas de perte significative de solvant par fuite ou évaporation en présence de solvants volatiles tel que l'acétonitrile.

Fabrication des cellules solides

Les chaînes de polypyrrole sont photochimiquement produites sur une photoanode sensibilisée par un colorant approprié. Une photoanode est immergée dans un électrolyte contenant du pyrrole (0,1 M) et LiClO_4 (0,1 M) dans l'acétonitrile. La cuve est illuminée par une lampe au xéon de 175 W équipée d'un filtre de coupure à 385 nm avec une irradiation incidente d'environ $0,2 \text{ W/cm}^2$. Un potentiel de 0,2 V/Ag est appliqué sur la photo-électrode pendant la photopolymérisation.

Les durées d'exposition sont typiquement comprises entre 15 et 30 s. La photo-électrode est ensuite amplement rincée avec de l'acétonitrile et séchée sous courant d'azote. La cellule DSC est alors assemblée avec une contre-électrode d'or, puis environ $10 \mu\text{L}$ d'une solution de LiClO_4 (0,3 M) dans la γ -butyrolactone est introduite par capillarité.

Mesures IPCE

Les spectres d'action IPCE ont été mesurés sur des cellules exposées au rayonnement d'une lampe Osram XBO 150 W au Xéon équipée d'un monochromateur Applied Photo-physics d'une largeur spectrale de 10 nm. Sur une surface d'exposition de $0,5 \text{ cm}^2$, les photocourants mesurés en court-circuit ont été enregistrés sur un multimètre numérique Agilent 34410A. La radiation incidente a été mesurée à l'aide d'une photodiode calibrée de Silicium Centronic OSD100-7Q de 1 cm^2 .

Annexe A

Références bibliographiques

- [1] “World Energy Assessment : Energy and the Challenge of Sustainability”, Technical Report, United Nations, New York, 2000.
- [2] Caldeira, K. ; Jain, A. K. ; Hoffert, M. I. *Science* **2003**, 299, 2052-2054.
- [3] Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163 - 170.
- [4] Gust, D. ; Moore, T. A. ; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40-48.
- [5] Gust, D. ; Moore, T. A. The Porphyrin Handbook. In ; Academic Press : New York : 1999 ; Chapter Intramolecular photoinduced electron-transfer reactions of porphyrins., pages 153–190.
- [6] Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435-461.
- [7] Balzani, V. ; Moggi, L. ; Scandola, F. In Supramolecular Photochemistry. In ; D. Reidel : Dordrecht, The Netherlands : 1987 ; Chapter Towards a supramolecular photochemistry : Assembly of molecular components to obtain photochemical molecular devices, pages 1–28.
- [8] Gust, D. ; Moore, T. A. ; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198-205.
- [9] Arakawa, H. ; Aresta, M. ; Armor, J. N. ; Barteau, M. A. ; Beckman, E. J. ; Bell, A. T. ; Bercaw, J. E. ; Creutz, C. ; et al., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953-996.
- [10] Balzani, V. ; Credi, A. ; Venturi, M. Molecular DeVices and Machines : a Journey into the Nanoworld. In ; Wiley-VCH : Weinheim, Germany : 2003 ; Chapter Photoinduced charge separation and solar energy conversion, pages 132–173.
- [11] Ferreira, K. N. ; Iverson, T. M. ; Maghlaoui, K. ; Barber, J. ; Iwata, S. *Science* **2004**, 303, 1831-1838.

- [12] Jordan, P. ; Fromme, P. ; Witt, H. T. ; Klukas, O. ; Saenger, W. ; Krauss, N. *Nature* **2001**, *411*, 909-917.
- [13] Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* ; Black- well Science : Oxford, U.K. : 2002.
- [14] Britt, R. D. Oxygenic Photosynthesis. In ; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands : 1996 ; Chapter The Light Reactions, pages 137–164.
- [15] Renger, G. *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1503*, 210.
- [16] *Molecular Bioenergetics : Simulations of Electron, Proton, and Energy Transfer* ; American Chemical Society : Washington, DC : 2004.
- [17] Jungas, C. ; Ranck, J.-L. ; Rigaud, J.-L. ; Joliot, P. ; Vermeglio, A. *EMBO J.* **1999**, *18*, 534.
- [18] Danks, S. M. ; Evans, E. H. ; Whittaker, P. A. *Photosynthetic Systems : Structure, Function, and Assmebly* ; John Wiley and Sons : New York : 1985.
- [19] Lawlor, D. W. *Photosynthesis* ; Springer-Verlag : New York : 2001.
- [20] Barber, J. Q. *Rev. Biophys.* **2003**, *36*, 71.
- [21] Diner, B. A. ; Babcock, G. T. Advances in Photosynthesis : The Light Reactions. In , Vol. 4 ; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands : 1996 ; Chapter Structure, dynamics, and energy conversion efficiency in photosystem II., pages 213–247.
- [22] Diner, B. A. ; Rappaport, F. *Annu. ReV. Plant Biol.* **2002**, *53*, 551-580.
- [23] Grotjohann, I. ; Jolley, C. ; Fromme, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4743-4753.
- [24] Hu, X. ; Damjanovic, A. ; Ritz, T. ; Schulten, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 5935.
- [25] Cogdell, R. J. ; Gardiner, A. T. ; Roszak, A. W. ; Law, C. J. ; Southall, J. ; Isaacs, N. W. *Photosynth. Res.* **2004**, *81*, 207.
- [26] Li, Y.-F. ; Zhou, W. ; Blankenship, R. E. ; Allen, J. P. *J. Mol. Biol.* **1997**, *271*, 456-471.
- [27] Webber, A. N. ; Lubitz, W. *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1507*, 61.
- [28] Carabe, J. ; Gandia, J. *J. Opt. Electron. Rev.* **2004**, *12*, 1.

- [29] Tobias, I. ; Del Canizo, C. ; Alonso, J. Handbook of PhotoVoltaic Science and Engineering. In ; John Wiley and Sons Ltd. : Chichester, U.K. : 2003 ; Chapter Crystalline silicon solar cells and modules.
- [30] Schropp, R. E. I. *Thin Solid Films* **2004**, *455*, 451-452.
- [31] Shah, A. V. ; Meier, J. ; Vallat-Sauvain, E. ; Wyrsh, N. ; Kroll, U. ; Droz, C. ; Graf, U. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *78*, 469.
- [32] Zeman, M. Proceedings of the International Conference on AdVanced Semiconductor DeVices and Microsystems. In ; Institute of Electrical and Electronics Engineers : New York : 2002 ; Chapter New trends in thin-film silicon solar cell technology.
- [33] Torchynska, T. V. ; Polupan, G. P. *Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron.* **2002**, *5*, 63.
- [34] Huynh, M. H. V. ; Dattelbaum, D. M. ; Meyer, T. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 457-483.
- [35] Fleming, C. N. ; Jang, P. ; Meyer, T. J. ; Papanikolas, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2205.
- [36] Balzani, V. ; Bolleta, F. ; Gandolfi, M. T. ; Maestri, M. *Top. Curr. Chem.* **1978**, *75*, 1.
- [37] Sutin, N. ; Creutz, C. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2717-2738.
- [38] J., M. T. Progress in Inorganic Chemistry. In ; Wiley and Sons : New York : 1983.
- [39] Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193-1206.
- [40] Hicks, C. ; Ye, G. ; Levi, C. ; Gonzales, M. ; Rutenburg, I. ; Fan, J. ; Helmy, R. ; Kassis, A. ; Gafney, H. D. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 207-222.
- [41] Shan, B.-Z. ; Zhao, Q. ; Goswami, N. ; Eichhorn, D. M. ; Rillema, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 117-144.
- [42] O'Regan, B. ; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [43] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [44] Hagfeldt, A. ; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.
- [45] Bach, U. ; Lupo, D. ; Comte, P. ; Moser, J. E. ; Weissörtel, F. ; Salbeck, J. ; Spreitzer, H. ; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 544.
- [46] Brabec, C. J. ; Sariciftci, N. S. *Mater. Today* **2000**, *3*,.

- [47] Halls, J. J. M. ; Pickler, K. ; Friend, R. H. ; Morati, S. C. ; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, 376, 498-500.
- [48] Tennakone, K. ; Kumara, G. R. ; Kottegoda, I. R. ; Perera, V. S. P. *Chem. Commun.* **1999**, 15-16.
- [49] Sayama, K. ; Suguhara, H. ; Arakawa, H. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3825-3832.
- [50] Vlachopoulos, N. ; Liska, P. ; Augustynski, J. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1216-1220.
- [51] Nazeeruddin, M. K. ; Kay, A. ; Rodicio, I. ; Humphry-Baker, R. ; Mueller, E. ; Liska, P. ; Vlachopoulos, N. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382-6390.
- [52] Shklover, V. ; Ovchinnikov, Y. E. ; Braginsky, L. S. ; Zakeeruddin, S. M. ; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2533-2541.
- [53] Nazeeruddin, M. K. ; Zakeeruddin, S. M. ; Humphrey-Baker, R. ; Jirousek, M. ; Liska, P. ; Vlachopoulos, N. ; Shklover, V. ; Fischer, C.-H. ; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6298-6305.
- [54] Benko, G. ; Kallioinen, J. ; Korppi-Tommola, J. E. I. ; Yartsev, A. P. ; Sundstrom, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 489-493.
- [55] Nakade, S. ; Kubo, W. ; Saito, Y. ; Kanzaki, T. ; Kitamura, T. ; Wada, Y. ; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14244-14248.
- [56] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 3-14.
- [57] Robertson, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2338 - 2345.
- [58] Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. ; McCleverty, J. A. ; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. In , Vol. 9 ; Elsevier, Dordrecht : 2004 ; Chapter Chapitre 16.
- [59] Spiccia, L. ; Kepert, G. B. D. C. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1329-1341.
- [60] Argazzi, R. ; Iha, N. Y. M. ; Zabri, H. ; Odobel, F. ; Bignozzi, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1299-1316.
- [61] Polo, A. S. ; Itokazu, M. K. ; Iha, N. Y. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1343-1361.
- [62] Bignozzi, C. A. ; Argazzi, R. ; Kleverlaan, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 87-96.
- [63] Islam, A. ; Sugihara, H. ; Hara, K. ; Singh, L. P. ; Katoh, R. ; Yanagida, M. ; Takahashi, Y. ; Murata, S. ; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, 145, 135-141.

- [64] Nazeeruddin, M. K. ; Pechy, P. ; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706.
- [65] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145-153.
- [66] Kuciauskas, D. ; Freund, M. S. ; Gray, H. B. ; Winkler, J. R. ; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 392-403.
- [67] Argazzi, R. ; Larramona, G. ; Contado, C. ; Bignozzi, C. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 15-21.
- [68] A. Islam, H. S. ; Hara, K. ; Singh, L. P. ; Katoh, R. ; Yanagida, M. ; Takahashi, Y. ; Murata, S. ; Arakawa, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5371-5380.
- [69] Geary, E. A. M. ; Yellowlees, L. J. ; Jack, L. A. ; Oswald, I. D. H. ; Parsons, S. ; Hirata, N. ; Durrant, J. R. ; Robertson, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242.
- [70] Hasselmann, G. M. ; Meyer, G. J. *Z. Phys. Chem.* **1999**, *212*, 39.
- [71] Alonso-Vante, N. ; Nierengarten, J.-F. ; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1649-1654.
- [72] Jayaweera, P. M. ; Palayangoda, S. S. ; Tennakone, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *140*, 173-177.
- [73] Hara, K. ; Wang, Z.-S. ; Sato, T. ; Furube, A. ; Katoh, R. ; Sugihara, H. ; Dan-oh, Y. ; Kasada, C. ; Shinpo, A. ; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476-15482.
- [74] Alex, S. ; Santhosh, U. ; Das, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 63-71.
- [75] Horiuchi, T. ; Miura, H. ; Sumioka, K. ; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219.
- [76] Chen, Y.-S. ; Li, C. ; Zeng, Z.-H. ; Wang, W.-B. ; Wang, X.-S. ; Zhang, B.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1654-1661.
- [77] Hara, K. ; Sato, T. ; Katoh, R. ; Furube, A. ; Yoshihara, T. ; Murai, M. ; Kurashige, M. ; Ito, S. ; Shinpo, A. ; Suga, S. ; Arakawa, H. *Adv. Funct. Mater* **2005**, *15*, 246-252.
- [78] Thomas, K. R. J. ; Lin, J. T. ; Hsu, Y.-C. ; Ho, K.-C. *Chem. Commun.* **2005**, 4098-4100.
- [79] Kitamura, T. ; Ikeda, M. ; Shigaki, K. ; Inoue, T. ; Anderson, N. A. ; Ai, X. ; Lian, T. ; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1812.

- [80] Hara, K. ; Kurashige, M. ; Ito, S. ; Shinpo, A. ; Suga, S. ; Sayama, K. ; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, 252-253.
- [81] Campbell, W. M. ; Burrell, A. K. ; Officer, D. L. ; Jolley, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1363-1379.
- [82] Wang, Q. ; Campbell, W. M. ; Bonfantani, E. E. ; Jolley, K. W. ; Officer, D. L. ; Walsh, P. J. ; Gordon, K. ; Humphry-Baker, R. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15397-15409.
- [83] Komori, T. ; Amao, Y. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, 7, 131.
- [84] Amirnasr, M. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *Thermochim. Acta* **2000**, 348, 105-114.
- [85] Bond, A. M. ; Deacon, G. B. ; Howitt, J. ; MacFarlane, D. R. ; Spiccia, L. ; Wolfbauer, G. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 648.
- [86] Wolfbauer, G. ; Bond, A. M. ; MacFarlane, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3836-3846.
- [87] Kohle, O. ; Grätzel, M. ; Meyer, A. F. ; Meyer, T. B. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 904.
- [88] Cecchet, F. ; Gioacchini, A. M. ; Marcaccio, M. ; Paolucci, F. ; Roffia, S. ; Alebbi, M. ; Bignozzi, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3926-3932.
- [89] Wang, P. ; Klein, C. ; Moser, J. E. ; Humphrey-Baker, R. ; Cevey-Ha, N.-L. ; Charvet, R. ; Comte, P. ; Zakeeruddin, S. M. ; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17553.
- [90] Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283-1297.
- [91] Altobello, S. ; Bignozzi, C. A. ; Caramori, S. ; Larramona, G. ; Quici, S. ; Marzanni, G. ; Lakhmiri, L. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 166, 91-98.
- [92] Wang, P. ; Zakeeruddin, S. M. ; Moser, J. E. ; Nazeeruddin, M. K. ; Sekiguchi, T. ; Grätzel, M. *Nature Materials* **2003**, 2, 402-407.
- [93] Zakeeruddin, S. M. ; Nazeeruddin, M. K. ; Humphry-Baker, R. ; Pechy, P. ; Quagliotto, P. ; Barolo, C. ; Viscardi, G. ; Grätzel, M. *Langmuir* **2002**, 18, 952-954.
- [94] Ito, S. ; Liska, P. ; Comte, P. ; Charvet, R. ; Pechy, P. ; Bach, U. ; Schmidt-Mende, L. ; Zakeeruddin, S. M. ; Kay, A. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4351-4353.
- [95] Kang, M.-S. ; Kim, J. H. ; Kim, Y. J. ; Won, J. ; Park, N.-G. ; Kang, Y. S. *Chem. Commun.* **2005**, 889-891.

- [96] Murakoshi, K. ; Kogure, R. ; Wada, Y. ; Yanagida, S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *55*, 113-125.
- [97] Saito, Y. ; Azechi, T. ; Kitamura, T. ; Hasegawa, Y. ; Wada, Y. ; Yanagida, S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1469-1478.
- [98] Nogueira, A. F. ; Longo, C. ; Paoli, M.-A. D. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455-1468.
- [99] Krebs, F. C. ; Biancardo, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 142-165.
- [100] Renouard, T. ; Fallahpour, R.-A. ; Nazeeruddin, M. K. ; Humphry-Baker, R. ; Gorelsky, S. I. ; Lever, A. B. P. ; ; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367-378.
- [101] Barolo, C. ; Nazeeruddin, M. K. ; Fantacci, S. ; Censo, D. D. ; Comte, P. ; Liska, P. ; Viscardi, G. ; Quagliotto, P. ; Angelis, F. D. ; Ito, S. ; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4642-4653.
- [102] Palomares, E. ; Martinez-Diaz, M. V. ; Haque, S. A. ; Torres, T. ; Durrant, J. R. *Chem. Commun.* **2004**, 2112-2113.
- [103] Chen, Y. ; Zeng, Z. ; Li, C. ; Wang, W. ; Wang, X. ; Zhang, B. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773-776.
- [104] Schmidt-Mende, L. ; Bach, U. ; Humphry-Baker, R. ; Horiuchi, T. ; Miura, H. ; Ito, S. ; Uchida, S. ; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813-815.
- [105] Wang, P. ; Zakeeruddin, S. M. ; Moser, J. E. ; Humphry-Baker, R. ; Comte, P. ; Aranyos, V. ; Hagfeldt, A. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1811.
- [106] Wang, P. ; Klein, C. ; Humphry-Baker, R. ; Zakeeruddin, S. M. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808-809.
- [107] Li, X. ; Hou, K. ; c, X. D. ; Li, F. ; Huang, C. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 394-396.
- [108] Nazeeruddin, M. K. ; Wang, Q. ; Cevey, L. ; Aranyos, V. ; Liska, P. ; Figgemeier, E. ; Klein, C. ; Hirata, N. ; Koops, S. ; Haque, S. A. ; Durrant, J. R. ; Hagfeldt, A. ; Lever, A. B. P. ; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 787-797.
- [109] Jiang, K.-J. ; Masaki, N. ; bin Xia, J. ; Noda, S. ; Yanagida, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2460 - 2462.

- [110] Nazeeruddin, M. K. ; Klein, C. ; Liska, P. ; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460-1467.
- [111] Cuperly, D. ; Gros, P. ; Fort, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 238-241.
- [112] Juris, A. ; Balzani, V. ; Barigelletti, F. ; Campagna, S. ; Belser, P. ; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [113] Bolm, C. ; Zehnder, M. ; Bur, D. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 206-208.
- [114] Macedo, E. ; Moberg, C. *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 549-558.
- [115] Newkome, G. R. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067-2089.
- [116] Kaes, C. ; Katz, A. ; Hosseini, M. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553-3590.
- [117] Constable, E. C. ; Karlin, K. D. **1994**, *42*, 67.
- [118] Hanan, G. ; Schubert, U. ; Volkmer, D. ; re, E. R. ; Lehn, J.-M. ; Kyritaska, N. ; Fischer, J. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169-182.
- [119] Kanbara, T. ; Kushida, T. ; Saito, N. ; Kuwajima, I. ; Kubota, K. ; Yamamoto, T. *Chem. Lett.* **1992**, *4*, 583-586.
- [120] Bozec, H. L. ; Renouard, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229-239.
- [121] Cook, M. J. ; Lewis, A. P. ; McAuliffe, G. S. G. ; Skarda, V. ; Thomson, A. J. ; Glasper, J. L. ; Robbins, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1293-1301.
- [122] Godard, A. ; Marsais, F. ; Plé, N. ; Trécourt, F. ; Turck, A. ; Quéguiner, G. *Heterocycles* **1995**, *40*, 1055-1091.
- [123] Quéguiner, G. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1996**, *105*, 701-710.
- [124] Thurkauf, A. ; Yuan, J. ; Chen, X. ; He, X. S. ; Wasley, J. W. F. ; Hutchison, A. ; Woodruff, K. H. ; Meade, R. ; Hoffman, D. C. ; Donovan, H. ; Jones-Hertzog, D. K. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1-3.
- [125] Holladay, M. W. *et al. J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 407-412.
- [126] Quéguiner, G. ; Marsais, F. ; Snieckus, V. ; Epsztajn, J. *Adv. Hetero. Chem.* **1991**, *52*, 187-304.
- [127] Mongin, F. ; Queguiner, G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4059-4090.
- [128] Marsais, F. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2009-2021.

- [129] Chinchilla, R. ; Nájera, C. ; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2667-2722.
- [130] Gros, P. ; Fort, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3375-3383.
- [131] Gilman, H. ; Jacoby, A. *J. Org. Chem.* **1938**, *3*, 108-119.
- [132] Wittig, G. ; Pockels, U. ; Droge, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71*, 1903-1912.
- [133] Parham, W. E. ; Piccirilli, R. M. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257-260.
- [134] Marsais, F. ; Trécourt, F. ; Bréant, P. ; Quéguiner, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 81-87.
- [135] Peterson, M. A. ; Mitchell, J. R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8237-8239.
- [136] Karig, G. ; Spencer, J. A. ; Gallagher, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 835-838.
- [137] Ziegler, K. ; Zeiser, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1847-1849.
- [138] Giam, C. S. ; Stout, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 142-144.
- [139] Scriven, E. F. V. ; Katritzky, A. R. ; Rees, C. W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. In ; Pergamon : New York : 1984 ; Chapter 2, page 262.
- [140] Giam, C. S. ; Stout, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 478-480.
- [141] Giam, C. S. ; Knaus, E. E. ; Pasutto, F. M. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3565-3568.
- [142] Fraser, R. R. ; Baigne, A. ; Bresse, M. ; Hata, K. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4195-4198.
- [143] Hosomi, A. ; Ando, M. ; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **1984**, *8*, 1385-1388.
- [144] Comins, D. L. ; Munyon, D. H. L. *Tetrahedron. Lett.* **1988**, *29*, 773-776.
- [145] Galiano-Roth, A. S. ; Kim, Y. J. ; Gilchrist, J. H. ; Harrison, A. T. ; Fuller, D. J. ; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5053-5055.
- [146] Romesberg, F. E. ; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9187-9197.
- [147] Olofson, R. A. ; Dougherty, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 582-584.
- [148] Taylor, S. L. ; Lee, D. Y. ; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156-4158.
- [149] Fraser, R. R. ; Bresse, M. ; Mansour, T. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *11*, 620-621.
- [150] Hall, P. L. ; Gilchrist, J. H. ; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9571-9574.

- [151] Plé, N. ; Turck, A. ; Martin, P. ; Barbey, S. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1605-1608.
- [152] Wada, A. ; Kanatomo, S. ; Nagai, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 1016.
- [153] Trécourt, F. ; Mallet, M. ; Marsais, F. ; Quéguiner, G. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1367-1371.
- [154] Mallet, M. *J. Organometallic Chem.* **1991**, *406*, 49-56.
- [155] Newkome, G. R. ; Hager, D. C. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 599-601.
- [156] Ebersson, L. *Acta. Chem. Scand.* **1984**, *B38*, 439.
- [157] Rathman, T. ; Woltermann, C. *PharmaChem* **2003**, 68.
- [158] Trécourt, F. ; Gervais, B. ; Mallet, M. ; Quéguiner, G. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1673-1676.
- [159] Trécourt, F. ; Mallet, M. ; Mongin, O. ; Gervais, B. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8373-8380.
- [160] Marzi, E. ; Bigi, A. ; Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1371.
- [161] Gómez, I. ; Alonso, E. ; Ramón, D. J. ; Yus, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4043-4052.
- [162] Yokoyama, M. ; Akiba, T. ; Togo, H. *Synthesis* **1995**, *6*, 638.
- [163] Hari, Y. ; Obika, S. ; Sasaki, M. ; Morio, K. ; Yamagata, Y. ; Imanishi, T. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3051.
- [164] Gardiner, J. M. ; Crewe, P. D. ; Smith, G. E. ; Veal, K. T. ; Pritchard, R. G. ; Warren, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 467-470.
- [165] De Vos, E. ; Esmans, E. L. ; Alderweireldt, F. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1245.
- [166] Uchida, Y. ; Echikawa, N. ; Oae, S. *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 409.
- [167] Cai, D. ; Hughes, D. L. ; Verhoeven, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2537-2540.
- [168] Wang, X. ; Rabat, P. ; O'Shea, P. ; Tillyer, R. ; Grabowski, E. ; Reider, P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335-4338.
- [169] O'Shea, P. ; Wang, X. ; Tillyer, R. ", Technical Report 6,420,565, US Patent, 2002.
- [170] Radl, S. ; Hezky, P. ; Taimr, J. ; Proska, J. ; Krejci, I. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1017.

- [171] Chun, J. ; He, L. ; Byun, H.-S. ; Bittman, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7634-7640.
- [172] Bolm, C. ; Ewald, M. ; Felder, M. ; Schlingloff, G. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1169.
- [173] Romero-Salguero, F. J. ; Lehn, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 859-862.
- [174] Rocca, P. ; Cochenec, C. ; Marsais, F. ; dit Dumont, L. T. ; Godard, A. ; Queguiner, G. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7832-7838.
- [175] Turck, A. ; Plé, N. ; Monguin, F. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4489-4505.
- [176] Godard, A. ; Rocca, P. ; Guillier, F. ; Duvey, G. ; Nivoliers, F. ; Marsais, F. ; Quéguiner, G. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1754.
- [177] Kauffmann, T. ; Wirthwein, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 20.
- [178] Rocca, P. ; Marsais, F. ; Godard, A. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3325-3342.
- [179] Rocca, P. ; Marsais, F. ; Godard, A. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2003-2004.
- [180] Rocca, P. ; Marsais, F. ; Godard, A. ; Quéguiner, G. Adams, L. ; Alo, B. *J. Heterocycle. Chem.* **1995**, *32*, 1171-1175.
- [181] Porwisiak, J. ; Dmowski, W. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12259-12266.
- [182] Fang, F. G. ; Xie, S. ; Lowery, M. W. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6142-6143.
- [183] Muratake, H. ; Tonegawa, M. ; Natsume, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 400-412.
- [184] Shimano, M. ; Shibata, T. ; Kamei, N. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4363-4366.
- [185] Shimano, M. ; Kamei, N. ; Shibata, T. ; Inogushi, K. ; Itoh, N. ; Ikari, T. ; Senda, H. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12745-12774.
- [186] Shi, G. ; Takagishi, S. ; Schlosser, M. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1129-1134.
- [187] Gungor, T. ; Marsais, F. ; Queguiner, G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 139-150.
- [188] Meyers, A. ; Pansegrau, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 690.
- [189] Abramovich, R. ; Smith, E. ; Knaus, E. ; Saha, M. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1690-1696.
- [190] Abramovich, R. ; Coutts, R. ; Smith, E. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3584-3587.

- [191] Abramovich, R. ; Smith, E. Pyridine and Its Derivatives. In ; Wiley, New York : 1974 ; Chapter Part 2, page 1.
- [192] Tagawa, Y. ; Hama, K. ; Goto, Y. ; Hamana, M. *Heterocycles* **1995**, *40*, 809-816.
- [193] Trécourt, F. ; Gervais, B. ; Mongin, O. ; Le Gal, C. ; Mongin, F. ; Quéguiner, G. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2892-2897.
- [194] Mongin, O. ; Rocca, P. ; Thomas-dit Dumont, L. ; Trécourt, F. ; Marsais, F. AND-Godard, A. ; Quéguiner, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2503-2508.
- [195] Sammakia, T. ; Hurley, T. B. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4652-4664.
- [196] Kessar, S. V. ; Singh, P. ; Singh, K. N. ; Dutt, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 570-571.
- [197] Kessar, S. V. ; Singh, P. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721-737.
- [198] Vedejs, E. ; Chen, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1809-1810.
- [199] Davies, S. ; Shipton, M. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 501-507.
- [200] Beak, P. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 471-523.
- [201] Collum, D. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448-454.
- [202] Schlosser, M. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9-16.
- [203] Schlosser, M. ; Faigl, F. ; Franzini, L. ; Geneste, H. ; Katsoulos, G. ; Zhong, G. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1439-1446.
- [204] Lochmann, L. ; Pospisil, J. ; Vodnansky, J. ; Trekoval, J. ; Lim, D. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 2187-2195.
- [205] Lochmann, L. ; Pospisil, J. ; Lim, D. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257-262.
- [206] Lochmann, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115-1126.
- [207] Schlosser, M. ; Scheffold, R. Modern Synthetic Methods. In ; 1992 ; Chapter 6, page 227.
- [208] Schlosser, M. Organometallics in Synthesis : A Manual. In ; Wiley : Chichester : 1994 ; Chapter 1.
- [209] Pasquinet, E. ; Rocca, P. ; Marsais, F. ; Godard, A. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8771-8782.

- [210] Caubère, P. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317-2334.
- [211] Thomas, E. W. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2184-2191.
- [212] Gilman, H. ; Bebb, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109-112.
- [213] Wittig, G. ; Fuhrman, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 1197-1218.
- [214] Beak, P. ; Meyers, A. I. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356-363.
- [215] Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
- [216] Beak, P. ; Kerrich, S. T. ; Gallagher, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628-10636.
- [217] Resek, J. E. ; Beak, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 405-406.
- [218] Gros, P. ; Fort, Y. ; Quéguiner, G. ; Caubère, P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4791-4794.
- [219] Gros, P. ; Fort, Y. ; Caubère, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 3071-3080.
- [220] Gros, P. ; Fort, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 3515-3516.
- [221] Gros, P. ; Fort, Y. *Synthesis* **1999**, *5*, 754-756.
- [222] Choppin, S. ; Gros, P. ; Fort, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 803-805.
- [223] Marsais, F. ; Bréant, P. ; Ginguéne, A. ; Quéguiner, G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 139-147.
- [224] Trécourt, F. ; Marsais, F. ; Güngör, T. ; Quéguiner, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 2409-2415.
- [225] Marsais, F. ; Granger, P. ; Quéguiner, G. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4494-4497.
- [226] Uchida, Y. ; Kawai, M. ; Masauji, H. ; Oae, S. *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 421-426.
- [227] Gros, P. ; Ben Younes-Millot, C. ; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 303-306.
- [228] Gros, P. ; Choppin, S. ; Mathieu, J. ; Fort, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 234-237.
- [229] Marsais, F. ; Nard, G. L. ; Quéguiner, G. *Synthesis* **1982**, *3*, 235-237.
- [230] Gribble, G. W. ; Saulnier, M. G. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4137-4140.
- [231] Gribble, G. W. ; Saulnier, M. G. *Heterocycles* **1993**, *35*, 151-169.
- [232] Choppin, S. ; Gros, P. ; Fort, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 603-606.

- [233] Gros, P. ; Viney, C. ; Fort, Y. *Synlett* **2002**, 4, 628-630.
- [234] Davis, M. L. ; Wakefield, B. J. ; Wardell, J. A. *Tetrahedron* **1992**, 5, 939-952.
- [235] Stalik, W. M. ; Murray, J. H. *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, 26, 677-680.
- [236] Kaminski, T. ; Gros, P. ; Fort, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3855-3860.
- [237] Comins, D. L. ; Joseph, S. P. ; Goerhing, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4719-4728.
- [238] Comins, D. L. ; Myoung, Y. C. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 292-298.
- [239] Ragnarsson, U. ; Grehn, L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 494-501.
- [240] Mashima, K. ; Oshiki, T. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 569, 15-19.
- [241] Takenaka, Y. ; Osakada, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 129-130.
- [242] Ruble, J. C. ; Twedell, J. ; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2794-2795.
- [243] Spivey, A. C. ; Maddaford, A. ; Fekner, T. ; Redgrave, A. J. ; Frampton, C. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3460-3468.
- [244] Arai, S. ; Bellemin-Laponnaz, S. ; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 234-236.
- [245] Kaiser, E. W. *Tetrahedron* **1983**, 39, 2055-2064.
- [246] Anders, E. ; Opitz, A. ; Bauer, W. *Synthesis* **1991**, 12, 1221-1227.
- [247] Balko, T. W. *et al. Chem. Abstr.* **2003**, 138, 153444.
- [248] Hutin, P. ; Muller, B. ; Steele, C. R. ; Perez, J. ; Genix, P. *Chem. Abstr.* **2003**, 138,.
- [249] Mai, A. ; Massa, S. ; Ragno, R. ; Cerbara, I. ; Jesacher, F. ; Loidl, P. ; Brosch, G. *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 512-524.
- [250] Misawa, N. ; Shindo, K. ; Takahashi, H. ; Suenaga, H. ; Iguchi, K. ; Okazaki, H. ; Harayama, S. ; Furukawa, K. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9605-9612.
- [251] Roettger, D. ; Beller, M. ; Jackstell, R. ; Heller, D. ; Drexler, H.-J. ; Klein, H. ; Wiese, K.-D. *Chem. Abstr.* **2002**, 137, 79087.
- [252] Zapf, A. ; Jackstell, R. ; Rataboul, F. ; Riermeier, T. ; Monsees, A. ; Fuhmann, C. ; Shaikh, N. ; Dingerdissen, U. ; Beller, M. *Chem. Commun.* **2004**, 38-39.

- [253] Sakai, N. ; Hirasawa, Maki, M. M. ; Hamajima, T. ; Konakahara, T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 483-488.
- [254] Hubmann, D. ; Liechti, C. ; Trinks, U. ; Traxler, P. ; Sequin, U. *Molecules* **1999**, *4*, 151-158.
- [255] Cheeseman, G. ; Greenberg, S. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 139-152.
- [256] Faigl, F. ; Schlosser, M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10271-10278.
- [257] Cheeseman, G. W. H. ; Greenberg, S. G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 139-152.
- [258] Faigl, F. ; Fogassy, K. ; Thurner, A. ; Töke, L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4883-4888.
- [259] Faigl, F. ; Fogassy, K. ; Szücs, E. ; Kovacs, K. ; Keseru, G. ; Harmat, V. ; Böcskei, Z. ; Töke, L. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7881-7892.
- [260] Atkins, M. J. ; Harwood, D. J. ; Lowry, R. B. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 277-280.
- [261] Keller, H. J. ; Keppler, B. *Chem. Abstr.* **1986**, *106*, 43988.
- [262] Sanchez, I. ; Pujol, M. D. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5593-5598.
- [263] Martineau, D. ; Gros, P. ; Fort, Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7914-7918.
- [264] Uenishi, J. ; Tanaka, T. ; Nishiwaki, K. ; Wakabayashi, S. ; Oae, S. ; Tsukube, H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4382-4388.
- [265] Blau, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077-1078.
- [266] Blau, F. *Monatsh. Chem.* **1889**, *10*, 375-388.
- [267] McKenzie, E. D. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 187-216.
- [268] Creutz, C. *Comments Inorg. Chem.* **1982**, *1*, 293-311.
- [269] Tomasik, P. ; Ratajewicz, Z. *Pyridine Metal Complexes* ; John Wiley and Sons, New York : 1985.
- [270] Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [271] Lehn, J.-M. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- [272] Fletcher, N. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1831-1842.
- [273] Chelucci, G. ; Thummel, R. P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129-3170.

- [274] Stadler, M. ; Bauch, F. ; Henkel, T. ; Muhlbauer, A. ; Muller, H. ; Spaltmann, F. ; Weber, K. *Arch. Pharm.* **2001**, *334*, 143-147.
- [275] Mongin, F. ; Trecourt, F. ; Gervais, B. ; Mongin, O. ; Queguiner, G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3272-3276.
- [276] Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, *1*, 1-24.
- [277] Newkome, G. R. The Reviews of Pyridine Chemistry. In ; John Wiley and Sons : New York : 1984.
- [278] Summer, L. A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, *35*, 281-374.
- [279] Newkome, G. R. ; Patri, A. K. ; Holder, E. ; Schubert, U. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *23*.
- [280] Fanta, P. E. *Synthesis* **1974**, 9-21.
- [281] Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-523.
- [282] Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519.
- [283] Echavarren, A. M. ; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478-5486.
- [284] Negishi, E. ; King, A. O. ; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [285] Schubert, U. S. ; Eschbaumer, C. ; Hochwimmer, G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8643-8644.
- [286] Savage, S. A. ; Smith, A. P. ; Fraser, C. L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048-10051.
- [287] Schubert, U. S. ; Eschbaumer, C. ; Heller, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3373-3376.
- [288] Loren, J. C. ; Siegel, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 754-757.
- [289] Loren, J. C. ; Siegel, J. S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776-779.
- [290] Lützen, A. ; Hapke, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292-2297.
- [291] Mongin, F. ; Trécourt, F. ; Mongin, O. ; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 309-314.
- [292] Newkome, G. R. ; Hager, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5567-5568.
- [293] Kawai, T. ; Furukawa, N. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2549-2552.
- [294] Oae, S. ; Takeda, T. ; Wakabayashi, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4445-4448.

- [295] Constable, E. C. ; Hannon, M. J. ; Harverson, P. ; Neuburger, M. ; Smith, D. R. ; Wanner, V. F. ; Whall, L. A. ; Zehnder, M. *Polyhedron* **2000**, *19*, 23-34.
- [296] Charbonniere, L. ; Ziessel, R. ; Guardigli, M. ; Roda, A. ; Sabbatini, N. ; Cesario, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2436-2437.
- [297] Constable, E. C. ; Housecroft, C. E. ; Neuburger, M. ; Poleschak, I. ; Zehnder, M. *Polyhedron* **2003**, *22*, 93-108.
- [298] Bonneman, H. ; Brinkmann, R. *Synthesis* **1975**, *9*, 600-602.
- [299] Uchida, Y. ; Kozawa, H. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6365-6368.
- [300] Uchida, Y. ; Kajita, R. ; Kawasaki, Y. ; Oae, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4077-4080.
- [301] Uenishi, J. ; Tanaka, T. ; Wakabayashi, S. ; Oae, S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4625-4628.
- [302] Constable, E. C. ; Elder, S. M. ; Healy, J. ; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1669-1674.
- [303] Badger, G. M. ; Sasse, W. H. F. *J. Chem. Soc.* **1956**, 616-620.
- [304] Sasse, W. H. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3046-3049.
- [305] Sasse, W. H. F. ; Whittle, C. P. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1347-1350.
- [306] Newkome, G. R. ; Weis, C. D. *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 485-488.
- [307] Baxter, P. N. W. ; Connor, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 193-196.
- [308] Percec, V. ; Barboiu, B. ; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305-316.
- [309] Anderson, S. ; Constable, E. C. ; Seddon, K. R. ; Turp, J. E. ; Baggott, J. E. ; Pilling, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2247-2262.
- [310] Polin, J. ; Schmohel, E. ; Balzani, V. *Synthesis* **1998**, *3*, 321-324.
- [311] Ebmeyer, F. ; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725-1728.
- [312] Carey, J. C. ; Sasse, W. H. F. *Aust. J. Chem.* **1986**, *21*, 207-216.
- [313] Newkome, G. R. ; Gross, J. ; Patri, A. K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3013-3014.
- [314] Munavalli, S. ; Grätzel, M. *Chem. Ind.* **1987**, *20*, 722-724.

- [315] Li, H. R. ; Lin, J. ; Zhang, H. J. ; Li, H. C. ; Fu, L. S. ; Meng, Q. G. *Chem. Commun.* **2001**, 1212-1213.
- [316] Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2697-2705.
- [317] Newkome, G. R. ; Puckett, W. E. ; Kiefer, G. E. ; Gupta, V. K. ; Xia, Y. ; Coreil, M. ; Hackney, M. A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4116-4120.
- [318] Eisenbach, C. D. ; Goeldel, A. ; Terskan-Reinold, M. ; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1077-1091.
- [319] Leadbeater, N. E. ; Resouly, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4243-4246.
- [320] Jolly, P. W. ; Wilke, G. *The Organic Chemistry of Nickel* ; Academic Press, New York : 1975.
- [321] Jolly, P. W. *Nickel Catalyzed Coupling of Organic Halides and Related Reactions* ; Pergamon Press, New York : 1982.
- [322] Tiecco, M. ; Testaferri, L. ; Tingoli, M. ; Chianelli, D. ; Montanucci, M. *Synthesis* **1984**, *9*, 736-738.
- [323] Iyoda, M. ; Otsuka, H. ; Sato, K. ; Nisato, N. ; Oda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80-87.
- [324] Rode, T. ; Breitmaier, E. *Synthesis* **1987**, *6*, 574-575.
- [325] Vögtle, F. ; Hochberg, R. ; Kochendoerfer, F. ; Windscheif, P.-M. ; Volkmann, M. ; Jansen, M. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2181-2185.
- [326] Chan, K. S. ; Tse, A. K. S. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1929-1934.
- [327] Colon, I. ; Kelsey, D. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627-2637.
- [328] Langhals, H. ; Pust, S. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4674-4681.
- [329] Naumann, C. ; Langhals, H. *Synthesis* **1990**, *4*, 279-281.
- [330] Dehmlow, E. V. ; Schulz, H.-J. *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1123-1124.
- [331] Chambron, J.-C. ; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 895-904.
- [332] Chao, C. S. ; Cheng, C. H. ; Chang, C. T. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4904-4907.
- [333] Stange, A. F. ; Tokura, S. ; Kira, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 117-124.
- [334] Zhang, B. ; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1676-1681.

- [335] Vanderesse, R. ; Lourak, M. ; Fort, Y. ; Caubère, P. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5483-5486.
- [336] Fort, Y. ; Becker, S. ; Caubère, P. *Tetrahedron* **1994**, 50, 11893-11902.
- [337] Hassan, J. ; Penalva, V. ; Lavenot, L. ; Gozzi, C. ; Lemaire, M. *Tetrahedron* **1998**, 54, 13793-13804.
- [338] Parks, J. E. ; Wagner, B. E. ; Holm, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53-66.
- [339] Tamao, T. ; Kodama, S. ; Nakajima, I. ; Kumada, M. ; Minato, A. ; Sykora, M. *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347-3352.
- [340] Hawiniwa, J. ; Higuchi, Y. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1973**, 93, 144-148.
- [341] Savage, S. A. ; Smith, A. P. ; Fraser, C. L. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10048-10051.
- [342] Farina, V. ; Krishnamurthy, V. ; Scott, W. J. *The Stille Reaction* ; John Wiley and Sons : New York : 1998.
- [343] Yamamoto, Y. ; Azuma, Y. ; Mitoh, H. *Synthesis* **1986**, 7, 564-565.
- [344] Schubert, U. S. ; Eschbaumer, C. ; Hochwimmer, G. *Synthesis* **1999**, 5, 779-782.
- [345] Cardenas, D. J. ; Sauvage, J.-P. *Synlett* **1996**, 9, 916-918.
- [346] Schubert, U. S. ; Eschbaumer, C. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1027-1029.
- [347] Schubert, U. S. ; Weidl, C. H. ; Lehn, J. M. *Des. Monomers Polym.* **1999**, 2, 1-17.
- [348] Ulrich, G. ; Bedel, S. ; Picard, C. ; Tisnes, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6113-6115.
- [349] Harriman, A. ; Ziessel, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331-339.
- [350] Schmittel, M. ; Ammon, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 687-688.
- [351] Indelli, M. T. ; Bignozzi, C. A. ; Scandola, F. ; Collin, J.-P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6084-6089.
- [352] Zak, B. ; Baginsky, E. S. ; Epstein, E. ; Weiner, L. M. *Clin. Chim. Acta* **1970**, 29, 77-82.
- [353] Zak, B. ; Baginsky, E. S. ; Epstein, E. ; Weiner, L. M. *Clin. Toxicol.* **1971**, 4, 621-629.
- [354] Kohle, O. ; Ruike, S. ; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4779-4787.
- [355] Trawick, B. N. ; Daniher, A. T. ; Bashkin, J. K. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 939-960.

- [356] Liu, H. Q. ; Cheung, T. C. ; Peng, S. M. ; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1787-1788.
- [357] Vliet, P. M. V. ; Toekimin, M. S. ; Haasnoot, J. G. ; Reedijk, J. ; Novakova, O. ; Vrana, O. ; Brabec, V. *Inorg. Chim. Act.* **1995**, 231, 57-64.
- [358] Carter, P. J. ; Cheng, C. C. ; Thorp, H. H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 632-642.
- [359] Kim, D. S. H. L. ; Ashendel, C. L. ; Zhou, Q. ; Chang, C. T. ; Lee, E. S. ; Chang, C. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 2695-2698.
- [360] Xu, W. C. ; Zhou, Q. ; Ashendel, C. L. ; Chang, C. T. ; Chang, C. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, 9, 2279-2282.
- [361] Zhang, Y. ; Murphy, C. B. ; Jones, W. E. *Macromolecules* **2002**, 35, 630-636.
- [362] Umeda, K. ; Nakamura, A. ; Toda, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2260-2267.
- [363] Vavasori, A. ; Toniolo, L. *J. Mol. Cat. A : Chemical* **2000**, 151, 37-45.
- [364] Chelucci, G. ; Saba, A. ; Soccolini, F. ; Vignola, D. *J. Mol. Cat. A : Chemical* **2002**, 178, 27-33.
- [365] Morgan, G. T. ; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20-30.
- [366] Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1662-1672.
- [367] Cargill-Thompson, A. M. W. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 160, 1-52.
- [368] Heller, M. ; Schubert, U. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 947-961.
- [369] Hollins, C. Synthesis of Nitrogen Ring Compounds. In ; Van Nostrand, London : 1924.
- [370] Tschitschibabin, A. E. *J. Prakt. Chem.* **1924**, 107, 122.
- [371] Cave, G. W. C. ; Raston, C. L. *Chem. Commun.* **2000**, 2199-2200.
- [372] Cave, G. W. C. ; Raston, C. L. ; Scott, J. L. *Chem. Commun.* **2001**, 2159-2169.
- [373] Owsley, D. C. ; Nelke, J. M. ; Bloomfield, J. J. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 901-903.
- [374] Constable, E. C. ; Lewis, J. *Polyhedron* **1982**, 1, 303-304.
- [375] Newkome, G. R. ; Hager, D. C. ; Kiefer, G. E. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 850-853.
- [376] I. Sasaki, J. C. Daran, G. G. A. B. *Synthesis* **1999**, 5, 815-820.
- [377] Case, F. H. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 640-641.

- [378] Constable, E. C. ; Ward, M. D. ; Corr, S. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 201-203.
- [379] Potts, K. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741.
- [380] Jameson, D. L. ; Guise, L. E. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1999-2002.
- [381] Potts, K. T. ; Cipullo, M. J. ; Ralli, P. ; Theodoridis, G. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3027-3038.
- [382] Potts, K. T. ; Usifer, A. ; Guadalupe, H. D. ; Abruna, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961-3966.
- [383] Pabst, G. R. ; Sauer, J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5067-5088.
- [384] Adrian, J. C. ; Hassib, L. ; Kimpe, N. D. ; Keppens, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2365-2370.
- [385] Miyaura, N. ; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [386] Negishi, E. *Current Trends in Organic Synthesis* ; Pergamon, New York : 1983.
- [387] Fallahpour, R.-A. *Synthesis* **2000**, *12*, 1665-1667.
- [388] M. Heller, U. S. S. *Synlett* **2002**, *5*, 751-754.
- [389] Lehmann, U. ; Henze, O. ; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 854-859.
- [390] Nazeeruddin, M. K. ; Pechy, P. ; Renouard, T. ; Zakeeruddin, S. M. ; Humphry-Baker, R. ; Comte, P. ; Liska, P. ; Cevey, L. ; Costa, E. ; Shklover, V. ; Spiccia, L. ; Deacon, G. B. ; Bignozzi, C. A. ; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624.
- [391] Rosevear, P. E. ; Sasse, W. H. F. *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 483-485.
- [392] Feldhein, D. L. ; Baldy, C. J. ; Sebring, P. ; Hendrickson, S. M. ; Elliott, C. M. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3366-3372.
- [393] Hagelin, H. ; Hedman, B. ; Orabona, I. ; Åkermark, T. ; Åkermark, B. ; Klug, C. A. *J. Mol. Cat. A : Chemical* **2000**, *164*, 137-146.
- [394] Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 167.
- [395] Ishida, H. ; Fujiki, K. ; Ohba, T. ; Ohkubo, K. ; Tanaka, K. ; Terada, T. ; T.Tenaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2155-2160.
- [396] Lehn, J. ; Ziessel, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 157-173.

- [397] Kalyanasundaram, K. ; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347-414.
- [398] Balzani, V. ; Juris, A. ; Venturi, M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759-833.
- [399] Balzani, V. ; Juris, A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 97.
- [400] Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159-244.
- [401] Anderson, P. ; Keene, F. ; Meyer, T. ; Moss, J. ; Strouse, G. ; Treadway, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3820-3831.
- [402] Juris, A. ; Campagna, S. ; Balzani, V. ; Gremaud, G. ; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3652-3655.
- [403] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 343-346.
- [404] Rillema, D. ; Blanton, C. ; Shaver, R. ; Jackman, D. ; Boldaji, M. ; Bundy, S. ; Worl, L. ; Meyer, T. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1600-1606.
- [405] Anderson, P. ; Strouse, G. ; Treadway, J. ; Keene, F. ; Meyer, T. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3863-3864.
- [406] Collin, J. ; Kayhanian, R. ; Sauvage, J.-P. ; Calogero, G. ; Barigelletti, F. ; de Lian, A. ; Fischer, J. *Chem. Commun.* **1997**, 775-776.
- [407] Anderson, P. ; Keene, F. ; Meyer, T. ; Moss, J. ; Strouse, G. ; Treadway, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3820-3831.
- [408] Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, 8, 171-185.
- [409] Laemmel, A.-C. ; Collin, J.-P. ; Sauvage, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 383-386.
- [410] Flamigni, L. ; Barigelletti, F. ; Armaroli, N. ; Collin, J.-P. ; Dixon, I. M. ; Sauvage, J.-P. ; Williams, J. G. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 671-682.
- [411] Baranoff, E. ; Collin, J.-P. ; Furusho, Y. ; Laemmel, A.-C. ; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun.* **2000**, 1935-1936.
- [412] Pomeranc, D. ; Heitz, V. ; Chambron, J.-C. ; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1215-1221.
- [413] Colasson, B. ; Dietrich-Buchecker, C. ; Jimenez-Molero, M. ; Sauvage, J.-P. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, 15, 476-483.
- [414] Mobian, P. ; Kern, J.-M. ; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2016-2017.

- [415] Pomeranc, D. ; Jouvenot, D. ; Chambron, J.-C. ; Collin, J.-P. ; Heitz, V. ; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4247-4254.
- [416] Jimenez-Molero, M.-C. ; Dietrich-Buchecker, C. ; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun.* **2003**, 1613-1616.
- [417] Mobian, P. ; Kern, J.-M. ; Sauvage, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392-2395.
- [418] Bozec, H. L. ; Renouard, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229-398.
- [419] Bozec, H. L. ; Bouder, T. L. ; Maury, O. ; Bondon, A. ; Ledoux, I. ; Deveau, S. ; Zyss, J. *Adv. Mater.* **2001**, *22*, 1677-1681.
- [420] Bouder, T. L. ; Maury, O. ; Bozec, H. L. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. *Chem. Commun.* **2001**, 2430-2431.
- [421] Maury, O. ; Guégan, J.-P. ; Renouard, T. ; Hilton, A. ; Dupau, P. ; Sandon, N. ; Toupet, L. ; Bozec, H. L. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 1553-1566.
- [422] Sénéchal, K. ; Maury, O. ; Bozec, H. L. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4560-4561.
- [423] Bouder, T. L. ; Maury, O. ; Bondon, A. ; Costuas, K. ; Amouyal, E. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. ; Bozec, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12284-12299.
- [424] Sénéchal, K. ; Toupet, L. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. ; Bozec, H. L. ; Maury, O. *Chem. Commun.* **2004**, 2180-2181.
- [425] Maury, O. ; Viau, L. ; Sénéchal, K. ; Corre, B. ; Guégan, J.-P. ; Renouard, T. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. ; Bozec, H. L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4454-4466.
- [426] Viau, L. ; Bidault, S. ; Maury, O. ; Brasselet, S. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. ; Ishow, E. ; Nakatani, K. ; Bozec, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8386-8387.
- [427] Viau, L. ; Even, M. ; Maury, O. ; Haddleton, D. M. ; Bozec, H. L. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1298-1307.
- [428] Lincon, P. ; Norden, B. *Chem. Commun.* **1996**, 2145-2146.
- [429] Allardyce, C. ; Dyson, P. *Platinum Met. Rev.* **2001**, *45*, 62.
- [430] Reedijk, J. *Curr. Opinion. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 236.
- [431] Balzani, V. ; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry* ; Horwood, Chichester : 1991.

- [432] Beer, P. *Chem. Commun.* **1996**, 689-696.
- [433] Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1213.
- [434] Haasnoot, J.; Hinrichs, W.; Weir, O.; Vos, J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4140-4143.
- [435] Tanaka, K.; Morimoto, M.; Tanaka, T. *Chem. Lett.* **1983**, 6, 901-904.
- [436] Hirva, P.; Venäläinen, T.; Pakkanen, T. *J. Mol. Catal.* **1994**, 148, 722.
- [437] Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Organometallics* **1987**, 6, 181-186.
- [438] Lehn, J.; Ziessel, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 157-173.
- [439] Nagao, H.; Mizukawa, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3415-3420.
- [440] Sauthier, C.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2961-2967.
- [441] Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Sauvage, J.; Sour, A.; Constable, E. C.; Thompson, A. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 209-214.
- [442] Strouse, G.; Schoonover, J.; Duesing, R.; Boyde, S.; Jones, W.; Meyer, T. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 473-487.
- [443] Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Semiconductor Photochemistry and Photophysics*. In , Vol. 10; Ramamurthy, V.; Schanze, K. S., Eds.; Marcel Dekker, Inc. New York - Basel : 2003 ; Chapter 10 Dye-Sensitized Solar Cells Based on Mesoscopic Oxide Semiconductor Films, page 301.
- [444] Cook, M. J.; Lewis, A. P.; McAuliffe, G. S. G.; Skarda, V.; Thomson, A. J.; Glasper, J. L.; Robbins, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1303-1307.
- [445] Skarda, V.; Cook, M. J.; Lewis, A. P.; McAuliffe, G. S. G.; Thomson, A. J.; Robbins, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1309-1311.
- [446] Wacholtz, W. F.; Auerbach, R. A.; Schmehl, R. H. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 227-234.
- [447] Mabrouk, P. A.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 526-531.
- [448] Jones, W. E., J.; Smith, R. A.; Abramo, M. T.; Williams, M. D.; Houten, V. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2281-2285.
- [449] Furue, M.; Maruyama, K.; Oguni, T.; Naiki, M.; Kamachi, M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3792-3795.
- [450] Kalyanasundaram, K.; Nazeeruddin, M. K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 292-297.

- [451] Kalyanasundaram, K. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. ; Viscardi, G. ; Savarino, P. ; Barni, E. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 831-839.
- [452] Strouse, G. F. ; Anderson, P. A. ; Schoonover, J. R. ; Meyer, T. J. ; Keene, F. R. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3004-3006.
- [453] Anderson, P. ; Deacon, G. ; Haarmann, K. ; Keene, F. ; Meyer, T. ; Reitsma, D. ; Skelton, B. ; Strouse, G. ; Thomas, N. ; Treadway, J. ; White, A. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6145-6157.
- [454] Treadway, J. A. ; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2267-2278.
- [455] Ross, H. ; Boldaji, M. ; Rillema, D. ; Blanton, C. ; White, R. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1013-1021.
- [456] A.B.P. Lever, E. D. Electrochemistry, charge transfer spectroscopy and electronic structure, Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy. In , Vol. II ; Wiley, New York : 1999.
- [457] De Armond, M. K. ; Myrick, M. L. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 22, 364-370.
- [458] Bradley, P. G. ; Kress, N. ; Hornberger, B. A. ; Dallinger, R. F. ; Woodruff, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7441-7446.
- [459] McClanahan, S. F. ; Dallinger, R. F. ; Holler, F. J. ; Kincaid, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4853-4860.
- [460] Cooley, L. F. ; Bergquist, P. ; Kelley, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2612-2617.
- [461] Yabe, T. ; Orman, L. K. ; Anderson, D. R. ; Yu, S.-C. ; Xu, X. ; Hopkins, J. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7128-7132.
- [462] Omberg, K. M. ; Schoonover, J. R. ; Treadway, J. A. ; Leasure, R. M. ; Dyer, R. B. ; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7013-7018.
- [463] Damrauer, N. H. ; Cerullo, G. ; Yeh, A. ; Boussie, T. R. ; Shank, C. V. ; McCusker, J. K. *Science* **1997**, 275, 54-57.
- [464] Ellingson, R. J. ; Asbury, J. B. ; Ferrere, S. ; Ghosh, H. N. ; Sprague, J. R. ; Lian, T. Q. ; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6455-6458.
- [465] Rehm, J. M. ; McLendon, G. L. ; Nagasawa, Y. ; Yoshihara, K. ; Moser, J. ; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9577-9578.
- [466] Tachibana, Y. ; Moser, J. E. ; Grätzel, M. ; Klug, D. R. ; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 20056-20062.

- [467] Hannappel, T. ; Burfeindt, B. ; Storck, W. ; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6799-6802.
- [468] R.J. Watts, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3184.
- [469] Hagfeldt, A. ; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.
- [470] Patterson, B. ; Foley, F. ; Richards, D. ; Keene, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 709-714.
- [471] Richardson, C. ; Steel, P. ; D'Alessandro, D. ; Junk, P. ; Keene, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2775-2785.
- [472] D.M. D'Alessandro, L.S. Kelso, F. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6841-6844.
- [473] Uppadine, L. H. ; Keene, F. R. ; Beer, P. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2188-2198.
- [474] Rutherford, T. ; Pellegrini, P. ; Aldrich-Wright, J. ; Junk, P. ; Keene, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1677-1688.
- [475] B.T. Patterson, F. K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 645-650.
- [476] Fletcher, N. ; Junk, P. ; Reitsma, D. ; Keene, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 133-138.
- [477] Rutherford, T. ; Keene, F. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2872-2878.
- [478] Burstall, F. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1936**, 173-175.
- [479] Palmer, R. A. ; Piper, T. S. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 864.
- [480] Belser, P. ; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1675.
- [481] E.A. Seddon, K. S. *The Chemistry of Ruthenium* ; Elsevier : 1984.
- [482] Dwyer, F. ; Humpoletz, J. ; Nyholm, R. *J. Proc. R. Soc.* **1946**, *80*, 212.
- [483] Dwyer, F. *J. Proc. R. Soc.* **1949**, *83*, 134.
- [484] Miller, J. ; Prince, R. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1048-1052.
- [485] Bryant, G. ; Fergusson, J. ; Powell, H. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 257.
- [486] Lin, C. ; Böttcher, W. ; Chou, M. ; Creutz, C. ; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6536.

- [487] Lin, C.-T. ; Bötcher, W. ; Chou, M. ; Creutz, C. ; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6536-6544.
- [488] Anderson, S. ; Seddon, K. *J. Chem. Res.* **1979**, 74.
- [489] Broomhead, J. ; Young, C. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 127.
- [490] Braddock, J. N. ; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3158-3162.
- [491] Stone, M. L. ; Crosby, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 169.
- [492] Ohkubo, K. ; Hamada, T. ; Inaoka, T. ; ; Ishida, H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2021-2022.
- [493] Hesek, D. ; Inoue, Y. ; Everitt, S. ; Ishida, H. ; Kumeda, M. ; Drew, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 308-316.
- [494] Baghurst, D. R. ; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C57-C60.
- [495] Baghurst, D. R. ; Cooper, S. R. ; Greene, D. L. ; Mingos, D. M. P. ; Reynolds, S. M. *Polyhedron* **1990**, *9*, 893-895.
- [496] Greene, D. L. ; Mingos, D. M. P. *Transition Metal Chemistry* **1991**, *16*, 71-72.
- [497] Baghurst, D. R. ; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1151-1155.
- [498] Neas, E. D. ; Collins, M. J. *Introduction to microwave sample preparation* ; Amer. Chem. Soc. : 1988.
- [499] Matsumura-Inoue, T. ; Tanabe, M. ; Minami, T. ; Ohashi, T. *Chem. Lett.* **1994**, *12*, 2443-2446.
- [500] Arai, T. ; Matsumura, T. ; Oka, T. *Kagaku to Kyoiku* **1993**, *41*, 278-279.
- [501] Fallahpour, R.-A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1205-1207.
- [502] Sasaki, I. ; Daran, J. C. ; Aït-Haddou, H. ; Balavoine, G. G. A. *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 354-357.
- [503] Constable, E. C. ; Housecroft, C. E. ; Schofield, E. R. ; Encinas, S. ; Armaroli, N. ; Barigelletti, F. ; Flamigni, L. ; Figgenmeier, E. ; Vos, J. G. *Chem. Commun.* **1999**, 869-870.
- [504] Constable, E. C. ; Eich, O. ; Housecroft, C. E. ; Rees, D. C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 158-168.

- [505] Xiao, X. ; Sakamoto, J. ; Tanabe, M. ; Yamazaki, S. ; Yamabe, S. ; Matsumura-Inoue, T. *J. Ele. Chem.* **2002**, 527, 33-40.
- [506] Constable, E. C. ; Handel, R. W. ; Housecroft, C. E. ; Morales, A. F. ; Ventura, B. ; Flamigni, L. ; Barigelletti, F. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4024 - 4034.
- [507] Constable, E. C. ; Housecroft, C. E. ; Neuburger, M. ; Schaffner, S. ; Schaper, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 433-436.
- [508] Bolink, H. J. ; Cappelli, L. ; Coronado, E. ; Grätzel, M. ; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 46-47.
- [509] Elliott, C. M. ; Hershenhart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7519-7526.
- [510] Thomas, N. ; Deacon, G. *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 107.
- [511] Freedman, D. ; Evju, J. ; Pumije, M. ; Mann, K. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5711-5715.
- [512] Constable, E. C. ; Cargill Thompson, A. M. W. ; Tocher, D. A. ; Daniels, M. A. M. *New J. Chem.* **1992**, 16, 855-867.
- [513] Figgemeier, E. ; Merz, L. ; Hermann, B. A. ; Zimmermann, Y. C. ; Housecroft, C. E. ; Güntherodt, H.-J. ; Constable, E. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1157-1162.
- [514] F.P. Dwyer, H.A. Goodwin, E. G. *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 544.
- [515] Steel, P. J. ; Constable, E. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1389-1396.
- [516] Sullivan, B. P. ; Salmon, D. J. ; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3334-3341.
- [517] Clear, J. ; Kelly, J. ; O'Connell, C. ; Vos, J. ; Cardin, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 750.
- [518] Alebbi, M. ; Costa, E. ; Bignozzi, C. "Production and use of ruthenium bi- and terpyridinecarboxylate and -phosphonate complex dyes", EP1178084, 2002.
- [519] Rau, S. ; Schäfer, B. ; Grüßing, A. ; Schebesta, S. ; Lamm, K. ; Vieth, J. ; Görls, H. ; Walther, D. ; Rudolph, M. ; Grummt, U. W. ; Birkner, E. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4496-4503.
- [520] Black, D. ; Deacon, G. ; Thomas, N. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L75.
- [521] Rutherford, T. ; Reitsma, D. ; Keene, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3659-3666.
- [522] Hua, X. ; Zelewsky, A. V. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3796-3798.

- [523] Hua, X.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5791-5797.
- [524] Evans, I.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 204-209.
- [525] Johansson, O.; Borgström, M.; Lomoth, R.; Palmblad, M.; Bergquist, J.; Hammarström, L.; Sun, L.; Åkermark, B. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2908-2918.
- [526] Heseck, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R. L.; Ishida, H.; Kunieda, M.; Drew, M. G. B. *Chem. Commun.* **1999**, 403-404.
- [527] Heseck, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R. L.; Kunieda, M.; Ishida, H.; Drew, M. G. B. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 4089-4097.
- [528] Heseck, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R. L.; Ishida, H.; Kunieda, M.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3701-3709.
- [529] Colton, R.; Farthing, R. *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1283.
- [530] Cleare, M.; Griffiths, W. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 372-380.
- [531] Black, D.; Deacon, G.; Thomas, N. *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 2445.
- [532] Thomas, N.; Deacon, G. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1986**, *16*, 85.
- [533] Black, D.; Deacon, G.; Thomas, N. *Transition Met. Chem.* **1980**, *5*, 317.
- [534] Black, D.; Deacon, G.; Thomas, N. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L143.
- [535] Kepert, C.; Deacon, G.; Spiccia, L. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 213-222.
- [536] Pearson, P.; Kepert, C.; Deacon, G.; Spiccia, L.; Warden, A.; Skelton, B.; White, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 683.
- [537] Kepert, C.; Sahely, N.; Deacon, G.; Spiccia, L.; Fallon, G.; Skelton, B.; White, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2818-2827.
- [538] Kepert, C.; Deacon, G.; Spiccia, L.; Skelton, B.; White, A. *Dalton Trans.* **2004**, 1766-1774.
- [539] Black, D.; Deacon, G.; Thomas, N. *Polyhedron* **1983**, *2*, 409.
- [540] Deacon, G.; Kepert, C.; Sahely, N.; Skelton, B.; Spiccia, L.; Thomas, N.; White, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 275-278.
- [541] Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Shklover, V. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5251-5259.

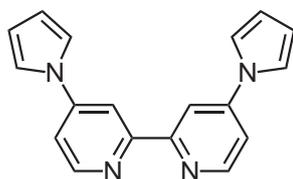
- [542] Maxwell, K. A. ; Sykora, M. ; DeSimone, J. M. ; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 71-75.
- [543] von Zelewsky, A. ; Gremaud, G. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1108.
- [544] Nazeeruddin, M. K. ; Zakeeruddin, S. ; Lagref, J.-J. ; Liska, P. ; Comte, P. ; Barolo, C. ; Viscardi, G. ; Schenk, K. ; Graetzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1317-1328.
- [545] Wendicke, S. ; Burri, E. ; Scopelliti, R. ; Severin, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 1894-1897.
- [546] Sullivan, B. P. ; Baumann, J. A. ; Meyer, T. J. ; Salmon, D. J. ; Lehmann, H. ; Ludi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7368-7370.
- [547] Maestri, M. ; Armaroli, N. ; Balzani, V. ; Constable, E. W. ; Thomson, A. M. W. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759-2761.
- [548] Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1639-1642.
- [549] Constable, E. C. ; Handel, R. W. ; Housecroft, C. ; Morales, A. F. ; Flamigni, L. ; Barigelletti, F. *Dalton Trans.* **2003**, *7*, 1220-1223.
- [550] Fantacci, S. ; De Angelis, F. ; Wang, J. ; Bernhard, S. ; Selloni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9715-9723.
- [551] Mishra, D. ; Naskar, S. ; Adhikary, B. ; Chattopadhyay, S. K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 201-208.
- [552] Watts, R. J. ; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2606-2614.
- [553] Caspar, J. V. ; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583-5590.
- [554] Allen, G. H. ; White, R. P. ; Rillema, D. P. ; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2613-2620.
- [555] Rillema, D. P. ; Allen, G. ; Meyer, T. J. ; Conrad, D. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617 - 1622.
- [556] Schofield, E. R. *Transition Metal Complexes of 4'-Substituted 2,2':6',2''-Terpyridines in Supramolecular Chemistry*, Thesis, University of Basel, Switzerland, 1999.
- [557] Curtright, A. E. ; McCusker, J. K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7032-7041.
- [558] Zabri, H. ; Gillaizeau, I. ; Bignozzi, C. A. ; Caramori, S. ; Charlot, M.-F. ; Cano-Boquera, J. ; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6655-6666.

- [559] Argazzi, R. ; Bignozzi, C. A. ; Heimer, T. A. ; Castellano, F. N. ; ; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741-5749.
- [560] Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.
- [561] Kusama, H. ; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 87-99.
- [562] Penga, B. ; Jungmanna, G. ; Jägerb, C. ; Haarerb, D. ; Schmidta, H.-W. ; Thelakkat, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1479-1489.
- [563] Gregg, B. A. ; Pichot, F. ; Ferrere, S. ; Fields, C. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422-1429.
- [564] Wen, C. ; Ishikawa, K. ; Kishima, M. ; Yamada, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 339-351.
- [565] Sapp, S. A. ; Elliott, C. M. ; Contado, C. ; Caramori, S. ; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215-11222.
- [566] Nusbaumer, H. ; Moser, J.-E. ; Zakeeruddin, S. M. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461-10464.
- [567] Nusbaumer, H. ; Zakeeruddin, S. M. ; Moser, J.-E. ; Grätzel, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3756-3763.
- [568] Cameron, P. J. ; Peter, L. M. ; Zakeeruddin, S. M. ; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1447-1453.
- [569] Deronzier, A. ; Moutet, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 339-371.
- [570] Hjelm, J. ; Constable, E. C. ; Figgemeier, E. ; Hagfeldt, A. ; Handel, R. ; Housecroft, C. E. ; Mukhtar, E. ; Chofield, E. *Chem. Commun.* **2002**, 284-285.
- [571] Beley, M. ; Delabouglise, D. ; Houppy, G. ; Husson, J. ; Petit, J.-P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3075-3083.
- [572] Etienne, S. ; Beley, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 68-71.
- [573] Sprintschnik, G. ; Sprintschnik, H. W. ; Kirsch, P. P. ; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947-4954.

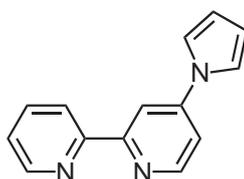
Annexe B

Index des ligands et des complexes

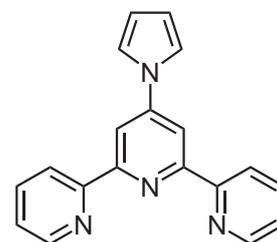
Ligands bipyridines et terpyridines



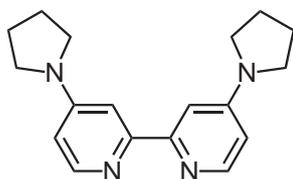
pyrr₂bpy
p. 77, **180.**



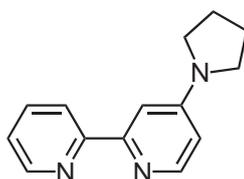
pyrrbpy
p. 78, **180.**



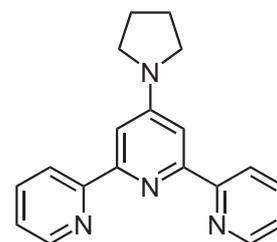
pyrrtpy
p. 79, **181.**



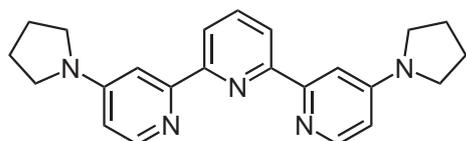
pyrrld₂bpy
p. 82, **181.**



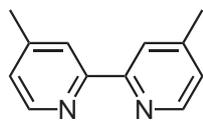
pyrrldbpy
p. 83, **181.**



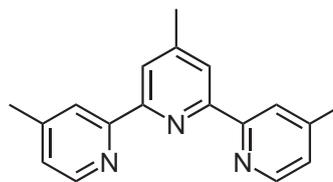
pyrrldtpy
p. 84, **182.**



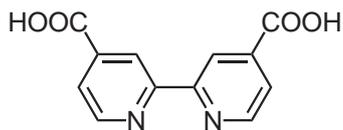
pyrrld₂tpy
p. 85, **182.**



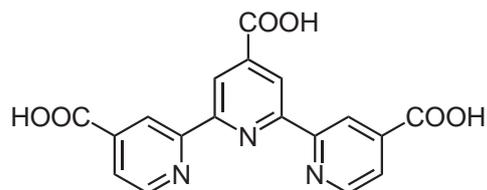
dcbpy
p. 86, **183.**



tctpy
p. 87, **183.**

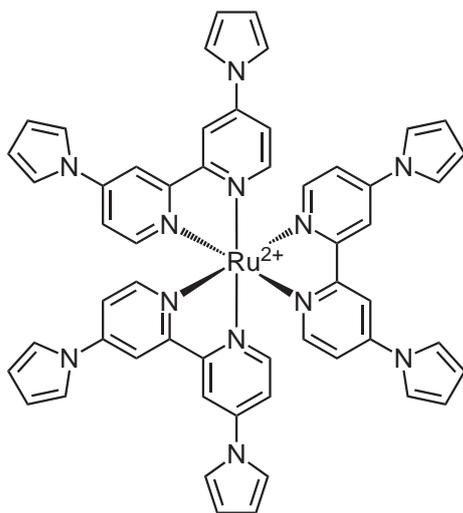


dcbpy
p. 86, **183.**

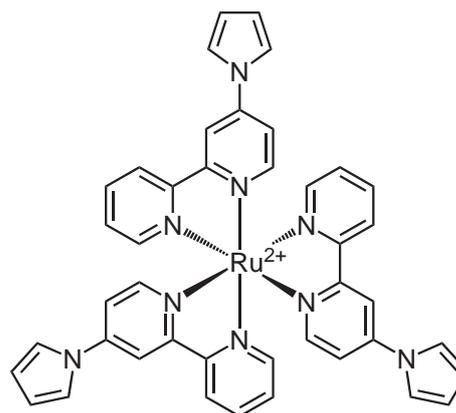


tctpy
p. 87, **184.**

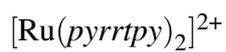
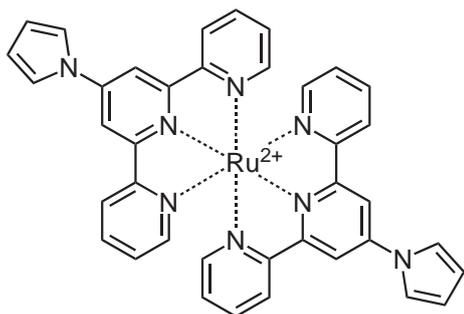
Complexes homoleptiques



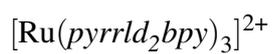
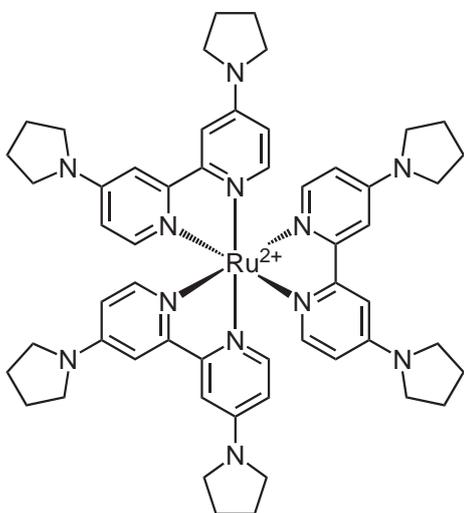
$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_3]^{2+}$
p. 106, **184.**



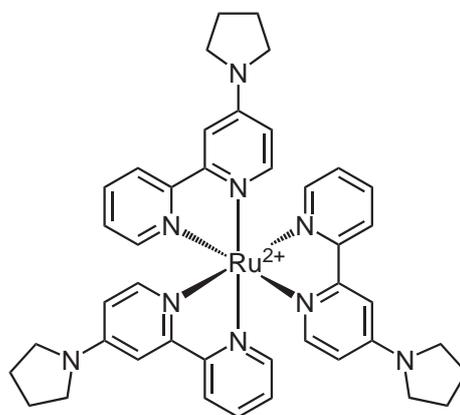
$[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_3]^{2+}$
p. 108, **185.**



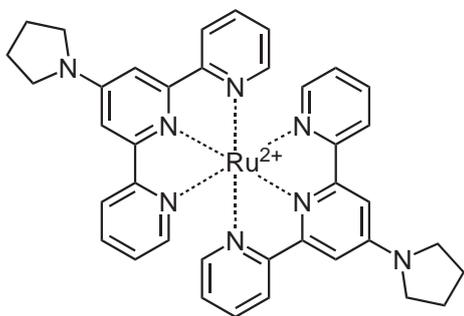
p. 110, **185.**



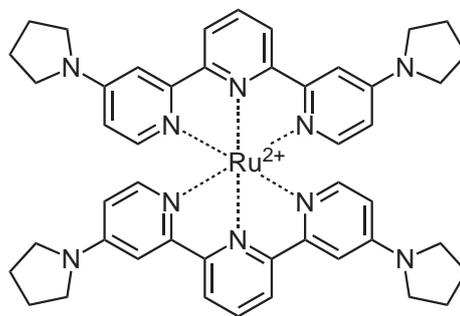
p. 112, **185.**



p. 112, **185.**

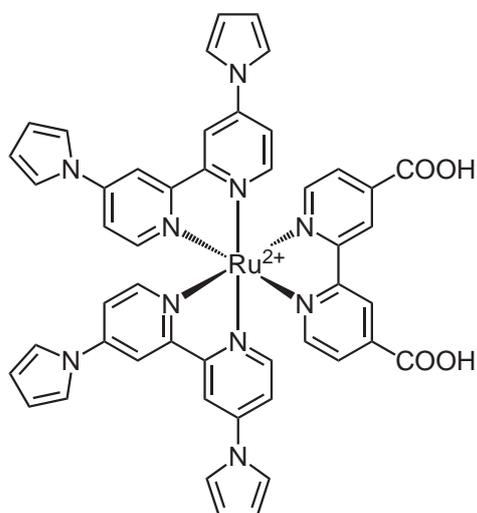


p. 116, **186.**

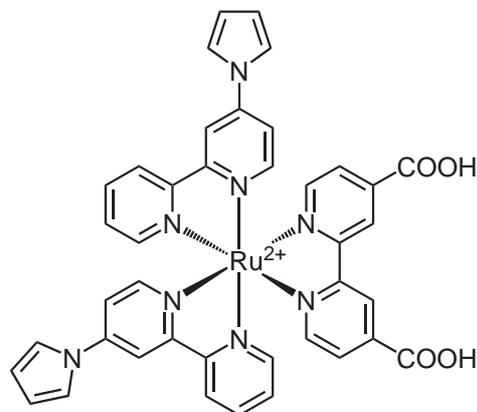


p. 116, **187.**

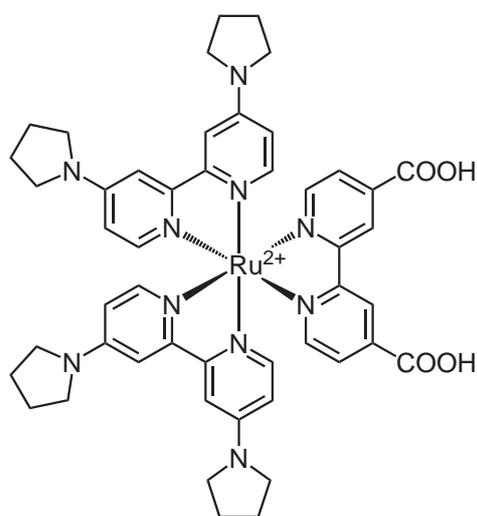
Complexes bis-hétéroleptiques



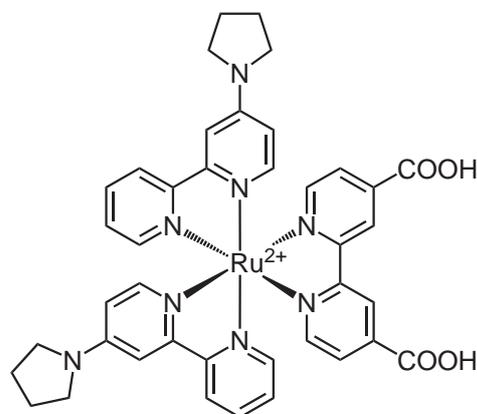
$[\text{Ru}(\text{pyrr}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$
p. 123, **187**.



$[\text{Ru}(\text{pyrrbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$
p. 125, **188**.

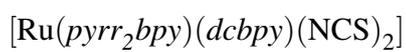
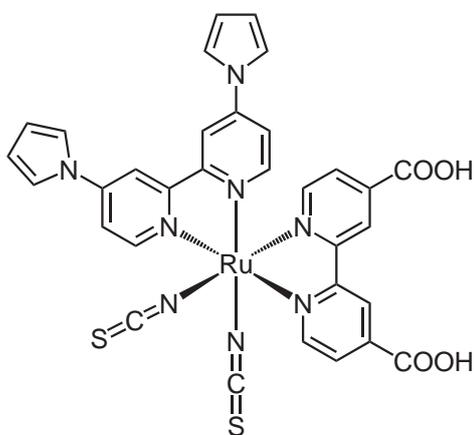


$[\text{Ru}(\text{pyrrld}_2\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$
p. 127, **189**.

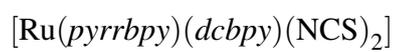
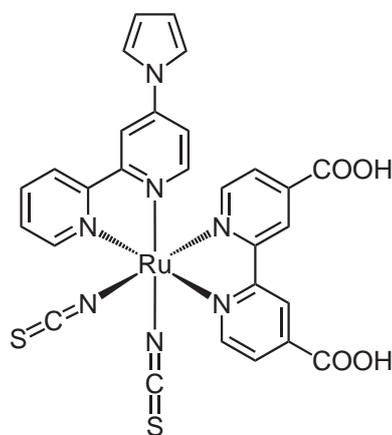


$[\text{Ru}(\text{pyrrldbpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$
p. 129, **189**.

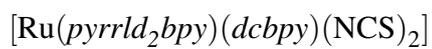
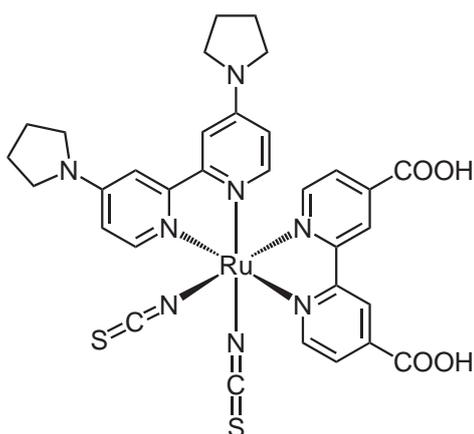
Complexes tris-hétéroleptiques



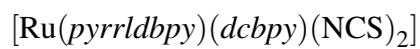
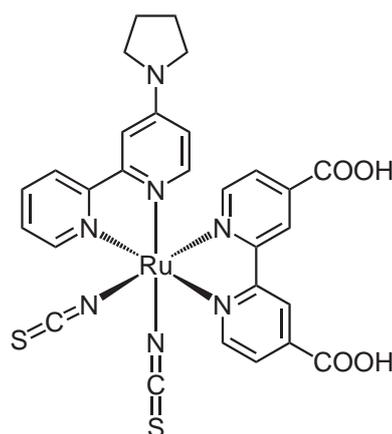
p. 136, **190.**



p. 139, **191.**



p. 139, **191.**



p. 139, **192.**

Annexe C

Table des abréviations

ACN	Acétonitrile
bpy	2,2'-bipyridine
BuLi	Butyllithium
Cat	Catalyseur
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CPV	Chromatographie Phase Vapeur
CT	Charge Transfert (transfert de charge)
dc bpy	4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine
DIA	Diisopropylamine
DMAE	2-N,N-diméthylaminoéthanol
DMAP	4-(N,N-diméthylamino)pyridine
dmbpy	2,2'-diméthylbipyridine
DMDS	Diméthyldisulfure
DME	Diméthoxyéthane
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DO	Densité Optique
DSC	Dye-sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant)
dtbbpy	4,4'-diterbutyl-2,2'-bipyridine
E ⁺	Electrophile
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EG	Ethylèneglycol
éq.	Equivalents
ESR	Electron Spin Resonance (résonance de spin électronique)
Fc	Ferrocène
GCMS	Gas Chromatography, Mass Spectroscopy (CPV, spectroscopie de masse)

GOD	Groupement ortho-directeur
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale la plus haute occupée)
IPCE	Induced Photon-to-Current Efficiency (efficacité photon vers courant induit)
LC	Ligand Centered (transition centrée sur le ligand)
LDA	Diisopropylamidure de Lithium
LHE	Light Harvesting Efficiency (efficacité de la collecte de lumière)
LICKOR	<i>n</i> -BuLi- <i>t</i> -BuOK
LiDMAE	2-N,N-diméthylaminoéthanolate de lithium
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfert (transfert de charge ligand vers métal)
LNMP	N-méthylpipérazinure de lithium
LTMP	Tétraméthylpypéridinure de Lithium
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale la plus basse vacante)
MC	Metal Centered (transition centrée sur le métal)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (transfert de charge du métal au ligand)
MMPP	Monopéroxyphthalate de magnésium
MSB	Multimetallic Superbase (superbase multimétallique)
NEM	N-éthylmorpholine
OTC	Oxyde Transparent et Conducteur
ox	Oxydant
PF	Point de Fusion
ppm	Partie par million
red	Réducteur
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SET	Single Electron Transfert (transfert mono-électronique)
SM (IE)	Spectroscopie de masse (Impact Electronique)
T°	Température
TBA	Tétrabutylammonium
tctpy	2,2' :6',2"-tricarboxyterpyridine
THF	Tétrahydrofuranne
TMEDA	Tétraméthyléthylènediamine
tol	Toluène
tpy	2,2' :6',2"-terpyridine
USB	Unimetallic Superbase (superbase unimétallique)
UV-Vis	Ultra-Violet - Visible
xyl	Xylène
μW	Micro-ondes