



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 de Metz

Thèse

présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Metz

Mention : Chimie Moléculaire

par

Jean-Christophe Raboin

**Complexes de métaux de transition
pour la photosensibilisation
de semi-conducteurs à large bande interdite**

Soutenue le 24 Septembre 1999 devant la commission d'examen

J.P. Collin	: Directeur de Recherche au CNRS à Strasbourg (Rapporteur)
Y. Fort	: Professeur à l'Université de Nancy 1 (Rapporteur)
M. Beley	: Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)
C.A. Bignozzi	: Professeur à l'Université de Ferrare
G. Guillaumet	: Professeur à l'Université d'Orléans
G. Kirsch	: Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)
F. Leising	: Directeur du département Chimie de Spécialités, Rhodia

S.C.D.U. METZ : Section Technopole

T



022 196716 6

A ma grand-mère

à Sabine

à tous ceux qui auraient souhaité faire de la recherche

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999 MS
Cote	S/M3 99/40
Loc	Magasin TEC

Remerciements

En premier lieu, mes remerciements vont à Gilbert Kirsch pour son accueil au Laboratoire de Chimie Organique dans son équipe de recherche. Les nombreuses discussions très constructives que nous avons eues m'ont permis de résoudre efficacement un bon nombre de problèmes. Son souci de donner à ses étudiants le maximum de pratique en synthèse m'a amené à effectuer des stages de grande qualité dans des entreprises renommées.

Je remercie également Marc Beley pour m'avoir proposé ce sujet de recherche d'une richesse exceptionnelle, ainsi que pour sa disponibilité et son soutien qui le sont tout autant. Il va sans dire que son expérience et ses relations professionnelles m'ont été d'un grand secours pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Paul Collin pour avoir accepté de juger ce mémoire, et surtout pour son accueil au Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, à Strasbourg, ainsi qu'à toute l'équipe de Jean-Pierre Sauvage, pour leur sympathie. Sa disponibilité m'a été précieuse, en particulier pour l'utilisation du spectrophotomètre d'émission. Mes remerciements vont aussi au service de spectrométrie de masse de l'ULP.

Je remercie également Yves Fort, du Laboratoire de Chimie Organique 1, à Nancy, pour avoir accepté de juger ce travail.

Cette étude n'aurait pas pu être menée à son terme sans la contribution de Carlo Alberto Bignozzi, du Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi à Ferrare. Je tiens à le remercier personnellement, ainsi que tous ceux qui ont contribué aux mesures sur nos produits, et en particulier Monica. Sa collaboration a été décisive pour l'évaluation de la capacité de photoconversion des complexes décrits ci-après.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont bien voulu nous honorer de leur présence, outre les rapporteurs, en acceptant de faire partie du jury de thèse et de la discussion afférente ; à savoir, Carlo Alberto Bignozzi, Gérard Guillaumet, de l'Institut de Chimie Organique et Analytique, à l'Université d'Orléans, et Frédéric Leising, directeur du département Chimie de Spécialités, chez Rhodia.

Pour finir, je tiens à exprimer toute ma sympathie aux membres du laboratoire présents et passés - ils se reconnaîtront - , ainsi qu'aux nombreuses personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer dans les autres laboratoires, pour tous les bons moments (et aussi pour les autres) : sans eux, ces quelques années passées auraient été ternes et sans vie.

Sommaire

1	Introduction	1
2	Photosensibilisation de semi-conducteurs par des métaux de transition	4
2.1	Etat de l'art	4
2.2	Sensibilisation de TiO ₂	11
3	Stratégie développée dans cette étude	15
3.1	Choix des ligands	15
3.2	Choix des groupes fonctionnels	16
3.3	Choix du cation	17
4	Préparation des ligands	19
4.1	1,2,4,5-Tétrakis-(2-pyridyl)-benzène	19
4.2	4'- <i>p</i> -Tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine	26
4.3	6-Aryl-2,2'-bipyridines	27
4.4	Coumarines	36
4.5	5-(2-Pyridyl)-tétrazoles	44
5	Préparation des complexes	46
5.1	Ruthénium coordiné à des isothiocyanates	46
5.2	Ruthénium coordiné à deux terpyridines	47
5.3	Ruthénium coordiné à une terpyridine et à un ligand cyclométallant	52
5.4	Métal d ₆ coordiné à trois 5-(2-Pyridyl)-tétrazoles	55
6	Etude physico-chimique et comportement des complexes	58
6.1	Spectres électroniques en solution	58
6.2	Voltampérométrie cyclique	67
6.3	Performance des complexes en photosensibilisation	76
7	Conclusion et perspectives	81
8	Partie expérimentale	86
8.1	Mesures physico-chimiques	86
8.2	Préparation et description des produits	88
9	Table des structures	158
10	Abréviations et acronymes	163

1 - Introduction

Depuis les années 1970, les besoins croissants en énergie de la société ont suscité l'intérêt particulier des scientifiques autour d'un concept peu développé alors, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Dans le cadre de l'expansion de ce procédé de conversion énergétique, la sensibilisation d'électrodes semi-conductrices par des complexes de métaux de transition paraît être une technique prometteuse. Les progrès réalisés en matière de photosensibilisation sont le résultat d'efforts pluridisciplinaires et coordonnés impliquant des spécialistes de l'électrochimie, la photochimie, la chimie organique et inorganique, des colloïdes et interfaces.

A la différence de l'excitation intrinsèque du semi-conducteur par effet photovoltaïque, cette voie de conversion est basée sur la photoexcitation de molécules adsorbées à la surface d'une électrode. Si les conditions énergétiques sont favorables, l'état électronique excité induit le transfert d'électrons du sensibilisateur vers le semi-conducteur dont le rôle est de collecter et séparer les charges. Ce phénomène engendre ainsi un photocourant à travers un circuit extérieur.

Cette technique de photoélectrochimie interfaciale semble présenter un aspect financier très intéressant comparativement aux cellules photovoltaïques conventionnelles à base de silicium : de 0,6 à 0,8 Euros/W contre 3 à 8 Euros/W pour un monocristal de silicium¹. Le coût est plus faible, car l'étape de fabrication de la jonction semi-conducteur - métal est supprimée : l'immersion du semi-conducteur sensibilisé dans l'électrolyte suffit à créer des conditions interfaciales nécessaires au transfert de charges.

A notre connaissance, les meilleurs résultats concernant la sensibilisation d'électrodes semi-conductrices dans le domaine visible du spectre solaire ont été obtenus par l'équipe de M. Grätzel à Lausanne². Un tel dispositif constitué d'un film nanocristallin de TiO₂ d'origine colloïdale associé au complexe acide ruthénium bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique) *cis*-diisothiocyanate (fig. 1) présente d'après ces auteurs, les performances suivantes :

¹ G.Smedad, C.A.Bignozzi, R.Argazzi, *Sol.Energy Mat.Sol. Cells*, **32**, 259-72, (1994)

² M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.R.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6382-90, (1993), B.O'Regan, M.Grätzel, *Nature*, **353**, 737-40, (1991)

L'objet de la présente étude s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle thématique de recherche à l'Université de Metz dont le développement a débuté récemment. Elle est le produit d'une collaboration efficace entre le Groupe de Synthèse Organique et Hétérocyclique du Laboratoire de Chimie Organique et le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz pour les parties synthèse et électrochimie, ainsi que du Laboratoire de Chimie Organo-Minérale de Strasbourg et du Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi à Ferrare, respectivement pour les mesures d'émission et de photosensibilisation de TiO_2 . Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui ont participé à cette collaboration.

2 - Photosensibilisation de semi-conducteurs par des complexes de métaux de transition

2.1 - Etat de l'art

Historique

La mise au point de cellules photovoltaïques basées sur la propriété des semi-conducteurs à absorber la lumière s'est réellement accélérée avec l'utilisation de matériaux comme le silicium apte à offrir des rendements de conversion énergétique de plus de 20%⁴. En parallèle, l'implication d'électrochimistes⁵ permet de développer de nouveaux dispositifs capables de transformer l'énergie lumineuse. Ainsi, les investigations relatives à l'interface semi-conducteur - électrolyte aboutirent, entre autres, à la photoélectrolyse de l'eau sur une électrode de TiO_2 ⁶ et à la mise au point de cellules photoélectrochimiques⁷.

Les cellules composées de monocristaux de silicium⁸, phosphore d'indium et diséléniure de tungstène⁹, en contrepartie de rendements de photoconversion élevés (20-25%), subissent une photocorrosion rapide du fait de leur faible bande interdite.

Les électrodes à large bande interdite ($E_g > 3\text{eV}$) devinrent alors les candidats les plus probables pour une utilisation prolongée du fait de leurs stabilités thermique et chimique, notamment les oxydes de type n comme TiO_2 , SnO_2 , ou ZnO . L'inconvénient à leur utilisation est la limitation du domaine spectral utilisé pour la génération de l'effet photovoltaïque qui se cantonne aux courtes longueurs d'onde, plus énergétiques (U.V.). Pour pallier cette déficience, alors que 43% de l'énergie solaire émise reçue à la surface de la terre se situe dans le domaine

⁴ J.M. Woodall, H.J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 492-3, (1977)

⁵ H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 437-45, (1968), K. Hauffe, H. Danzmann, H. Pusch, J. Range, H. Voltz, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 933-9, (1970)

⁶ A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37-8, (1972)

⁷ K. Kalyanasundaram, *Sol. Cells*, **15**, 93-156, (1985)

⁸ H. Heller, (1983) dans *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis* (M. Grätzel, éd.), Academic Press, Florida, USA

⁹ H. Heller, *Science*, **223**, 1141-8, (1984), N.S. Lewis, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 176-83, (1990)

est mentionné, qui, bien qu'étant honorable, demeure largement en deçà des performances obtenues lors de l'utilisation d'un électrolyte liquide (IPCE > 70% à 520nm).

Principe de la sensibilisation par un colorant

Nous nous limiterons à la description du mécanisme de sensibilisation à un semi-conducteur de type n dans la suite.

Un colorant C, formant à l'état fondamental avec sa forme oxydée C^+ un couple rédox $U_{C^+/C}$ est fixé à la surface d'un semi-conducteur (fig.2). L'état excité du colorant et C^+ forment le couple rédox U_{C^+/C^*} .

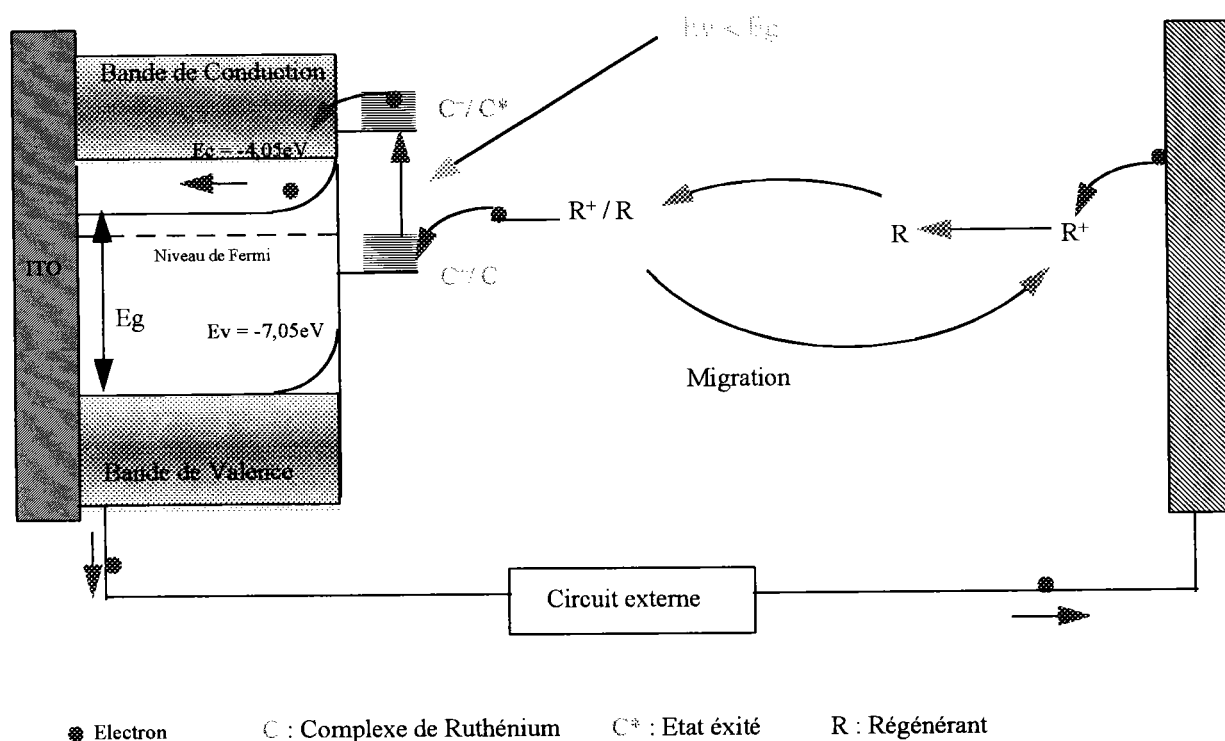


Figure 2. Mécanisme de sensibilisation; principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique à semi-conducteur de type n à large bande interdite (potentiels de bandes indiqués pour TiO₂).

résolution en temps¹⁶. La durée de vie de l'état excité de la plupart des complexes de ruthénium et d'osmium est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes¹⁷, cependant, Ziessel et al. ont montré que l'accrochage d'un groupement pyrényle sur un complexe de ruthénium tris bipyridine permettait d'augmenter la durée de vie de l'état excité à 42 microsecondes¹⁸. Cette augmentation importante de la stabilité de l'état excité semblerait due à la présence du pyrène, qui est lui-même un colorant utilisé couramment pour des mesures biologiques de luminescence.

En tout état de cause, pour que le processus d'injection de charge soit efficace, il est nécessaire que le sensibilisateur soit lié au semi-conducteur.

Concernant l'optimisation de l'épaisseur de la couche de colorant, la littérature présente des conclusions unanimes. Le rendement est plus élevé lors de l'adsorption d'une à quelques monocouches de sensibilisateur¹⁹. Pourtant, l'absorption de lumière est inférieure à 1% pour une monocouche déposée sur une surface plane²⁰, mais le fait d'augmenter l'épaisseur du film diminue les performances de la cellule²¹. Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'élucider ce phénomène :

- Une couche épaisse de colorant présente un caractère isolant qui développe un piégeage de l'excitation et empêche par conséquent le transfert de charge entre le sensibilisateur et le semi-conducteur²².

- Les électrons sont piégés rapidement dans des sites non soumis au champ électrique de la zone de charge d'espace du semi-conducteur et subissent une réaction en retour avec les molécules de colorant oxydées²³.

L'étude de l'influence du taux de recouvrement d'une électrode polycristalline et d'un monocristal d'oxyde métallique a permis de dévoiler plusieurs facteurs susceptibles de contribuer à la dépendance du rendement en électrons injectés²⁴ :

¹⁶ Utilisation de lasers à éclat picoseconde, M.Mouallem, Thèse de l'Université de Paris-sud, centre d'Orsay, (1989)

¹⁷ K.Kalyanasundaram, U.Björksten, S.E.Lindquist, *Sol.Energy Mat.Sol.Cells*, **27**, 293-304, (1992)

¹⁸ A.Harriman, M.Hissler, A.Khatyr, R.Ziessel, *Chem.Commun.*, 735-6, (1999)

¹⁹ A.Kay, M.Grätzel, *J.Phys.Chem*, **97**, 6272-7, (1993)

²⁰ B.O'Regan, M.Grätzel, *Nature*, **353**, 737-40, (1991)

²¹ R.Dabestani, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber, J.M.White, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1872-8, (1988)

²² F.Willig, H.Gerischer, *Top.Curr.Chem.*, **61**, 31-84, (1976)

²³ B.A.Parkinson, M.T.Spittler, *Electrochim.Acta*, **37**, 943-8, (1992)

électrodes sera la tension de circuit ouvert V_{oc} . Elle représente la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur illuminé et le potentiel de Nernst du couple rédox de l'électrolyte (cf.fig.2, p.6).

Le processus de sensibilisation est le plus souvent étudié au travers de mesures comme le spectre d'action qui représente la dépendance du photocourant en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Ainsi, la similitude entre le spectre d'action d'une électrode modifiée et le spectre d'absorption du sensibilisateur adsorbé confirme l'hypothèse de l'injection de charge à partir de l'état excité du colorant.

L'efficacité du processus de sensibilisation s'exprime en terme de rendement de conversion des photons en courant, abrégé IPCE pour *Incident Photon to current Conversion Efficiency*²⁸ qui est fonction de trois facteurs :

$$IPCE = LHE \Phi \eta$$

LHE : *Light Harvesting Efficiency*, facteur d'absorption fonction des propriétés spectrales et photophysiques du colorant. $LHE = 1 - 10^{-\Gamma \sigma(\lambda)}$ avec Γ le nombre de molécules de sensibilisateur par cm^2 et $\sigma(\lambda)$ la section d'absorption²⁹ en $cm^2/mole$.

Φ : Rendement d'injection de charge, fonction du potentiel rédox et de la durée de vie de l'état excité du colorant.

η : Efficacité de collection des électrons, fonction de la nature et de la morphologie du semi-conducteur.

L'IPCE varie de façon importante selon la nature du colorant, de l'électrolyte, du régénérateur, du semi-conducteur et de l'interface semi-conducteur - électrolyte.

Pratiquement, l'IPCE est calculé à partir de l'équation³⁰ :

$$IPCE = \frac{1,24 \cdot 10^3 \times J(\mu A/cm^2)}{\lambda(nm) \times \Phi(W/m^2)}$$

Avec J la densité de courant, λ la longueur d'onde et Φ le flux photonique.

²⁸ R.Argazzi, C.A.Bignozzi, T.A.Heimer, F.N.Castellano, G.J.Meyer, *Inorg.Chem.*, **33**, 5741-9, (1994),
M.Grätzel, K.Kalyanasundaram, *Curr.Sci.*, **66**, 706-14, (1994)

²⁹ G.Redmond, D.Fitzmaurice, M.Grätzel, *Chem.Mater.*, **6**, 686-91, (1994)

³⁰ N.Vlachopoulos, P.Liska, J.Augustinski, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **110**, 1216-20, (1988)

techniques plus simples et plus rapides à mettre en œuvre et moins coûteuses. En effet, les dépôts actuels sont réalisés à partir d'une poudre colloïdale de deux façons possibles :

- par épandage (*Spread*) : un matériau (ruban adhésif, ruban de téflon) délimite à la fois la surface et l'épaisseur du film à déposer sur le verre conducteur. Une à quelques gouttes de solution colloïdale sont déposées et étalées à l'aide d'une baguette en verre. Après séchage, l'épaisseur du film varie entre 2 et 10 μm , en fonction de la concentration initiale en TiO_2 dans la solution³⁸.

- par dépôt centrifuge³⁹ (*Spin-coating*) : Une goutte de solution est déposée sur le verre conducteur en rotation à une vitesse de 1.000 à 2.000 tr/mn. L'épaisseur du film varie de 1 à 2 μm .

Le dépôt est ensuite brièvement porté à 450°C pour assurer le contact électrique entre les particules et minimiser la résistance du film.

Toutes ces procédures permettent d'obtenir un film fortement poreux dont les caractéristiques (rugosité, aire, dimension fractale) sont sensibles à la méthode de préparation⁴⁰.

L'épaisseur et la pureté de la couche de semi-conducteur influe également sur le résultat de la sensibilisation, puisque les électrons injectés à l'interface électrode-électrolyte sont susceptibles de rencontrer différents sites pièges lors de leurs déplacements dans le semi-conducteur⁴¹.

Toutes ces propriétés justifient l'emploi de ce type de sensibilisation. La lumière incidente est presque complètement absorbée par les chromophores en raison d'une part de la morphologie de l'électrode qui permet de fixer une quantité nettement plus importante de colorant en monocouche que sur une surface plane, et d'autre part des nanopores constituant le film de TiO_2 qui permettent de multiples réflexions de la lumière qui est captée⁴² d'une manière optimale par le colorant.

³⁸ R.Argazzi, C.A.Bignozzi, T.A.Heimer, F.N.Castellano, G.J.Meyer, *Inorg.Chem.*, **33**, 5741-9, (1994), M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.R.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6382-90, (1993)

³⁹ N.Alonso-Vante, J.F.Nierengarten, J.P.Sauvage, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **11**, 1649-54, (1994)

⁴⁰ R.Dabestani, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber, J.M.White, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1872-8, (1988)

⁴¹ A.Hagfeldt, S.E.Lindquist, M.Grätzel, *Sol.Energy Mat.Sol.Cells*, **32**, 245-57, (1994)

⁴² M.Grätzel, K.Kalyanasundaram, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer Academic Publ., Netherlands, 247-71, (1993), F.Willig, R.Eichberger, N.S.Sundaresan, B.A.Parkinson, *J.Am.Chem.Soc.*, **112**, 2702-7, (1990)

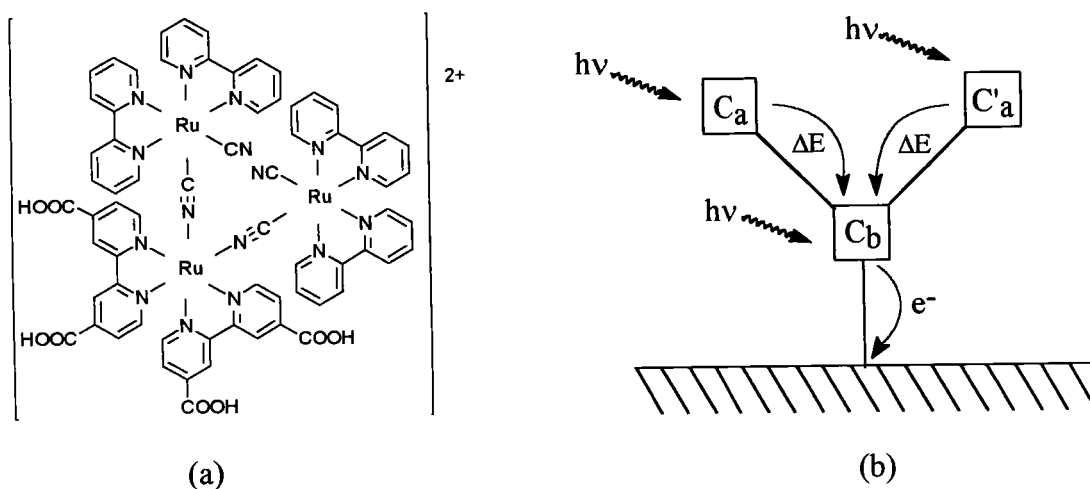


Figure 3. Structure (a) et comportement d'un dispositif à effet antenne (b) du complexe trinucéaire acide ruthénium bis(dicyano-ruthénium-bisbipyridine)-bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique.

Ce dernier permet un rendement de conversion de près de 12% pour un photocourant de $12\text{mA}/\text{cm}^2$. Ce produit est fixé sur TiO_2 par les acides carboxyliques portés par les ligands 2,2'-bipyridine et fonctionne comme une antenne. La lumière absorbée par les groupements périphériques est utilisée pour le transfert d'un électron dans le semi-conducteur, via l'unité centrale dont l'état excité est de plus faible énergie.

3 - Stratégie développée dans cette étude

3.1 - Choix des ligands

De nombreux systèmes ont été utilisés pour sensibiliser des semi-conducteurs⁴⁹ ; parmi eux, des colorants organiques, mais aussi des complexes de métaux de transition avec notamment des porphyrines ou des polypyridines et, pour ces dernières, assez souvent des 2,2'-bipyridines, essentiellement en raison de leur accessibilité.

Le choix d'une porphyrine⁵⁰ pourrait s'avérer judicieux puisque ce colorant a au départ des bandes d'absorption dans le visible très intenses, ce qui est favorable à une bonne captation de la lumière. Il est d'ailleurs fréquemment décrit dans la littérature en association avec des groupes fonctionnels qui peuvent également être des porphyrines et qui induisent des séparations de charges au sein de la molécule, ce qui ressemble un peu à un zwitterion, à la différence que cette séparation de charges est photoinduite et qu'à l'état fondamental, il n'y a pas de séparation notable. Elles sont d'ailleurs intéressantes sur le plan du biomimétisme et sont parfois utilisées comme modèles de systèmes à cytochromes de chaînes oxydatives des organismes vivants. L'obstacle majeur à leur utilisation est plutôt au niveau de la synthèse qui est assez délicate, dès que des porphyrines dissymétriques sont envisagées.

En ce qui concerne les autres ligands multidentates disponibles, les bipyridines sont connues depuis 1888 pour leurs capacités de complexation⁵¹.

Cependant, bien que de tels complexes soient très intéressants pour une sensibilisation, ce qui est le cas en particulier pour le complexe chlorure de tris(2,2'-bipyridine)-ruthénium mentionné précédemment⁵², la symétrie D_{3d} suppose que la recombinaison de charge risque d'être plus rapide, à cause de la proximité entre les bipyridines, qu'avec une porphyrine (D_{4h}) ou encore qu'un complexe avec deux 2,2'-6',2''-terpyridines (D_{2d}). De plus, le ligand 2,2'-

⁴⁹ V.Balzani, A.Juris, M.Venturi, S.Campagna, S.Serroni, *Chem.Rev.*, **96**, 759-833, (1996)

⁵⁰ K.Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine and Porphyrine Complexes*, Academic Press, London, (1992), J.P.Collin, J.O.Dalbavie, V.Heitz, J.P.Sauvage, L.Flamigni, N.Armadori, V.Balzani, F.Barigelletti, I.Montanari, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **133**, 749, (1996), L.Flamigni, F.Barigelletti, N.Armadori, B.Ventura, J.P.Collin, J.P.Sauvage, J.A.G.Williams, *Inorg.Chem.*, **38**, 661-7, (1999), et références citées

⁵¹ F.Blau, *Ber.D.C.Ges.*, **21**, 1077, (1888), F.Blau, *Monatsh.Chem.*, **10**, 375, (1889)

⁵² N.Alonzo-Vante, M.Beley, P.Chartier, V.Ern, *Revue Phys.Appl.*, **16**, 5, (1981), K.Kalyanasundaram, *Coord.Chem.Rev.*, **46**, 159, (1982), A.Juris, V.Balzani, F.Barigelletti, S.Campagna, P.Belser, A.Von Zelewsky, *Coord.Chem.Rev.*, **84**, 85, (1988)

- une stabilité plus ou moins grande...

Concernant l'accrochage sur le TiO_2 , les acides carboxyliques semblent de bons candidats, au vu des résultats déjà présentés précédemment avec des complexes de bipyridines. L'utilisation d'autres groupes fonctionnels comme des silanes⁵⁵ n'a pas été à la hauteur en particulier au niveau de l'étape d'injection de charge, une des raisons invoquables étant la longueur de l'espaceur entre le semi-conducteur et le centre photoactif. Les études actuelles mettent l'accent sur des complexes porteurs d'acides phosphoniques⁵⁶.

En plus de leur liaison forte avec le matériau, les acides carboxyliques ont un fort caractère attracteur qui va dans le sens de la captation primaire de l'électron du métal à l'état excité, puis de son injection vers le semi-conducteur. Pour faciliter ce transfert et afin d'éviter les réactions en retour, il est possible de coordonner le métal central à un ligand possédant des groupements donneurs, qui vont abaisser l'énergie nécessaire à la séparation de charges en délocalisant partiellement leurs électrons sur le métal oxydé. Pour y parvenir, des ligands isothiocyanates ont démontré leur efficacité⁵⁷ et sont utilisés à cette fin dans notre étude. Nous avons aussi choisi d'utiliser des ligands cyclométallants afin de déplacer la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. De la même façon que le dispositif à effet antenne présenté à la figure 3, page 14, la fonctionnalisation d'un ligand tridentate par un chromophore photosensible est envisagée, à la différence que le chromophore porté par le complexe de ruthénium fixé sur TiO_2 ne sera pas lui aussi un complexe mais un colorant organique présentant un rendement de luminescence élevé.

3.3 - Choix du cation

Les cations de métaux de transition coordonnés à des ligands multidentates sont largement décrits dans la littérature⁵⁸. Pour une application en photosensibilisation, on retrouve

⁵⁵ R.Dabestani, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber, J.M.White, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1872-8, (1988), M.Zhou, J.M.Laux, K.D.Edwards, J.C.Hemminger, B.Hong, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1977-8, (1997)

⁵⁶ P.Bonhôte, J.E.Moser, N.Vlachopoulos, L.Walder, S.M.Zakeeruddin, R.Humphry-Baker, P.Péchy, M.Grätzel, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1163-4, (1996)

⁵⁷ M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.R.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6382-90, (1993)

⁵⁸ V.Balzani, A.Juris, M.Venturi, S.Campagna, S.Serroni, *Chem.Rev.*, **96**, 759-833, (1996), M.Grätzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1989),

4 - Préparation des ligands

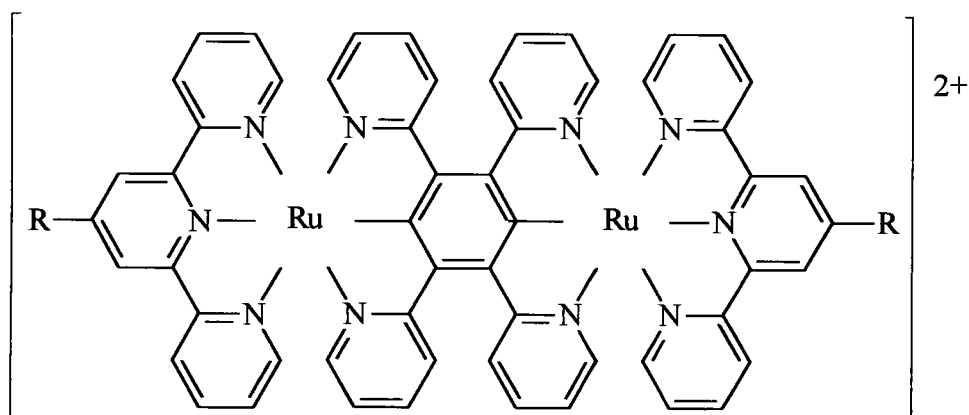
4.1 - 1,2,4,5-Tétrakis-(2-pyridyl)-benzène

Nous avons d'abord souhaité préparer ce ligand doublement cyclométallant afin de :

- vérifier s'il est possible de le coordonner avec un cation de ruthénium sur les deux C-H du noyau aromatique central,

- déterminer dans quelle mesure les deux cations sont couplés dans le cas où le complexe binucléaire de ruthénium serait synthétisé, par la mesure de la stabilité de l'état à valence mixte. Ce composé permettrait alors d'apporter un complément à l'étude faite par l'équipe de J.P. Sauvage⁶³ qui a montré l'intérêt de telles structures.

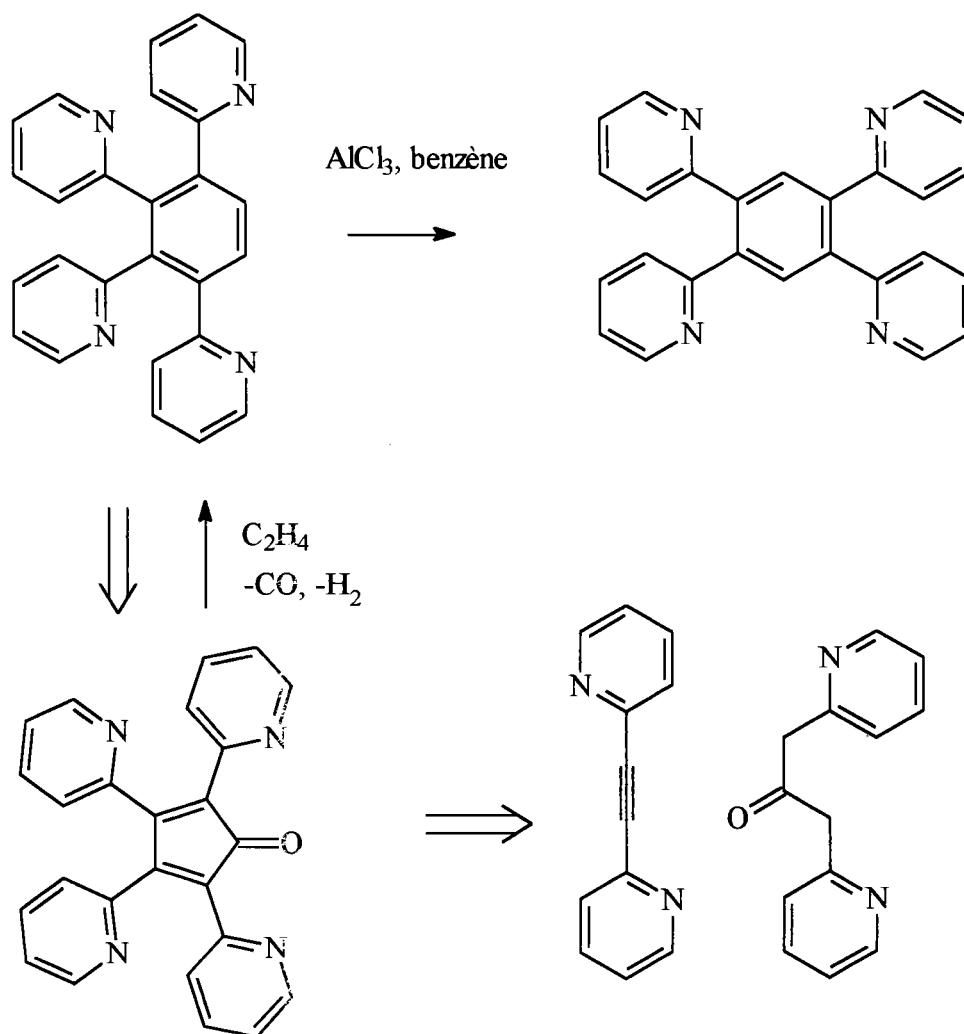
Le complexe proposé serait le suivant :



avec R= H, *p*-tolyl

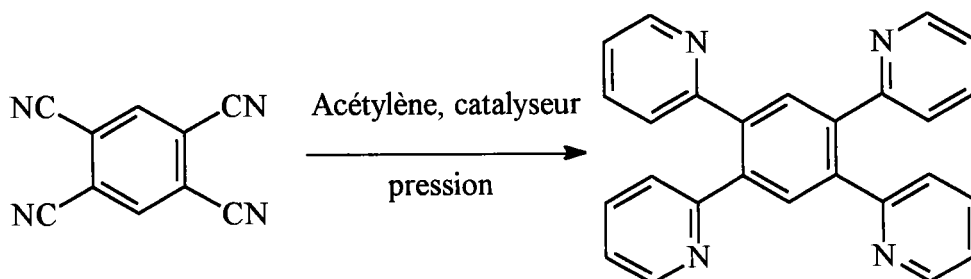
⁶³ C.Patoux, J.P.Launay, M.Beley, S.Chodorowski-Kimmes, J.P.Collin, S.Jammes, J.P.Sauvage, *J.Am. Chem.Soc.*, **120**, 3717-25, (1998), et références citées

- cycloaddition, extrusion de CO, oxydation et isomérisation ⁶⁶ :



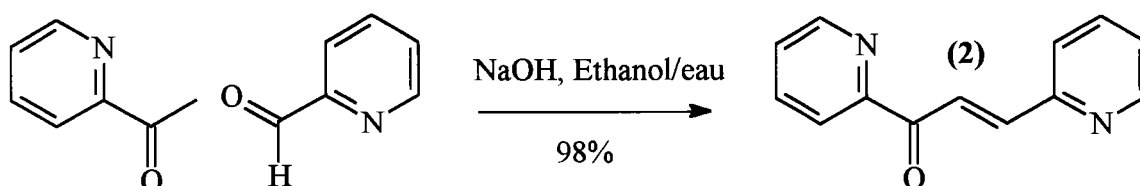
⁶⁶ C.F.Hallen, R.W.Ryan Jr., J.A.Van Allan, *J.Org.Chem*, **27**, 778-9, (1962), G.I.Fray, R.Robinson, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 249, (1961), P.Yates, P.Eaton, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 4436, (1960)

encore Co^{2+} + zéolithe⁷²:



Synthèse

Notre choix s'est d'abord porté sur la troisième voie en raison de sa simplicité d'accès. En dépit de nos efforts répétés, nous n'avons pu obtenir le produit attendu par cette stratégie, la synthèse étant bloquée à la dernière étape au moment du chauffage. Nous obtenons des produits résinifiés très riches en iode, quelles que soient les conditions opératoires. Tout au plus, avons nous pu optimiser la synthèse de la cétone α,β -insaturée de départ, intermédiaire difficile à obtenir par les méthodes déjà décrites⁷³. Sa préparation consiste en une aldolisation entre le 2-picolinaldéhyde et la 2-acétylpyridine en milieu basique :

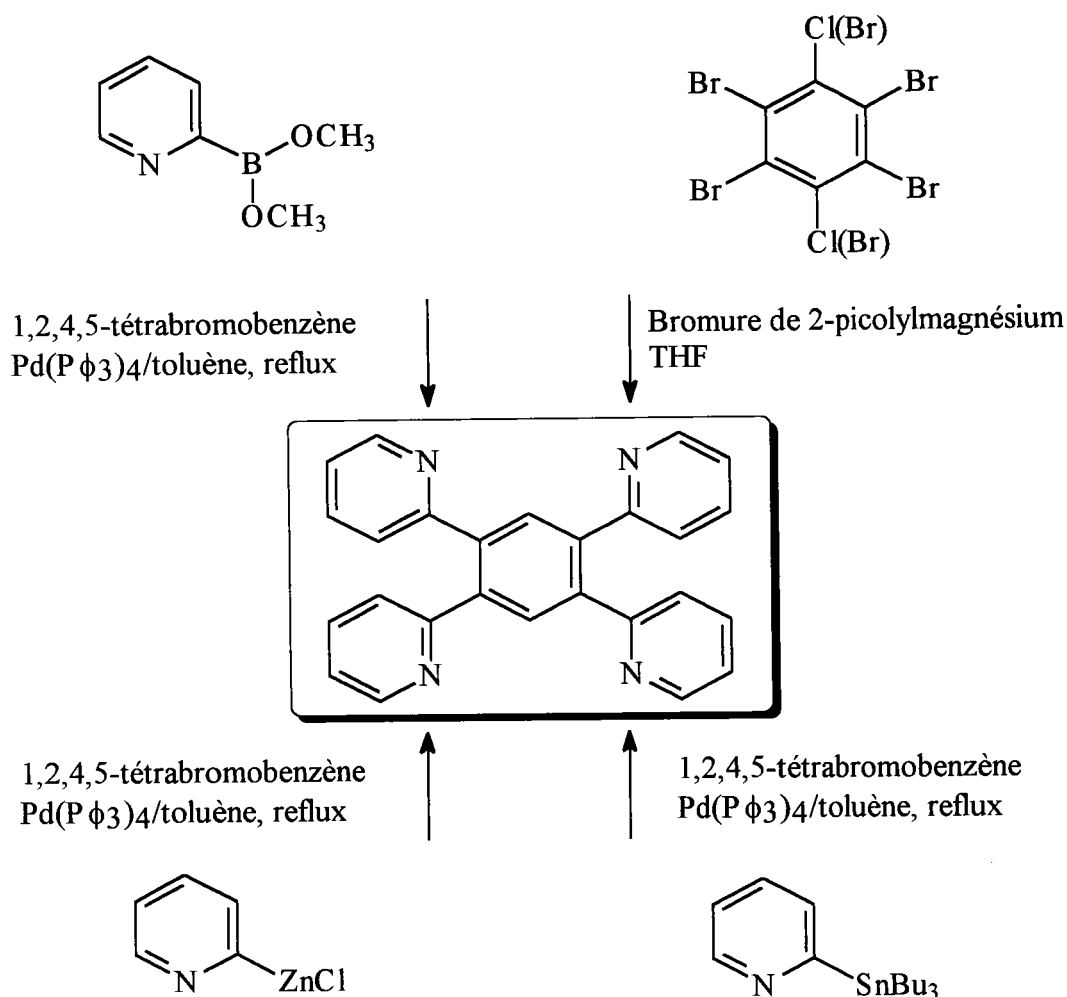


Nous avons par ailleurs obtenu un produit de condensation de Michaël en faisant réagir le diacétate du 2-picolinaldéhyde⁷⁴ sur la 2-acétylpyridine :

⁷² Y.B.Taarit, Y.Diab, B.Elleuch, M.Kerkani, M.Chihaoui, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 402, (1986)

⁷³ C.Engler, A.Engler, *Ber.*, **35**, 4061, (1902), C.S.Marvel, J.M.Quinn, J.S.Showell, *J.Org.Chem.*, **18**, 7030-38, (1953)

⁷⁴ W.Mathes, W.Sauermilch, *U.S.Patent* 3,088,963 ; C.A., **57**, 5895g, V.Boekelheide, W.J.Linn, *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 1286-91, (1954)



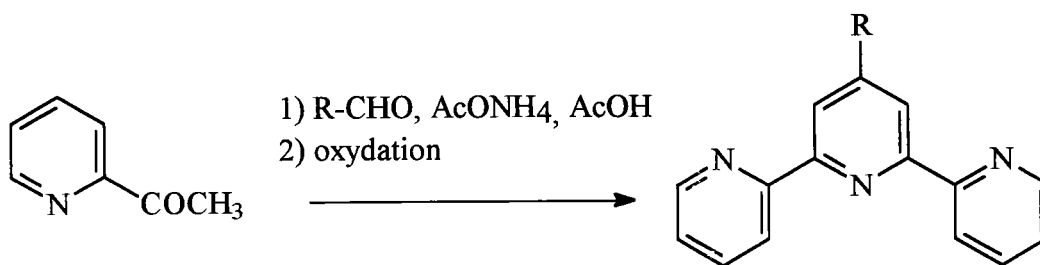
Là encore, nos tentatives se sont révélées infructueuses, aucun des produits de réaction isolés ne correspondant à la structure attendue. L'empoisonnement du catalyseur par complexation par des sous-produits est envisageable.

Suite à ces échecs répétés, nous avons jugé plus prudent de passer à la préparation d'autres ligands.

Il est cependant important de signaler que la dernière voie de synthèse, qui utilise une catalyse par du cyclopentadiénure de cobalt cyclooctadiène / cyclooctatétraène noté CpCoCOD⁷⁷ / CpCoCOT⁷⁸, sera sans doute celle qui permettra le mieux d'aboutir à la

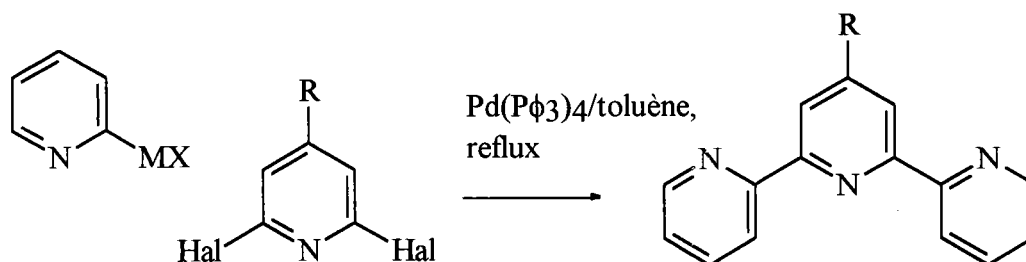
⁷⁷ G.Celluchi, M.Falorni, M.Giacomelli, *Synthesis*, 1121, (1990), W.Schulz, H.Pracejus, G.Oehme, *Tet.Lett.*, **45**, 1229, (1989), H.Bonnemann, W.Brijoux, *New.J.Chem.*, **11**, 549, (1987), B.Potthoff, E.Breitmaier, *Synthesis*, **7**, 584, (1986)

⁷⁸ Y.Wakatsuki, H.Yamazaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **58** (9), 2715, (1985)



La 4'-*p*-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine⁸³, seul ligand tridentate symétrique que nous ayons utilisé à des fins de complexation, a été synthétisé à Strasbourg par l'équipe de Jean-Pierre Sauvage en utilisant cette voie⁸⁴.

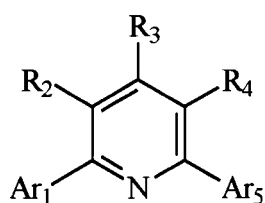
Enfin, le dernier type de déconnexion correspond à une réaction de couplage organométallique entre la pyridine centrale et les pyridines latérales :



4.3 - 6-Aryl-2,2'-bipyridines

Analyse rétrosynthétique

Les ligands tridentates dont nous avons envisagé la préparation sont de structure générale suivante :

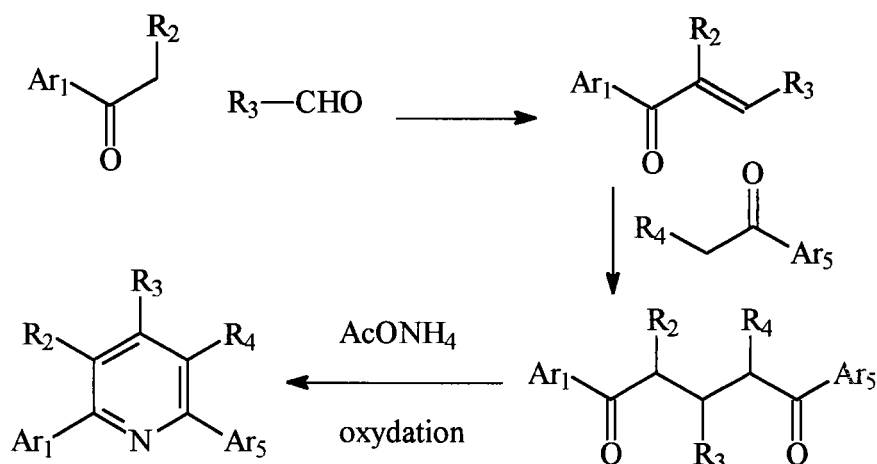


Avec Ar₁ et Ar₅ = aryl, hétéaryl et R₂-R₄ = H, COOH.

⁸³ W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 450-4, (1984)

⁸⁴ J.P. Collin, S. Guillerez, J.P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **30**, 4230-8, (1991)

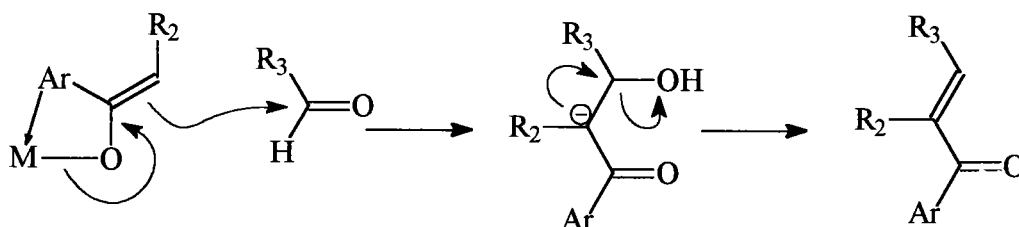
1891 pour faire des pyridines symétriques en une étape⁸⁹, n'a été repris que rarement dans la littérature à ce jour⁹⁰ :



Cette procédure, simple à mettre en œuvre et aux rendements satisfaisants, va nous permettre d'obtenir une petite famille de ligands tridentates.

Synthèse

La première étape est une condensation aldolique entre une cétone et un aldéhyde aromatiques en milieu basique. Elle donne lieu à la formation d'une chalcone en raison de l'attaque nucléophile de la cétone activée par la base sur le groupement carbonyle de l'aldéhyde. Elle est suivie de la déshydratation du β -cétoalcool intermédiaire:



La base utilisée (NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃) n'est a priori pas assez forte pour déprotoner en α de la cétone dans les conditions expérimentales employées, mais il peut y avoir dans notre cas assistance de l'hétérocycle par chélation du cation métallique par un doublet électronique

⁸⁹ C.Beyer, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **24**, 1662, (1891)

⁹⁰ F.H.Case, W.A.Butte, *J.Org.Chem.*, **26** (11), 4415-8, (1961)

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

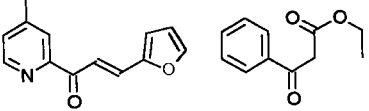
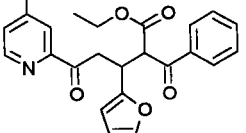
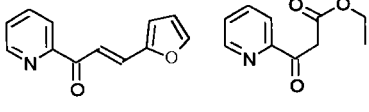
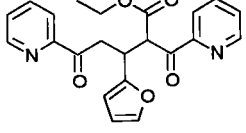
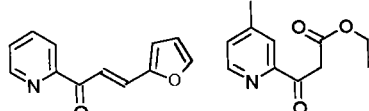
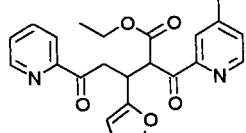
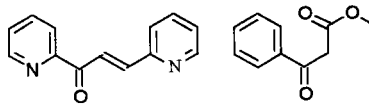
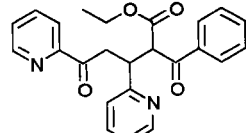
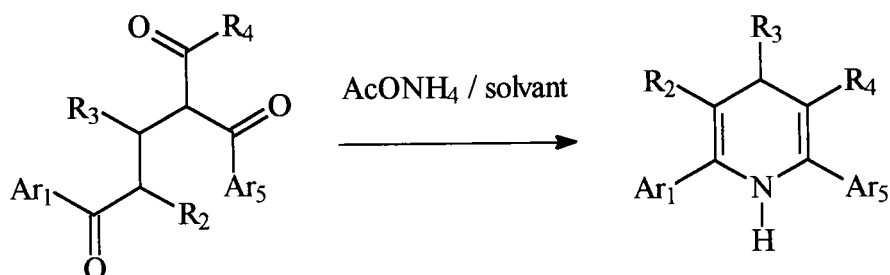
Réactifs	Produits	N°	Rendement (%)
		16	85
		11	83
		34	82
		33	80

Tableau 2 - Addition selon Michaël d'un β -cétoester sur une chalcone.

La cyclisation des dicétones-1,5 en présence d'acétate d'ammonium conduit à des 1,4-dihydropyridines fonctionnalisées :



Ces dernières sont aromatisées par un oxydant doux comme la benzoquinone. D'autres oxydants sont couramment utilisés : parmi eux, l'acide nitreux, MnO_2 , des solutions aérées de soude dans l'eau à chaud. Nous avons observé que l'emploi de benzoquinone donnait les meilleurs résultats avec notre série par simple suspension à température ambiante dans une solution de produit à oxyder. La réaction est totale en quelques minutes.

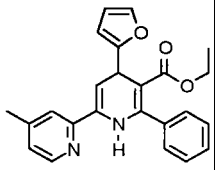
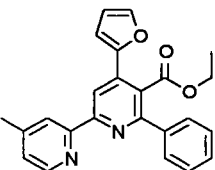
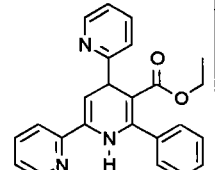
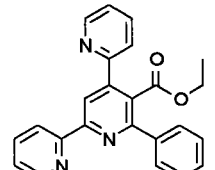
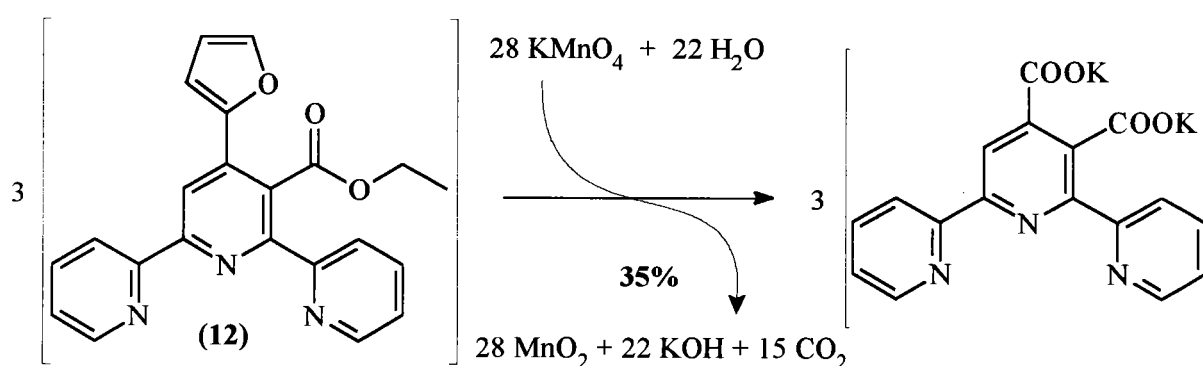
AcONH ₄ , EtOH, 20°C		19	42	MnO ₂		20	35
AcONH ₄ , EtOH, 20°C		22	81	MnO ₂		28	82 ⁹³

Tableau 3 - Cyclisation et aromatisation de dicétones-1,5 par l'acétate d'ammonium

A ce stade de la synthèse, nous sommes en présence de bi- ou ter- pyridines portant des esters carboxyliques d'accès difficile pour un nucléophile puisqu'ils sont encombrés pour au moins un d'entre eux. Ainsi, l'ester en position R₄ sur les schémas précédents n'est pas saponifiable par les techniques classiques. Par exemple, le produit de départ est récupéré inchangé même après plusieurs jours de reflux dans une solution aqueuse de KOH.

Nous avons alors effectué une oxydation par KMnO₄ en solution pyridine/eau à température ambiante, ce qui nous a permis d'obtenir l'acide carboxylique attendu en position R₄ et de détruire le furane en position R₃, ce qui conduit également à l'obtention d'un acide carboxylique. Cette oxydation a été réalisée uniquement avec le dérivé suivant :



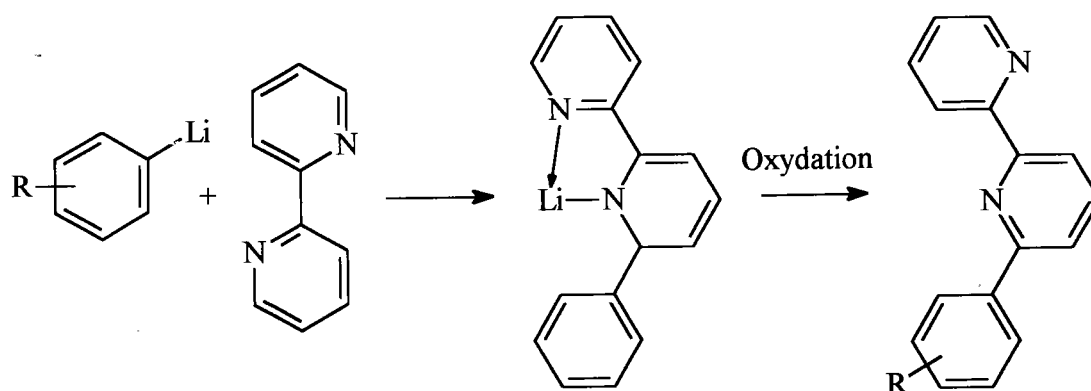
Les autres composés n'ont pas été traités pour des raisons de temps, bien que la méthode soit fiable.

⁹³ Extraction du produit au Soxhlet par CH₂Cl₂ bouillant

Afin de préparer des ligands cyclométallants de type aryl-bipyridine porteurs ou non d'acides carboxyliques, nous avons envisagé l'introduction d'un aryle sur une 2,2'-bipyridine via l'addition nucléophile d'un organolithien, suivie d'une réaromatisation⁹⁴.

Cette voie ne pose pas de problème majeur, les conditions opératoires sont douces et les produits sont facilement purifiables, en dépit de rendements modestes.

En contrepartie, l'oxydation de la 6''-(3'',4''-xylyl)-2,2'-bipyridine (**6**) par KMnO_4 n'a pas permis d'isoler le produit attendu, seuls étaient présents des composés extrêmement hygroscopiques dont la structure n'a pas pu être déterminée avec certitude (cf. tableau, ci-après).

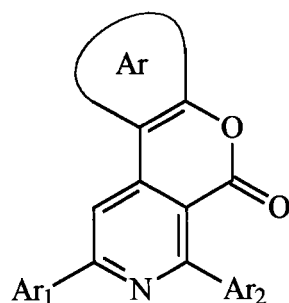


Réactifs	Produits	Conditions	N°	Rdt(%)
		1) $\text{Et}_2\text{O}/0^\circ\text{C}$ 2) KMnO_4	15	14
		1) $\text{Et}_2\text{O}/0^\circ\text{C}$ 2) KMnO_4	6	38
		KMnO_4	—	non détecté

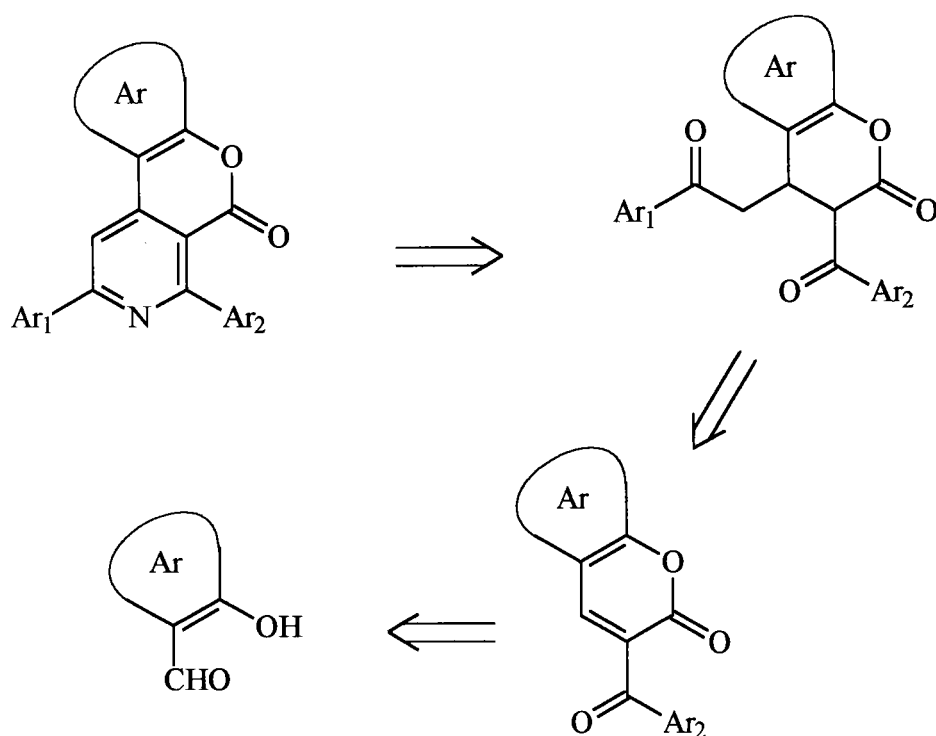
Tableau 4 - addition d'aryllithiens sur la 2,2'-bipyridine et aromatisation

⁹⁴ T.Kauffmann, J.König, A.Woltermann, *Chem.Ber.*, **109**, 3864-8, (1976)

Le modèle que nous proposons est le suivant :



...et sa rétrosynthèse:



Cette analyse se base en grande partie sur la préparation des terpyridines traitée au paragraphe précédent. Les remarques sur les raisons du choix de cette voie sont, à notre avis, encore pertinentes ici.

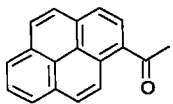
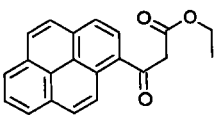
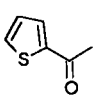
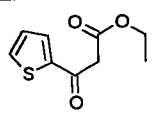
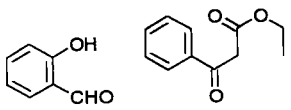
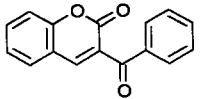
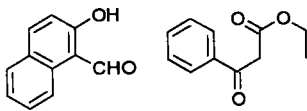
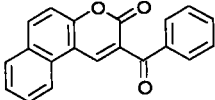
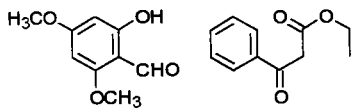
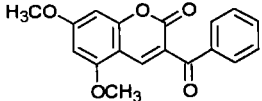
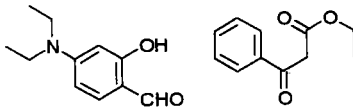
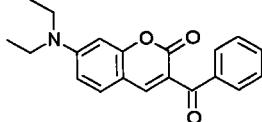
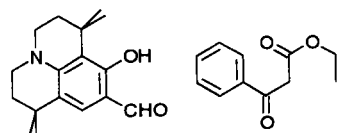
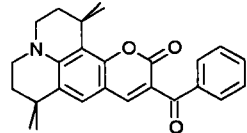
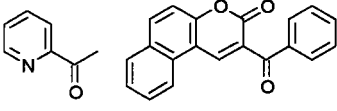
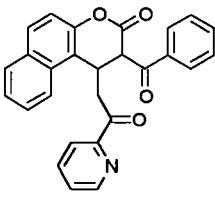
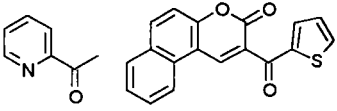
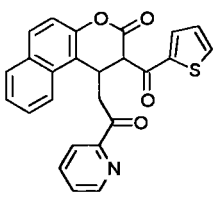
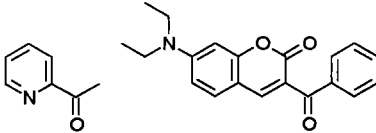
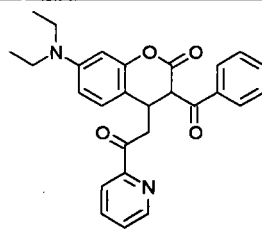
	commercial	$(\text{EtO})_2\text{CO}/\text{NaH}$		44	37
	commercial	$(\text{EtO})_2\text{CO}/\text{NaH}$		43	99

Tableau 5 - Préparation de quelques β -cétoesters aromatiques.

La synthèse des ligands coumariniques débute par une aldolisation entre le β -cétoester et l'aldéhyde conduisant à un β -cétoester α - β' -insaturé. Ce dernier est alors transestérifié par le phénol pour aboutir à une 3-cétoarylcoumarine. Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus :

Réactifs	Produits	N°	Rdt (%)
		non décrit	87
		35	59
		37	90
		41	70
		38	55

Contrairement à l'étape précédente où les rendements étaient affectés par la présence de groupements électrodonneurs portés par l'aldéhyde salicylique, ce qui se conçoit bien si on considère l'effet désactivant engendré sur l'électrophilie de l'aldéhyde, ces derniers donnent ici de meilleurs résultats que leurs homologues. Les conditions expérimentales ont fait l'objet d'une tentative d'optimisation. En premier lieu, il est important de préciser que ces produits d'addition-1,4 ne sont pas purifiables par chromatographie sur gel de silice. Ils subissent alors quantitativement une rétro-Michaël. Afin d'obtenir un produit final de bonne qualité, il faut que la totalité de la coumarine soit consommée. L'excès de cétone aromatique n'est pas dommageable quant au résultat, le produit attendu, solide, étant recristallisable. Il est important pour cette étape de traiter rapidement le produit après hydrolyse pour éviter toute rétro-aldolisation, celle-ci étant très rapide pour les produits porteurs de groupements électrodonneurs. Ainsi, dans le cas de la condensation entre la 2-acétylpyridine et la coumarine porteuse d'une 1,1,7,7-tétraméthyljulolidine et d'un groupement pyrène-1-yle, la réaction de décomposition du produit s'effectue en quelques minutes et on récupère quantitativement les produits de départ. L'utilisation d'une solution tampon au moment de l'hydrolyse est à envisager. Les molécules préparées sont présentées ci-après :

Réactifs	Produits	N°	Rdt (%)
		36	88 75 ¹⁰¹
		49	87
		42	79

¹⁰¹ Rendement obtenu sur une plus grande échelle (x10)

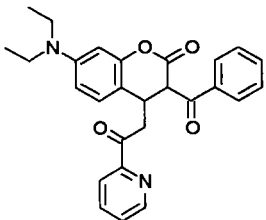
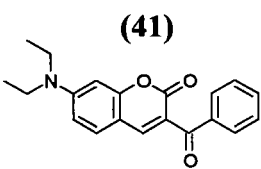
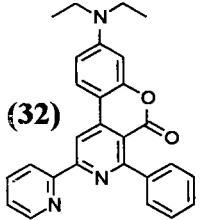
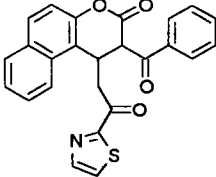
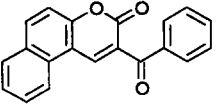
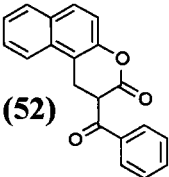
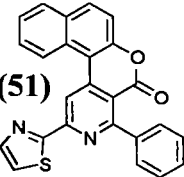
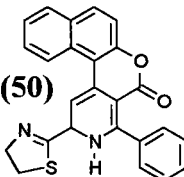
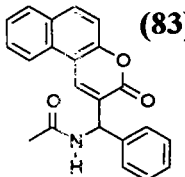
	 (41) 70%  (32) 5%
	 (35) 2%  (52) 8%  (51) 2%  (50) 25%  (83) 40%

Tableau 8 - Cyclisation de δ -dicétones par l'acétate d'ammonium

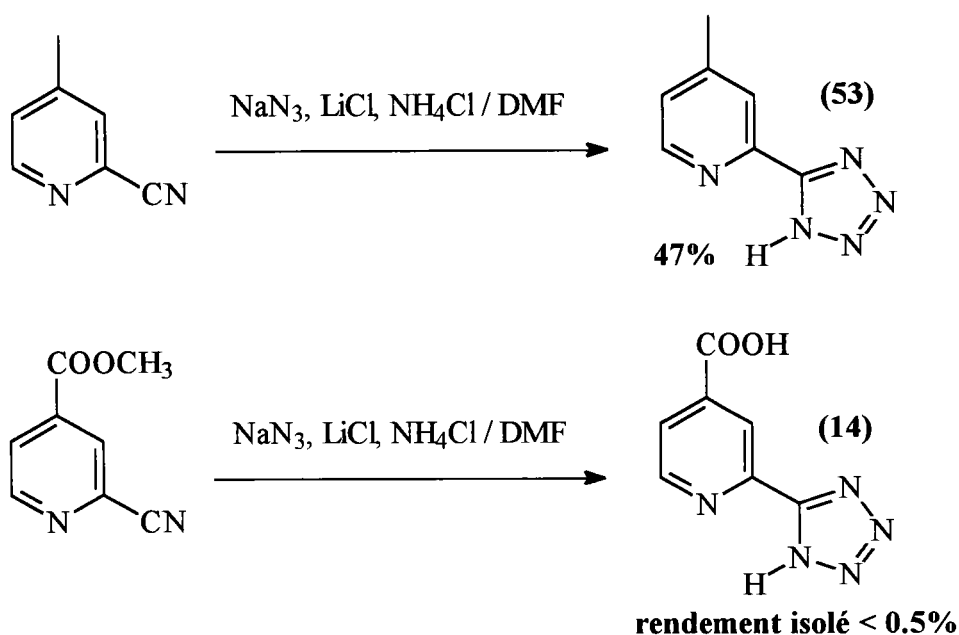
Il est remarquable de constater qu'en dépit de conditions similaires à celles employées pour la préparation des dihydropyridines présentées au paragraphe 4.3, nous n'avons pas exclusivement obtenu le produit de cyclisation, mais également des pyridines à des degrés divers de réduction. Nous supposons que la barrière rotationnelle entre les positions 3' et 4' sur le cycle central est à l'origine de ce phénomène, ce qui peut avoir pour conséquence d'empêcher l'élimination quand elle est conformationnellement défavorisée (ou, à défaut, d'en réduire considérablement la cinétique, les réactions secondaires prenant le pas), et de conduire à des réductions pouvant être induites par la présence de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, d'autant plus que l'acétate d'ammonium est utilisé en large excès. Cette hypothèse a un sens puisque nous n'observons qu'un seul couple de diastéréoisomères en RMN ^1H lors de l'étape d'addition des énolates d'hétéryle sur les coumarines (tableau 7).

Enfin, des essais d'aromatisation de 2,3-déhydro-pipéridines n'ont pu être menés à leur terme que par oxydation par le soufre à 200°C. Différents essais d'oxydation par la DDQ, le

Synthèse

Différents azotures sont utilisables : Me_3SiN_3 , Bu_3SnN_3 , NaN_3 . C'est ce dernier qui est le plus commun. Les essais ont été effectués uniquement avec NaN_3 .

Nous avons synthétisé au laboratoire deux cyanopyridines qui ont été mises en réaction avec un succès mitigé. Alors que la 2-cyano-4-picoline permet l'obtention du tétrazole dans des conditions classiques, nous n'avons isolé que des traces d'acide 2-(5-tétrazolyl)-4-picolinique après plusieurs tentatives en utilisant le méthyl-2-cyano-4-picolinate :



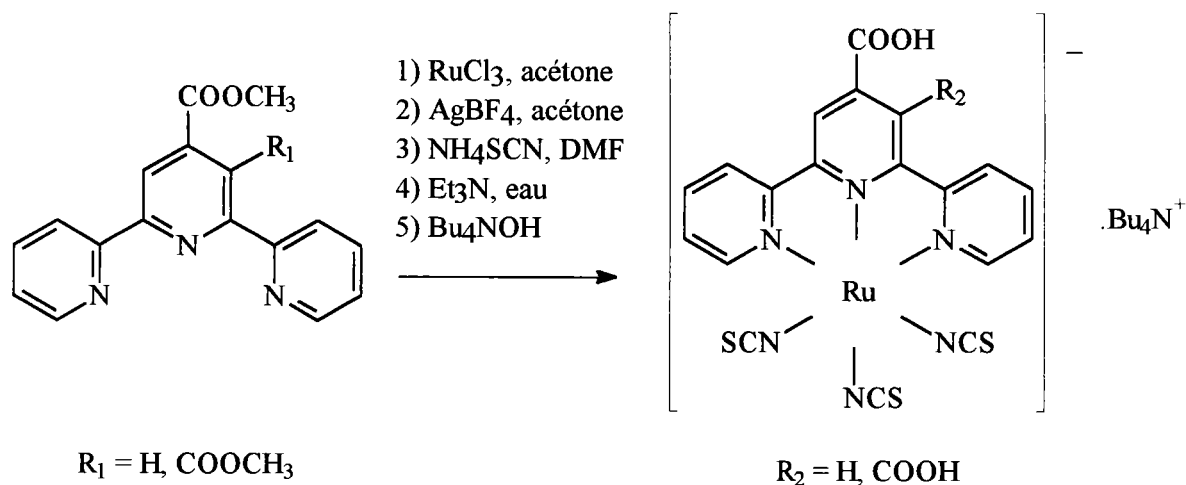
Seul le 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazole (**53**) sera complexé à des métaux de transition.

5 - Préparation des complexes

5.1 - Ruthénium coordonné à des isothiocyanates

La littérature a montré l'intérêt de l'utilisation d'isothiocyanates sur d'autres ligands lors de la photosensibilisation de semi-conducteurs¹⁰². Ceux-ci permettent un déplacement bathochrome de la bande d'absorption MLCT des complexes ainsi préparés et des IPCE supérieur à ceux obtenus avec d'autres ligands monodentates comme Cl^- , Br^- et même CN^- . Enfin, le fait d'utiliser des ligands monodentates permet à coup sûr d'avoir des complexes dont le caractère octaédrique est amélioré, avec en corollaire une meilleure séparation entre les états MLCT et MC. Cela peut se traduire par une amélioration sensible du rendement d'émission.

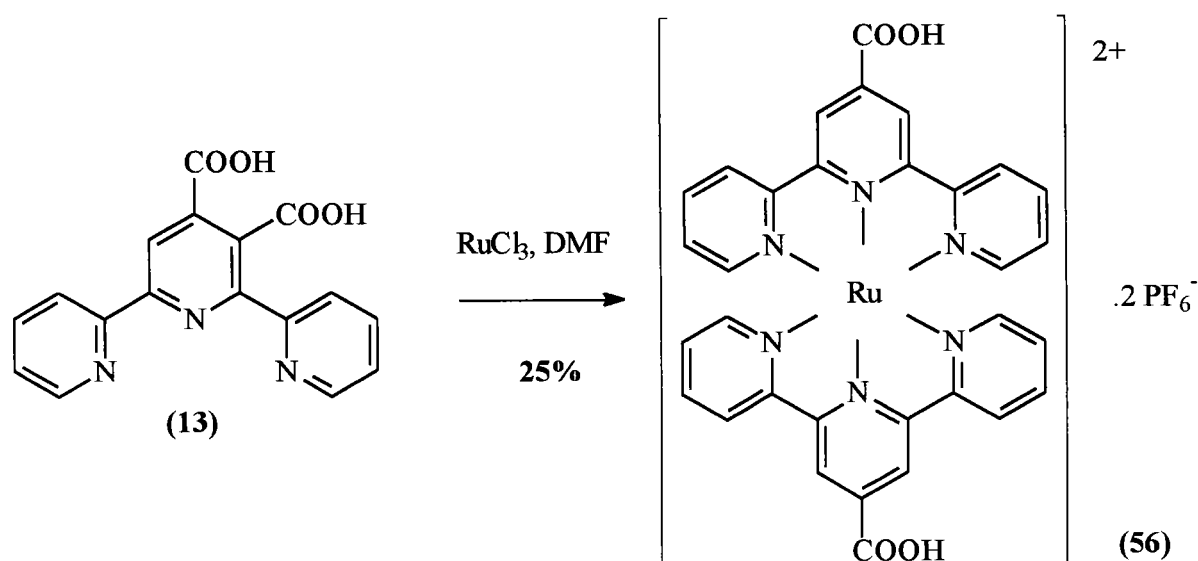
Nous basant sur les travaux déjà réalisés en la matière¹⁰³, nous avons synthétisé deux complexes de ruthénium porteurs d'isothiocyanates selon la méthodologie suivante :



En dépit d'un protocole très succinctement décrit, nous avons isolé et caractérisé les produits attendus (**63,64**), mais nous avons été contraints à une purification difficile qui a été omise dans la description de la molécule citée.

¹⁰² M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.R.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6382-90, (1993)

¹⁰³ Md.K.Nazeeruddin, P.Péchy, M.Grätzel, *Chem.Comm.*, 1705, (1997)



Nous avons utilisé la synthèse en une étape, dont les conditions réactionnelles sont un peu plus dures que la synthèse séquentielle, en raison de la difficulté rencontrée pour décoordonner les chlorures portés par le ruthénium.

La molécule obtenue, tout en étant une bonne candidate pour la sensibilisation de couches minces de semi-conducteurs, ne correspond pas vraiment à nos critères de sélection : La présence de deux acides carboxyliques vicinaux sur le ligand permettrait éventuellement au système de fonctionner comme un chélatant de type acide phthalique, utilisé pour le piégeage de cations divalents. Il a été démontré que la complexation d'acides phthaliques, benzoïques, salicyliques et de catéchols sur TiO_2 améliore de façon significative le rendement d'injection de charge¹⁰⁸.

La décarboxylation observée avec notre complexe semble facilitée par le solvant et surtout par les liaisons hydrogène existant entre les deux acides carboxyliques à température ambiante¹⁰⁹, liaisons dont nous avons montré l'existence par RMN ^1H ¹¹⁰.

La protection des acides par des esters a permis de lever cet obstacle. Les complexes attendus étant isolés avec de bons rendements (68,69). Dans les exemples qui suivent, nous avons utilisé la synthèse séquentielle, facultative pour les complexes homoleptiques mais recommandée pour le complexe hétéroleptique Diméthyl bis-hexafluorophosphate de ruthénium 4'-p-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (57).

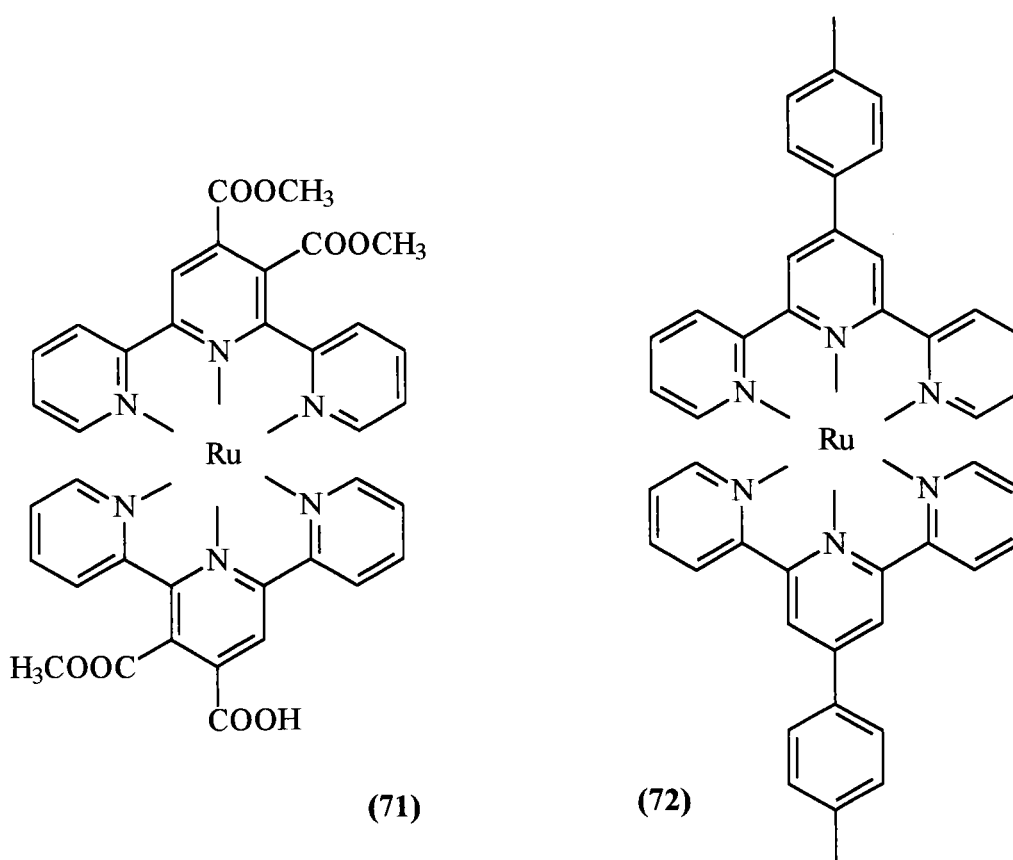
¹⁰⁸ J.Moser, S.Punchihewa, P.P.Infelt, M.Grätzel, *Langmuir*, **7**, 3012, (1991)

¹⁰⁹ Revue sur les décarboxylations thermiques en solvant polaire: A.P.Krapcho, *Synthesis*, **10**, 805-22, (1982), **11**, 893-914, (1982)

¹¹⁰ J.C.Raboin, M.Beley, G.Kirsch, *J.Heterocycl.Chem.*, article soumis.

contradictoire: on pourrait penser que c'est une catalyse acide qui serait à l'origine de la démétallation, or, l'ajout d'une solution aqueuse d'HCl pour s'assurer de la protonation des carboxylates n'a pas affecté la liaison C-Ru. Au contraire, l'hydracide a vraisemblablement fait un chlorhydrate avec la paire non liante de l'azote porté par la pyridine orthométallée, empêchant son retournement¹¹¹.

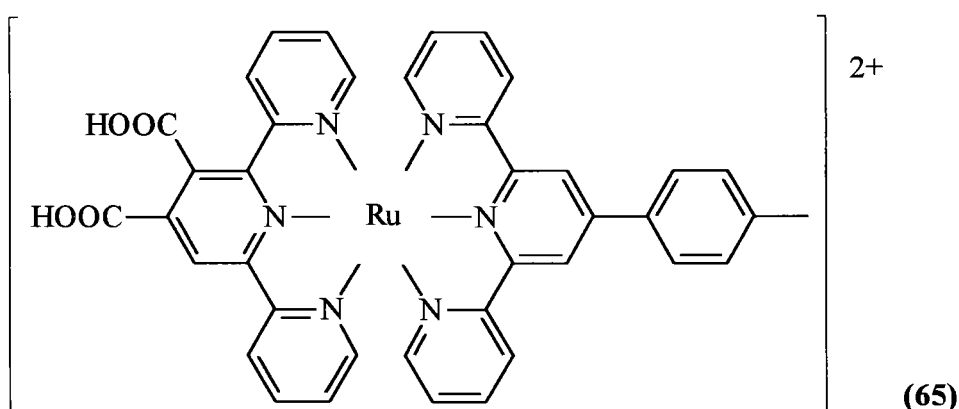
En plus des complexes attendus, quelques sous produits (**71,72**) ont été isolés et caractérisés. Ces structures sont en accord avec ce que nous avons montré par ailleurs, à savoir, une saponification plus facile en 4' qu'en 3'. L'origine du complexe bis terpyridine de ruthénium pourrait être due à la présence de traces du ligand après préparation de Ru(tpy)Cl₃ :



Les complexes ainsi préparés, il reste alors à les saponifier pour obtenir les acides carboxyliques. Nous avons montré qu'il est difficile de saponifier l'ester en 3' de la terpyridine par une base. En raison de la sensibilité des complexes aux nucléophiles, sensibilité qui est déjà importante dans le cas des pyridines isolées, cette solution est à éviter. L'utilisation de bases

¹¹¹ Le spectre de masse de ce produit présente un massif correspondant à [M-PF₆+HCl]⁺, (cf. partie expérimentale)

pour un des colorants (65). Cet obstacle a été levé par l'emploi d'un contre ion lipophile, représenté par le tétrakis(pentafluorophényl)borate de potassium : $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{BK}$. Le résultat obtenu est spectaculaire. Par exemple, en partant du complexe cationique hétéroleptique présenté dans le schéma ci-après (65), ayant des NO_3^- comme contre-ions, insoluble dans tous les solvants usuels à l'exception de DMSO, DMF et eau (peu soluble), l'échange des NO_3^- permet l'obtention d'un produit faiblement soluble dans le cyclohexane et très soluble dans le chloroforme et d'autres solvants plus polaires (acétonitrile, acétone, alcools), ce qui nous a permis de réaliser une étude relativement complète de ses propriétés. Le complexe ainsi modifié est alors insoluble dans l'eau.

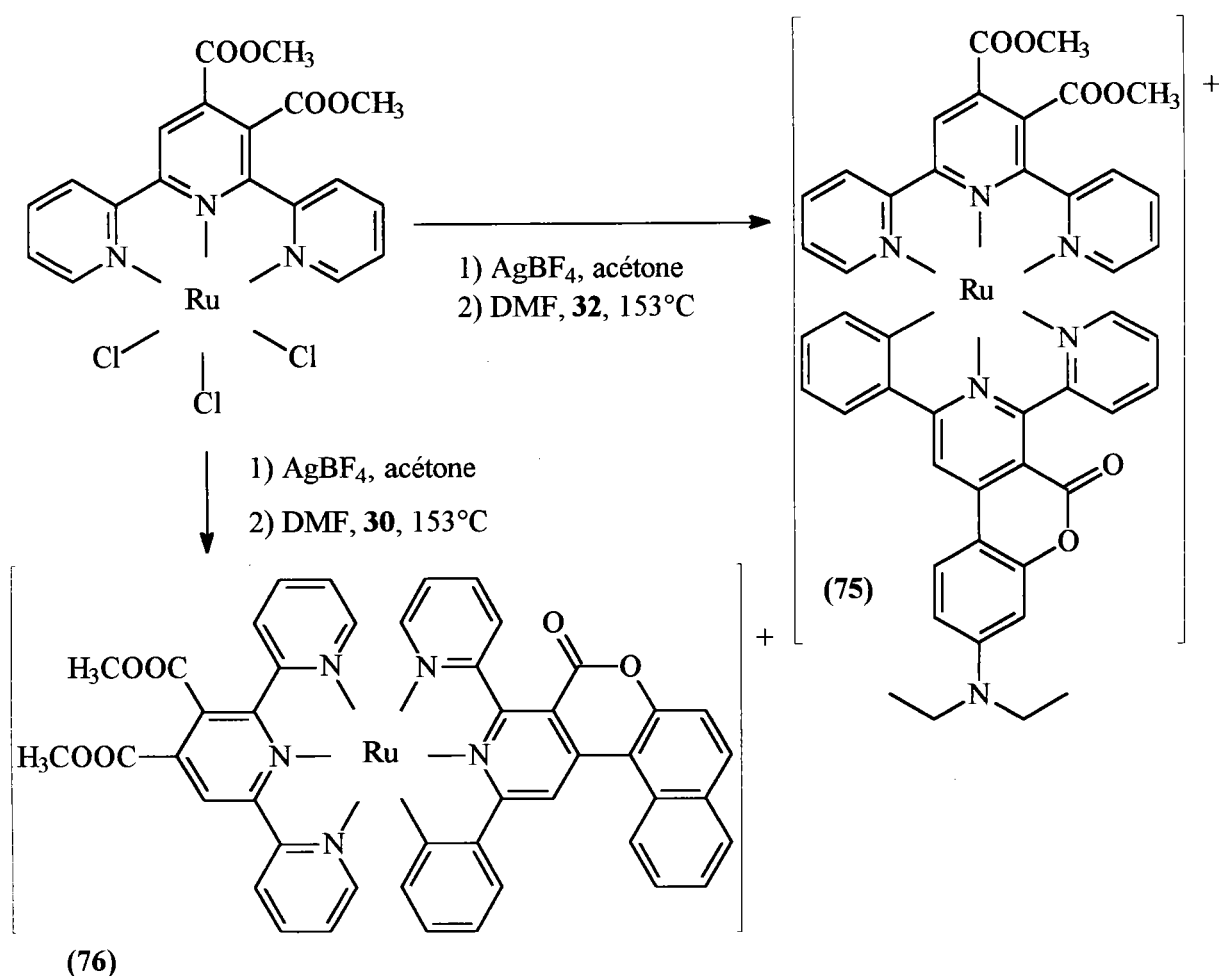


5.3 - Ruthénium coordonné à une terpyridine et à un ligand cyclométallant

La coordination du ruthénium^{II} à un ligand cyclométallant portant un groupement coumarinique peut être une solution pour l'amélioration de la couverture spectrale du colorant sur le spectre solaire par un effet bathochrome sur le spectre d'absorption et permettre de diminuer le potentiel d'oxydation du cation complexé¹¹³.

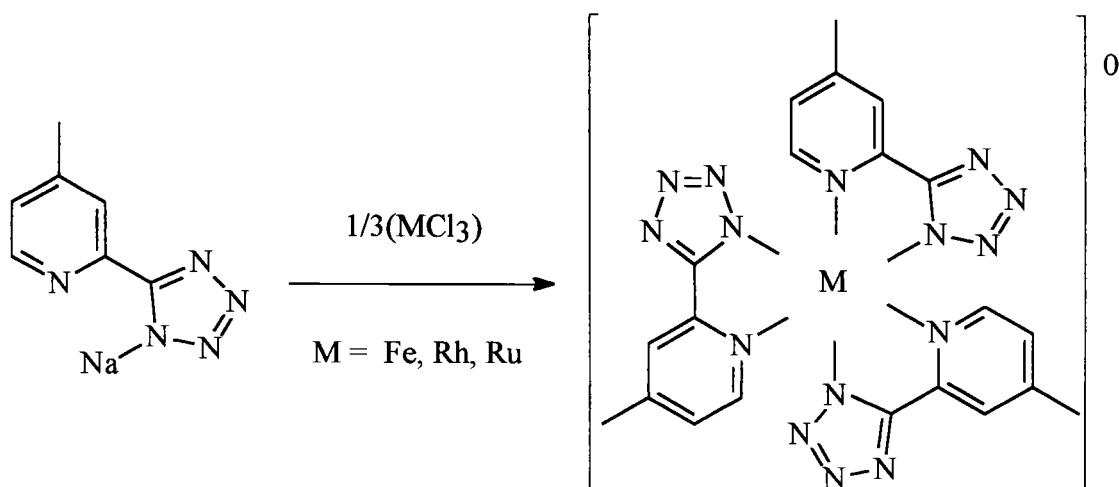
¹¹³ M.Beley, J.P.Collin, R.Louis, M.Metz, J.P.Sauvage, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 8521-2, (1991), E.C.Constable, A.M.W.Cargill Thompson, S.Greulich, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1444-6, (1993), M.Beley, S.Chodorowski-Kimmes, J.P.Collin, P.Lainé, J.P.Launay, J.P.Sauvage, *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.*, **33**, 1775-8, (1994), E.C.Constable, A.M.W.Cargill Thompson, *New J.Chem.*, **20**, 65-82, (1996), F.Barigelletti, L.Flamigni, V.Balzani, J.P.Collin, J.P.Sauvage, A.Sour, E.C.Constable, A.M.W.Cargill Thompson, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1043-4, (1996), S.Chodorowski-Kimmes, M.Beley, J.P.Collin, J.P.Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2963-6, (1996)

moyen ($\approx 30\%$), (coumarine porteuse du groupement diéthylaminé) **(75)** et très bon ($\approx 90\%$), (naphthyle) **(76)** :



La difficulté majeure se trouve, là encore au niveau de la purification. Il est nécessaire de ne plus avoir de produit non orthométallé conjointement au produit orthométallé attendu pour pouvoir l'isoler facilement. Dans le cas contraire, il est très difficile de séparer par chromatographie le complexe rouge non orthométallé du complexe violet orthométallé, la composition du mélange d'élution étant décisive quant au succès de l'opération. Dans ce cas précis, l'utilisation d'un gradient de polarité du solvant d'élution fut un échec.

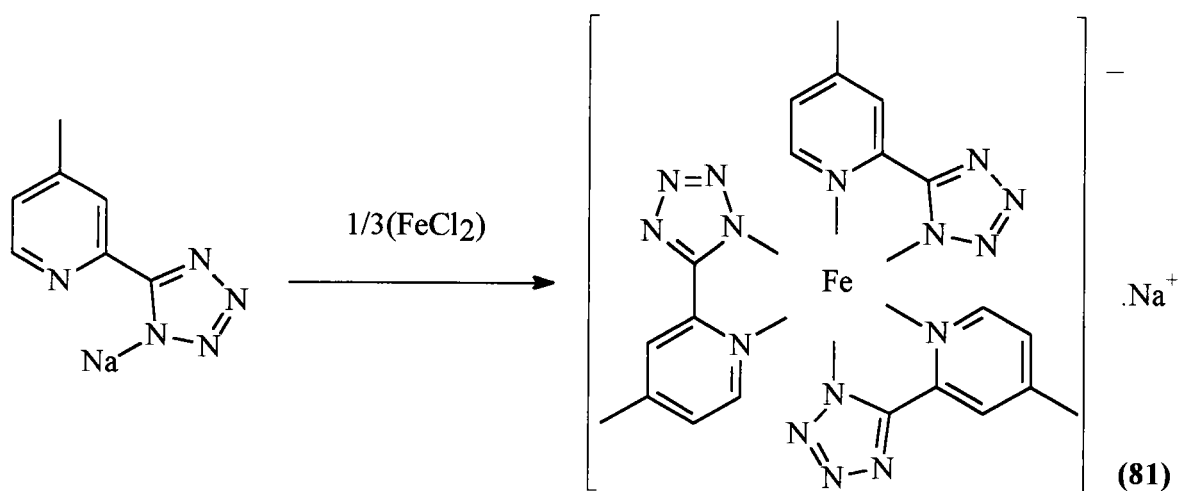
L'étape suivante de déprotection des esters par l'iodotriméthylsilane n'a pas permis à ce jour d'obtenir les produits attendus en raison de décomplexations. Notre espoir se porte à présent sur la possibilité de saponification en phase hétérogène acide car nous avons observé que lors de l'adsorption des complexes porteurs d'esters sur gel de silice, une petite partie du produit se fixe dans la silice d'adsorption et son extraction est difficile. Néanmoins, nous avons



Ces produits sont stables en milieu basique jusqu'à pH=10 mais par contre sont immédiatement décomplexés en milieu acide : le tétrazole étant facilement désalifiable, contrairement aux complexes décrits précédemment qui étaient stables en milieu très acide.

Le complexe de fer^{III} (**79**) est de couleur rouille en solution dans le DMF, le complexe de rhodium^{III} (**80**) est rose pâle et celui de ruthénium^{III} (**78**) est vert émeraude.

Nous avons également préparé un complexe anionique du fer^{II} (**81**) dans les mêmes conditions :



En revanche, nos tentatives pour synthétiser un complexe de Ru^{II} se sont heurtées au départ à la difficulté de passage de Ru^{III} à Ru^{II} sans endommager le ligand. Les sels de Ru^{II} ne sont pas commerciaux.

6 - Etude physico-chimique et comportement des complexes

6.1 - Spectres électroniques en solution

Les propriétés photophysiques d'un complexe sont liées à la position relative de ses états excités. Ces derniers dépendent :

- du métal chélaté,
- de son degré d'oxydation,
- de la nature des ligands et donc de la géométrie du complexe,
- dans une plus faible mesure, du solvant.

Dans tous les cas, la spectroscopie électronique d'absorption U.V.-visible permet d'obtenir l'écart énergétique entre le niveau fondamental HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et le premier niveau excité directement occupable LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Les complexes étudiés présentent une à deux bandes d'absorption d'intensité moyenne dans le visible et quelques bandes intenses dans l'U.V., la partie la plus intéressante des complexes préparés étant dans la partie visible du spectre d'absorption. Parmi ces dernières se trouvent des bandes attribuées à des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ centrées sur les ligands notées ^1LC (*Ligand Centred*). La partie U.V. du spectre solaire est efficacement piégée par le TiO_2 utilisé dans les cellules photoélectrochimiques et transformée par voie photovoltaïque. De plus, elle ne présente qu'une petite partie du rayonnement solaire incident. A l'exception de quelques produits, ce domaine spectral ne sera plus évoqué par la suite, la description des propriétés de nos colorants étant restreinte au visible voire au proche I.R. pour les mesures de luminescence. Ce choix est justifié par le fait que le mécanisme d'injection de charge des complexes polypyridine de ruthénium passe par un état excité $^3\text{MLCT}$ qui a son origine dans une bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ dans le visible correspondant à une transition $d\pi\rightarrow\pi^*$.

Les spectres d'absorption et d'émission sont mesurés à température ambiante dans des solutions diluées désoxygénées.

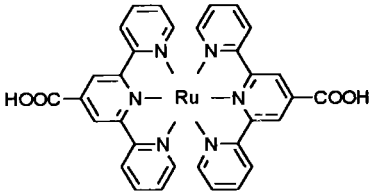
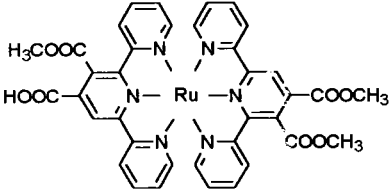
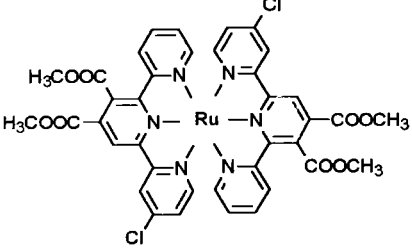
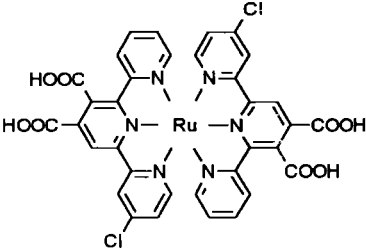
	56	484 [eau] 485 [DMF]	13400	nd
	71	494 [DMSO]	nd	668 [DMSO]
	69	495 [CH ₃ CN]	25090	650 [CH ₃ CN]
	74	490 [eau]	27800	660 [eau]

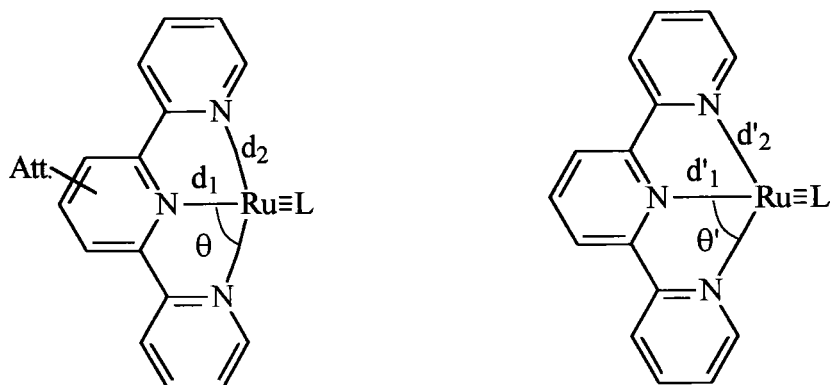
Tableau 9 - Caractéristiques spectroscopiques de complexes bis-terpyridine du ruthénium

Dans cette série de complexes de ruthénium (Tableau 9), nous n'observons pas de disparités importantes au niveau du λ_{max} d'absorption qui se positionne dans une fenêtre spectrale restreinte, entre 487 et 495 nm, l'environnement proche du cation étant représenté par des liaisons d- π avec des doublets non liants sur des pyridines dans tous les cas.

Quelques points sont à préciser :

- toutes choses égales par ailleurs, la substitution d'un H par un Cl sur un complexe augmente d'un à trois nm le λ_{max} d'absorption. Ce déplacement bathochrome semble du à l'effet électronique des doublets non liants du chlore qui seraient partiellement conjugués et qui abaisseraient l'énergie de la transition $^1\text{MLCT}$.

Schématiquement, cela pourrait se résumer ainsi :



Avec : Att. = groupement électroattracteur, $d_1 < d_2$, $d_1 < d'_1$ et $\theta' < \theta < 90^\circ$.

Notre argumentation est renforcée par le fait que les complexes homoleptiques porteurs d'acides carboxyliques (**73,74**) sont plus luminescents d'un facteur 4 que le complexe hétéroleptique composé d'une tolylterpyridine et d'une terpyridine porteuse de 2 acides carboxyliques (**65**), cependant, cette luminescence peut avoir son origine dans les effets électroniques induits par les esters méthyliques et les acides carboxyliques, encore que les esters et les acides n'aient pas le même effet sur le comportement du complexe (cf. partie électrochimique).

En tout état de cause, cette hypothèse ne peut être validée que par une comparaison de la géométrie des colorants étudiés par une détermination précise de leur structure en diffraction X.

Complexes de ruthénium^{II} orthométallés / ligands

Complexe / Ligand	N°	Abs. $\lambda_{\max}$ (nm) [solvant]	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) à 300K	Em. $\lambda_{\max}$ (nm) à 300K, [solvant]
	66	392 514 [CH ₃ CN]	11480 13710	nd ¹²⁰

¹²⁰ nd = non déterminé

ruthénium, malgré la présence des esters méthyliques sur un des ligands. Cette situation a déjà été observée avec le complexe hétéroleptique (65).

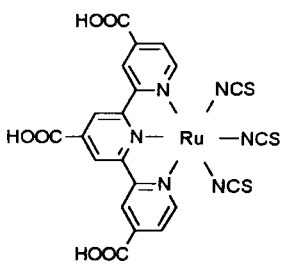
- une comparaison entre le 1^{er} (66) et le 4^{ème} produit (76) dans le tableau précédent laisse apparaître que la coumarine, en dehors d'un effet hyperchrome marqué en raison de sa conjugaison avec la phénylbipyridine, n'apporte pas de déplacement significatif du λ_{max} d'absorption sur la transition ¹MLCT. Cela démontre qu'il est nécessaire d'avoir un substituant électroactif fort pour influencer la coordination sur le ruthénium à travers les liaisons Ru-N.

- les ligands cyclométallants représentés par les deux coumarines ont un très fort pouvoir hyperchrome lors de la complexation, puisqu'ils permettent l'obtention d'un coefficient molaire de l'ordre de 70000 mol⁻¹.L.cm⁻¹ au maximum d'absorption vers 520 nm. Cette propriété est tout à notre avantage pour l'utilisation éventuelle en photosensibilisation.

- seul le ligand porteur du groupement diéthylamino (32) permet un couplage efficace avec le métal puisque dans ce cas, nous ne retrouvons plus le signal d'émission du ligand coumarine à 560 nm, mais nous observons une forte émission à 820 nm. Avec le 4^{ème} produit, la fluorescence propre au ligand persiste à 400 nm, signe d'un faible couplage avec le ruthénium. Une émission relativement faible est également présente à 610 nm.

- le produit orthométallé sur la pyridine (70) présente un λ_{max} d'absorption supérieur à tous les autres produits de cette série. Ceci est à mettre en parallèle avec nos hypothèses sur l'effet bathochrome des chlores discuté au paragraphe précédent.

Complexes de ruthénium porteurs de ligands isothiocyanates

Complexe	N°	Abs. λ_{max} (nm) [solvant]	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) à 300K	Em. λ_{max} (nm) à 300K, [solvant]
	—	620 ¹²¹ [Ethanol]	6500	950 [Ethanol]

¹²¹ Md.K.Nazeeruddin, P.Péchy, M.Grätzel, *Chem. Commun.*, 1705, (1997)

groupements en 3' et en 1', seul l'effet inductif entrant en considération. La saponification, encore, impose un effet hypsochrome de 1000 et 3200 L.mol⁻¹.cm⁻¹, pour les produits (63) et (64) respectivement, et pour la bande d'absorption la plus faible en énergie. Cette diminution a déjà été mentionnée avec les complexes bis- terpyridine de ruthénium précédents.

Métal d₆ coordonné à trois pyridyltétrazoles

Complexe ¹²³ /Ligand	N°	Abs.λ _{max} . (nm)	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) à 300K	Em.λ _{max} . (nm) à 300K
Tz-H	53	272 [DMF]	4812	– [DMF]
Na[Fe ^{II} (Tz) ₃]	81	423 [DMF]	750	– [DMF]
Fe ^{III} (Tz) ₃	79	370 [DMF]	2940	– [DMF]
Na[Ru ^{II} (Tz) ₃]	82	394 [DMF]	13960	– [DMF]
Ru ^{III} (Tz) ₃	78	401 638 [DMF]	2630 1030	780 [DMF]
Rh ^{III} (Tz) ₃	80	300 ¹²⁴ 400 [DMF]	2795 121	380 465 [DMF]

Tableau 12 - Caractéristiques spectroscopiques de complexes de cations de la série de transition formés à partir du ligand 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazole

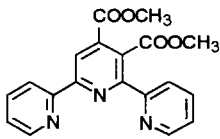
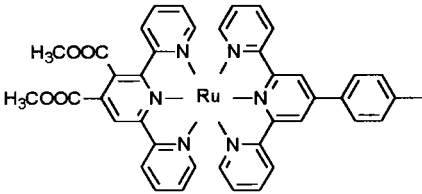
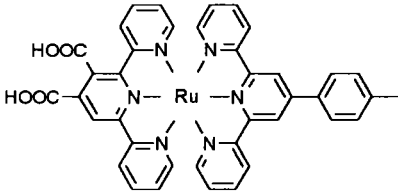
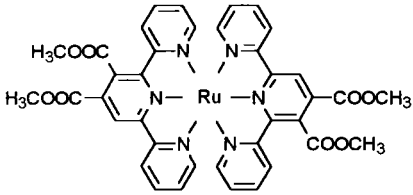
Les complexes préparés à partir du 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazole ont donné lieu à des produits aux propriétés surprenantes au premier abord. L'allure des spectres d'absorption

¹²³ Tz = 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazol-1-yl-

¹²⁴ Pas de maximum d'absorption dans le visible pour ce produit mais une décroissance forte de 350 à 450 nm (transparence).

La comparaison des potentiels rédox d'oxydation et au moins des premiers couples rédox en réduction des différents complexes étudiés, va permettre de rendre compte du caractère accepteur ou donneur d'électron, induit par les ligands.

Nous ne présentons les résultats électrochimiques des ligands que lorsque ceux-ci sont nouveaux. Le tableau 13 ci-après, présente les données électrochimiques obtenues pour les complexes de Ru^{II} homo- et hétéroleptiques de la famille des terpyridines.

Complexe / ligand	Produit N°	Solvant	Couple rédox	E _{1/2} ou E _p (si irr.) (V)	ΔE _p (mV)
	24	CH ₃ CN	L ⁺ /L ⁰ L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻	+1,25 -1,28 -1,68	irr. irr. irr.
	57	CH ₃ CN	Ru ^{III} /Ru ^{II} Ru ^{II} /Ru ^I Ru ^I /Ru ⁰	+1,33 -0,98 -1,45	80 110 100
	65	CH ₃ CN	Ru ^{III} /Ru ^{II} L ⁰ /L ⁻	+1,18 -1,38	250 irr.
	68	DMF	Ru ^{III} /Ru ^{II} L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻ L ²⁻ /L ³⁻ L ³⁻ /L ⁴⁻ L ⁴⁻ /L ⁵⁻	+0,94 ^{126*} -0,79 -1,01 -1,19 -1,56 -1,86	420 90 140 120 110 130

G.Stenhagen, *Inorg.Chem.*, **36**, 5850-8, (1997)

¹²⁶ Les vagues d'oxydation dans le DMF marquées d'une « * » sont multiélectroniques.

Pour le composé (57) dans lequel, par rapport à $\text{Ru}(\text{ttpy})_2^{2+}$, nous avons remplacé un groupement *p*-tolyle par deux groupements méthoxycarbonyle, le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ est réversible ($\Delta E_p = 80 \text{ mV/E.C.S.}$) et présente un potentiel de +1,33 V/ E.C.S., soit un accroissement significatif de 55 mV pour les deux groupements méthoxycarbonyle placés en 3' et 4'. L'effet accepteur de ces substituants conduit bien à un abaissement de la HOMO du complexe, rendant l'enlèvement d'un électron plus difficile.

L'effet attracteur conjugué des groupements Cl se manifeste bien avec (69), où le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, toujours réversible, ($\Delta E_p = 70 \text{ mV/E.C.S.}$), est maintenant bien supérieur, à 1,52 V/E.C.S..

L'effet attracteur de ces groupements se manifeste en réduction, car ils rendent celle-ci plus facile. Dans le cas de $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, la première réduction apparaît vers -1,15 V/E.C.S., alors que dans le cas du complexe (69), dans lequel chaque terpyridine comporte trois groupements attracteurs, le premier couple en réduction que nous attribuons à $\text{L}^{\cdot-}/\text{L}^{2-}$ est à -0,74 V/E.C.S. et encore réversible ($\Delta E_p = 80 \text{ mV/E.C.S.}$), ce qui permet bien une comparaison.

Les complexes comportant les acides carboxyliques après saponification sont très peu solubles dans un solvant peu polaire comme l'acétonitrile. Afin d'avoir un domaine de stabilité électrochimique du solvant relativement important, nous avons été amenés à utiliser le DMF. Dans le domaine de l'oxydation, il apparaît une réaction de type catalytique (vague multiélectronique et irréversible) que nous pouvons attribuer à l'oxydation d'une impureté comme le formaldéhyde par le Ru^{III} . Il est à remarquer qu'un tel comportement a déjà été mis en évidence¹²⁸. Par contre, ce solvant n'a pas posé de problème particulier en réduction. Lorsqu'on compare les potentiels rédox des composés (57) et (65), on constate que le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ devient plus facilement accessible d'environ 150 mV et irréversible après saponification des esters. De même, les réductions sont rendues plus difficiles d'environ 400 mV. Les groupements carboxyliques présentent donc un effet donneur marqué. Une comparaison thermodynamique plus complète devient risquée, car les couples sont maintenant irréversibles. Cet effet donneur nous conduit à penser que les groupements carboxyliques se trouvent sous forme ionisée dans ce solvant, ce qui est à rapprocher de leur propriété de ligand.

¹²⁸ C.Coudret, Thèse de l'Université de Strasbourg, (1991)

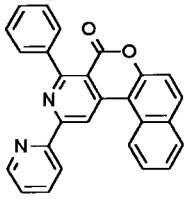
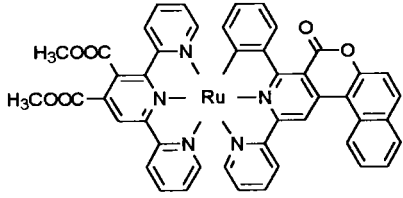
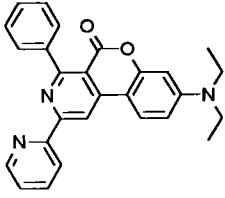
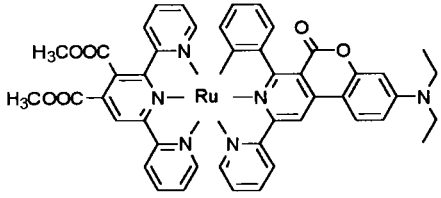
Complexe / ligand	Produit N°	Solvant	Couple rédox	E _{1/2} ou E _p (si irr.) (V)	ΔE _p (mV)
	30	CH ₃ CN	L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻ L ²⁻ /L ³⁻	-1,39 -1,67 -1,81	100 140 90
	76	CH ₃ CN	Ru ^{III} /Ru ^{II} Ru ^{II} /Ru ^I Ru ^I /Ru ⁰ L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻	+0,76 -0,79 -1,03 -1,36 -1,60 retour à : -1,30 -0,98 ; -0,30	90
	32	CH ₃ CN	L ²⁺ /L ⁺ L ⁺ /L ⁰ L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻	+1,23 +1,05 -1,41 -1,50	60 ¹³⁰ 70 190 110
	75	CH ₃ CN	L ⁺ /L ⁰ Ru ^{III} /Ru ^{II} Ru ^{II} /Ru ^I Ru ^I /Ru ⁰ L ⁰ /L ⁻ L ⁻ /L ²⁻	+1,07 +0,72 -0,90 -1,12 -1,40 -1,78 retour à : -1,30 - 0,73 ; -0,44 ; -0,18	110 90

Tableau 14 - Propriétés rédox des complexes cyclométallés de ruthénium

¹³⁰ partiellement réversible

Le comportement électrochimique des composés obtenus avec le ligand 5-(4-méthyl-2pyridyl)-tétrazole est présenté dans le tableau suivant (16) .

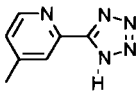
En réduction, il apparaît que la partie tétrazolique du ligand est réduite d'une façon irréversible dans une étape multielectronique qui conduit sûrement à une décomposition de cet hétérocycle.

Par contre, lorsque le tétrazole sous la forme anionique complexe un cation, dans notre cas Fe^{II} , Fe^{III} , Ru^{II} , Ru^{III} , Rh^{III} , ce ligand apparaît stable dans le domaine cathodique étudié.

Dans le cas de Rh^{III} , nous pouvons attribuer la réduction à la formation de Rh^{I} . En effet, les complexes de Rh^{III} possèdent généralement des orbitales LUMO facilement accessibles, plutôt centrées sur le métal. La structure octaédrique étant peu favorable pour Rh^{I} , il va se produire une décooordination pouvant conduire à un composé présentant un comportement catalytique vis à vis des traces d'eau dans le solvant. Ce phénomène a été vérifié par l'ajout d'eau dans l'électrolyte conduisant à une augmentation appréciable du courant dès -1,4V.

En oxydation, le passage au degré d'oxydation III se fait à des potentiels moins anodiques que pour les analogues bipyridiniques. En effet, $E^\circ (\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3 / \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3) = +1,30 \text{ V/E.C.S.}$, et pour **(82)**, $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}} = +0,88 \text{ V E.C.S.}$, ce qui montre l'effet fortement donneur de l'anion tétrazolure.

Les formes M^{IV} peuvent être envisagées pour les cations Ru^{III} et Rh^{III} , mais compte tenu de la possibilité de l'oxydation d'impuretés dans le solvant et de l'irréversibilité de ces vagues, cette étude devra être approfondie.

Complexe / ligand	Produit N°	Solvant	Couple rédox	$E_{1/2}$ ou E_p (si irr.) (V)	ΔE_p (mV)
	53	DMF	L^+/L^0 L^0/L^-	+1,08 retour partiel : +0,92 -1,67	irr.
$\text{Na}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tz})_3]$	81	DMF	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	+1,12 pas de signal de réduction	irr.
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tz})_3$	79	DMF		Pas de signal	

6.3- Performances des complexes en photosensibilisation

Dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe du professeur Bignozzi (Centro di Studio su Fotoreattività e Catalisi à Ferrare), des électrodes semi-conductrices de TiO_2 ont été sensibilisées dans un premier temps par des complexes synthétisés dans cette étude.

Nous présentons les résultats préliminaires obtenus par cette équipe avec trois des complexes préparés ici, soit les produits notés $\text{RuLa}(\text{ttpy})[(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{RuLa}(\text{SCN})_3](\text{TBA})$ et $[\text{RuL}'\text{a}(\text{SCN})_3](\text{TBA})$ ¹³⁴ correspondent respectivement aux produits référencés (65,64,63).

Dans un premier temps, les complexes sont solubilisés dans le méthanol (0,2 mmol/L) puis adsorbés sur l'électrode de TiO_2 déposé sur verre conducteur, par simple trempage dans la solution. Deux épaisseurs de semi-conducteur de type n ont été étudiées : 6 et 14 μm . Il est à noter que l'électrode avec un dépôt de 14 μm devient opaque. Le spectre d'absorption du sensibilisateur maintenant fixé sur TiO_2 est présenté à la figure 4.

Les profils des courbes obtenues sont similaires à ceux obtenus en spectroscopie d'absorption, en particulier pour le complexe (65). Cependant, les spectres d'absorption des produits (64) et (63) sur TiO_2 montrent une fusion des deux bandes observées en solution vers 500-600 nm en une seule bande médiane large, dont le maximum correspond à la valeur moyenne des deux λ_{max} en solution, à quelque nm près. L'accrochage de ces deux complexes sur le semi-conducteur induit donc une perturbation sur le chromophore plus marquée qu'avec le complexe bis-terpyridine (65). Pour notre part, nous nous demandons dans quelle mesure la charge globale des complexes peut intervenir au niveau des phénomènes de surface, notamment vis à vis de la répartition électrostatique des charges sur TiO_2 , le complexe (65) étant cationique, à la différence des deux autres qui sont anioniques.

Concernant l'intensité des bandes observées à la figure 4, la variation d'absorbance entre les produits (63) et (64), à concentration égale, est voisine de celle obtenue en solution lorsqu'on tient compte de leurs coefficients d'extinction molaire respectifs. La présence d'un deuxième acide carboxylique en position 3' sur le ligand terpyridine a, à première vue, peu d'influence sur la capacité de fixation du complexe. La bande d'absorption du produit (65) montre une intensité relativement plus faible sur phase solide vis à vis de ses homologues (63)

¹³⁴ La = acide 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylique, L'a = acide 2,2'-6',2''-terpyridine-4'-carboxylique, ttpy = 4'-p-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine, TBA = tétrabutyl ammonium

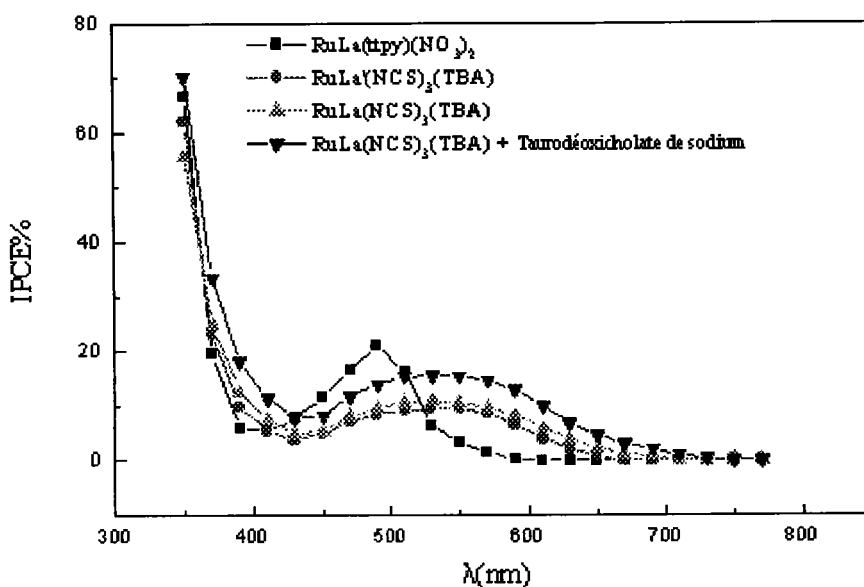


Figure 5 : Taux de conversion de photon en courant en fonction de la longueur d'onde d'irradiation sur électrode de TiO₂ transparente (6μm)

Une analyse plus fine de la fig.5 relativement à la fig.4 nous permet d'observer que si la présence de taurodésoxycholate ne modifie que très peu l'aspect du spectre d'action de **(64)**, l'augmentation est significative lors de la mesure de production de photocourant. La présence d'agrégats du sensibilisateur **(64)** dans les pores de TiO₂ est à suspecter en l'absence de tensioactif, ceux-ci pouvant piéger les électrons de l'état excité avant leur injection dans la bande de conduction du semi-conducteur.

Notons aussi qu'entre 400 et 800 nm, les meilleurs résultats d'IPCE pour une épaisseur en TiO₂ de 6μm sont obtenus avec le produit **(64)** comportant les deux acides carboxyliques, qui, s'ils n'améliorent pas la fixation du complexe à la surface de TiO₂, permettent peut-être de faciliter le transfert de charge dans la bande de conduction de TiO₂.

La figure suivante (fig.6) est également une représentation de la variation de l'IPCE en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. La différence réside dans l'épaisseur de la couche de TiO₂ qui passe de 6 à 14 μm. Cette épaisseur permet d'obtenir une densité surfacique en sensibilisateur plus importante compte tenu de la porosité du matériau et par là, une meilleure collection des photons d'excitation.

Nos produits sont comparés à un des meilleurs photosensibilisateurs connus, l'acide ruthénium diisothiocyanate bis-2,2'-bipyridyle-4,4'-dicarboxylate dont la structure figure dans l'introduction (fig.1,p.2). Le complexe **(63)** présente des caractéristiques voisines de celui-ci, sans toutefois l'égaliser. Le complexe **(65)** bis terpyridinique hétéroleptique a un comportement

Enfin, l'ajout de tensio-actif a permis d'améliorer le profil d'IPCE de **(64)** sur électrode opaque comme c'était déjà le cas sur électrode transparente (fig.7). Le facteur multiplicatif par rapport à l'électrode de faible épaisseur devient égal à 2,7.

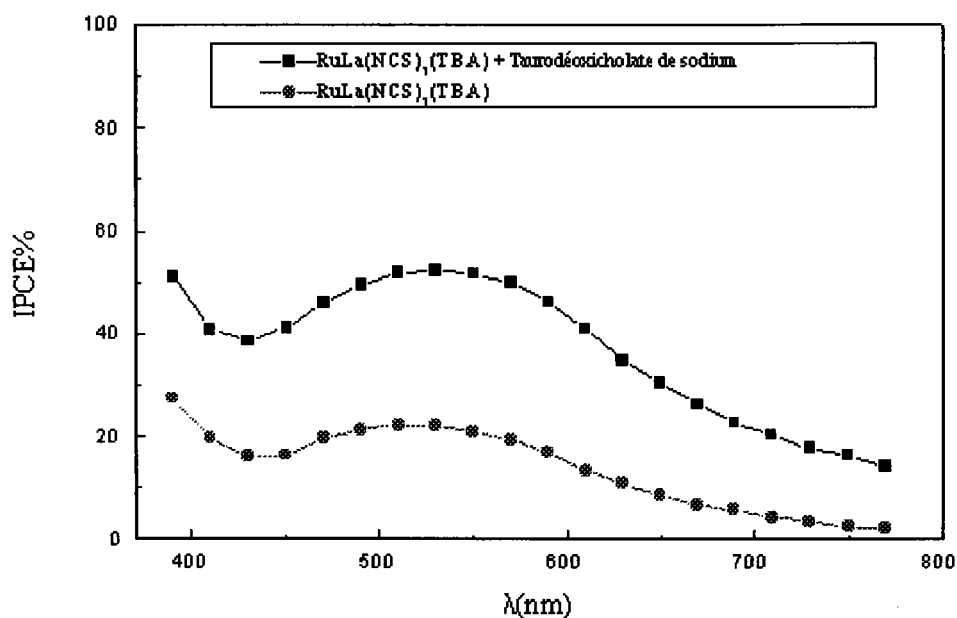


Figure 7 : Taux de conversion de photon en courant en fonction de la longueur d'onde d'irradiation sur électrode de TiO₂ opaque (14μm)

Les trois produits évalués ici **(63-65)** ont montré de bonnes aptitudes en photosensibilisation, relativement à cette technique de production de photoélectricité. Parmi les autres complexes proposés ici, quelques uns sont en cours d'évaluation à Ferrare **(59,73,74,75,76)**. La mise en parallèle des résultats qui en découleront avec ceux dont nous disposons actuellement nous permettra, nous l'espérons, d'améliorer la structure des ligands et des complexes à venir.

Pour le composé **(65)**, seul complexe bisterpyridine du ruthénium étudié en photosensibilisation de TiO₂, nous avons pu déterminer les données électrochimiques à l'état fondamental et la longueur d'onde d'émission, ce qui nous permet de déterminer le potentiel du couple Ru^{III}/Ru^{II}* vers -0,7V/E.C.S. Il est à noter que cette valeur correspond à celle qu'on peut calculer à partir de la littérature pour le produit présenté à la fig.1 p.2 et choisi comme référence dans l'étude sensibilisation.

7 - Conclusion et perspectives

La synthèse d'un ligand doublement cyclométallant, le 1,2,4,5-tétrapyritylbenzène, permettant un fort couplage entre deux cations ayant été un échec malgré des efforts importants dans ce sens, nous nous sommes orientés vers la synthèse de complexes pouvant être envisagés comme sensibilisateurs d'oxydes semi-conducteurs à large bande interdite tel que TiO_2 dans le cadre de la conversion de l'énergie solaire en électricité.

Les ligands multidentates tels que les terpyridines ou les analogues benzéniques porteurs de groupements carboxyliques vicinaux ont retenu notre attention.

En effet, ces groupements permettent d'obtenir une pince chélatante des cations métalliques de l'oxyde, ce qui devrait permettre à la fois un bon accrochage à sa surface et assurer un meilleur transfert de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

Un des principaux ligands obtenus, centre de notre étude, est la diméthyl 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (**24**).

Cette terpyridine est obtenue via une synthèse pyridinique de Hantzsch séquentielle. L'originalité de notre démarche réside dans l'utilisation d'un furane comme précurseur d'acide carboxylique, ce qui nous permet à terme de proposer des terpyridines et des analogues avec des acides carboxyliques sur des positions variées.

Afin de permettre une meilleure collection de la lumière sur l'ensemble du spectre solaire, nous avons préparé des ligands de la famille des phénylbipyridines portant comme groupement photosensible une coumarine. La préparation de coumarines condensées sur ces ligands 6-phényl-2,2'-bipyridine, outre sa nouveauté sur le plan synthétique, a été un succès et nous a permis d'isoler des sous-produits intéressants au niveau de la compréhension du mécanisme de cyclisation de δ -dicétones par l'ammoniac en catalyse acide.

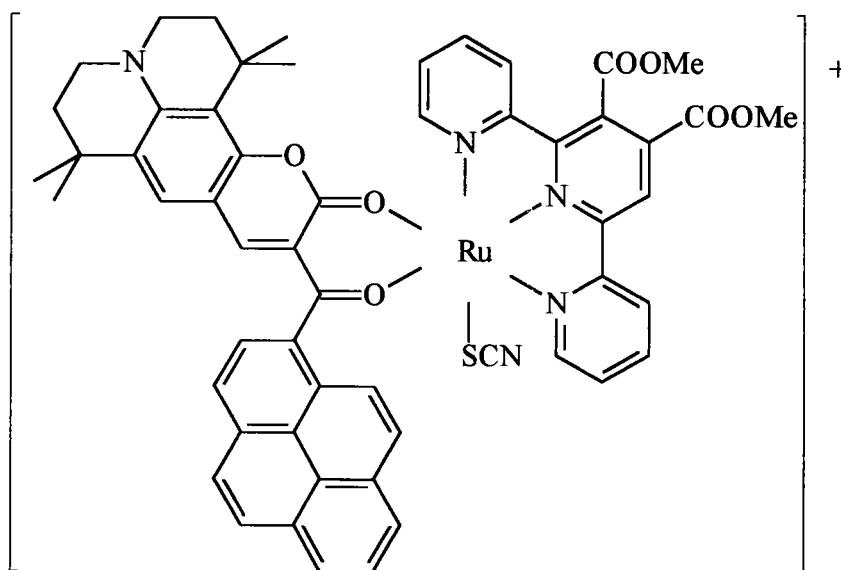
Pratiquement, des complexes homo- et hétéroleptiques de ruthénium II ont été préparés à partir de ces deux familles de ligands. Nous avons été très vite confrontés à des problèmes de purification des ligands porteurs d'acides carboxyliques vicinaux et à des décarboxylations sélectives en position 3' sur les terpyridines lors d'essais de complexation. Ce problème a été levé par la fonctionnalisation préalable des acides carboxyliques en esters puis par une déprotection directe par l'iodotriméthylsilane après complexation.

Afin de confronter nos ligands avec les meilleurs résultats connus, nous avons été amenés à préparer des complexes octaédriques porteurs de ligands isothiocyanate.

L'avenir, maintenant. Tout pourrait s'arrêter après ces mots, bien-sûr.

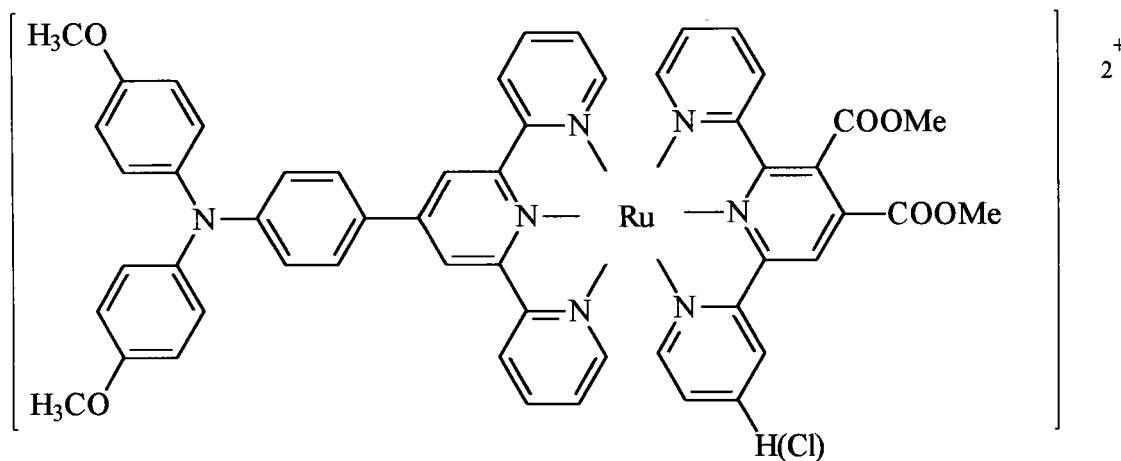
Pour notre part, nous pensons que les produits présentés ici pourraient faire l'objet d'une étude plus complète, afin d'affiner notre vision de leur comportement photophysique (durée de vie, etc), pour une amélioration ultérieure de la structure des photosensibilisateurs, et pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement de cellules photoélectrochimiques.

Il serait également envisageable de se diriger vers la préparation de complexes polynucléaires de ruthénium à partir de nos ligands, ou encore, pour ne citer qu'un exemple, de synthétiser un complexe d'un genre nouveau, comme le schéma ci-après le montre :

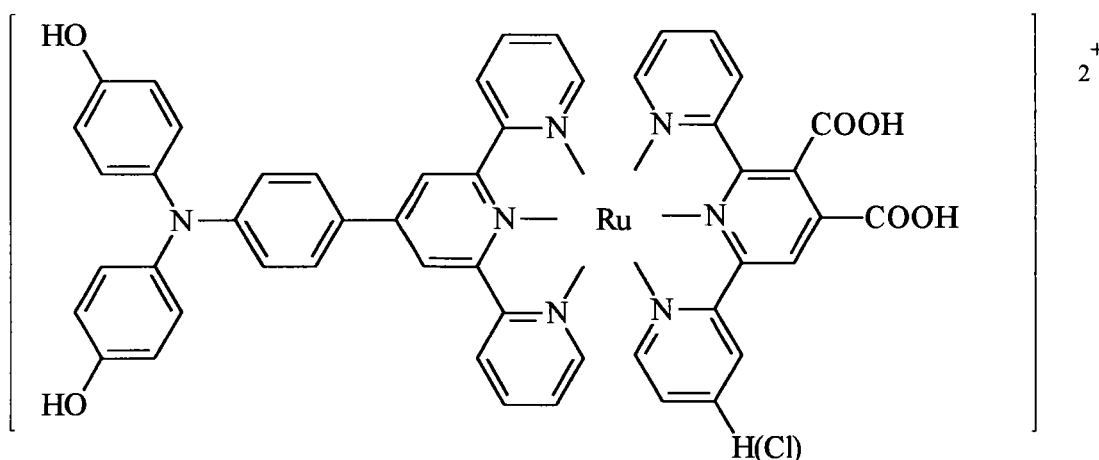


Compte tenu de l'accessibilité synthétique des coumarines, comme nous avons pu le montrer dans cette étude, une nouvelle et grande famille de complexes pourrait être développée. On pourrait déterminer les aptitudes de ce complexe en luminescence et la durée de vie d'un état excité, le cas échéant. Ensuite, d'observer si, après irradiation il y a isomérisation avec transfert de charge de l'azote de la julolidine vers le ruthénium, avec un déplacement de la bande d'absorption attribuée à une transition $^1\text{MLCT}$ vers le rouge (cf.

porteur d'esters carboxyliques où l'effet donneur du substituant dianisylaminophényle devrait permettre d'élargir le spectre d'action comme le font les groupements isothiocyanates :



Dans ce cas précis, la saponification des esters par l'iodotriméthylsilane¹³⁷ clivera également les éthers phénoliques de la *p*-dianisidylterpyridine pour donner lieu à la formation d'un diphénol après hydrolyse:



Enfin, une des constantes dans les problèmes expérimentaux de synthèse, d'analyse et de mise en œuvre a été le manque de solubilité certain d'un bon nombre de produits. L'introduction de groupements lipophiles pour palier ce manque serait fortement souhaitable.

¹³⁷ G.A.Olah, S.C.Narang, , *Tetrahedron*, **38** (15), 2225-77, (1982)

8 - Partie expérimentale

8.1 - Mesures physico-chimiques

Voltampérométrie cyclique

Potentiostat :

PGP 201 Radiometer/Tacussel

Enregistreur XY :

Linseis LY 1600-II

Montage classique à trois électrodes :

- électrode de référence : électrode au calomel à solution saturée en KCl
- électrode auxiliaire : fil de platine
- électrode de travail : carbone vitreux, $S = 2 \text{ cm}^2$.

Electrolyte :

- solvants : acétonitrile ou DMF de qualité HPLC (Aldrich)
- sels de fonds : perchlorate de lithium ou tétrafluoroborate de tétrabutylammonium 99% (Aldrich)
- le volume d'électrolyte est de 7 mL, et la concentration typiquement de 10^{-3} M

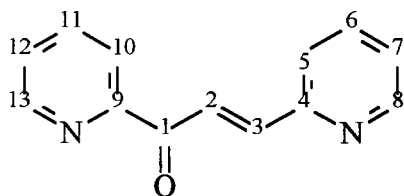
Conditions opératoires :

- électrolyte dégazé à l'argon 99,999% (Air products), un courant d'argon est maintenu au dessus de la solution pendant la mesure.
- vitesse de balayage : 200 mV/s

RMN

- Strasbourg : Bruker WP 200 SY (200MHZ) et AM 400 (400MHZ)
- Metz : Bruker AC 250 (250 MHZ)
- Solvants : CDCl_3 99,9% (Eurisotop), CD_3CN 99,8% et DMSO 99,8% (Aldrich), CD_3OD 100% (Cambridge Isotope Laboratories), D_2O 99,99% (Dr. Glaser A.G.).

8.2 - Préparation et description des produits



$C_{13}H_{10}N_2O$, MM=210,1

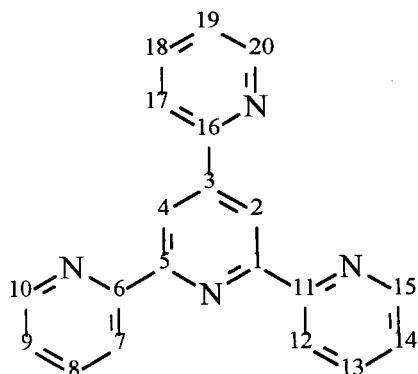
(E)-1,3-Dipyridin-2-ylprop-2-èn-1-one (2)

A une solution de 3,71 g (35 mmol) de Na_2CO_3 dans 37 mL d'eau sont additionnés, successivement à 0°C, 11,14 g (104 mmol) de 2-picolinaldéhyde et sur une durée de 2 heures 7,27g (60 mmol) de 2-acétylpyridine sans dépasser 10°C. Il se forme une émulsion jaune qui est laissée 24 heures à température ambiante puis une solution de 4,8g (35 mmoles) de K_2CO_3 dans 20ml d'eau est ajoutée. Après 10 minutes de chauffage à 80-90°C, le milieu est refroidit puis laissé sous agitation jusqu'à formation d'une pâte jaune. Le surnageant est éliminé, la pâte est triturée puis lavée avec 60ml d'eau distillée et agitée vigoureusement pendant 5 heures avec 75 mL d'éthanol à 30%. Le précipité est filtré et séché à température ambiante sur P_2O_5 pour donner 11,77 g (93,4%) du produit attendu.

pf = 52°C (Litt.¹³⁸ : 52-54°C)

RMN 1H $CDCl_3$ 250MHz : δ (ppm) 8,78-8,76 (d, $J_{8,7} = 4,9$ Hz, 1H, H_8) ; 8,73-8,71 (d, $J_{13,12} = 3,9$ Hz, 1H, H_{13}) ; 8,73-8,67 (d, $J_{3,2} = 15,9$ Hz, 1H, H_3) ; 8,21-8,18 (d, $J_{10,11} = 7,8$ Hz, 1H, H_{10}) ; 7,96-7,89 (d, $J_{2,3} = 15,9$ Hz, 1H, H_2) ; 7,92-7,85 (ddd, $J_{11,10} = 7,8$ Hz, $J_{11,12} = 7,8$ Hz, $J_{11,13} = 2,0$ Hz, 1H, H_{11}) ; 7,80-7,71 (ddd, $J_{12,11} = 7,8$ Hz, 1H, H_{12}) ; 7,64-7,61 (d, $J_{5,6} = 7,8$ Hz, 1H, H_5) ; 7,53-7,46 (dd, $J_{6,5} = 7,8$ Hz, $J_{6,7} = 6,9$ Hz, 1H, H_6) ; 7,34-7,27 (dd, $J_{7,6} = 6,9$ Hz, $J_{7,8} = 4,9$ Hz, 1H, H_7).

¹³⁸ C.S.Marvel, L.E.Coleman Jr, G.P.Scott, *J.Org.Chem.*, **20**, 1785, (1955)



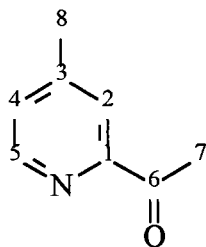
4'-Pyrid-2-yl-2,2'-6',2''-terpyridine (5)

Un mélange constitué de 1,3,5-tripyrindin-2-ylpentane-1,5-dione (**4**) (1,08 g ; 3,26 mmoles), d'acétate d'ammonium (1,88 g ; 22,4 mmoles) et d'acétamide (2,92 g ; 50 mmoles) est chauffé une heure à 155°C. La solution refroidie est diluée avec 15 mL d'eau puis 0,6 g de KOH sont ajoutés, le mélange est ensuite porté une heure à reflux et extrait par 3x25 mL de CHCl_3 . Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 et évaporées sous pression réduite. L'huile brune résultante est dissoute dans 20ml de benzène chaud puis filtrée. Le filtrat est évaporé aux 2/3 environ, jusqu'à atteindre un début de cristallisation puis laissé au repos jusqu'à refroidissement complet. Le produit collecté est séché sous vide conduisant à 0,65 g (64,3%) de cristaux oranges.

pf = 236°C (Litt.¹³⁹ : 232°C)

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 9,11(s, 2H, H_4 , H_2) ; 8,81-8,79 (d, $J_{20,19} = 4,6\text{Hz}$, 1H, H_{20}) ; 8,76-8,74 (d, $J_{10,9} = J_{15,14} = 4,7\text{Hz}$, 2H, H_{10} , H_{15}) ; 8,69-8,66 (d, $J_{12,13} = J_{7,8} = 7,9\text{Hz}$, 2H, H_{12} , H_7) ; 8,10-8,07 (d, $J_{17,18} = 7,9\text{Hz}$, 1H, H_{17}) ; 7,91-7,81 (m, 3H, H_8 , H_{13} , H_{18}) ; 7,38-7,33 (m, 3H, H_9 , H_{14} , H_{19}).

¹³⁹ F.Kröhnke, *Synthesis*, 1-24, (1976) et références citées



C_8H_9NO , $MM=135,1$

1-(4-Methylpyridin-2-yl)éthan-1-one (7)

A une suspension de 6,47 g (266 mmoles) de magnésium dans 150 mL d'ether éthylique anhydre on additionne en 30 minutes 33,77 g (266 mmoles) d'iodure de méthyle en solution dans 80 mL d'ether éthylique anhydre puis le milieu réactionnel est chauffé 30 minutes à reflux. Après refroidissement à 0°C, une solution de 26,2 g (222 mmoles) de 2-cyano-4-picoline dans 400 mL d'ether éthylique anhydre est ajoutée sur une durée de 1h30 puis la réaction est maintenue sous agitation encore 2 heures avant d'être décomposée sur 250 mL de glace pillée, acidifiée à pH=1 avec HCl concentré puis alcalinisée avec une solution d'ammoniaque concentré. Les sels de magnésium sont filtrés, la phase aqueuse est extraite par 3×300 mL d'ether éthylique, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et dévolatilisée. Le résidu est distillé permettant l'obtention de 15,4 g (51,3%) du produit désiré.

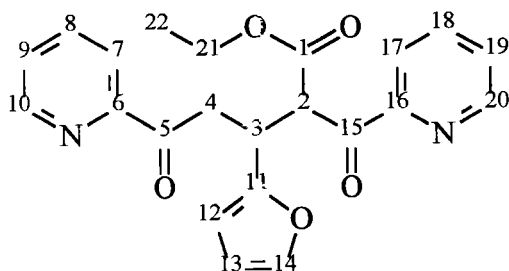
éb. = 80-82°C /0,4mbar.

RMN 1H $CDCl_3$ 250MHz : δ (ppm) 8,54-8,52 (d, $J_{5,4} = 4,9Hz$, 1H, H_5) ; 7,87 (s, 1H, H_2) ; 7,29-7,27 (d, $J_{4,5} = 4,9Hz$, 1H, H_4) ; 2,72 (s, 3H, H_8) ; 2,42 (s, 3H, H_9).

mmoles) de furfuraldéhyde dans 2 mL de méthanol à laquelle on ajoute 1 goutte de NaOH à 25% est agitée pendant 1 heure à température ambiante. Après addition goutte à goutte de 1 mL d'eau suivie d'une heure d'agitation le précipité est filtré, séché sous vide sur P₂O₅ pour donner 1,75 g de cristaux jaune pâle soit un rendement de 85%.

pf = 73-74°C

RMN ¹H CDCl₃ 250MHz : δ(ppm) 8,60-8,58 (d, $J_{12,11} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H₁₂**) ; 8,15-8,08 (d, $J_{3,2} = 15,8\text{Hz}$, 1H, **H₃**) ; 7,99 (s, 1H, **H₉**) ; 7,71-7,65 (d, $J_{2,3} = 15,8\text{Hz}$, 1H, **H₂**) ; 7,53 (d, $J_{7,6} = 1,2\text{Hz}$, 1H, **H₇**) ; 7,29-7,27 (d, $J_{11,12} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H₁₁**) ; 6,77-6,75 (d, $J_{5,6} = 3,4\text{Hz}$, 1H, **H₅**) ; 6,50-6,49 (dd, $J_{6,5} = 3,4\text{Hz}$, $J_{6,7} = 1,2\text{Hz}$, 1H, **H₆**) ; 2,43 (s, 3H, **H₁₃**).

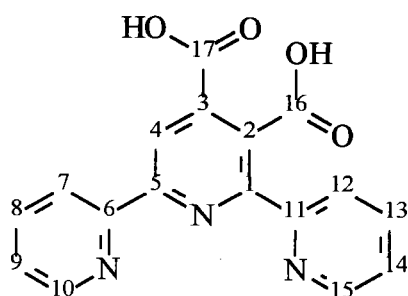


C₂₂H₂₀N₂O₅, MM=392,2

Ethyl 3-(2-furyl)-5-oxo-5-pyridin-2-yl-2-(pyridin-2-ylcarbonyl)pentanoate (11)

Une solution de 2 g (10 mmoles) de (E)-3-(2-furyl)-1-pyridin-2-ylprop-2-èn-1-one (**10**) en présence de 1,93 g (10 mmoles) de éthyl 3-oxo-3-pyridin-2-ylpropanoate et de 0,25 g (3,33 mmoles) de diéthylamine dans 7 mL de méthanol est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Après évaporation sous pression réduite, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / éther de pétrole / MeOH : 2/7/1) permettant l'obtention de 3,9 g de produit sous la forme d'une huile orange soit un rendement de 99%.

RMN ¹H CDCl₃ 250MHz : δ(ppm) 8,62-8,61 (m, 2H, **H₁₀**, **H₂₀**) ; 8,10-7,92 (m, 2H, **H₈**, **H₁₈**) ; 7,85-7,75 (m, 2H, **H₇**, **H₁₇**) ; 7,45-7,41 (m, 2H, **H₉**, **H₁₉**) ; {7,26 (d, $J_{14,13} = 2,5\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₁₄**) ; 7,16 (d, $J_{14,13} = 1,0\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₁₄**)}; 6,19 (m, 1H, **H₁₃**) ; {6,10 (d, $J_{12,13} = 3,0\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₁₂**) ; 6,02 (d, $J_{12,13} = 3,5\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₁₂**)}; {5,38-5,32 (d, $J_{2,3} = 8,3\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₂**) ; 5,30-5,26 (d, $J_{2,3} = 8,3\text{Hz}$, 0,5×1H, **H₂**)}; 4,60-4,50 (m, 1H, **H₃**) ; {4,15-4,05



$C_{17}H_{11}N_3O_4$, MM=321,1

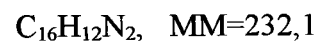
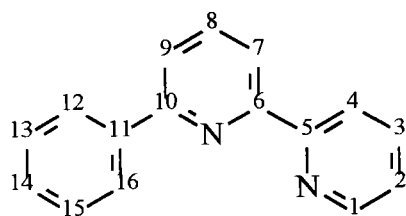
Acide 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylique(13)

A une solution de 215 mg (0,6 mmole) du produit (12) dans 12 mL d'eau distillée sont ajoutés 34 mg (0,6mmol) de KOH, 586 mg (3,7 mmoles, 6,2 éq.) de $KMnO_4$ et 0,3 mL de pyridine. Le milieu réactionnel est agité jusqu'à disparition de la coloration violette puis après addition de 1 équivalent de $KMnO_4$ (95 mg, 0,6 mmole) la réaction est chauffée 20 minutes à reflux puis laissée une nuit à température ambiante. Le dioxyde de manganèse (MnO_2) est filtré et le solvant éliminé sous pression réduite. Le résidu (600 mg) est repris par 10 mL d'eau et lavé par le dichlorométhane (2x5 mL), la phase aqueuse est ensuite acidifiée à pH 3-4 en présence d'acide sulfurique dilué et extraite par le chloroforme. La phase organique est lavée avec une solution saturée en NaCl, séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le solide est recristallisé dans le méthanol pour obtenir 95 mg (49%) du produit attendu sous la forme de cristaux jaune pâle.

pf = 213-217°C (déc.)

RMN 1H DMSO 400MHz : δ (ppm) 8,81-8,79 (d, $J_{15,14} = 4,9Hz$, 1H, H_{15}) ; {8,72 (s, 0,4x1H, H_4), 8,70 (s, 0,6x1H, H_4)}; 8,67-8,65 (d, $J_{10,9} = 4,9Hz$, 1H, H_{10}) ; 8,63-8,59 (d, $J_{12,13} = 8,1Hz$, 1H, H_{12}) ; 8,36-8,33 (d, $J_{7,8} = 8,1Hz$, 1H, H_7) ; 8,17-8,12 (dd, $J_{13,12} = J_{13,14} = 8,1Hz$, 1H, H_{13}) ; 8,10-8,05 (dd, $J_{8,7} = J_{8,9} = 8,1Hz$, 1H, H_8) ; 7,66-7,61 (dd, $J_{14,13} = 8,1Hz$, $J_{14,15} = 4,9Hz$, 1H, H_{14}) ; 7,58-7,54 (dd, $J_{9,8} = 8,1Hz$, $J_{9,10} = 3,5Hz$, 1H, H_9).

EI/MS : 348 (M+OH $^-$, 60%) ; 320 (M-H $^-$, 45%) ; 304 (M-OH $^-$, 11%) ; 276 (M-CO $_2$ -H $^-$, 100%) ; 232 (M-2CO $_2$ -H $^-$, 90%).



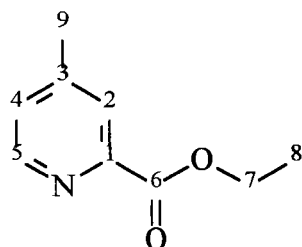
6-Phényl-2,2'-bipyridine (15)

172 mg (24,8 mmol) de lithium sont ajoutés sous agitation et atmosphère inerte à une solution de 1,88 g (12 mmol) de bromobenzène dans 10 mL d'éther éthylique anhydre. Après 10 minutes à température ambiante, 30 minutes à reflux et refroidissement ce milieu réactionnel est injecté en 10 minutes à une solution de 1,56 g (10 mmol) de 2,2'-bipyridyle dans 60 mL d'éther éthylique anhydre réfrigérée à 4°C. La réaction est agitée 3 heures dans un bain de glace puis décomposée par ajout de 20 mL d'eau. Après séparation, la phase aqueuse est extraite par (3×30 mL) d'éther éthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur Na_2SO_4 et le solvant évaporé. L'huile jaune recueillie est diluée dans l'acétone puis une solution acétonique de KMnO_4 est additionnée jusqu'à persistance de la coloration violette ($\approx 1\text{g}$, 6,3 mmol) et le mélange agité pendant une nuit. Les oxydes de manganèse sont filtrés, le filtrat concentré sous pression réduite et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : Et_2O /éther de pétrole : 2/1) pour donner 0,33 g du produit sous la forme de cristaux blancs soit un rendement de 14%.

pf = 72-73°C (Litt.¹⁴⁰ = 73°C)

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,71-8,69 (d, $J_{1,2} = 4,5\text{Hz}$, 1H, **H₁**) ; 8,66-8,63 (d, $J_{8,9} = J_{8,7} = 8,0\text{Hz}$, 1H, **H₈**) ; 8,39-8,36 (d, $J_{4,3} = 7,9\text{Hz}$, 1H, **H₄**) ; 8,18-8,14 (dd, $J_{12,13} = J_{16,15} = 8,2\text{Hz}$, $J_{12,14} = J_{16,14} = 1,3\text{Hz}$, 2H, **H₁₂**, **H₁₆**) ; 7,93-7,69 (dd, $J_{3,4} = 7,9\text{Hz}$, $J_{3,2} = 7,4\text{Hz}$, 1H, **H₃**) ; 7,89-7,83 (td, $J_{14,15} = J_{14,13} = 7,6\text{Hz}$, $J_{14,12} = J_{14,16} = 1,3\text{Hz}$, 1H, **H₁₄**) ; 7,80-7,77 (d, $J_{7,8} = 8,0\text{Hz}$, 1H, **H₇**) ; 7,55-7,42 (m, 2H, **H₁₃**, **H₁₅**) ; 7,52-7,49 (d, $J_{9,8} = 8,0\text{ Hz}$, 1H, **H₉**) ; 7,35-7,31 (dd, $J_{2,3} = 7,4\text{Hz}$, $J_{2,1} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H₂**).

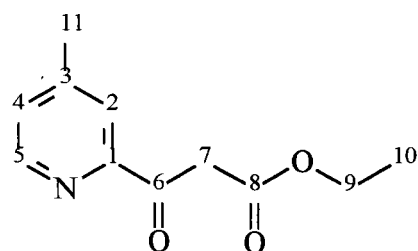
¹⁴⁰ T.Kaufmann, J.König, A.Woltermann, *Chem. Ber.*, **109**, 3864-8, (1976)



$C_9H_{11}NO_2$, MM=165,1

Ethyl 4-méthylpyridine-2-carboxylate (17)

RMN 1H $CDCl_3$ 250MHz : δ (ppm) 8,60-8,58 (d, $J_{5,4} = 4,9$ Hz, 1H, **H₅**) ; 7,96 (s, 1H, **H₂**) ; 7,28-7,26 (d, $J_{4,5} = 4,9$ Hz, 1H, **H₄**) ; 4,51-4,42 (q, $J_{7,8} = 7,1$ Hz, 2H, **H₇**) ; 2,42 (s, 3H, **H₉**) ; 1,46-1,41 (t, $J_{8,7} = 7,1$ Hz, 3H, **H₈**).



$C_{11}H_{13}NO_3$, MM=207,1

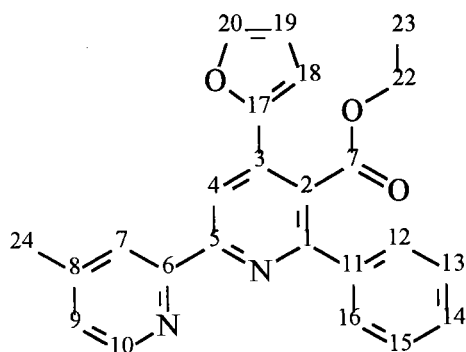
Ethyl 3-(4-méthylpyridin-2-yl)-3-oxopropanoate (18)

4,0g (173 mmol) de Na, 160 mL de benzène et 8,1g (176mmol) d'éthanol sont chauffés au reflux jusqu'à réaction complète du sodium. Une solution de 19,1g (115 mmol) d'éthyl 4-méthylpyridine-2-carboxylate (**17**) dans 20,4g d'acétate d'éthyle est coulée sur la solution d'éthylate de sodium au reflux. Le mélange réactionnel qui a l'aspect d'une pâte jaune est alors dilué avec 100 mL d'acétate d'éthyle, puis décomposé par 100 mL d'eau glacée et acidifié par ajout d'acide acétique. La phase aqueuse est extraite 3× par 100mL d'acétate d'éthyle, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé. L'huile obtenue est distillée. 19,7g (83%) d'une huile rose sont obtenus. Le produit cristallise à froid (il est stocké à 4°C).

bp = 120-130°C (0,2 mbar)

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,31-8,29 (d, $J_{10,9} = 5,1\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 7,86 (m, 1H, H_{13}) ; 7,50 (s, 1H, H_7) ; 7,43 (m, 5H, H_{16} , H_{15} , H_{14} , H_{13} , H_{12}) ; 7,34-7,33 (d, $J_{20,19} = 1,8\text{Hz}$, 1H, H_{20}) ; 7,02-7,00 (d, $J_{9,10} = 5,0\text{Hz}$, 1H, H_9) ; 6,32-6,31 (dd, $J_{19,20} = 1,8\text{Hz}$; $J_{19,18} = 3,2\text{Hz}$, 1H, H_{19}) ; 6,16-6,14 (d, $J_{18,19} = 3,2\text{Hz}$, 1H, H_{18}) ; 5,80-5,77 (d, $J_{4,3} = 6,0\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 5,06-5,03 (d, $J_{3,4} = 6,0\text{Hz}$, 1H, H_3) ; 3,92-3,83 (q, $J_{22,23} = 7,0\text{Hz}$, 2H, H_{22}) ; 2,36 (s, 3H, H_{24}) ; 0,89-0,83 (t, $J_{23,22} = 7,0\text{Hz}$, 3H, H_{23}).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 167,7 (C=O) ; 159,6 (C_6) ; 150,0 (C_{17}) ; 149,5 (C_1) ; 147,6 (C_8) ; 141,2 (C_{10}) ; 138,2 (C_5) ; 133,8 (C_{11}) ; 129,0 (C_{20}) ; 128,2 (C_{12} , C_{16}) ; 128,1 (C_{13} , C_{15}) ; 126,1 (C_{14}) ; 124,0 (C_9) ; 119,4 (C_7) ; 110,2 (C_{19}) ; 104,7 (C_{18}) ; 100,9 (C_4) ; 95,4 (C_2) ; 59,3 (C_{22}) ; 34,6 (C_3) ; 21,2 (C_{24}) ; 13,8 (C_{23}).

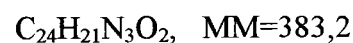
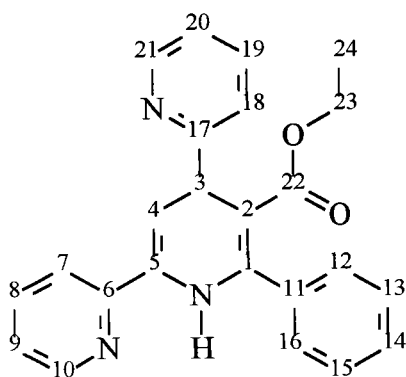


$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, MM=384,2

Ethyl 2-phényl-4-fur-2-yl-6-(4-méthylpyridin-2-yl)-nicotinate (20)

A une solution de 0,43g (1,1 mmol) de (19) dans 30 mL de CH_2Cl_2 , additionner en petites portions 4,3g (10 éq.) de MnO_2 . La suspension est agitée 5 mn, puis les oxydes de manganèse sont filtrés sur Célite®. Le filtrat est dévolatilisé et le résidu est cristallisé dans l'éther de pétrole. 0,15g (35%) de cristaux blancs sont recueillis.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,71 (s, 1H, H_4) ; 8,59-8,57 (d, $J_{10,9} = 4,9\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 8,36 (s, 1H, H_7) ; 7,74-7,71 (m, 2H, H_{16} , H_{12}) ; 7,57-7,56 (d, $J_{18,19} = 1,4\text{Hz}$, 1H, H_{18}) ; 7,48-7,45 (m, 3H, H_{13} , H_{14} , H_{15}) ; 7,18-7,16 (d, $J_{9,10} = 4,9\text{Hz}$, 1H, H_9) ; 7,00-6,98 (d, $J_{20,19} = 3,5\text{Hz}$, 1H, H_{20}) ; 6,55-6,53 (dd, $J_{19,20} = 3,5\text{Hz}$, $J_{19,18} = 1,4\text{Hz}$, 1H, H_{19}) ; 4,25-4,16 (q, $J_{22,23} = 7,1\text{Hz}$, 2H, H_{22}) ; 2,44 (s, 3H, H_{24}) ; 1,12-1,07 (t, $J_{23,22} = 7,1\text{Hz}$, 3H, H_{23}).



Ethyl 4,6-bis pyridin-2-yl-2-phényl-1,4-dihydronicotinate (22)

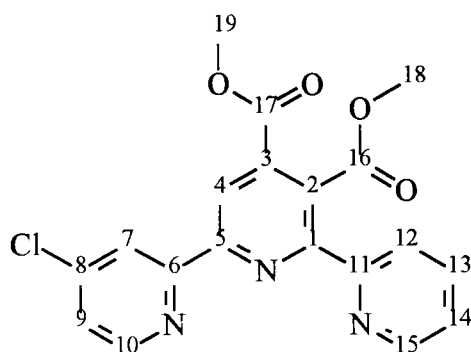
Ajouter 8,74g (110 mmol) d'acétate d'ammonium à une solution de 3,2g (8 mmol) du produit (33) dans 24 mL d'éthanol. Après 18h d'agitation, le milieu réactionnel est dévolatilisé. 20 mL de Na_2CO_3 10% sont ajoutés et la phase organique est extraite par 3×50 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées et lavées à l'eau. La phase organique est isolée, séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite. Les 3,5g d'huile brune obtenue sont chromatographiés sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2). 2,46g (80%) du produit attendu sont recueillis sous la forme d'une huile brune.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,59-8,56 (d, $J_{21,20} = 4,8\text{Hz}$, 1H, H_{21}) ; 8,43-8,42 (d, $J_{10,9} = 3,8\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 7,78 (sl, 1H, NH) ; 7,71-7,62 (m, 3H) ; 7,53-7,43 (m, 6H) ; 7,19-7,08 (m, 2H) ; 5,93-5,90 (dd, $J_{4,3} = 5,7\text{ Hz}$, $J_{4,\text{NH}} = 1,7\text{ Hz}$, 1H, H_4) ; 5,15-5,13 (d, $J_{3,4} = 5,7\text{Hz}$, 1H, H_3) ; 3,85-3,76 (m, 2H, H_{23}) ; 0,80-0,74 (t, $J_{24,23} = 7,2\text{Hz}$, 3H, H_{24}).

puis avec un gradient croissant d'éther éthylique. Le premier produit élué est le composé **(25)** (375mg, 1 mmol, 10%), puis le produit attendu **(24)** à concurrence de 28% (980 mg, 2,8 mmol), et enfin **(26)** (88 mg, 0,3 mmol, 3%)

RMN ^1H CDCl_3 200MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,94 (s, 1H, **H**₄) ; 8,78-8,72 (ddd, $J_{15,14} = 4,9\text{Hz}$, $J_{15,13} = 1,7\text{Hz}$, $J_{15,12} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₅) ; 8,66-8,61 (ddd, $J_{10,9} = 4,9\text{Hz}$, $J_{10,8} = 1,7\text{Hz}$, $J_{10,7} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₀) ; 8,61-8,56 (ddd, $J_{12,13} = 7,9\text{Hz}$, $J_{12,14} = 1,0\text{Hz}$, $J_{12,15} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₂) ; 8,48-8,43 (ddd, $J_{7,8} = 7,9\text{Hz}$, $J_{7,9} = 1,0\text{Hz}$, $J_{7,10} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₇) ; 7,92-7,83 (ddd, $J_{13,12} = 7,9\text{Hz}$, $J_{13,14} = 7,9\text{Hz}$, $J_{13,15} = 1,7\text{Hz}$, 1H, **H**₁₃) ; 7,91-7,82 (ddd, $J_{8,7} = 7,9\text{Hz}$, $J_{8,9} = 7,9\text{Hz}$, $J_{8,10} = 1,7\text{Hz}$, 1H, **H**₈) ; 7,42-7,35 (ddd, $J_{14,13} = 7,9\text{Hz}$, $J_{14,15} = 4,9\text{Hz}$, $J_{14,12} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₄) ; 8,78-8,72 (ddd, $J_{9,8} = 7,9\text{Hz}$, $J_{9,10} = 4,9\text{Hz}$, $J_{9,7} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₉) ; 3,99 (s, 3H, **H**₁₉) ; 3,97 (s, 3H, **H**₁₈).

EI/MS : 349 ($\text{M}^{+\bullet}$, 15%) ; 334 ($\text{M}-\text{CH}_3^+$, 30%) ; 318 ($\text{M}-\text{OCH}_3^+$, 100%) ; 304 ($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$, 4%, (anhydride)) ; 290 ($\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3^+$, 5%) ; 259 ($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3^+$, 6%) ; 233 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^+$, 33%, (2,2'-6',2''-terpyridine)) ; 78 (pyridine- H^+ , 35%).



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$, MM=383,6

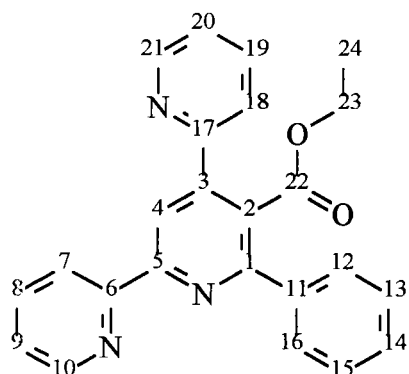
Diméthyl 4''-chloro-2,2'-6',2''-terpyridyl-3',4'-dicarboxylate (**25**)

RMN ^1H CDCl_3 200MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,98 (s, 1H, **H**₅) ; 8,77-8,73 (ddd, $J_{15,14} = 4,8\text{Hz}$, $J_{15,13} = 1,7\text{Hz}$, $J_{15,12} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₅) ; 8,61-8,56 (ddd, $J_{12,13} = 7,9\text{Hz}$, $J_{12,14} = 1,1\text{Hz}$, $J_{12,15} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₂) ; 8,55-8,52 (dd, $J_{10,9} = 5,2\text{Hz}$, $J_{10,7} = 0,5\text{Hz}$, 1H, **H**₁₀) ; 8,47-8,46 (dd, $J_{7,9} = 2,1\text{Hz}$, $J_{7,10} = 0,5\text{Hz}$, 1H, **H**₇) ; 7,95-7,85 (ddd, $J_{13,12} = 7,9\text{Hz}$, $J_{13,14} = 7,9\text{Hz}$, $J_{13,15} = 1,7\text{Hz}$, 1H, **H**₁₃) ; 7,44-7,37 (ddd, $J_{14,13} = 7,9\text{Hz}$, $J_{14,15} = 4,8\text{Hz}$, $J_{14,12} = 1,1\text{Hz}$, 1H, **H**₁₄) ; 7,38-7,34 (dd, $J_{9,10} = 5,2\text{Hz}$, $J_{9,7} = 2,1\text{Hz}$, 1H, **H**₉) ; 3,99 (s, 3H, **H**₁₉) ; 3,96 (s, 3H, **H**₁₈).

composé **(34)** dans 130 mL d'éthanol. Après 2h d'agitation, l'excès d'acétate d'ammonium est filtré et le solvant contenu dans le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris dans le dichlorométhane et 4,5g (42 mmol) de benzoquinone sont ajoutés. La suspension obtenue est agitée quelques minutes, puis la quinhydrone est filtrée. Le filtrat est lavé par une solution de Na_2CO_3 à 10% puis à l'eau. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé. L'huile résultante est cristallisée et recristallisée dans le méthanol. 13,5g (84%) de cristaux blancs sont collectés.

pf = 156-157°C (déc.)

RMN ^1H CDCl_3 , 250MHz : δ (ppm) 8,79 (s, 1H, **H**₄) ; 8,76-8,74 (d, $J_{10,9} = 4,8\text{Hz}$, 1H, **H**₁₀) ; 8,61-8,58 (d, $J_{7,8} = 7,7\text{Hz}$, 1H, **H**₇) ; 8,47-8,45 (d, $J_{15,14} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H**₁₅) ; 8,26 (s, 1H, **H**₁₂) ; 7,90-7,85 (dd, $J_{8,7} = J_{8,9} = 7,8\text{Hz}$, 1H, **H**₈) ; 7,58 (s, 1H, **H**₁₉) ; 7,39-7,35 (dd, $J_{9,8} = 7,8\text{Hz}$, $J_{9,10} = 4,8\text{Hz}$, 1H, **H**₉) ; 7,18-7,16 (d, $J_{14,15} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H**₁₄) ; 7,00-6,99 (d, $J_{17,18} = 2,5\text{Hz}$, 1H, **H**₁₇) ; 6,54-6,52 (m, 1H, **H**₁₈) ; 4,46-4,38 (q, $J_{21,22} = 7,0\text{Hz}$, 2H, **H**₂₁) ; 1,49 (s, 3H, **H**₂₃) ; 1,35-1,29 (t, $J_{22,21} = 7,0\text{Hz}$, 3H, **H**₂₂).



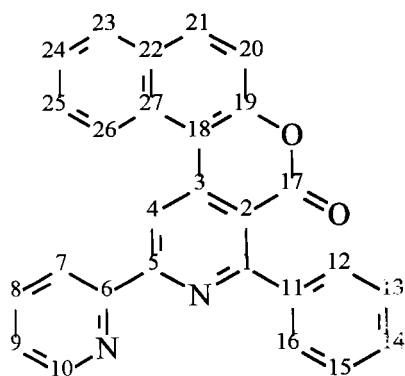
$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, MM=381,2

Ethyl 4-fur-2-yl-6-pyridin-2-yl-2-phényl-nicotinate (**28**)

Additionner 10 portions de 2,46g (28,3mmol) de MnO_2 à intervalles de 5 mn à 2,46g (6,42 mmol) du produit **(22)** en solution dans 180 mL de dichlorométhane. La suspension est agitée 14h à température ambiante, puis les oxydes de manganèse sont filtrés sur Célite® et rincés par du dichlorométhane. Le solvant est évaporé du filtrat et 2,0g (82%) d'une huile jaune sont recueillis.

4,9Hz, 1H, **H**₁₀) ; 7,89-7,81 (m, 2H ar.) ; 7,79-7,76 (d, $J_{7,8} = 7,7\text{Hz}$, 1H, **H**₇) ; 7,68-7,64 (d, $J_{22,21} = 8,8\text{Hz}$, 1H, **H**₂₂) ; 7,58-7,52 (dd, $J_{8,7} = J_{8,9} = 7,7\text{Hz}$, 1H, **H**₈) ; 7,39-7,33 (m, 7H ar.) ; 7,17-7,14 (d, $J_{21,22} = 8,8\text{Hz}$, 1H, **H**₂₁) ; 6,80 (sl, 1H, **OH**) ; 5,26-5,23 (dd, $J_{3,4} = J_{3,4'} = 3,0\text{Hz}$, 1H, **H**₃) ; 3,44 (s, 3H, **H**₁₈) ; 2,61-2,55 (dd, $J_{4,4'} = 12,3\text{Hz}$, $J_{4,3} = 3,0\text{Hz}$, 1H, **H**₄) ; 2,27-2,21 (dd, $J_{4',4} = 12,3\text{Hz}$, $J_{4',3} = 3,0\text{Hz}$, 1H, **H**_{4'}).

RMN ¹³C **CDCl**₃ **62,9MHz** : $\delta(\text{ppm})$; 168,1 (C=N) ; 158,1 (C=O) ; 152,7 (C₁) ; 149,8 (C₂₀) ; 148,4 (C₁₀) ; 138,4 (C) ; 137,4 (C₈) ; 132,5 (C₁) ; 129,5 (C₁₁) ; 128,6 (**CH**) ; 128,2 (C₁₂, C₁₆) ; 128,1 (C₁₃, C₁₅) ; 127,8 (C₂, C₂₆) ; 126,4 (**CH**) ; 124,2 (**CH**) ; 123,9 (**CH**) ; 123,4 (**CH**) ; 121,2 (**CH**) ; 119,5 (C) ; 118,6 (C₂₁) ; 101,3 (C₁₉) ; 83,1 (C₂) ; 50,6 (**OCH**₃) ; 31,3 (C₃) ; 26,8 (C₄).

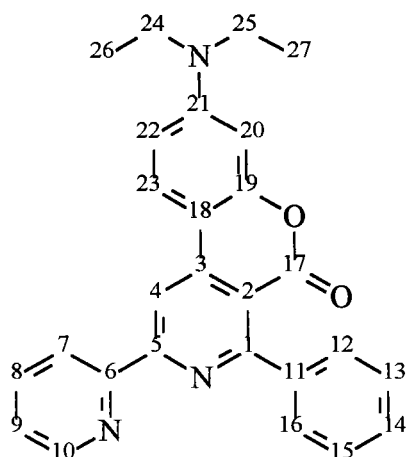


C₂₇**H**₁₆**N**₂**O**₂, **MM**=400,1

4-Phényl-2-(pyrid-2-yl)-5H-benzo[5,6]-chromeno[3,4c]-pyridin-5-one (30)

Porter un mélange de 101mg (250 mmol) de **(31)**, 16mg (500 mmol) de soufre, et 1g de naphthalène à 200°C pendant 5h. Après refroidissement, le solide est chromatographié sur gel de silice (éluant CH₂Cl₂). 48mg (49%) du composé **(30)** sont obtenus sous la forme d'une poudre jaune.

RMN ¹H **CDCl**₃ **200MHz** : $\delta(\text{ppm})$ 9,62 (s, 1H, **H**₄) ; 8,94-8,91 (d, $J_{23,24} = 4,9\text{Hz}$, 1H, **H**₂₃) ; 8,79-8,76 (ddd, $J_{10,9} = 4,7\text{Hz}$, $J_{10,8} = 1,7\text{Hz}$, $J_{10,7} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₁₀) ; 8,68-8,63 (ddd, $J_{7,8} = 8,0\text{Hz}$, $J_{7,9} = 1,0\text{Hz}$, $J_{7,10} = 1,0\text{Hz}$, 1H, **H**₇) ; 8,04-8,00 (d, $J_{21,20} = 8,8\text{Hz}$, 1H, **H**₂₁) ; 8,00-7,76 (dd, $J_{26,25} = 8,0\text{Hz}$, $J_{26,24} = 1,2\text{Hz}$, 1H, **H**₂₆) ; 7,90-7,81 (ddd, $J_{25,26} = 8,0\text{Hz}$, $J_{25,24} = 7,2\text{Hz}$, $J_{25,23} = 1,7\text{Hz}$, 1H, **H**₂₅) ; 7,86-7,77 (dd, $J_{14,15} = J_{14,13} = 7,9\text{Hz}$, $J_{14,12} = J_{14,16} = 1,5\text{Hz}$, 1H, **H**₁₄) ;

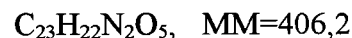
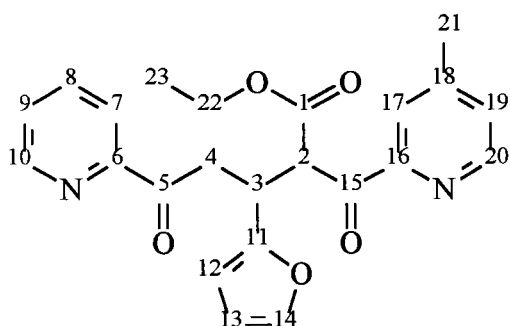


4-Phényl-2-(pyrid-2-yl)-5H-7-N,N-diéthylamino-chromène[3,4c]-pyridin-5-one (32)

Une solution de 2,21g (5 mmol) du produit (42) dans 50 mL d'acide acétique et 20 mL d'anhydride acétique est portée à reflux pendant 1h en présence de 3,0g d'acétate d'ammonium sec. Après refroidissement, les solvants sont évaporés sous pression réduite, l'huile résultante est reprise par du dichlorométhane et l'acétate d'ammonium en excès est filtré. Le dichlorométhane est évaporé et le produit est chromatographié une première fois sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2). Une fraction de 200mg contenant le produit attendu est purifiée par chromatographie préparative (éluant : CH_2Cl_2 / CH_3COOH : 95 / 5). 103mg (5%) de l'attendu sont isolés.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$ 8,86 (s, 1H, H_4) ; 8,76-8,75 (dd, $J_{10,9} = 4,3\text{Hz}$, $J_{10,8} = 1,5\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 8,62-8,58 (d, $J_{7,8} = 7,8\text{Hz}$, 1H, H_7) ; 8,12-8,08 (d, $J_{23,22} = 9,1\text{Hz}$, 1H, H_{23}) ; 7,87-7,80 (ddd, $J_{8,7} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,9} = 7,7\text{Hz}$, $J_{8,10} = 1,5\text{Hz}$, 1H, H_8) ; 7,67-7,63 (m, 2H, H_{12} , H_{16}) ; 7,50-7,47 (m, 3H, H_{13} , H_{14} , H_{15}) ; 7,40-7,35 (dd, $J_{9,8} = 7,7\text{Hz}$, $J_{9,10} = 4,3\text{Hz}$, 1H, H_9) ; 6,70-6,66 (dd, $J_{22,23} = 9,1\text{Hz}$, $J_{22,20} = 2,4\text{Hz}$, 1H, H_{22}) ; 6,52-6,51 (d, $J_{20,22} = 2,4\text{Hz}$, 1H, H_{20}) ; 3,49-3,41 (q, $J_{24,26} = J_{25,27} = 7,0\text{Hz}$, 4H, H_{24} , H_{25}) ; 1,27-1,22 (t, $J_{26,24} = J_{27,25} = 7,0\text{Hz}$, 6H, H_{26} , H_{27}).

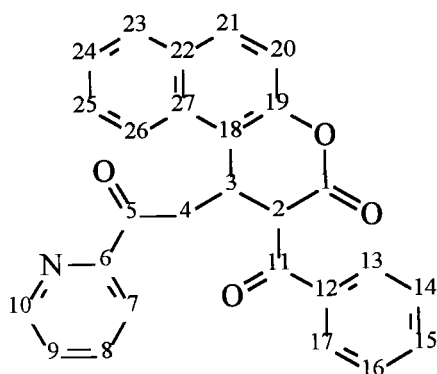
RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 163,7 (C=O) ; 159,7 (C_5) ; 157,1 (C_6) ; 155,1 (C) ; 155,0 (C_{10}) ; 151,1 (C) ; 149,1 (C_{10}) ; 145,5 (C) ; 141,4 (C) ; 137,0 (CH) ; 128,9 (CH) ; 128,5 (CH) ; 127,7 (C_{12} , C_{16}) ; 125,5 (CH) ; 124,5 (CH) ; 122,4 (C_{13} , C_{15}) ; 111,7 (C_{18}) ;



Ethyl 3-(2-furyl)-5-oxo-5-pyridin-2-yl-2-(4-méthylpyridin-2-ylcarbonyl)pentanoate(34)

Un mélange, constitué de 9,3g (45 mmol) du produit (18), 8,96g (45 mmol) du produit (9), 30 mL de méthanol et 1 mL de diéthylamine, est laissé 2 jours sous agitation. A l'issue, le méthanol et la diéthylamine sont évaporés sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2). 15,0g (82%) d'une huile jaune sont recueillis.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,62-8,61 (m, 2H, H_{10} , H_{20}) ; 8,10-7,92 (dd, $J_{8,7} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,9} = 7,4\text{Hz}$, 1H, H_8) ; 7,85-7,75 (d, $J_{7,8} = 7,8\text{Hz}$, 1H, H_7) ; 7,77 (s, 1H, H_{17}) ; 7,45-7,41 (m, 2H, H_9 , H_{19}) ; {7,26 (d, $J_{14,13} = 2,5\text{Hz}$, 0,5×1H, H_{14}) ; 7,16 (d, $J_{14,13} = 1,0\text{Hz}$, 0,5×1H, H_{14})} ; 6,19 (m, 1H, H_{13}) ; {6,10 (d, $J_{12,13} = 3,1\text{Hz}$, 0,5×1H, H_{12}) ; 6,02 (d, $J_{12,13} = 3,4\text{Hz}$, 0,5×1H, H_{12})} ; {5,38-5,32 (d, $J_{2,3} = 8,3\text{Hz}$, 0,5×1H, H_2) ; 5,30-5,26 (d, $J_{2,3} = 8,3\text{Hz}$, 0,5×1H, H_2)} ; 4,61-4,51 (m, 1H, H_3) ; 4,15-3,95 (m, 3H, 2 H_{22} , H_4) ; {3,81-3,73 (dd, $J_{4',4} = 22,7\text{Hz}$, $J_{4',3} = 4,6\text{Hz}$, 0,5×1H, $\text{H}_{4'}$) ; 3,65-3,57 (dd, $J_{4',4} = 22,7\text{Hz}$, $J_{4',3} = 4,6\text{Hz}$, 0,5×1H, $\text{H}_{4'}$)} ; 2,41 (s, 3H, H_{21}) ; {1,13-1,07 (t, $J_{23,22} = 7,2\text{Hz}$, 0,5×3H, H_{23}) ; 1,05-0,99 (t, $J_{23,22} = 7,2\text{Hz}$, 0,5×3H, H_{23})}.



$C_{27}H_{19}NO_4$, MM=421,2

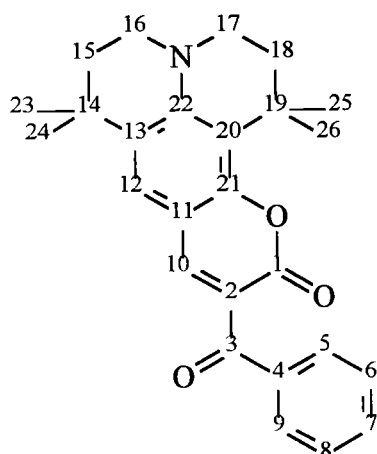
2-Benzoyl-1-[2-oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl]-1,2-dihydro-3H-benzo[f]chromen-3-one (36)

1,2g (12 mmol, 1,64 mL) de diisopropylamine est réfrigérée à -78°C dans 2 mL de THF anhydre. 4,8 mL d'une solution 2,5M de butyllithium (12 mmol) sont additionnés et la température est laissée remonter à l'ambiante. Le milieu réactionnel est à nouveau réfrigéré à -78°C et 0,72g (6 mmol, 0,67 mL) de 2-acétylpyridine est injecté. La température est portée à $10-20^{\circ}\text{C}$ puis est abaissée à -78°C . 1,5g (50 mmol) du composé (35) est injecté en solution dans un mélange THF sec / CH_2Cl_2 sec. La température dans le milieu réactionnel est laissée remonter à 20°C , puis le brut réactionnel est décomposé sur de l'eau glacée. Le pH est ramené à 7 par ajout d'acide acétique. Les solvants sont éliminés par distillation sous pression réduite. Le résidu aqueux est extrait par 3×25 mL de diéthyléther, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 et évaporées. Le solide obtenu est recristallisé dans le méthanol puis est séché à poids constant. 1,85g (88%) d'un solide blanc est collecté.

pf = 164°C

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,61-8,60 (d, $J_{10,9} = 4,2\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 8,24-8,20 (m, 2H, H_{23} , H_{25}) ; 8,20-8,17 (d, $J_{21,20} = 9,0\text{Hz}$, 1H, H_{21}) ; 7,93-7,87 (ddd, $J_{8,7} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,9} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,10} = 2,0\text{Hz}$, 1H, H_8) ; 7,84-7,80 (m, 2H, H_4 , H_{24}) ; 7,70-7,49 (m, 5H ar.) ; 7,43-7,39 (m, 2H ar.) ; 7,37-7,33 (d, $J_{20,21} = 9,0\text{Hz}$, 1H, H_{20}) ; 5,15 (s, 1H, H_2) ; 4,79-4,75 (dd, $J_{3,4} = 11,0\text{Hz}$, $J_{3,4'} = 2,0\text{Hz}$, 1H, H_3) ; 3,94-3,89 (dd, $J_{4,4'} = 19,2\text{Hz}$, $J_{4,3} = 11,0\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 3,67-3,60 (dd, $J_{4',4} = 19,2\text{Hz}$, $J_{4',3} = 2,0\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{4'}$) ; 1,59 (s, 2H, H_2O).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 199,4 ($\text{C}_5=\text{O}$) ; 193,5 ($\text{C}_{11}=\text{O}$) ; 165,3 (C_1) ; 152,6 ($\text{C}_{6/19}$) ; 149,3 ($\text{C}_{19/6}$) ; 149,1 (C_{10}) ; 137,1 (C_8) ; 134,0 (C_{21}) ; 134,0 (C_{12}) ; 131,3 ($\text{C}_{22/27}$) ;



$C_{26}H_{27}NO_3$, MM=401,2

10-Benzoyl-1,1,7,7-tétraméthyl-2,3,6,7-tétrahydro-1*H*,5*H*,11*H*-pyrano[2,3-*f*]pyrido [3,2,1-*ij*]quinolin-11-one (38)

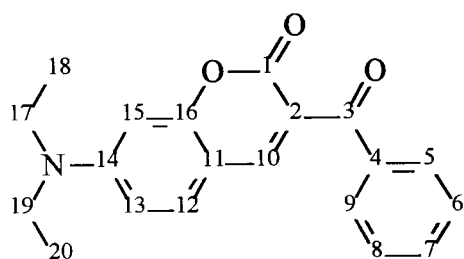
Un mélange constitué par 1,021g (3,7 mmol) de 8-hydroxy-1,1,7,7-tétraméthyljulolidine-9-carbaldéhyde, 0,718g (3,7 mmol) de benzoylacétate d'éthyle, 20 mL de méthanol et 10 gouttes de pipéridine est porté à ébullition pendant 3h. Après refroidissement, le précipité est filtré. 820 mg (55%) du produit attendu d'aspect jaune orangé sont obtenus.

RMN 1H $CDCl_3$ 250MHz : δ (ppm) ; 8,03 (s, 1H, H_{10}) ; 7,83-7,80 (m, 2H, H_5 , H_9) ; 7,58-7,41 (m, 3H, H_6 , H_7 , H_8) ; 7,16 (s, 1H, H_{12}) ; 3,40-3,20 (m, 4H, H_{16} , H_{17}) ; 1,82-1,73 (m, 4H, H_{15} , H_{18}) ; 1,57 (s, 6H, H_{25} , H_{26}) ; 1,29 (s, 6H, H_{23} , H_{24}).

RMN ^{13}C $CDCl_3$ 62,9MHz : δ (ppm); 192,8 ($C_3=O$) ; 159,4 ($C_1=O$) ; 154,5 (C_{21}) ; 148,5 (C_{10}) ; 147,6 ($C_{21/22}$) ; 138,3 ($C_{22/21}$) ; 132,3 (C_7) ; 129,3 (C_5 , C_9) ; 128,8 (C_4) , 128,1 (C_6 , C_8) ; 125,2 (C_{12}) ; 116,3 ($C_{13/20}$) ; 114,7 ($C_{20/13}$) ; 108,3 (C_{11}) ; 47,5 ($C_{15/18}$) ; 47,1 ($C_{18/15}$) ; 39,0 ($C_{16/17}$) ; 35,3 ($C_{17/16}$) ; 32,2 (C_{19}) ; 32,1 (C_{14}) ; 30,2 (C_{25} , C_{26}) ; 28,7 (C_{23} , C_{24}).

Un mélange constitué par 1,72g (10 mmol) de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, 1,93g (10 mmol) d'éthyl 3-pyridin-2-yl-3-oxopropanoate, 20 mL de méthanol et 5 gouttes de pipéridine est porté à ébullition pendant 1h. 5 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, puis le mélange est laissé à refroidir. Le précipité formé est filtré. 2,31 g (77%) du produit attendu d'aspect jaune-vert sont obtenus.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,19 (m, 1H, H_8) ; 7,93-7,89 (d, $J_{13,12} = 9,0\text{Hz}$, 1H, H_{13}) ; 7,87-7,83 (dd, $J_{11,13} = 6,5\text{Hz}$, $J_{11,12} = 2,5\text{Hz}$, 1H, H_{11}) ; 7,54-7,50 (d, $J_{12,13} = 9,0\text{Hz}$, 1H, H_{12}) ; 7,35-7,29 (m, 3H ar.) ; 7,07-7,05 (d, $J_{5,6} = 7,2\text{Hz}$, 1H, H_5) ; 6,93-6,90 (dd, $J_{18,17} = 8,8\text{Hz}$, $J_{18,16} = 2,5\text{Hz}$, 1H, H_{18}) ; 6,54-6,48 (dd, $J_{17,18} = 8,8\text{Hz}$, $J_{17,16} = 6,6\text{Hz}$, 1H, H_{17}) ; 6,36-6,31 (dd, $J_{7,6} = 6,8\text{Hz}$, $J_{7,8} = 6,6\text{Hz}$, 1H, H_7) ; 5,57 (sl, 1H, OH) ; 4,14-3,95 (m, 2H, H_{20}) ; 0,85-0,79 (t, $J_{21,20} = 7,4\text{Hz}$, 3H, H_{21}).



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, MM=321,2

2-Benzoyl-3H-6-N,N-diéthylaminochromène-3-one (41)

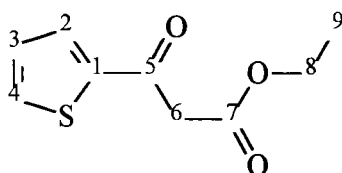
Un mélange constitué par 1,93g (10 mmol) de 4-diéthylaminosalicylaldéhyde, 1,93g (10 mmol) de benzoylacétate d'éthyle, 20 mL de méthanol et 5 gouttes de pipéridine est porté à ébullition pendant 2h. Le mélange est laissé à refroidir. Le précipité formé est filtré. 2,26 g (70%) du produit attendu d'aspect jaune-orangé sont obtenus.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,09 (s, 1H, H_{10}) ; 7,83-7,79 (m, 2H, H_5 , H_9) ; 7,56-7,41 (m, 3H, H_6 , H_7 , H_8) ; 7,37-7,34 (d, $J_{12,13} = 8,8\text{Hz}$, 1H, H_{12}) ; 6,63-6,60 (dd, $J_{13,12} = 8,8\text{Hz}$, $J_{13,15} = 2,3\text{Hz}$, 1H, H_{13}) ; 6,51-6,50 (d, $J_{15,13} = 2,3\text{Hz}$, 1H, H_{15}) ; 3,50-3,42 (q, $J_{17,18} = J_{19,20} = 7,1\text{Hz}$, 4H, H_{17} , H_{19}) ; 1,27-1,22 (t, $J_{18,17} = J_{20,19} = 7,1\text{Hz}$, 6H, H_{18} , H_{20}).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 192,6 ($\text{C}_3=\text{O}$) ; 159,7 ($\text{C}_1=\text{O}$) ; 158,2 ($\text{C}_{14/16}$) ; 152,5

H_3) ; 3,82-3,68 (dd, $J_{4,4'} = 19,0\text{Hz}$, $J_{4,3} = 9,3\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 3,59-3,51 (dd, $J_{4',4} = 19,0\text{Hz}$, $J_{4',3} = 4,0\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{4'}$) ; 3,35-3,27 (q, $J_{24,25} = J_{26,27} = 7,2\text{Hz}$, 4H, H_{24} , H_{26}) ; 1,17-1,12 (t, $J_{25,24} = J_{27,26} = 7,2\text{Hz}$, 6H, H_{25} , H_{27}).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 199,6 ($\text{C}_5=\text{O}$) ; 194,3 ($\text{C}_{11}=\text{O}$) ; 166,2 (C_1) ; 152,8 ($\text{C}_{6/19}$) ; 152,4 ($\text{C}_{19/6}$) ; 149,1 (C_{10}) ; 148,6 (C) ; 136,9 (CH) ; 134,4 (C) ; 133,8 (CH) ; 129,2 (C_{13} , C_{17}) ; 128,8 (C_{14} , C_{16}) ; 128,1 (CH) ; 127,6 (CH) ; 121,1 (CH) ; 108,6 (C_{18}) ; 108,0 (C_{22}) ; 99,7 (C_{20}) ; 55,2 (C_2) ; 44,3 (C_{24} , C_{26}) ; 43,7 (C_4) ; 34,9 (C_3) ; 12,5 (C_{25} , C_{27}).

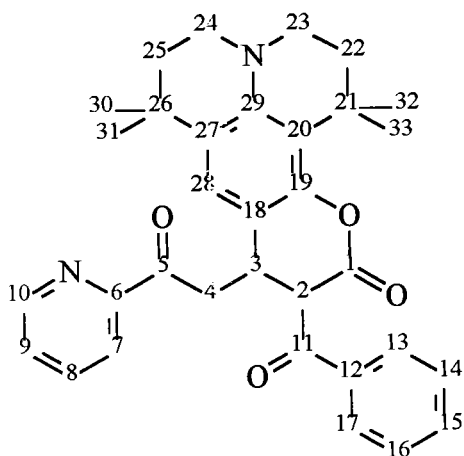


$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$, MM=198,1

Ethyl 3-(thien-2-yl)-3-oxopropanoate (43)

Une dispersion de 17,76g (370 mmol) de NaH à 50% dans l'huile minérale est lavée 3 fois à l'éther de pétrole. 200 mL de THF, 12,26g (100 mmol) de 2-acétylthiophène et 35,44g (300 mmol) de diéthylcarbonate sont ajoutés successivement. Le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 16h. Après refroidissement et décomposition dans la glace, la phase aqueuse est extraite par le dichlorométhane, les phases organiques, réunies, sont lavées par une solution saturée de Na_2CO_3 , séchées sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé. 29,5g (98,5%) d'une huile sont recueillis.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 7,75-7,73 (d, $J_{4,3} = 3,7\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 7,71-7,69 (d, $J_{2,3} = 4,8\text{Hz}$, 1H, H_2) ; 7,15-7,13 (dd, $J_{3,2} = 4,8\text{Hz}$, $J_{3,4} = 3,7\text{Hz}$, 1H, H_3) ; 4,26-4,17 (q, $J_{8,9} = 7,1\text{Hz}$, 2H, H_8) ; 3,92 (s, 2H, H_6) ; 1,29-1,23 (t, $J_{9,8} = 7,1\text{Hz}$, 3H, H_9).

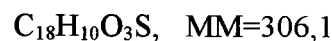
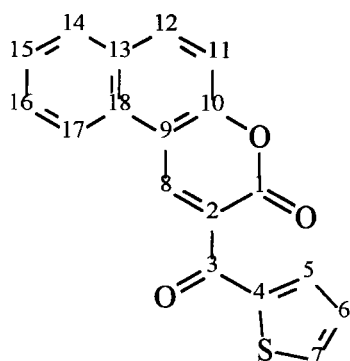


$C_{33}H_{34}N_2O_4$, MM=522,3

10-Benzoyl-9-[2-oxo-2-(2-pyridinyl)éthyl]-1,1,7,7-tétraméthyl-2,3,6,7,9,10-hexahydro-1H,5H,11H-pyrano[2,3-f]pyrido[3,2,1-ij]quinolin-11-one (45)

0,6 g (6 mmol, 0,83 mL) de diisopropylamine est réfrigérée à -78°C dans 3 mL de THF anhydre. 2,4 mL d'une solution 2,5M de butyllithium (6 mmol) sont additionnés et la température est laissée remonter à l'ambiante. Le milieu réactionnel est à nouveau réfrigéré à -78°C et 0,73 g (6 mmol, 0,67 mL) de 2-acétylpyridine est injecté. La température est portée à $10-20^{\circ}\text{C}$ puis est abaissée à 0°C . 803 mg (2 mmol) du composé (38) est injecté en solution dans 5 mL de THF sec. La température dans le milieu réactionnel est laissée remonter à 20°C , puis après 2h30 mn, le mélange est décomposé sur 100 mL d'une solution à 20% d'acide acétique glacée. Le précipité jaune formé est filtré immédiatement. Le solide recueilli est recristallisé dans le méthanol. 1,04g (100%, 2 mmol) d'un solide jaune sont collectés.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,66-8,64 (d, $J_{10,9} = 4,5\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 8,24-8,21 (m, 2H ar.) ; 8,12-8,09 (d, $J_{7,8} = 7,8\text{Hz}$, 1H, H_7) ; 7,91-7,84 64 (ddd, $J_{8,7} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,9} = 7,8\text{Hz}$, $J_{8,10} = 1,7\text{Hz}$, 1H, H_8) ; 7,63-7,46 (m, 4H ar.) ; 6,59 (s, 1H, H_{28}) ; 4,95-4,94 (d, $J_{2,3} = 1,9\text{Hz}$, 1H, H_2) ; 3,92-3,86 (m, 1H, H_3) ; 3,84-3,72 (dd, $J_{4,4'} = 18,9\text{Hz}$, $J_{4,3} = 10,0\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 3,56-3,52 (dd, $J_{4',4} = 18,9\text{Hz}$, $J_{4',3} = 3,5\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{4'}$) ; 3,10-3,04 (m, 4H, H_{23} , H_{24}) ; 1,90-1,60 (m, 4H, H_{22} , H_{25}) ; 1,59 (s, 6H, H_{32} , H_{33}) ; 1,52 (s, 6H, H_{30} , H_{31}).

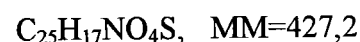
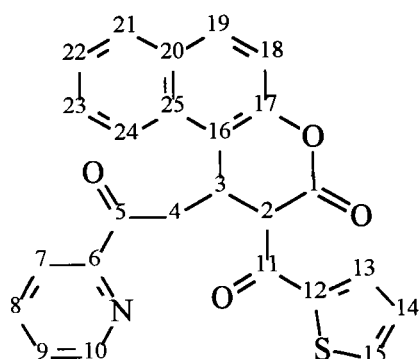


2-(Thién-2-oyl)-3*H*-benzo[*f*]chromèn-3-one (47)

Un mélange constitué par 3,44 g (20 mmol) de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, 3,96 g (20 mmol) de 2-thiénylacétate d'éthyle (**43**), 80 mL de méthanol et 3 gouttes de pipéridine sont portés à ébullition pendant 3h. Après refroidissement, le précipité est filtré. 4,92 g (80%) du produit d'aspect jaune sont obtenus.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,93 (s, 1H, **H₈**) ; 8,29-8,25 (d, $J_{14,15} = 8,4\text{Hz}$, 1H, **H₁₄**) ; 8,14-8,10 (d, $J_{12,11} = 9,0\text{Hz}$, 1H, **H₁₂**) ; 7,97-7,94 (d, $J_{17,16} = 7,9\text{Hz}$, 1H, **H₁₇**) ; 7,83-7,71 (m, 3H, **H₅**, **H₇**, **H₁₅**) ; 7,65-7,59 (dd, $J_{16,17} = 7,9\text{Hz}$, $J_{16,15} = 7,1\text{Hz}$, 1H, **H₁₆**) ; 7,55-7,51 (d, $J_{11,12} = 9,0\text{Hz}$, 1H, **H₁₁**) ; 7,20-7,17 (dd, $J_{6,7} = 4,6\text{Hz}$, $J_{6,5} = 4,1\text{Hz}$, 1H, **H₆**).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 171,0 (**C₃=O**) ; 160,2 (**C₁=O**) ; 154,0 (**C₁₀**) ; 142,1 (**C₄**) ; 140,0 (**C₈**) ; 134,5 (2**CH**) ; 133,0 (**CH**) ; 129,4 (**C**) ; 128,5 (**C**) ; 128,3 (**CH**) ; 128,1 (**CH**) ; 127,7 (**CH**) ; 126,8 (**CH**) ; 125,7 (**CH**) ; 124,2 (**C₁₃**) ; 120,9 (**C₁₁**) ; 115,7 (**C₉**).

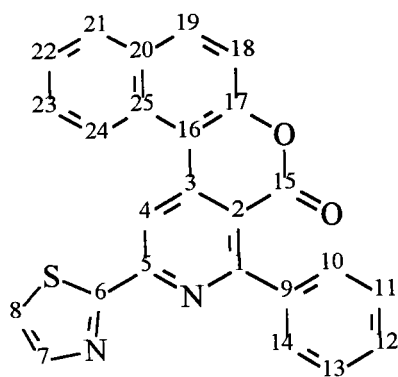


1-[2-Oxo-2-(2-pyridinyl)ethyl]-2-(2-thienylcarbonyl)-1,2-dihydro-3H-benzo[f]chromen-3-one (49)

1,8 g (18 mmol, 2,50 mL) de diisopropylamine est réfrigérée à -78°C dans 10 mL de THF anhydre. 7,2 mL d'une solution 2,5M de butyllithium (18 mmol) sont additionnés et la température est laissée remonter à l'ambiante. Le milieu réactionnel est à nouveau réfrigéré à -78°C et 2,18 g (18 mmol, 2,02 mL) de 2-acétylpyridine sont injectés. La température est portée à $10-20^\circ\text{C}$ puis est abaissée à -78°C . 1,84 g (6 mmol) du composé (47) est injecté en solution dans du THF sec. La température dans le milieu réactionnel est laissée remonter à 20°C , puis après 1h, le mélange est décomposé sur 200 mL d'une solution à 20% d'acide acétique glacée. Le précipité formé est filtré immédiatement. Le solide recueilli est recristallisé dans le méthanol. 2,23g (87%) d'un solide blanc sont collectés.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,61-8,60 (m, 2H ar.) ; 8,19-8,16 (d, $J_{7,8} = 7,8\text{Hz}$, 1H, H_7) ; 7,94-7,87 (ddd, $J_{23,24} = 8,7\text{Hz}$, $J_{23,22} = 7,0\text{Hz}$, $J_{23,21} = 1,6\text{Hz}$, 1H, H_{23}) ; 7,87-7,76 (m, 3H ar.) ; 7,72-7,70 (d, $J_{10,9} = 4,9\text{Hz}$, 1H, H_{10}) ; 7,55-7,38 (m, 3H ar.) ; 7,35-7,32 (d, $J_{18,19} = 8,9\text{Hz}$, 1H, H_{18}) ; 7,30-7,27 (dd, $J_{14,15} = 4,7\text{Hz}$, $J_{14,13} = 3,9\text{Hz}$, 1H, H_{14}) ; 5,00 (d, $J_{2,3} = 1,1\text{Hz}$, 1H, H_2) ; 4,86-4,81 (m, 1H, H_3) ; 3,95-3,82 (dd, $J_{4,4'} = 19,5\text{Hz}$, $J_{4,3} = 11,4\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 3,69-3,60 (dd, $J_{4',4} = 19,5\text{Hz}$, $J_{4',3} = 2,6\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{4'}$).

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 199,4 ($\text{C}_5=\text{O}$) ; 185,8 ($\text{C}_{11}=\text{O}$) ; 164,8 ($\text{C}_1=\text{O}$) ; 152,4 (C_6) ; 149,1 (C_{10}) ; 149,1 (C_{17}) ; 141,4 (C) ; 137,1 (CH) ; 135,7 (CH) ; 134,8 (CH) ; 131,3 (C) ; 130,1 (C) ; 129,8 (CH) ; 129,0 (CH) ; 128,8 (CH) ; 128,7 (CH) ; 127,8 (CH) ; 127,4 (CH) ; 125,1 (CH) ; 121,9 (CH) ; 117,3 (C_{18}) ; 115,9 (C_{16}) ; 54,5 (C_2) ; 41,6 (C_4) ; 32,1 (C_3).

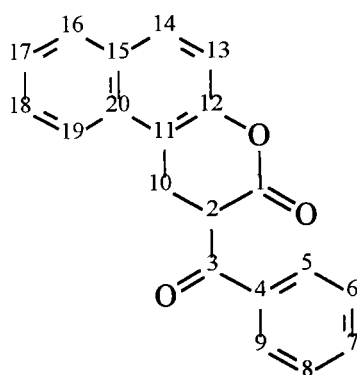


$C_{25}H_{14}N_2O_2S$, MM=406,2

4-Phényl-2-(1,3-thiazol-2-yl)-5H-benzo[5,6]chromène-3-one (51)

RMN 1H $CDCl_3$ 250MHz : δ (ppm) ; 9,32 (s, 1H, H_4) ; 8,89-8,85 (d, $J_{21,22} = 8,5$ Hz, 1H, H_{21}) ; 8,07-7,98 (m, 2H ar.) ; 8,06-8,05 (d, $J_{7,8} = 3,2$ Hz, 1H, H_7) ; 7,85-7,64 (m, 4H ar.) ; 7,59-7,58 (d, $J_{8,7} = 3,2$ Hz, 1H, H_8) ; 7,56-7,53 (m, 3H ar.) ; 7,50-7,46 (d, $J_{18,19} = 9,0$ Hz, 1H, H_{18}).

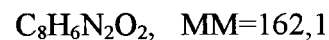
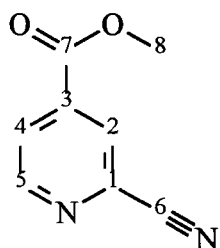
RMN ^{13}C $CDCl_3$ 62,9MHz : δ (ppm); 168,1 ($C_{15}=O$) ; 164,4 (C_6) ; 158,4 (C_{17}) ; 152,8 (C) ; 152,2 (C) ; 145,4 (C) ; 140,2 (C) ; 134,2 (CH) ; 131,5 (C) ; 129,6 (CH) ; 129,6 (CH) ; 129,5 (C_{11} , C_{13}) ; 129,3 (CH) ; 129,2 (CH) ; 127,9 (C_{10} , C_{14}) ; 127,6 (CH) ; 125,9 (CH) ; 124,6 (CH) ; 123,4 (C_{16}) ; 117,1 (C_4) ; 114,9 (C_5) ; 114,0 (C_{18}) ; 111,1 (C_2).



$C_{20}H_{14}O_3$, MM=334,2

2-Benzoyl-1,2-dihydro-3H-benzo[f]chromène-3-one (52)

RMN 1H $CDCl_3$ + DMSO 250MHz : δ (ppm) ; 7,86-7,83 (d, $J_{19,18} = 8,0$ Hz, 1H, H_{19}) ; 7,78-7,72 (m, 4H ar.) ; 7,60-7,54 (m, 1H ar.) ; 7,48-7,35 (m, 4H ar.) ; 7,30-7,26 (d, $J_{13,14} = 8,7$ Hz, 1H, H_{13}) ; 5,73-5,70 (t, $J_{2,10} = 3,7$ Hz, 1H, H_2) ; 3,91-3,89 (t, $J_{10,2} = 3,7$ Hz, 2H, H_{10}).

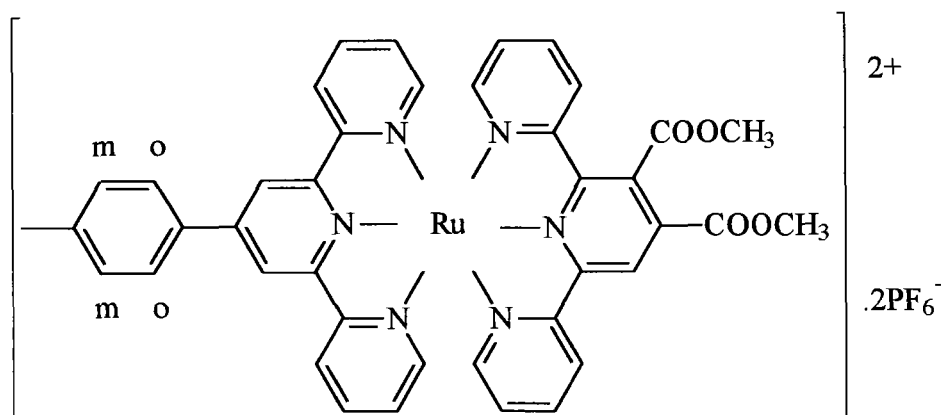


Méthyl-2-cyano-4-picolinate (54)

A une solution contenant 54,4 g (1,11 mol) de NaCN dans 200 mL d'eau à -5°C , additionner en 1h30 une solution contenant 0,37 mol de méthylsulfate de 1-méthoxy-4-carboxyméthylpyridinium dans 90 mL d'eau. Il se forme une pâte blanche. Le milieu réactionnel est ensuite laissé remonter à température ambiante. Le précipité est filtré, repris par CH_2Cl_2 , lavé à l'eau, séché et évaporé. Les cristaux roses obtenus sont recristallisés dans le benzène. 40,0 g (67%) du produit attendu sont isolés.

RMN ^1H CDCl_3 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,90-8,88 (d, $J_{5,4} = 4,9\text{Hz}$, 1H, H_5) ; 8,24-8,23 (d, $J_{2,4} = 1,7\text{Hz}$, 1H, H_2) ; 8,08-8,06 (dd, $J_{4,5} = 4,9\text{Hz}$, $J_{4,2} = 1,7\text{Hz}$, 1H, H_4) ; 4,05 (s, 3H, H_8) .

RMN ^{13}C CDCl_3 62,9MHz : $\delta(\text{ppm})$; 163,6 (C_7) ; 152,0 (C_5) ; 138,7 (C_3) ; 134,8 (C_1) ; 127,6 (C_4) ; 126,0 (C_2) ; 116,5 (C_6) ; 53,3 (C_8) .

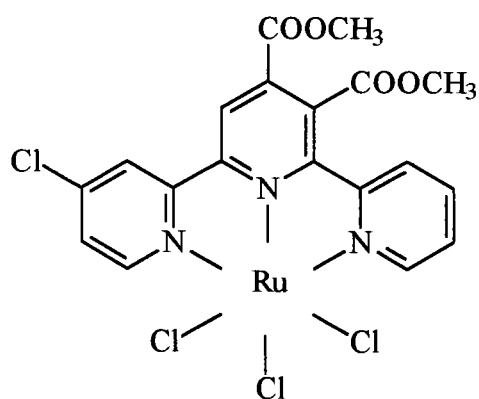


Diméthyl bis-hexafluorophosphate de ruthénium 4'-*p*-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (57)

110 mg (0,207 mmol) de Ru(tpy)Cl₃ (**60**) (avec tpy = 4'-*p*-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine) sont dissous dans 20 mL d'acétone. 156 mg (0,800 mmol) d'AgBF₄ sont ajoutés, puis la solution est portée à ébullition pendant 2h. Les sels d'argent insolubles sont filtrés sur Célite® et 20 mL de butanol sont ajoutés au filtrat. L'acétone du filtrat est évaporée et 72,4 mg (0,207 mmol) du ligand (**24**) sont ajoutés. La solution désoxygénée est chauffée 5h à 110°C. Après refroidissement, le butanol est évaporé sous pression réduite, le résidu est solubilisé dans 10 mL d'acétone puis une solution aqueuse de KPF₆ est ajoutée. Après évaporation de l'acétone, le précipité formé est collecté et chromatographié sur gel de silice (éluant acétone/eau/KNO₃ sat. : 9/1/0.05, v/v). 140 mg (64%) de l'attendu (**57**) est isolé sous la forme d'un solide rouge. Sont également isolés 15 mg (6%) de complexe homoleptique Ru(tpy)₂(PF₆)₂.

RMN ¹H CDCl₃ 250MHz : δ(ppm)¹⁴¹ ; 9,22 (s, 1H, **H_{5'}**) ; 8,99 (s, 2H, **H_{3'a}**, **H_{5'a}**) ; 8,66-8,63 (d, *J*_{3,4} = 7,5Hz, 1H, **H₃**) ; 8,63-8,60 (d, *J*_{3a,4a} = *J*_{3''a,5''a} = 7,9Hz, 2H, **H_{3a}**, **H_{3''a}**) ; 8,14-8,11 (d, *J*_{3''a,4''a} = 8,4Hz, 1H, **H_{3''a}**) ; 8,11-8,08 (d, *J*_{oa,ma} = 8,1Hz, 2H, 2×(**H_{oa}**)) ; 7,99-7,90 (m, 4H, **H_{4a}**, **H_{4'a}**, **H₄**, **H_{4''}**) ; 7,59-7,53 (m, 3H, 2×(**H_{ma}**), **H₆**) ; 7,48-7,46 (d, *J*_{6''a,5''a} = 5,5Hz, 1H, **H_{6''}**) ; 7,31-7,20 (m, 4H, **H_{6a}**, **H_{6'a}**, **H₅**, **H_{5''}**) ; 7,16-7,11 (m, 2H, **H_{5a}**, **H_{5''a}**) ; 4,20 (s, 3H, **H_{4'}**) ; 4,15 (s, 3H, **H_{3'}**) ; 2,53 (s, 3H, **CH₃ *p*-tolyl**).

FAB/MS : (m/z) ; 919,1 ([M-PF₆]⁺, 27%) ; 774,1 ([M-2PF₆]⁺, 60%) ; 715 ([M-2PF₆-CO₂CH₃]⁺, 13%) ; 656,1 ([M-2PF₆-2CO₂CH₃]⁺, 49%) ; 531,4 ([M]²⁺, 20%) ; 424,0

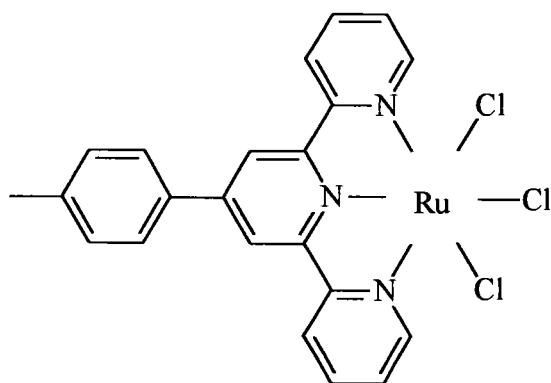


$C_{19}H_{14}Cl_4N_3O_4Ru$, MM=591,1

Diméthyl trichlorure de ruthénium 4''-chloro-2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (59)

192 mg (0,5mmol) du ligand (25) et 164 mg (0,625 mmol) de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ sont dissous dans 17 mL d'éthanol. La solution est chauffée 2h30 au reflux. Après refroidissement, le précipité est filtré, lavé abondamment à l'éthanol puis à l'éther éthylique. 295 mg (100%) d'un solide rouge-brun sont recueillis.

Produit non caractérisé

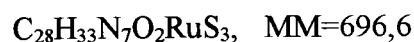
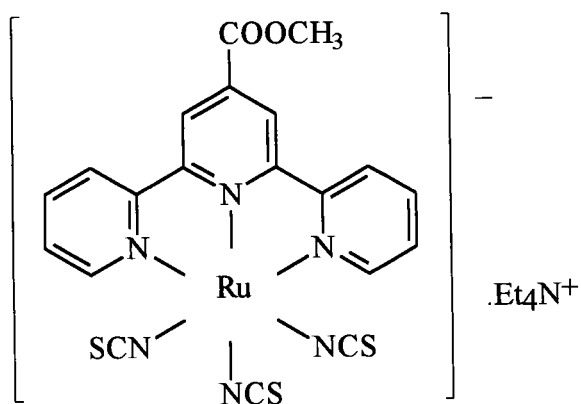


$C_{22}H_{17}Cl_3N_3Ru$, MM=530,6

Trichlorure de ruthénium 4'p-tolyl-2,2'-6',2''-terpyridine (60)

Ce complexe a été préparé à Strasbourg de la façon décrite pour les composés (58) et (59) par l'équipe de Jean-Pierre Sauvage. Il est dorénavant commercialisé par Aldrich.

Produit non caractérisé

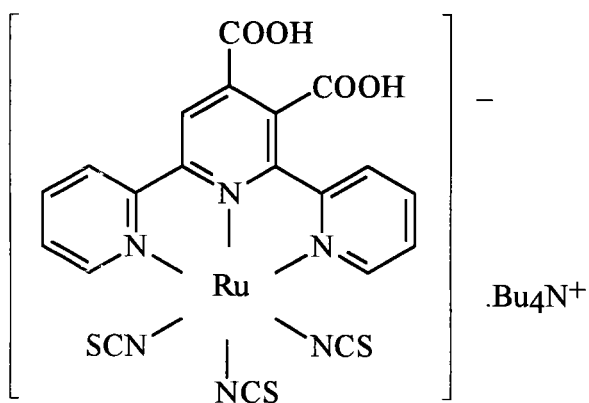


Méthyl triisothiocyanate de ruthénium 2,2'-6',2''-terpyridine-4'-carboxylate, tétraéthylammonium (62)

Le produit est préparé de la même façon que précédemment pour le composé **(61)**, à partir du complexe **(67)**. Les rendements sont identiques. (produit solide, bleu foncé).

RMN ^1H Pyridine D_5 200MHz : $\delta(\text{ppm})$; 8,92-8,90 (d, $J_{3,4} = J_{3'',4''} = 4,7\text{Hz}$, 2H, H_3 , $\text{H}_{3''}$) ; 7,76 (s, 2H ar.) ; 8,33-8,29 (m, 2H ar.) ; 7,73-7,65 (m, 2H ar.) ; 7,17-7,12 (m, 2H ar.) ; 4,02 (s, 3H, H_4) ; 3,27-3,16 (q, $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 8,9\text{Hz}$, 8H, CH_2) ; 1,21-1,13 (t, $J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 8,9\text{Hz}$, 12H, CH_3).

FAB/MS : (m/z) ; 567,0 ($[\text{M}-\text{Et}_4\text{N}]^+$, 4%).



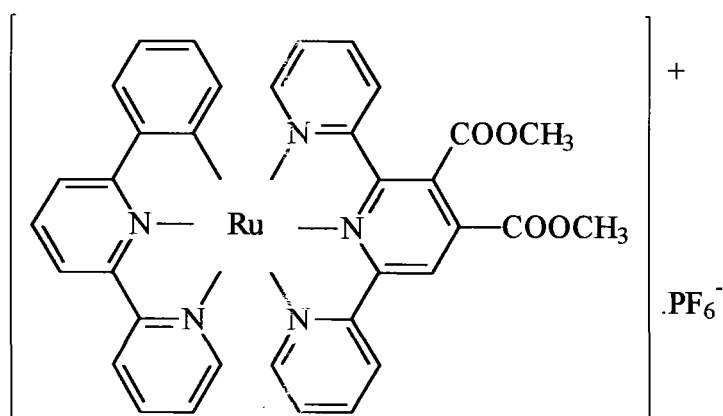
$\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_7\text{O}_4\text{RuS}_3$, MM=838,7

Acide triisothiocyanate de ruthénium 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylique, tétraéthylammonium (64)

Le produit est préparé de la même façon que précédemment, pour le composé **(63)**, à partir du complexe **(61)**. Le rendement diffère: 15 mg (41%) d'une poudre violette sont isolés.

RMN ^1H CD_3OD 250MHz : $\delta(\text{ppm})$; 9,10-9,08 (m, 1H ar.) ; 9,05-8,92 (m, 1H ar.) ; 8,80-8,68 (m, 2H ar.) ; 8,44-8,40 (m, 1H ar.) ; 8,09-7,93 (m, 2H ar.) ; 7,76-7,66 (m, 2H ar.) ; 3,26-3,20 (m, 8H, CH_2N) ; 1,66-1,60 (m, 8H, CH_2) ; 1,45-1,36 (m, 8H, CH_2) ; 1,05-0,99 (t, $J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7,2\text{Hz}$, 12H, CH_3).

FAB/MS : (m/z) ; 481,2 ($[\text{M}-2\text{NCS}]^-$, 52%).



Diméthyl hexafluorophosphate de ruthénium 6-phényl-2,2'-bipyridine 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (66)

56 mg (0,1 mmol) du produit (58) sont déchlorés par ajout de 58 mg (0,3 mmol) d'AgBF₄ dans 15 mL d'acétone. Le mélange est porté à ébullition pendant 2h. Après refroidissement, AgCl est filtré sur Célite®, et 20 mL de butanol sont ajoutés. L'acétone est évaporée sous pression réduite et 23 mg du ligand cyclométallant (15) sont ajoutés. La solution est chauffée 8h à 110°C. La solution refroidie est dévolatilisée sous pression réduite. Le résidu est repris dans le minimum de CH₃CN puis une solution de KPF₆ est ajoutée jusqu'à début de précipitation. L'acétonitrile est alors évaporé pour compléter la précipitation. Le solide recueilli, de couleur violette est chromatographié sur gel de silice, (éluant acétone/eau/KNO₃ sat. : 9/1/0.005). Le produit est isolé à raison de 36 mg (43%) d'un solide violet.

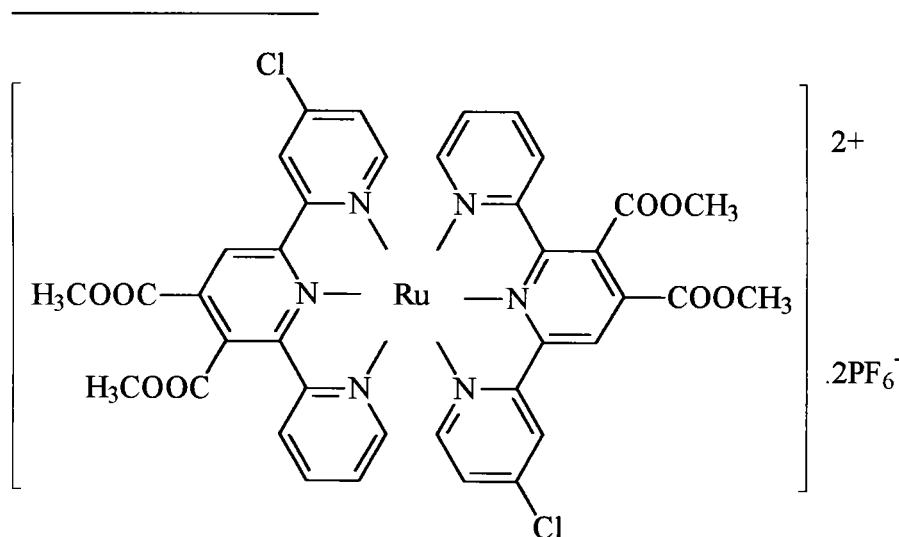
RMN ¹H Acétone D₆, 200MHz : δ(ppm) ; 9,30 (s, 1H, **H₅**) ; 8,91-8,89 (m, 1H ar.) ; 8,73-8,70 (m, 2H ar.) ; 8,46-8,44 (m, 1H ar.) ; 8,29-8,27 (m, 2H ar.) ; 8,00-7,89 (m, 5H ar.) ; 7,76-7,45 (m, 2H ar.) ; 7,35-7,25 (m, 2H ar.) ; 7,20-7,16 (m, 1H ar.) ; 6,75-6,71 (m, 1H ar.) ; 6,53-6,49 (m, 1H ar.) ; 5,64-5,60 (m, 1H ar.) ; 4,23 (s, 3H, **H_{4'}**) ; 4,12 (s, 3H, **H_{3'}**).

FAB/MS : (m/z) ; 682,0 ([M-PF₆]⁺, 100%).

chromatographie sur gel de silice (éluant : gradient acétone/eau/KNO₃ : 9/1/0,05 à 1/1/0,05). 91 mg (84%) du produit attendu **(68)** sont collectés puis 10 mg (9%) du complexe **(71)** sont isolés.

RMN ¹H Acétonitrile D₃, 200MHz : δ(ppm) ; 9,25 (s, 2H, **H_{5'}**) ; 8,67-8,63 (d, $J_{6,5} = 7,9\text{Hz}$, 2H, **H₆**) ; 8,17-8,12 (d, $J_{6'',5''} = 7,8\text{Hz}$, 2H, **H_{6''}**) ; 8,02-7,95 (ddd, $J_{5,6} = 7,8\text{Hz}$, $J_{5,4} = 6,2\text{Hz}$, $J_{5,3} = 1,6\text{Hz}$, 2H, **H₅**) ; 7,98-7,91 (ddd, $J_{5,6} = 7,8\text{Hz}$, $J_{5,4} = 6,2\text{Hz}$, $J_{5,3} = 1,6\text{Hz}$, 2H, **H_{5''}**) ; 7,46-7,42 (dd, $J_{3,4} = 5,7\text{Hz}$, $J_{3,5} = 1,6\text{Hz}$, 2H, **H₃**) ; 7,40-7,37 (dd, $J_{3'',4''} = 5,7\text{Hz}$, $J_{3'',5''} = 1,6\text{Hz}$, 2H, **H_{3''}**) ; 7,28-7,22 (dd, $J_{4'',5''} = 6,2\text{Hz}$, $J_{4'',3''} = 5,7\text{Hz}$, 2H, **H₄**) ; 7,25-7,18 (dd, $J_{4,5} = 6,2\text{Hz}$, $J_{4'',3''} = 5,7\text{Hz}$, 2H, **H_{4''}**) ; 4,22 (s, 6H, **H_{4'}**) ; 4,17 (s, 6H, **H_{3'}**).

FAB/MS : (m/z) ; 945,1 ([M-PF₆]⁺, 40%) ; 800,1 ([M-2PF₆]⁺, 100%) ; 769,1 ([M-2PF₆-OCH₃]⁺, 5%) ; 741,1 ([M-2PF₆-COOCH₃]⁺, 15%) ; 683,1 ([M-2PF₆-2COOCH₃]⁺, 16%) ; 400,1 ([M-2PF₆]²⁺, 100%).



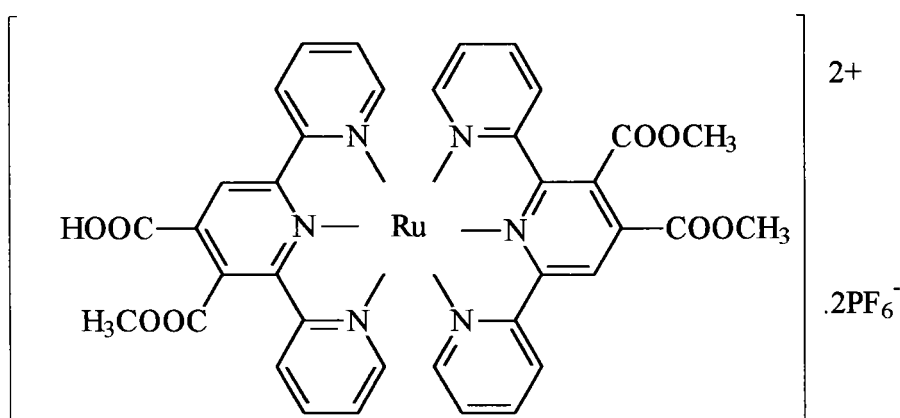
$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}$, MM=1158,5

Tétraméthyl bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (**69**)

Une solution contenant 147,8mg (0,25 mmol) du composé **(59)**, 25 mL d'acétone et 146,1 mg d'AgBF₄ (0,75 mmol) est portée à reflux du solvant pendant 2h. Après refroidissement, la solution est filtrée sur célite, 25 mL de butanol sont ajoutés puis l'acétone est évaporée. 96 mg (0,25 mmol) du ligand **(25)** sont ajoutés, puis la solution est désoxygénée et chauffée 5h à

0,5×1H ar.) ; 6,09-6,08 (dd, $J = 2,2\text{Hz}$, $J = 0,7\text{Hz}$, 0,5×1H ar.)} ; { 4,15 (s, 0,5×3H, **OCH₃**) ; 4,13 (s, 0,5×3H, **OCH₃**)} ; { 4,06 (s, 0,5×3H, **OCH₃**) ; 4,05 (s, 0,5×3H, **OCH₃**)} ; { 3,91 (s, 0,5×3H, **OCH₃**) ; 3,90 (s, 0,5×3H, **OCH₃**)} ; { 3,28 (s, 0,5×3H, **OCH₃**) ; 3,27 (s, 0,5×3H, **OCH₃**)}.

FAB/MS : (m/z) ; 905,0 ([M+HCl+H]⁺, 90%) ; 869,0 ([M+H]⁺, 24%) ; 812,0 ([M-CO₂CH₃+H]⁺, 6%) ; 751,0 ([M-2CO₂CH₃+H]⁺, 9%) ; 520,0 ([M-C₁₉H₁₄N₃O₄Cl+HCl]⁺ = [Ru(LeCl)+HCl]⁺, avec LeCl = **(25)**, 45%) ; 484,0 ([M-C₁₉H₁₄N₃O₄Cl]⁺ = ([Ru(LeCl)]⁺), avec LeCl = **(25)**, 13%) ; 352,1 ([LeCl-OCH₃]⁺, 17%).



$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}$, MM=1075,1

Acide bis hexafluorophosphate de ruthénium (diméthyl-2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate) 3'-méthoxycarbonyl-2,2'-6',2''-terpyridine-4'-carboxylique (71)

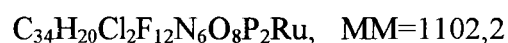
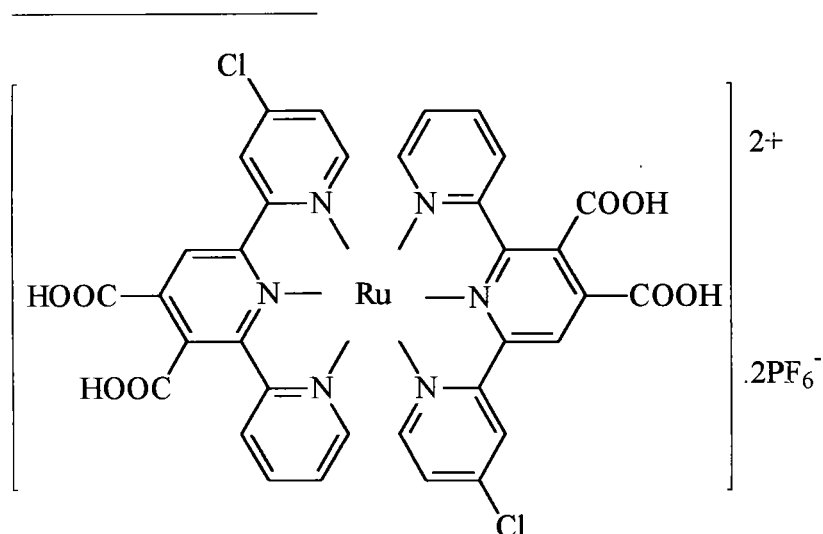
Remarque : l'indice " a " dans la description ci-après correspond à un proton porté par le ligand partiellement saponifié.

RMN ¹H CD₃CN 250MHz : δ (ppm) ; 9,22 (s, 2H, **H_{5'}**, **H_{5'a}**) ; 8,65-8,60 (m, 2H, **H₆**, **H_{6a}**) ; 8,15-8,09 (m, 2H, **H_{6''}**, **H_{6''a}**) ; 8,00-7,70 (m, 4H, **H₅**, **H_{5a}**, **H_{5''}**, **H_{5''a}**) ; 7,44-7,35 (m, 4H, **H₃**, **H_{3a}**, **H_{3''}**, **H_{3''a}**) ; 7,25-7,19 (m, 4H, **H₄**, **H_{4a}**, **H_{4''}**, **H_{4''a}**) ; 4,20 (s, 3H, **H_{4'}**) ; 4,17 (s, 3H, **H_{3'a}**) ; 4,15 (s, 3H, **H_{3'}**).

acidifiée à pH=1 par addition d'HCl conc., le complexe est précipité par ajout d'une solution de KPF₆. La suspension est partiellement évaporée sous pression réduite à un volume de 10 mL. Le précipité formé est filtré et séché sur P₂O₅. 68 mg (90%) d'un solide rouge vif sont recueillis.

RMN ¹H D₂O 250MHz : δ (ppm) ; 8,74 (s, 2H, **H**_{5'}) ; 8,48-8,44 (d, $J_{6,5}$ = 8,0Hz, 2H, **H**₆) ; 8,35-8,31 (d, $J_{6'',5''}$ = 8,0Hz, 2H, **H**_{6''}) ; 7,77-7,72 (dd, $J_{5,6}$ = 8,0Hz, $J_{5,4}$ = 7,9Hz, 2H, **H**₅) ; 7,68-7,63 (dd, $J_{5'',6''}$ = 8,0Hz, $J_{5'',4''}$ = 7,9Hz, 2H, **H**_{5''}) ; 7,33-7,31 (d, $J_{3,4}$ = 5,9Hz, 2H, **H**₃) ; 7,22-7,19 (d, $J_{3'',4''}$ = 5,9Hz, 2H, **H**_{3''}) ; 7,01-6,92 (m, 4H, **H**₄, **H**_{4''}).

FAB/MS : (m/z) ; en cours d'analyse.



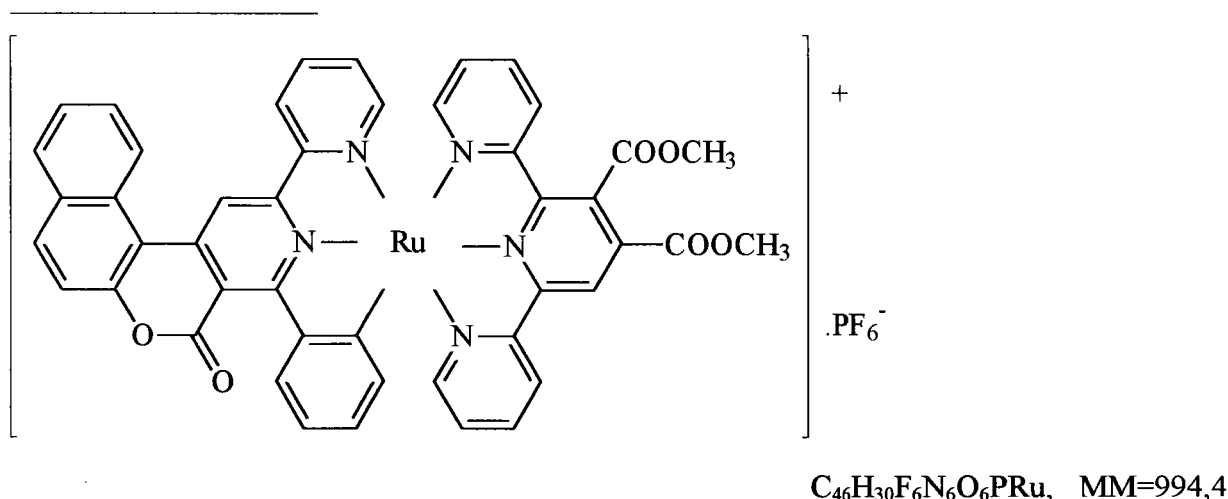
Acide bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4''-chloro-2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylique (74)

A une solution désoxygénée de 100 mg (0,0863 mmol) de **(69)** dans 2 mL de DMF anhydre, injecter 0,7 g (3,46 mmol, 0,5 mL) de (CH₃)₃SiI, puis 3 mL de CHCl₃ sec. La solution est chauffée 32h à 80°C. Après refroidissement, les solvants sont évaporés sous pression réduite, puis 10 mL d'eau et 10 mL d'acétone sont ajoutés. Une solution de KPF₆ est additionnée et le solide rouge formé est précipité quantitativement par évaporation de l'acétone. Le précipité est isolé puis dissous dans 100 mL d'eau et lavé par 10×50 mL de benzène. La phase aqueuse est acidifiée à pH=1 par addition d'HCl conc., le complexe est précipité par ajout d'une solution

Remarque : l'indice " c " dans la description ci-après correspond à un proton porté par le ligand à coumarine condensée (**32**).

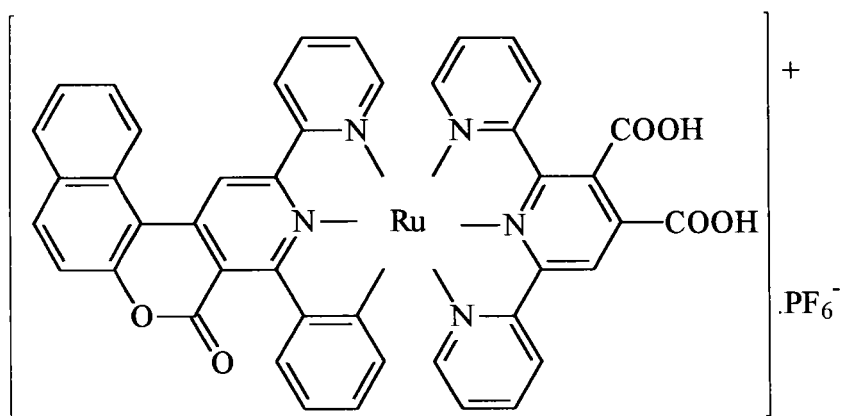
RMN ^1H CD_3CN , 200MHz : δ (ppm) ; 9,10 (s, 1H, $\text{H}_{5'}$) ; 8,87 (s, 1H, $\text{H}_{5'c}$) ; 8,76-8,72 (d, $J_{6,5} = 8,1\text{Hz}$, 1H, H_6) ; 8,61-8,57 (d, $J_{6'',5''} = 8,1\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{6''}$) ; 8,38-8,33 (d, $J_{6c,5c} = 9,1\text{Hz}$, 1H, H_{6c}) ; 8,29-8,25 (dd, $J_{6''c,5''c} = 8,4\text{Hz}$, $J_{6''c,4''c} = 1,0\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{6''c}$) ; 8,16-8,11 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 1H ar.) ; 7,99-7,90 (ddd, $J = 8,2\text{Hz}$, $J = 7,6\text{Hz}$, $J = 1,4\text{Hz}$, 1H ar.) ; 7,88-7,76 (m, 2H ar.) ; 7,62-7,58 (d, $J = 5,7\text{Hz}$, 1H ar.) ; 7,53-7,50 (d, $J = 5,7\text{Hz}$, 1H ar.) ; 7,48-7,46 (d, $J = 5,7\text{Hz}$, 1H ar.) ; 7,21-7,09 (m, 3H ar.) ; 6,97-6,91 (d, $J_{9,8} = 2,5\text{Hz}$, 1H, H_9) ; 6,69-6,63 (m, 2H ar.) ; 6,53-6,45 (ddd, $J = 7,4\text{Hz}$, $J = 7,4\text{Hz}$, $J = 1,5\text{Hz}$, 1H ar.) ; 5,64-5,60 (dd, $J = 7,6\text{Hz}$, $J = 1,2\text{Hz}$, 1H ar.) ; 4,20 (s, 3H, H_4) ; 4,10 (s, 3H, H_3) ; 3,63-3,52 (q, $J_{10,11} = J_{12,13} = 7,0\text{Hz}$, 4H, H_{10} , H_{12}) ; 1,31-1,24 (t, $J_{11,10} = J_{13,12} = 7,0\text{Hz}$, 6H, H_{11} , H_{13}).

FAB/MS : (m/z) ; 1016,3 ($[\text{M}]^+$, 3%) ; 871,4 ($[\text{M-PF}_6]^+$, 100%) ; 841,3 4 ($[\text{M-PF}_6-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, diacide, 7%) ; 823,1 ($[\text{M-PF}_6-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]^+$, anhydride, 8%) ; 813,3 ($[\text{M-PF}_6-\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 11%) ; 754,2 ($[\text{M-PF}_6-2\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 5%) ; 521,9 ($[\text{M-(32)}]^+$, 8%) ; 436,1 ($[\text{M}]^{2+}$, 10%).



Diméthyl hexafluorophosphate de ruthénium (4-phényl-2-(pyridin-2-yl)-5H-benzo[5,6]-chromeno[3,4-c]-pyridin-5-one) 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylate (76**)**

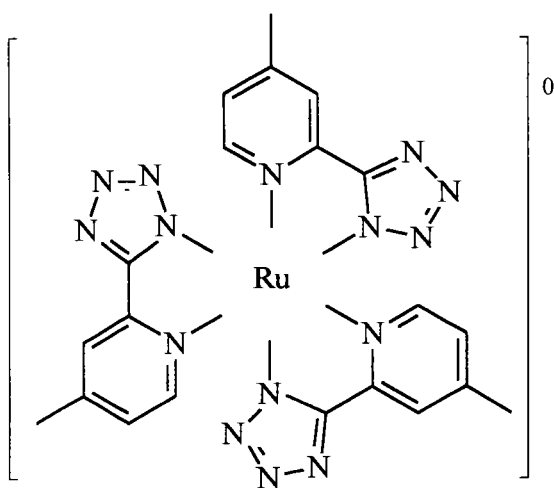
Une solution de 55,7 mg (0,10 mmol) du complexe (**58**) dans 15 mL d'acétone est portée à reflux en présence de 58,4 mg (0,30 mmol) d' AgBF_4 pendant 2h. Le précipité blanc d' AgCl est filtré sur Célite® après refroidissement. L'acétone est évaporée sous pression réduite et 15 mL de DMF sont ajoutés, puis 40,0 mg (0,10 mmol) du ligand (**30**). La solution est portée 5h au



$C_{44}H_{26}F_6N_5O_6PRu$, MM=990,4

Acide hexafluorophosphate de ruthénium (4-phényl-2-(pyrid-2-yl)-5H-benzo[5,6]-chromeno[3,4-c]-pyridin-5-one) 2,2'-6',2''-terpyridine-3',4'-dicarboxylique (77)

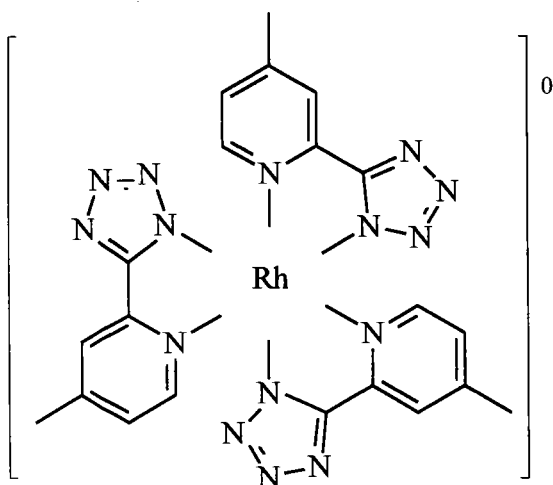
RMN 1H CD_3CN , 250MHz : δ (ppm) ; 9,36 (s, 1H, H_S) ; 9,07 (s, 1H, $H_{S'e}$) ; 9,07-9,04 (d, $J = 8,6Hz$, 1H ar.) ; 8,69-8,65 (d, $J = 8,3Hz$, 1H ar.) ; 8,60-8,58 (d, $J = 8,1Hz$, 1H ar.) ; 8,43-8,40 (d, $J = 7,4Hz$, 1H ar.) ; 8,27-8,24 (d, $J = 8,9Hz$, 1H ar.) ; 8,20-8,17 (d, $J = 8,8Hz$, 1H ar.) ; 7,96-7,88 (m, 3H ar.) ; 7,84-7,70 (m, 3H ar.) ; 7,70-7,65 (d, $J = 8,9Hz$, 1H ar.) ; 7,57-7,47 (m, 3H ar.) ; 7,19-7,08 (m, 3H ar.) ; 6,75-6,68 (dd, $J = 7,6Hz$, $J = 7,6Hz$, 1H ar.) ; 6,55-6,49 (dd, $J = 7,6Hz$, $J = 7,6Hz$, 1H ar.) ; 5,81-5,78 (d, $J = 7,4Hz$, 1H ar.).



$C_{21}H_{18}N_{15}Ru$, MM=581,4

Tris 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazolure de ruthénium^{III} (78)

Additionner 10,0mL d'une solution à 0,1 M de NaOH sur une solution de 161,0 mg (1,0



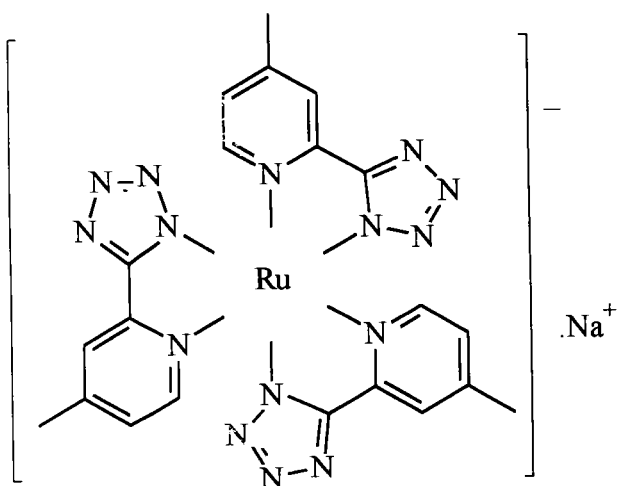
$C_{21}H_{18}N_{15}Rh$, MM=583,2

Tris 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazolure de rhodium^{III} (80)

Additionner 10,0mL d'une solution à 0,1 M de NaOH sur une solution de 161,0 mg (1,0 mmol) de **(53)** dans 10 mL de THF. Une solution contenant 87,8 mg (0,33 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ est ajoutée lentement sur le tétrazolure formé précédemment. Le précipité rose pâle de Rh^{III} formé est filtré. Ce dernier est recristallisé dans l'acétone. 188mg (97%) de produit sont collectés.

RMN 1H DMSO D_6 , 250MHz : δ (ppm) ; 8,42-8,40 (d, $J_{6,5} = 4,6Hz$, 3H, **H₆**) ; 7,90 (s, 3H, **H₃**) ; 7,15-7,13 (d, $J_{5,6} = 4,6Hz$, 3H, **H₅**) ; 2,38 (s, 9H, **CH₃**).

FAB/MS : (m/z) ; en cours d'analyse.



$C_{21}H_{18}N_{15}NaRu$, MM=604,4

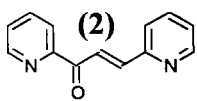
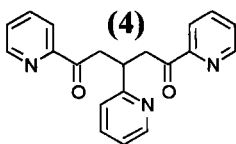
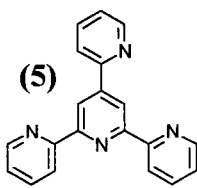
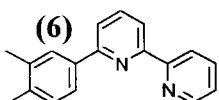
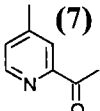
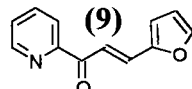
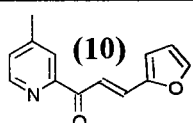
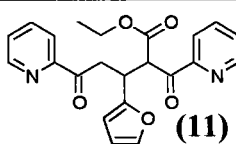
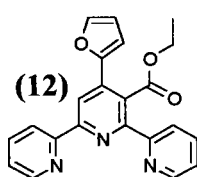
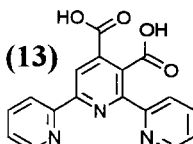
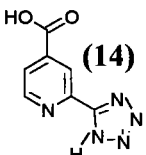
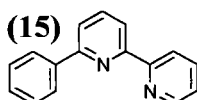
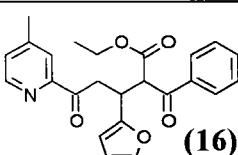
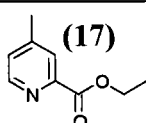
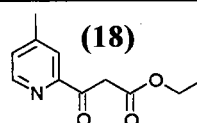
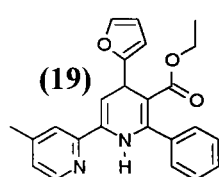
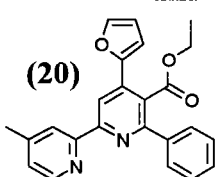
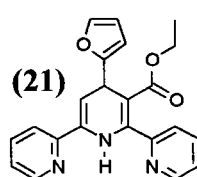
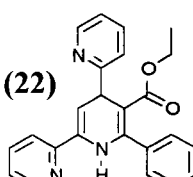
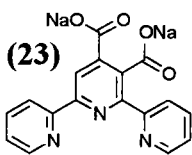
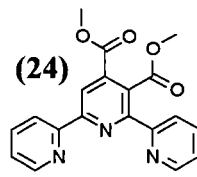
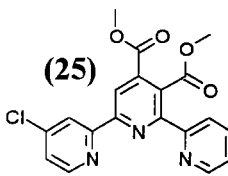
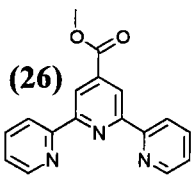
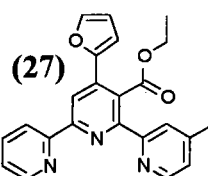
Tris 5-(4-méthyl-2-pyridyl)-tétrazole de ruthénium^{II}, sel de sodium (82)

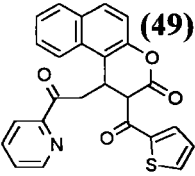
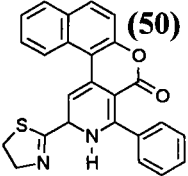
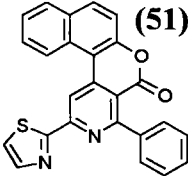
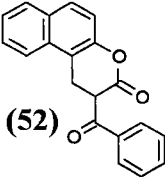
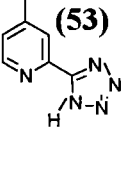
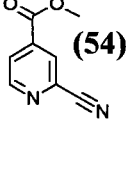
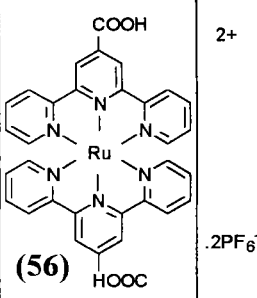
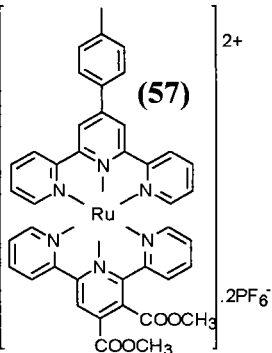
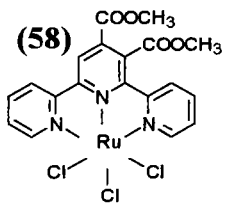
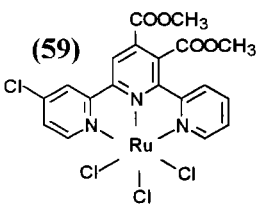
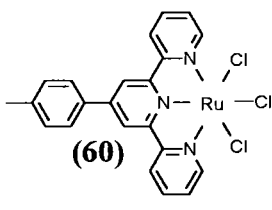
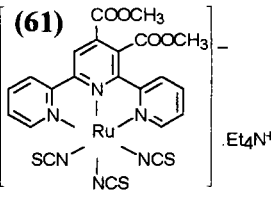
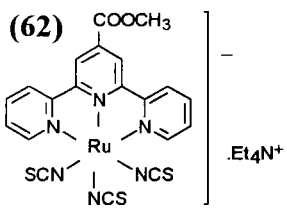
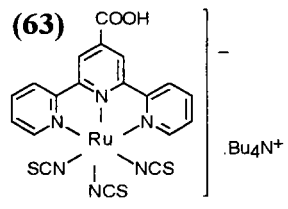
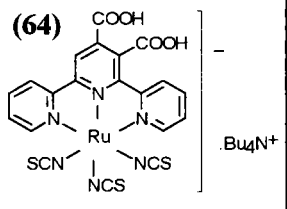
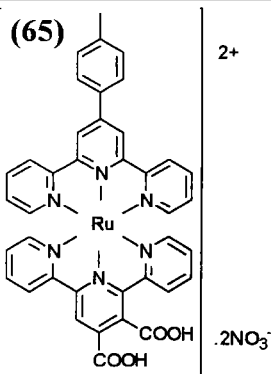
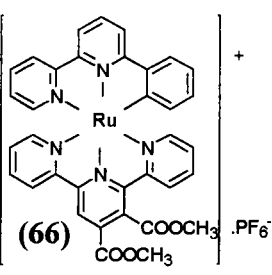
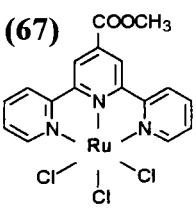
Additionner 10,0mL d'une solution à 0,1 M de NaOH sur une solution de 161,0 mg (1,0 mmol) de **(53)** dans 10 mL de THF. Une solution contenant 161,4 mg (0,33 mmol) de $Ru(DMSO)_4Cl_2$ dans l'éthanol à 95% est ajoutée lentement sur le tétrazole formé précédemment. Un précipité rouge-orangé de Ru^{II} se forme immédiatement. Le THF et l'éthanol sont évaporés sous pression réduite, le précipité est filtré, lavé à l'eau puis collecté. 120 mg (62%) de produit sont isolés.

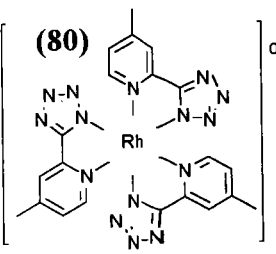
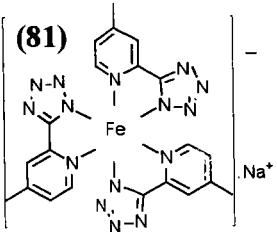
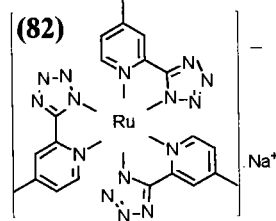
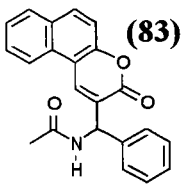
RMN 1H DMSO D_6 , 250MHz : δ (ppm) ; 8,42-8,40 (d, $J_{6,5} = 4,6Hz$, 3H, **H₆**) ; 7,88 (s, 3H, **H₃**) ; 7,13-7,11 (d, $J_{5,6} = 4,6Hz$, 3H, **H₅**) ; 2,37 (s, 9H, **CH₃**).

FAB/MS : (m/z) ; 582,1 (**[M]**, 26%), 457,0 (**[M-9N]**, 16%).

9 - Table des structures

Produit	Pages	Produit	Pages	Produit	Pages
 (2)	22, 30, 88, 113	 (4)	24, 89, 90	 (5)	24, 90
 (6)	35, 91	 (7)	92, 93	 (9)	30, 93, 114
 (10)	30, 93, 94, 99	 (11)	31, 94, 95, 103	 (12)	32, 33, 95, 96
 (13)	34, 48, 82, 96, 105, 133	 (14)	45, 97	 (15)	35, 53, 98, 142
 (16)	31, 99, 101	 (17)	38, 100	 (18)	38, 100, 114
 (19)	33, 101, 102	 (20)	33, 102	 (21)	32, 103
 (22)	33, 104, 108	 (23)	105	 (24)	34, 49, 68, 81, 82, 105, 106, 134, 135, 143
 (25)	34, 49, 69, 82, 106, 136, 144	 (26)	34, 106, 107	 (27)	32, 107

Produit	Pages	Produit	Pages	Produit	Pages
 (49)	41, 128	 (50)	43, 129	 (51)	43, 129, 130
 (52)	43, 129, 130	 (53)	45, 55, 66, 74, 97, 131, 152, 153, 154, 155, 156	 (54)	45, 97, 132
 (56) $2+$ $.2PF_6^-$	47, 48, 60, 133	 (57) $2+$ $.2PF_6^-$	48, 49, 59, 68, 70, 71, 134, 141	 (58)	47, 53, 54, 135, 136, 137, 142, 143, 149, 150
 (59)	80, 136, 144	 (60)	134, 136	 (61) $-$ $.Et_4N^+$	47, 65, 137, 138, 140
 (62) $-$ $.Et_4N^+$	47, 65, 137, 138, 140	 (63) $-$ $.Bu_4N^+$	46, 65, 66, 73, 76, 77, 79, 80, 82, 139, 140	 (64) $-$ $.Bu_4N^+$	46, 65, 66, 73, 76, 77, 78, 79, 80, 82, 140
 (65) $2+$ $.2NO_3^-$	52, 59, 61, 62, 64, 68, 70, 76, 77, 79, 80, 82, 141	 (66) $+$ $.PF_6^-$	53, 62, 63, 64, 142	 (67)	47, 138, 143

Produit	Pages	Produit	Pages	Produit	Pages
(80) 	55, 56, 66, 75, 154	(81) 	56, 66, 74, 155	(82) 	57, 66, 74, 75, 156
(83) 	43, 129, 157				

Complexes de métaux de transition pour la photosensibilisation de semi-conducteurs à large bande interdite

Des ligands tridentates de la famille des terpyridines et des analogues cyclométallants ainsi que des ligands bidentates 5-(2-pyridyl)-tétrazoles sont préparés. Ces ligands sont fonctionnalisés par des acides carboxyliques vicinaux pour obtenir une bonne fixation et un transfert de photoélectron maximum sur TiO_2 ou par des coumarines condensées pour augmenter l'efficacité de captation de la lumière et accéder à des états excités de plus basse énergie.

Les ligands sont utilisés pour coordonner des cations de Ru, Fe et Rh. Des problèmes de décarboxylation sélective et d'absence de cyclométallation lors de l'utilisation de phénylbipyridines à coumarines condensées ont été résolus. Un cas de cyclométallation de pyridine par retournement de cycle est observé.

Une corrélation entre les potentiels rédox et les groupes fonctionnels des complexes est établie ainsi que des effets auxo- et hyperchrome en spectroscopie d'absorption. La plupart des complexes sont émetteurs à température ambiante dont certains avec des rendements d'émission proches de $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$.

Les complexes de ruthénium porteurs d'acides carboxyliques sont testés en photosensibilisation sur électrodes semi-conductrices de TiO_2 . Des rendements de conversion de photon en courant jusqu'à plus de 70% sont atteints.

Transition metal complexes for wide gap semiconductor photosensitization

Terpyridines or cyclometallating analogues and bidentate ligands such as 5-(2-pyridyl)-tetrazoles were prepared. They were functionalized either by the use of vicinal carboxylic acids to allow better anchorage and photoelectron transfer in TiO_2 or by fused coumarins in order to increase the light harvesting efficiency and to open an access to lower energy excited states.

Ru, Fe and Rh cations were coordinated to these ligands. Selective decarboxylation and lack of cyclometallation when using coumarin fused phenylbipyridines were explained. A case of pyridine cyclometallation by ring turnover was observed.

A correlation between the redox potentials and the functional groups on the complexes was established together with auxo- and hyperchromic effects in absorption spectroscopy studies. Most of the complexes are room-temperature emitters, some of them having emission yields close to $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$.

Semiconducting TiO_2 electrodes were sensitised using our ruthenium complexes carrying carboxylic acids. Incident photon to current conversion efficiency yields over 70% were obtained.