



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>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2004 0175
Cote	S/M304/06
Loc	

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université de Metz

Mention : Chimie Moléculaire

par

Jérôme Husson

**Synthèse et étude de complexes de métaux de transition pour de
nouveaux matériaux à applications photovoltaïques .**

Soutenue le 5 mars 2004 devant la commission d'examen

- | | |
|----------------------------|---|
| Pr. P. Audebert | Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (Rapporteur) |
| Pr. M. Vorotyntsev | Professeur à l'Université de Bourgogne , Dijon (Rapporteur) |
| Dr. D. Delabouglise | Chargé de recherche CNRS, INP Grenoble |
| Dr. P. Gros | Chargé de recherche CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy |
| Dr. F. Odobel | Chargé de recherche CNRS, Faculté des Sciences et Techniques, Nantes |
| Pr. M. Beley | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse) |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520553 0

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université de Metz

Mention : Chimie Moléculaire

par

Jérôme Husson

**Synthèse et étude de complexes de métaux de transition pour de
nouveaux matériaux à applications photovoltaïques .**

Soutenue le 5 mars 2004 devant la commission d'examen

Pr. P. Audebert	Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (Rapporteur)
Pr. M. Vorotyntsev	Professeur à l'Université de Bourgogne , Dijon (Rapporteur)
Dr. D. Delabouglise	Chargé de recherche CNRS, INP Grenoble
Dr. P. Gros	Chargé de recherche CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy
Dr. F. Odobel	Chargé de recherche CNRS, Faculté des Sciences et Techniques, Nantes
Pr. M. Beley	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)

Remerciements

En premier lieu, mes remerciements vont au Pr. Marc Beley, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse si intéressant et passionnant. Je le remercie également pour sa disponibilité, ses conseils et son aide de chaque instant.

Je remercie également vivement le Pr. Gilbert Kirsch de m'avoir ouvert les portes du LIMBP. Sa passion pour la chimie n'est certainement pas étrangère à celle qui m'anime aujourd'hui. Merci aussi pour l'aide apportée dans " l'après-thèse ".

Je remercie vivement les Pr. Audebert et Vorotyntsev d'avoir accepté de juger le présent travail.

Merci également aux Dr. Delabouglise, Gros et Odobel d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Un grand merci à Jean-Pierre Petit, Didier Delabouglise, Guillaume Houppy et à tous les membres de l'équipe POE du LEPMI (INP Grenoble) pour leur accueil et leur sympathie lors du stage que j'ai effectué dans leurs locaux.

Je tenais à remercier Pierre Seck pour m'avoir offert l'opportunité d'enseigner au Centre Universitaire du Luxembourg.

Je remercie également le Dr. Marc Botreau, ainsi que le Pr. Migeon du LAM (Luxembourg) pour les spectres SIMS.

Merci à tous mes collègues du LIMBP pour les bons moments passés ensembles: Dan, Stéphanie, Mickaël, Aïcha, Véro, Fabien, Cécile, Stéphanie (bis), Alain, Evelyne, Geoffroy ... Merci pour tout.

Enfin, je tenais à remercier mes parents, Astride et Thierry, ma compagne, Nadège, ainsi que toute ma famille. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible...

*A la mémoire du
Professeur Jean-Marc Kern*

Sommaire

Abréviations.....	1
Avant-propos	2
Chapitre I : Introduction.....	4
I.1. Comment fonctionne une cellule photovoltaïque DSC ?	5
I.1.1. L'électrode semi-conductrice	7
I.1.2. Le photosensibilisateur.....	8
I.1.3. Electrolyte et couple régénérateur	14
I.2. Notre travail de recherche	15
Chapitre II : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines fonctionnalisées en position 4' par des hétérocycles	18
II.1. Préparation de 4'-(het)aryl terpyridine.....	19
II.1.1. Méthode de Case et Butte.....	20
II.1.2. Méthode de Kröhnke	23
II.1.2.1. Préparation du sel de pyridinium 1	24
II.1.2.2. Préparation des chalcones.....	24
II.1.2.3. Synthèse de la terpyridine	25
II.1.3. Synthèse via la dicétone 1,5	26
II.1.4. Synthèses "sans solvant"	27
II.1.4.1. Méthode de Cave et Raston.....	27
II.1.4.2. Méthode de Cave et Raston à l'hydroxyde de baryum activé	29
II.1.4.3. Synthèse sur alumine	30
II.1.5. Couplage de Stille : préparation de la 4'-(2,2'-bithièn-5-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine	33
II.1.5.1. Optimisation de la préparation du précurseur L ₇	34
II.1.5.2. Couplage de Stille	35
II.2. Partie expérimentale.....	36
Chapitre III : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines monofonctionnalisées en Position 4' par une fonction acide carboxylique ou ester.....	49
III.1. Préparation de l'acide 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique et de son ester éthylique par couplage de Stille	50
III.1.1. Préparation du 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle.....	50
III.1.2. Couplage de Stille	51

III.2. Préparation de l'acide 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique à partir d'hétérocycles précurseurs.....	52
III.2.1. A partir d'une oxazoline.....	52
III.2.1.1. Préparation des oxazolines de l'acide formique et de l'acide acétique	54
III.2.1.2. Essai d'oxydation du -CH ₃ en aldéhyde	54
III.2.1.3. Essai de lithiation-formylation.....	57
III.2.2. A partir d'un cycle furanne.....	58
III.3. Partie expérimentale	59
Chapitre IV : Préparation de quelques terpyridines diversement substituées en position 4'	63
IV.1. Préparation de la 2,2' :6',2''-terpyridine.....	64
IV.1.1. Méthode de Jameson.....	64
IV.1.2. essai de préparation par le couplage de Corriu-Kumada-Tamao	66
IV.2. Préparation d'une terpyridine possédant un groupement alkyl thiophène en position 4'	70
IV.2.1. Préparation du 4-(2-thiényl)-butan-1-ol.....	71
IV.2.2. Essai de condensation sur la 4'-chloro-2,2' :6',2''-terpyridine	72
IV.3. Partie expérimentale	73
Chapitre V : Synthèse de complexes bis-terpyridiniques du ruthénium (II).....	77
V.1. Préparation de complexes neutres du ruthénium (III).....	78
V.2. Préparation des complexes du ruthénium (II).....	79
V.2.1. Préparation des complexes homoleptiques	81
V.2.2. Préparation de complexes hétéroleptiques porteurs d'une fonction acide.....	82
V.2.2.1. Préparation à partir du ligand 4'-COOH.....	83
V.2.2.2 Préparation à partir du ligand 4'-COOEt	84
V.2.2.3 Préparation à partir du ligand 4'-(2-furyle)	86
V.3. Partie expérimentale.....	92

Chapitre VI : Etude et applications des complexes	102
VI.1. Spectres d'absorption UV/Visible	103
VI.2. Spectres d'émission	106
VI.3. Etude électrochimique	109
VI.4. Modification d'électrodes	113
VI.4.1. Préparation d'oligomères incluant des centres métalliques	113
VI.4.1.1. Modification avec le complexe C ₇	115
VI.4.1.2. Modification avec le complexe C ₆	115
VI.4.1.3. Modification avec le complexe C ₉	117
VI.4.2. Modification d'une électrode de diamant dopé au bore par un complexe porteur d'une fonction acide	121
VI.5. Partie expérimentale	123
Chapitre VII : Conclusion	126
Bibliographie.....	129
Publications.....	136

Abréviations

BF ₃ .Et ₂ O	Complexe éther-trifluorure de bore
Bu	Butyle
Bu ₄ N ⁺ BF ₄ ⁻	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
CCM	Chromatographie sur couche mince
D	Doublet
dd	Doublet dédoublé
ddd	Doublet de doublet dédoublé
δ	Déplacement chimique (ppm)
dec.	Décomposition
DMF	Diméthylformamide
DMF-DMA	Diméthylformamide-diméthylacétal
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ECS	Electrode au calomel saturé
ES/MS	Spectrométrie de masse electro-spray
Et	Ethyle
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
m	Multiplet
NBS	N-bromo-succinimide
Pf	Point de fusion
R _f	Rapport frontal
sl	Singulet large
t	Triplet
TA	Température ambiante
tBuOK	Terbutylate de potassium
TEA	Triéthylamine
terpy	Terpyridine
TMS	Tétra-méthyle silane

Avant-propos

Les besoins croissants en électricité, les réserves limitées en énergie fossile, ainsi que l'émergence de problèmes environnementaux (effet de serre notamment) ont poussé scientifiques et industriels à développer de nouveaux modes de production d'électricité parmi lesquels l'utilisation de cellules photovoltaïques permettant la conversion de la lumière solaire en électricité.

Les premières cellules photovoltaïques mises au point étaient basées sur la propriété qu'ont certains semi-conducteurs comme le silicium a offrir des rendements de conversion énergétique pouvant atteindre 20 %¹. Ce type de cellules est d'ailleurs le plus répandu à l'heure actuelle. Néanmoins, pour être efficaces, ces cellules photovoltaïques doivent être composées de matériaux de haute pureté, ce qui augmente de façon significative le coût de fabrication et par conséquent le prix de revient de l'électricité produite. Ainsi, on estime entre 3 et 8 Euros le prix de revient du watt produit².

Une autre approche de cellules photovoltaïques est proposée en 1991 par l'équipe du Pr. Grätzel qui développe et brevète un nouveau type de cellules photovoltaïques basées sur l'utilisation d'une électrode semi-conductrice de TiO_2 à la surface de laquelle est adsorbée un composé photosensibilisateur³, ce dernier étant un complexe du ruthénium (II) dénommé N3 Dye (figure 1).

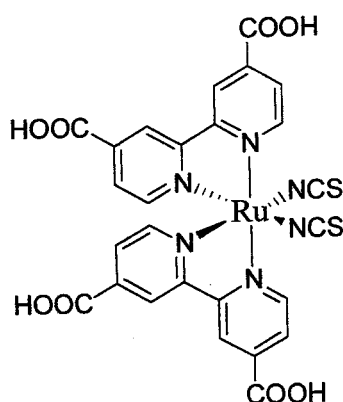


Figure 1 : Photosensibilisateur " N3 Dye "

1. J.M. Woodall, H.J. Hovel , *Appl. Phys. Lett.*, **1977**, 30, 492
2. G. Smedad, C.A. Bignozzi, R. Argazzi, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, **1994**, 32, 259
3. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737

Nous verrons plus loin le principe de fonctionnement de ce type de cellules. Par rapport aux cellules photovoltaïques au silicium, ces cellules dites DSC (pour Dye Sensitized solar Cells) présentent l'avantage d'être beaucoup plus simple à fabriquer. En effet, il n'est pas nécessaire de prendre des dispositions particulières pour adsorber le photosensibilisateur à la surface de l'électrode d'où un coût de fabrication plus faible et par conséquent un prix de revient de l'électricité produite moins élevé de l'ordre de 0,6 à 0,8 Euro/Watt².

Le photosensibilisateur joue un rôle crucial dans la conversion de la lumière en électricité comme nous le verrons plus loin. Il est donc envisageable de pouvoir améliorer les performances des DSC en synthétisant de nouveaux photosensibilisateurs.

C'est le but du présent travail réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Biochimie Pharmacologique en collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interface de l'INP de Grenoble.

Le présent manuscript comprend six chapitres :

- Le chapitre **I** rappellera le principe de fonctionnement des DSC ainsi que les problèmes qui leur sont liés. Ce chapitre permettra au lecteur d'appréhender la problématique de ce travail.
- Les chapitres **II** à **IV** seront consacrés à la synthèse de ligands de type terpyridines précurseurs de nouveaux complexes du ruthénium (II).
- Le chapitre **V** décrira la préparation de ces nouveaux complexes
- Enfin, le chapitre **VI** sera consacré à l'étude physico-chimique de ces complexes ainsi qu'à leurs applications.

Chapitre I

INTRODUCTION

Chapitre I : Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer au lecteur l'histoire et le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques DSC. Des exemples de photosensibilisateurs existants seront aussi présentés. Ceci permettra d'amener la problématique et les objectifs de notre travail.

I.1 Comment fonctionne une cellule photovoltaïque DSC ?

Les cellules solaires fonctionnent suivant le principe de séparation de charges qui se produit à l'interface entre deux matériaux possédant des mécanismes de conduction différents.

Dans le cas des cellules solaires à base de silicium, il s'agit d'une jonction entre un semi-conducteur de type p et un autre de type n.

Sous l'effet d'une irradiation lumineuse, un électron du semi-conducteur p passe de la bande de valence à la bande de conduction et est injecté dans le circuit électrique.

Ceci n'est possible que grâce à la faible valeur ($E_g=1,5$ eV) de la bande interdite.

Néanmoins, pour être pleinement efficaces, la qualité des matériaux employés doit être la plus élevée possible, ce qui entraîne un surcoût à la fabrication.

De plus, l'utilisation de ces semi-conducteurs à faible gap dans des cellules photoélectrochimiques (interface semi-conducteur/électrolyte) conduit à une photocorrosion du matériau. D'où le développement d'un nouveau type de cellules dites DSC qui commence à être commercialisé.

Dans les cellules DSC, une électrode semi-conductrice de TiO_2 est utilisée. Cette électrode seule est peu efficace pour la génération d'un photocourant. En effet, la valeur de la bande interdite du TiO_2 ($E_g>3\text{eV}$), limite aux courtes longueurs d'ondes (plus énergétiques) la portion du domaine spectral utilisable pour la génération d'un courant. Par contre, ces électrodes sont beaucoup plus stables dans le temps que leurs homologues à base de silicium. Néanmoins, sachant que 43 % de l'énergie solaire reçue sur terre se situe dans le domaine du visible, les électrodes au TiO_2 semblaient peu adaptées à une application photovoltaïque...

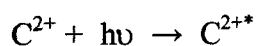
...C'était sans compter avec l'avancée réalisée lorsqu'il a été démontré qu'il était possible de fixer de manière covalente⁴ via une fonction ester la rhodamine B sur du TiO_2 , la fonction ester se formant entre un acide carboxylique de la rhodamine B et une fonction hydroxyle

4. M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa, *Nature*, 1977, 268, 226

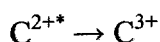
libre du TiO_2 . Cette propriété fût ensuite utilisée pour l'accrochage d'un complexe polypyridine ruthénium en vue de réaliser une photooxydation de l'eau⁵ démontrant ainsi la possibilité de générer un photocourant à l'aide de TiO_2 pour peu que celui ci soit photosensibilisé à l'aide d'un composé organique ou organo-minéral.

Ce n'est qu'en 1991 que les premières cellules DSC furent décrites par l'équipe du Pr. Grätzel³. Leur principe de fonctionnement est le suivant.

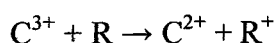
Le photosensibilisateur utilisé par Grätzel est le complexe du ruthénium (II) présenté dans la figure 1 (page 2). Ce dernier est adsorbé à la surface d'une électrode de TiO_2 , laquelle plonge dans un électrolyte contenant un couple rédox dit régénérateur R^+/R . Nous désignerons par la notation C^{2+} le complexe photosensibilisateur. Sous l'effet de la lumière, le colorant passe dans un état excité C^{2+*} , formant un autre couple rédox avec C^{3+} de potentiel U_2 :



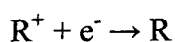
L'énergie de C^{2+*} est telle que le photosensibilisateur excité est en mesure d'injecter un électron dans la bande de conduction du TiO_2 en s'oxydant :



Le colorant oxydé C^{3+} est alors réduit en présence du couple régénérateur :



L'électron injecté quand à lui, passe dans le circuit extérieur, où il effectue un travail électrique, avant de revenir à une contre électrode plongeant elle aussi dans l'électrolyte. A ce niveau, l'électron réduit l'espèce oxydée du couple régénérateur :



Le cycle est alors bouclé et peut de nouveau recommencer. Le schéma de principe est alors le suivant (figure 2) :

5. S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon, R.D. Wright, *Nature*, **1979**, 280, 571

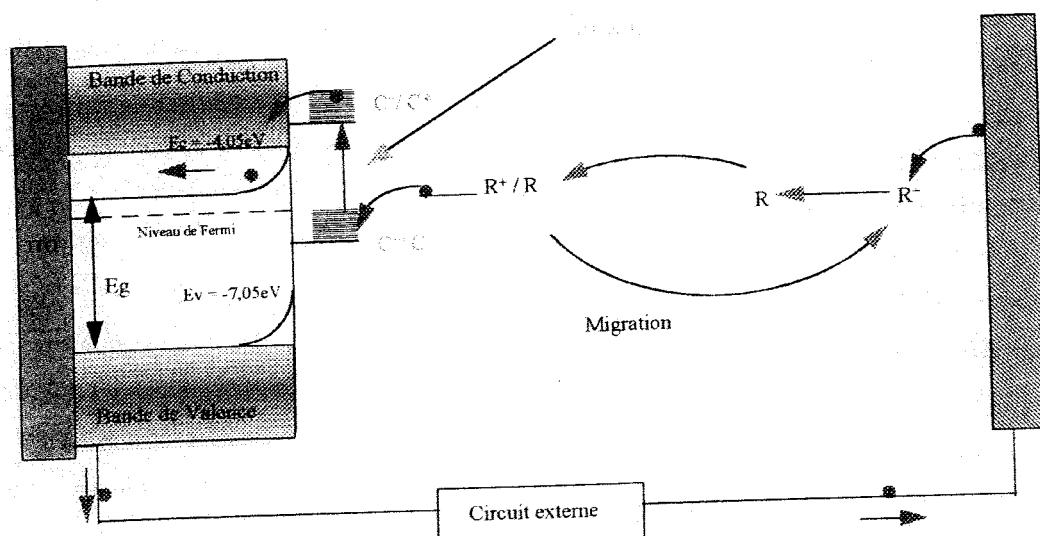


Figure 2

Nous allons maintenant voir plus en détail les différents constituants de ces cellules.

1.1.1. L'électrode semi-conductrice :

D'après les travaux déjà réalisés dans le domaine, les meilleurs résultats sont obtenus avec le TiO_2 . D'autres oxydes tels que des oxydes d'étain⁶ (SnO_2) ou de zinc⁷ (ZnO) ont été employés mais ne donnent pas de résultats aussi satisfaisants. Ceci est dû essentiellement à la nature nanocristalline du TiO_2 . En effet, lorsque l'on observe des films de TiO_2 à un grossissement de 7000 x et jusqu'à 100 000 x, on peut constater que la surface du TiO_2 a un caractère fractal⁸. Il en résulte que la surface spécifique est importante et par conséquent une plus grande quantité de photosensibilisateur peut y être adsorbé d'où une meilleure efficacité⁹. Le TiO_2 est généralement déposé sur un verre conducteur, qui peut être soit du SnO_2 dopé au fluor⁶, soit de l'ITO (Indium Tin Oxide)⁷. La couche de TiO_2 est généralement déposée sur le verre conducteur par *Spin-coating*⁷. Une goutte de suspension de TiO_2 est déposée sur le verre conducteur, lequel est en rotation (1000 à 2000 tours/min.). L'épaisseur du film de TiO_2 obtenu varie alors entre 1 et 20 μm .

6. R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F.N. Castellano, G.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5741
7. N. Alonso-Vante, J.F. Nierengarten, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 11, 1649

8. J.J. Vermoyal, *DEA Institut National Polytechnique de Grenoble*, **1995**, 21

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

Un frittage à 450°C permet d'assurer le contact électrique et de minimiser la résistance.

I.1.2. Le photosensibilisateur :

Il s'agit là probablement de l'élément clef du fonctionnement des cellules DSC. Pour être efficace, le photosensibilisateur doit satisfaire à un certain nombre de contraintes.

- (1) Tout d'abord, il doit être stable chimiquement afin d'éviter une dégradation au cours du temps et par conséquent une perte d'activité de la cellule.
- (2) Il doit être stable thermiquement en raison de l'élévation de température entraînée par l'exposition à la lumière solaire.
- (3) Son spectre d'absorption doit recouvrir au maximum le spectre visible pour absorber un maximum d'énergie.
- (4) Enfin, il doit être capable d'assurer une bonne connexion avec le TiO_2 afin que le mécanisme d'injection de charge soit le plus efficace possible.

Au début des années 80, des essais de photosensibilisation de TiO_2 à l'aide de colorants organiques tels que l'érythrosine¹⁰, l'éosine¹¹, ou bien encore le crésyl violet¹² ont été décrits. Néanmoins, ces photosensibilisateurs souffrent d'un inconvénient de taille puisqu'ils sont facilement décomposés par la lumière solaire sur le TiO_2 par un mécanisme photochimique. Ce mécanisme est d'ailleurs utilisé par ailleurs dans le domaine de la dépollution¹³.

Ce n'est que plus tard que les complexes oligopyridiniques de métaux de transitions font leur apparition en photosensibilisation. On trouve ainsi décrite l'utilisation de complexes de ruthénium (II) et de bipyridines fonctionnalisées par des esters pour la photosensibilisation de ZnO ¹⁴ puis en 1991, l'utilisation là encore de complexes de Ru(II) et de bipyridines cette fois ci fonctionnalisées par des fonctions acides carboxyliques (figure 1 page 2) permet d'obtenir la première cellule DSC³.

10. M.A. Fox, J.R. Homan, P.V. Kamat, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 888

11. J. Moser, M. Grätzel, D.K. Sharma, N. Serpone, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 1686

12. F. Willig, R. Eichberger, N.S. Sundaresan, B.A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2702

13. C. Guillard, H. Delprat, C. Hoang-Van, P. Pichat, *J. Atmospheric Chem.*, **1993**, 16, 47

14. N. Alonso-Vante, M. Beley, P. Chartier, *Revue Phys. Appl.*, **1981**, 16, 5

Le rendement de conversion de la lumière en électricité alors obtenu est de 7,1 %³. Depuis, de nombreux efforts ont été entrepris afin de mettre au point de nouveaux photosensibilisateurs plus performants, et satisfaisant aux contraintes énoncées plus haut.

Pour ce qui est de la stabilité chimique (1), les complexes polypyridiniques de métaux de transitions (Fe, Ru, Os notamment) semblent être les meilleurs candidats. En effet, différents tests ont montré que ces composés étaient tout à fait stables et qu'ils pouvaient supporter jusqu'à 10^8 cycles ce qui correspond à environ 20 ans d'exposition à la lumière naturelle¹⁵.

Quand à la stabilité thermique (2), il a été démontré que ces complexes étaient stables dans des conditions normales d'utilisation de la cellule, et que la variation de température n'avait que peu d'influence sur les performances⁹.

Afin d'améliorer la réponse dans le visible et le proche infra-rouge (3), des complexes porteurs de groupements variés sur les ligands ont été mis au points :

- **des complexes porteurs de groupements donneurs d'électrons** qui interviennent soit directement comme ligands ($-N=C=S$, X^- avec X =halogène, ^-CN ou encore H_2O)^{9,16,17}, soit comme fonction sur un ligand de type polypyridine (figure 3)¹⁸.

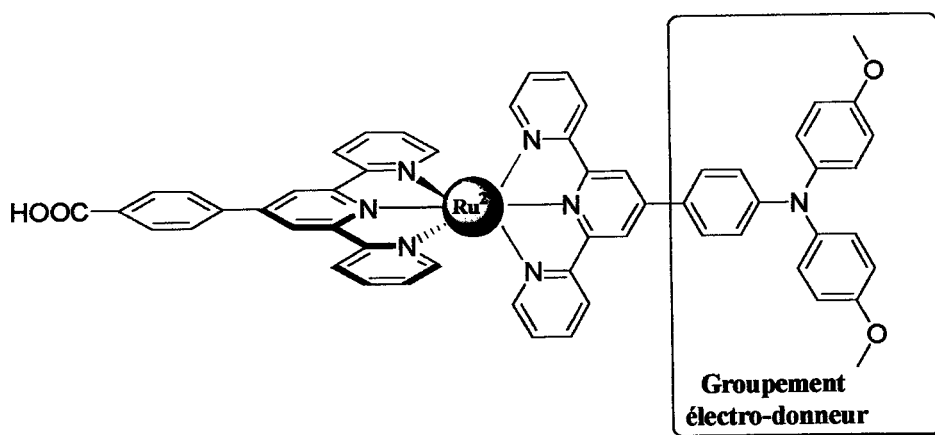


Figure 3 : Exemple de complexe dont un des ligands est fonctionnalisé par un groupement électro-donneur (les contre-ions PF_6^- ont été omis)

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

16. R. Amadelli, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7029

17. T.A. Heimer, C.A. Bignozzi, G.J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11987

18. S. Burzoni, J.P. Collin, M. Beley, résultats non publiés.

- **des complexes porteurs de groupements électro-attracteurs** (-COOH, -PO₃H, -SO₃H, etc...). Nous verrons plus loin que ces groupements, en plus d'influer sur l'attachement des complexes à la surface du semi-conducteur, jouent un rôle crucial dans le mécanisme d'injection de charge dans ce dernier.

En combinant des groupements électro-attracteurs et électro-donneurs on peut ainsi obtenir un red-shift plus ou moins important. Ceci est du à l'influence de ces groupements sur les niveaux d'énergie du complexe. Pour illustrer ce phénomène, considérons par exemples des complexes octaédriques du ruthénium (II), avec des ligands de type terpyridines (figure 4) :

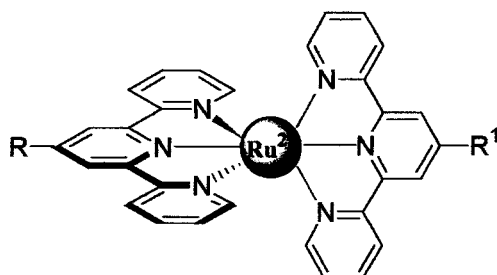
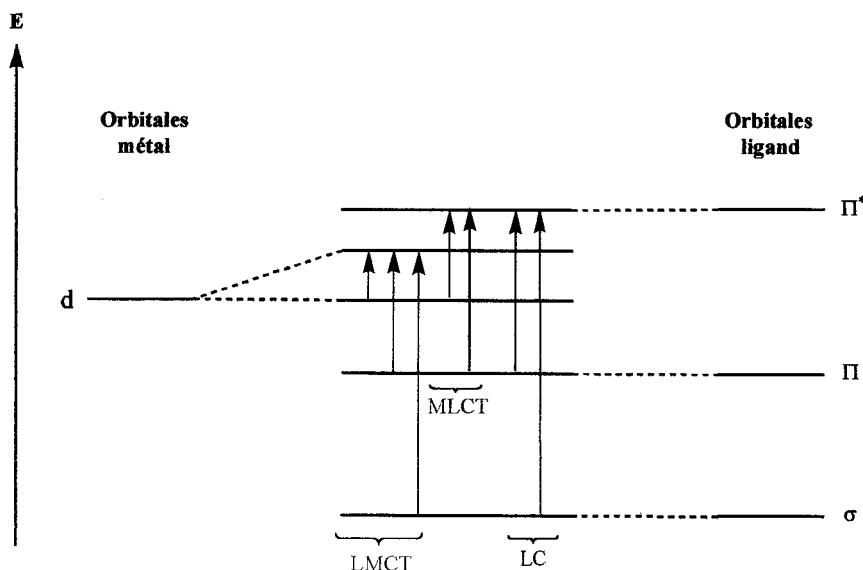


Figure 4

Les différentes transitions possibles pour des complexes de ce type sont présentées sur le diagramme d'énergie suivant (figure 5) :



LMCT : Ligand to Metal Charge Transfert

MLCT : Metal to Ligand Charge transfert

LC : Ligand Centered

Figure 5 : Transitions possibles pour un complexe octaédrique.

La transition responsable de l'absorption dans le visible est la MLCT. Si on regarde plus en détail l'influence des groupements R et R¹ sur cette transition, on obtient alors le diagramme suivant (figure 6) :

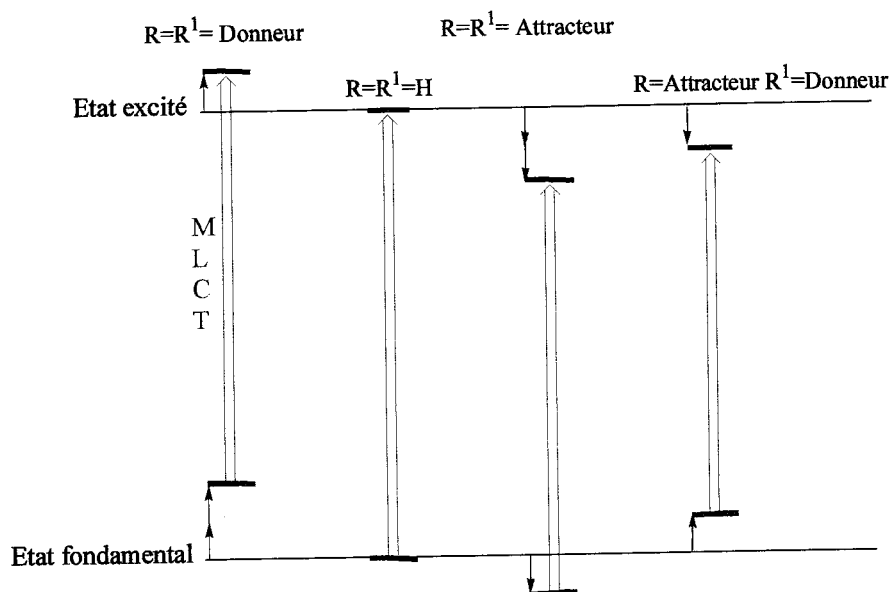


Figure 6 : Influence de la substitution par des groupements donneurs et attracteurs d'électrons sur la transition MLCT

On constate que l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de l'état fondamental à l'état excité est plus faible lorsque le complexe est substitué aussi bien par un groupement donneur et un groupement accepteur d'où un décalage vers les plus grandes longueurs d'ondes (i.e les moins énergétiques). Ceci se vérifie dans les spectres UV/Vis de différents complexes¹⁹ (tableau 1).

Nature de la substitution	R =	R ¹ =	$\lambda_{\max}$ (nm)
—	-H	-H	474
Attracteur-Attracteur	-SO ₂ CH ₃	-SO ₂ CH ₃	486
Donneur-Donneur	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	499
Attracteur-Donneur	-SO ₂ CH ₃	-N(CH ₃) ₂	500

Tableau 1 : Longueur d'onde d'absorption maximale pour différents complexes octaédriques.

19. E. Schoffield, *Thèse de l'Université de Bâle, Suisse, 1999*,

- des complexes porteurs de chromophores tel des coumarines^{20,21}. Les complexes ainsi modifiés possédant alors des coefficients d'extinction molaires plus élevés et à des longueurs d'ondes plus grandes²⁰ (figure 7) :

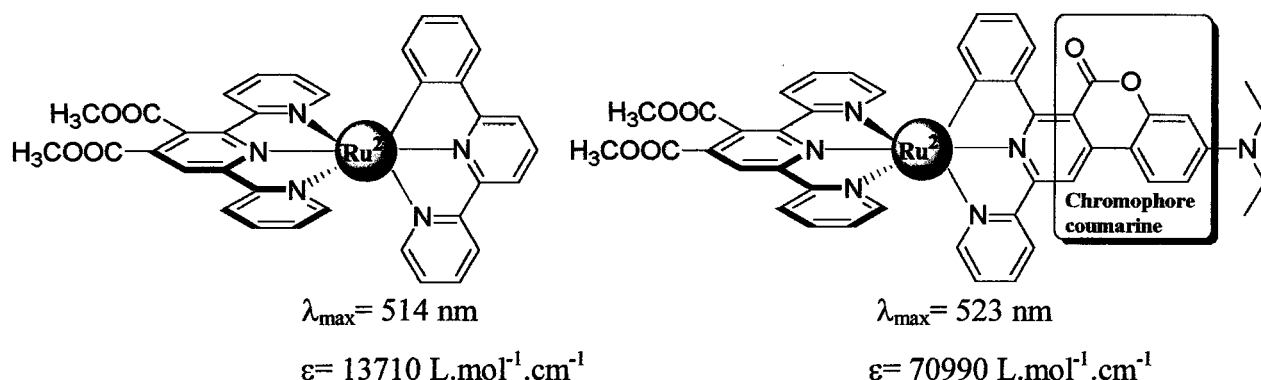


Figure 7 : Effet de la substitution par un groupement coumarine
Sur les propriétés photophysique d'un complexe
(les contre-ions PF_6^- on été omis)

Enfin, pour assurer un accrochage efficace sur le TiO_2 ainsi qu'une meilleure injection des électrons dans ce dernier, la présence de groupements acides carboxyliques⁹ ou acides phosphoniques^{22,23} est nécessaire. Bien que les premières études semblaient indiquer que l'accrochage sur le TiO_2 se fasse via la formation d'une liaison ester⁴ des études plus récentes effectuées sur le complexe N3 semblent indiquer que l'accrochage se fasse plutôt par un mode de chélation bidentate²⁴. Néanmoins, la présence de plus d'une fonction acide n'est pas une nécessité absolue, puisque des photosensibilisateurs mono-fonctionnalisés donnent aussi de bons résultats^{22,25,26}.

Toujours est il que quelque soit le mode d'ancrage du complexe sur le TiO_2 , ce point est important pour l'efficacité de la photosensibilisation.

20. J.C. Raboin, *Thèse de l'Université de Metz France*, **1999**, 62

21. J.C. Raboin, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 1175

22. P. Péchy, F.P. Rotzinger, M.K. Nazeeruddin, O. Kohle, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 65

23. H. Zabri, I. Gillaizeau, C.A. Bignozzi, S. Caramori, M.F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 6655

24. V. Shklover, Y.E. Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2533

25. K. Hara, M. Kuraschige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2003**, 252

26. Z. S. Wang, C.H. Huang, Y.Y. Huang, B.W. Zhang, P.H. Xie, Y.J. Hou, K. Ibrahim, H.J. Qian, F.Q. Liu, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, **2002**, 71, 261

En effet, une étude récente montre que l'électron généré lors de l'excitation du photosensibilisateur se trouve localisé sur le ligand²⁷, les fonctions acides, électro-attractrices, attirant ce dernier.

Si une liaison chimique est réalisée entre le TiO_2 et le ligand (ester ou chélation, cf ci-dessus), alors, on peut considérer que le semi-conducteur fait partie intégrante du ligand²⁷ et par conséquent que l'électron sera injecté efficacement.

Un autre effet positif fournit par les groupements acides, est l'échange possible de protons avec la surface du semi-conducteur. Il en résulte que ce dernier se charge positivement, alors qu'une charge négative reste sur le ligand (carboxylate). La polarisation ainsi obtenue induit alors un champ électrique favorable à l'injection de l'électron¹⁵ (figure 8).

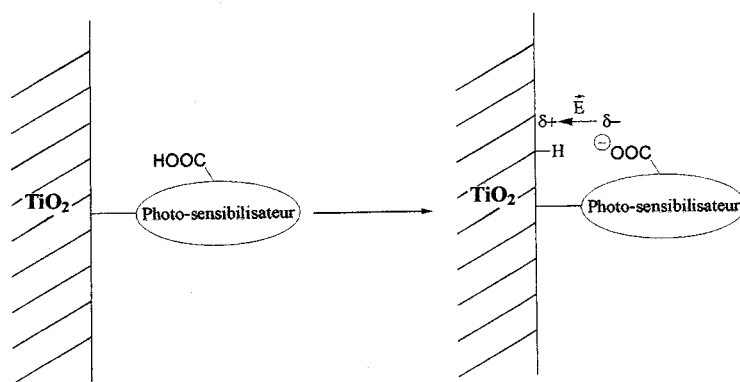


Figure 8

Le développement de photosensibilisateurs satisfaisant aux conditions évoquées auparavant, a conduit à la mise au point du Black-Dye^{28,29} (figure 9), qui est à l'heure actuelle le meilleur photosensibilisateur connu puisqu'il permet d'obtenir des conversions de l'ordre de 10%.

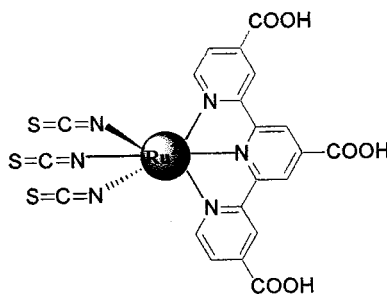


Figure 9

27. F. Aiga, T. Tada, *Journal of Molecular Structure*, **2003**, 658, 25

28. M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **1997**, 1705

29. M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613

I.1.3 Electrolyte et couple régénérateur :

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les cellules DSC ne peuvent fonctionner que si le photosensibilisateur est régénéré via un couple redox auxiliaire en solution.

A l'heure actuelle, le couple régénérateur permettant d'obtenir les meilleurs résultats est le couple iodure/triiodure (I^-/I_3^-)¹⁵. C'est d'ailleurs ce dernier qui est utilisé dans les cellules DSC commercialisées³⁰.

Quand à l'électrolyte, l'acétonitrile ou la méthoxy acétonitrile sont le plus souvent employés. A noter que des additifs peuvent être ajoutés afin d'améliorer les performances des cellules³¹.

Néanmoins, l'utilisation d'un électrolyte est probablement le talon d'Achille de ces cellules photovoltaïques. En effet, des problèmes d'étanchéité de la cellule ont été observés, de même que des pertes d'efficacité dues à la présence d'impuretés oxydables dans l'électrolyte¹⁵.

Afin de parer à ces problèmes, un nouveau type de cellules est à l'étude, dans lequel l'ensemble électrolyte/couple régénérateur est remplacé par un matériau solide remplissant les mêmes fonctions. On parle alors de cellules DSC tout solide.

Différents matériaux ont été utilisés afin de fabriquer des cellules tout solide :

- des polymères conducteurs d'ions³²
- des matériaux inorganiques semi-conducteurs de type p tels que CuI ou CuSCN³³
- des conducteurs de trous organiques tels que des poly-arylamines^{34,35}
- des polymères conducteurs tels que polypyrroles³⁶ ou polythiophènes³⁷

30. Les cellules photovoltaïques DSC sont fabriquées industriellement depuis peu par différents groupes. Plus d'informations sont disponibles sur le site internet de l'équipe du Pr. Grätzel : dcwww.epfl.ch/lpi/scellfr.html

31. H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **2003**, *80*, 167

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

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

34. J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.*, **1997**, *89*, 215

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

36. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **1997**, 471

37. D. Gebeyehu, C. J. Brabec, N. Sacriciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, F. Kienberger, H. Schindler, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 279

I.2 Notre travail de recherche :

Le but de notre travail a été de préparer de nouveaux complexes de métaux de transition destinés à être utilisés dans des cellules photovoltaïques DSC, aussi bien classiques que tout solide, avec en point de mire une **augmentation des rendements de conversion de la lumière**, et une **stabilité accrue des photosensibilisateurs dans le temps**.

Notre choix s'est porté sur des complexes bis-terpyridiniques du ruthénium de structure générale suivante (figure 10) :

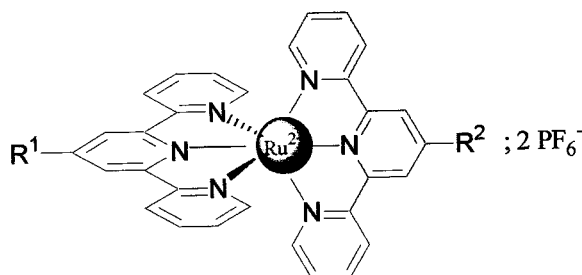


Figure 10

Pourquoi des complexes du ruthénium (II) ? Car les complexes offrant les meilleures performances en photosensibilisation de TiO₂ sont ceux du ruthénium (II)^{15,38}.

Pourquoi des complexes bis-terpyridiniques ? Car l'utilisation de deux ligands terpyridines permet d'éviter les problèmes de décomplexation possibles avec l'utilisation de ligands monodentates (tels que les isothiocyanates). Ceci est du à l'effet chélatant des terpyridines. On peut ainsi attendre une stabilité chimique et thermique supérieure.

Reste à déterminer la nature des groupes fonctionnels à introduire sur les ligands.

Par rapport à ce que nous avons vu auparavant, il apparaît que la présence d'au moins une fonction acide carboxylique est nécessaire, d'ou R₁=COOH.

Pour ce qui est de R₂ notre choix s'est porté sur des hétérocycles tels que le thiophène ou le pyrrole.

38. A. Islam, H. Sugihara, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2003**, 158, 131.

Les raisons de ce choix ?

- Comme nous l'avons mentionné auparavant, la présence de groupements donneurs est favorable à l'absorption dans le visible. Les hétérocycles envisagés étant plutôt donneurs d'électrons, leur contribution à la photosensibilisation serait plutôt positive.
- Ces ligands sont facilement accessibles d'un point de vue synthétique (voir chapitres suivants), ce qui est plutôt intéressant en vue d'une éventuelle application industrielle.
- Ces hétérocycles sont précurseurs d'oligomères par couplage chimique ou électrochimique (schéma 1) :

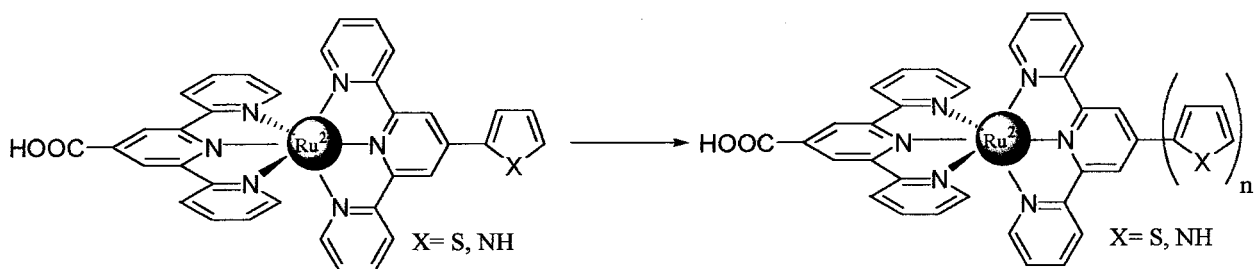


Schéma 1

Les complexes porteurs d'oligomères ainsi obtenus pourraient présenter des propriétés tout à fait intéressantes. En effet, les oligomères de type polythiophène ou polypyrrole absorbent la lumière visible. Il est donc envisageable qu'il y ait des transferts d'énergie entre la partie oligomère et le centre métallique. La section oligomérique fonctionnerait alors comme une "antenne" susceptible de capter l'énergie lumineuse (figure 11). Des complexes à effet antenne ont d'ailleurs démontrés leur efficacité en photosensibilisation³⁹.

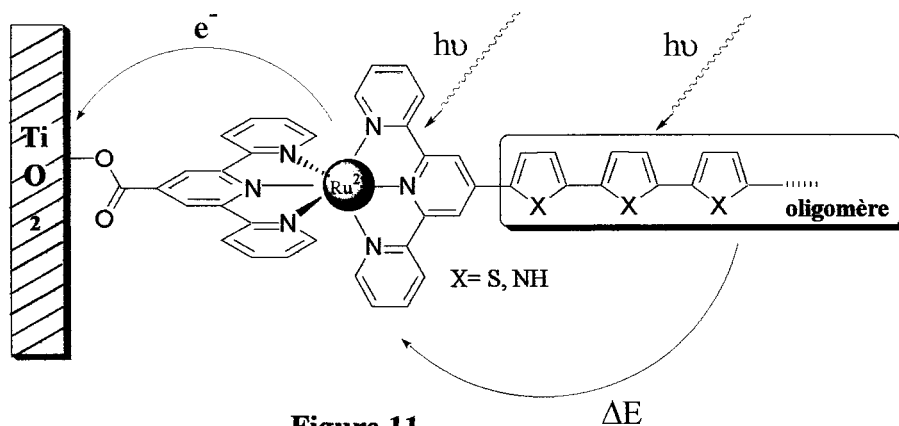


Figure 11

39. C.A. Bignozzi, R. Argazzi, M.T. Indelli, F. Scandola, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **1994**, 32, 229

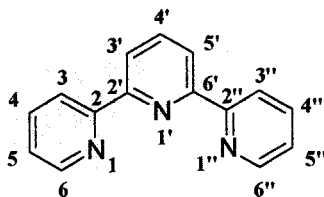
Nous avons donc entrepris la préparation de tels complexes. Dans un premier temps, les ligands fonctionnalisés par les hétérocycles ont été synthétisés, puis le ligand porteur de l'acide carboxylique. Ces terpyridines ont dès lors été utilisé pour préparer les complexes envisagés.

Chapitre II

SYNTHESE DE **2,2' :6',2''-TERPYRIDINES** **MONOFONCTIONNALISEES EN** **POSITION 4' PAR DES** **HETEROCYCLES**

Chapitre II : Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines monofonctionnalisées en position 4' par des hétérocycles

Nomenclature employée pour les terpyridines :



Dans la suite du présent travail, nous désignerons indifféremment par terpyridine ou ligand le motif ci-dessus fonctionnalisé sur la position 4'.

II.1 : Préparation de 4'-(Het)Aryl terpyridine :

Les différentes méthodes de préparation des terpyridines fonctionnalisées en position 4' ayant fait l'objet récemment de deux articles de revue^{40,41}, nous ne détaillerons pas l'ensemble des voies de synthèse disponibles mais nous nous concentrerons sur celles que nous avons utilisées pour préparer les ligands qui font l'objet de cette étude. La plupart des méthodes de préparation de terpyridines sont dérivées des méthodes de préparation des noyaux pyridiniques selon Hantzsh⁴² ou Tschichibabin⁴³. Ces méthodes reposent sur la propension qu'ont les dicétones 1,5 à former un cycle 1,4-dihydropyridine en présence d'une source d'ammoniac, cette dihydropyridine pouvant s'oxyder pour former le noyau pyridinique (schéma 2).

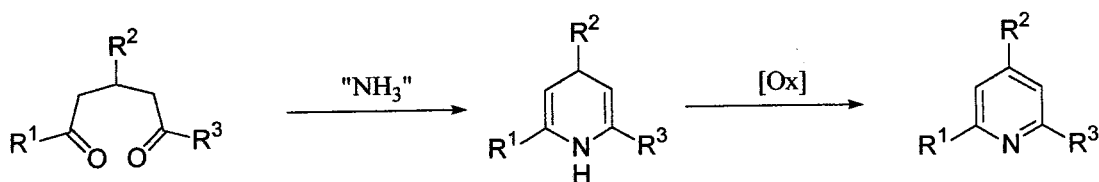


Schéma 2

Lorsque $R^1=R^2=2\text{-pyridyl}$ une terpyridine est obtenue. Il est à noter que généralement, la formation de la dicétone, la cyclisation et l'aromatisation sont réalisées in situ.

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

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

42. A. Hantzsh, *Ann. Chem.*, **1882**, 215, 143.

43. A.E. Tschitschibabin, *J. Prakt. Chem.*, **1924**, 107, 122

II.1.1 : Méthode de Case et Butte⁴⁴.

Cette méthode fut décrite pour la première fois en 1961 par Case et Butte et permet de préparer en "deux étapes en un-pot" des terpyridines substituées en position 4'. La première étape consiste en une réaction entre 2 équivalents de 2-acétylpyridine et 1 équivalent d'un aldéhyde aromatique ou hétéroaromatique en utilisant l'acétamide fondu comme solvant. Ceci permet d'obtenir la dicétone 1,5 qui n'est pas isolée. La seconde étape consiste à ajouter de la soude et à porter au reflux (schéma 3), ce qui conduit à la libération in situ de l'ammoniac permettant la cyclisation. Enfin l'aromatisation s'effectue par oxydation avec l'oxygène de l'air.

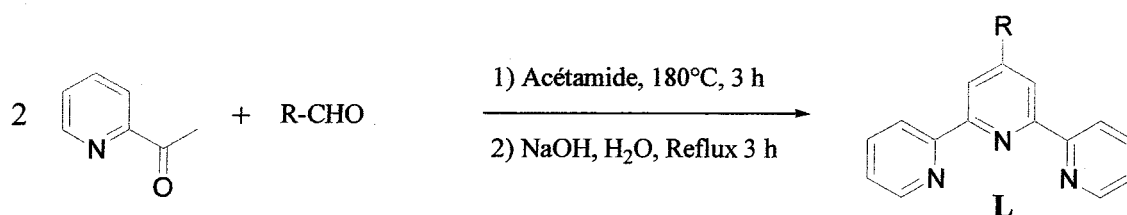


Schéma 3

Cette méthode présente l'avantage d'offrir un accès rapide à des terpyridines diversement substituées en position 4'.

En contrepartie, les conditions drastiques employées limitent le rendement. De plus, la formation de l'isomère 2,2':4',2''-terpyridine substitué en position 6' est généralement observé⁴⁵ (figure 12).

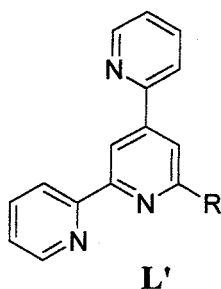


Figure 12

44. F.H. Case, W. Butte, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4415-4418

45. S. Guillerez, *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg*, **1990**

La formation du composé attendu et de son isomère peut être expliquée par le mécanisme supposé de la réaction.

En effet, dans un premier temps, un équivalent d'anion de la 2-acétylpyridine réagit avec un équivalent d'aldéhyde pour former une cétone α - β insaturée intermédiaire (schéma 4) :

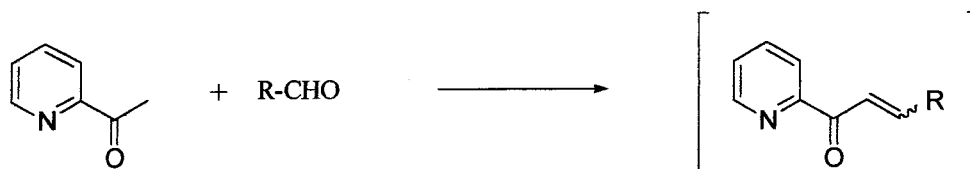


Schéma 4

Cette cétone n'est pas isolée, mais peut alors subir l'attaque d'un second équivalent d'anion de 2-acétylpyridine selon deux possibilités : addition de type Michaël ou addition en 1,2.

Premier cas : addition de Michaël (schéma 5)

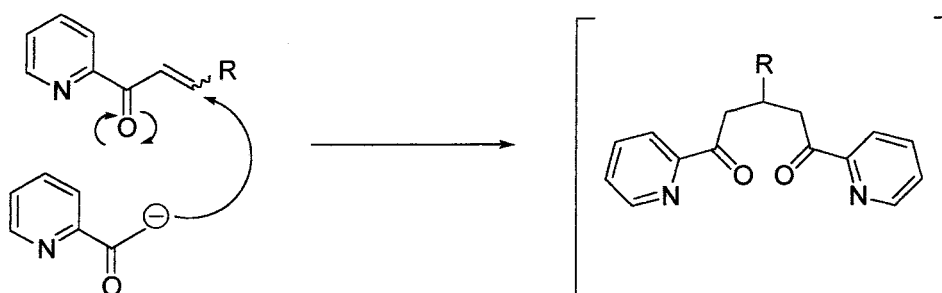


Schéma 5

La dicétone 1,5 ainsi obtenue conduit alors après cyclisation et aromatisation à la terpyridine attendue.

Second cas : addition en 1,2 (schéma 6)

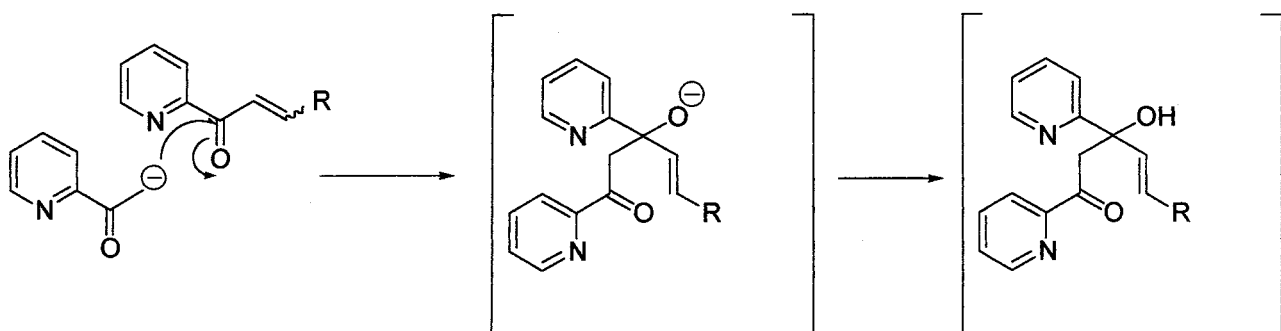


Schéma 6

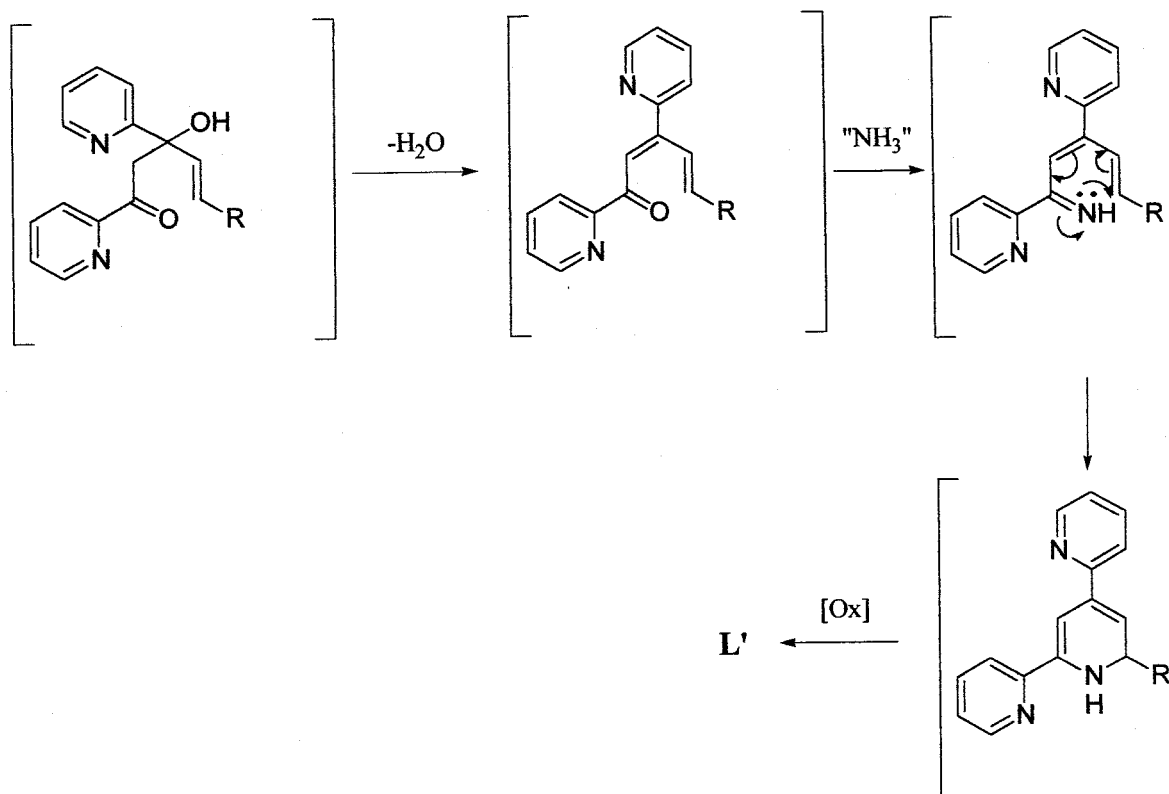


Schéma 6 (suite)

Cette méthode est employée pour la préparation des ligands L_1 et L_2 (figure 13) :

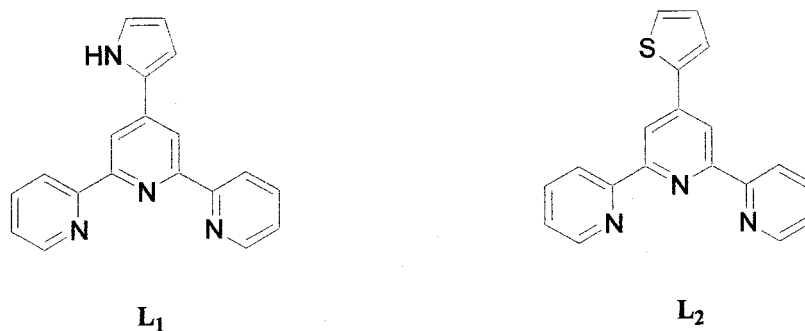


Figure 13

Une méthode classique de séparation des isomères L et L' consiste à exploiter leur différences de propriétés complexantes vis-à-vis du $Fe(II)^{46-48}$. En effet, les ligands de type L' se comportent généralement comme des bipyridines encombrées qui ne peuvent complexer le $Fe(II)$ à température ambiante. Nous avons choisi de ne pas utiliser cette procédure pour séparer L_1 de L_1' (respectivement L_2 de L_2'), car nous soupçonnions les dérivés L_1' et L_2'

46. M. L. Turonek, P. Moore, W. Errington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 441.

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

48. W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 450

d'être de bon complexants du Fer(II) (figure 14). En effet, divers exemples dans la littérature viennent étayer cette hypothèse^{49,50}.

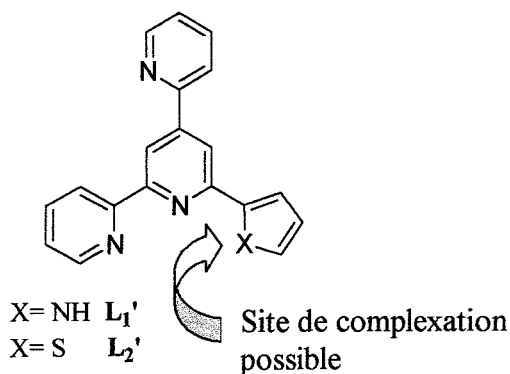


Figure 14

Nous avons donc choisi de séparer les différents isomères sur colonne de chromatographie à l'alumine. Ceci permet d'isoler L_1 en faible rendement (7 %) mais il a été impossible de séparer L_2 de L_2' . Il faut donc utiliser une autre méthode pour préparer L_2 .

II.1.2. Méthode de Kröhnke⁴⁹ :

Contrairement à la méthode précédente où toutes les étapes étaient réalisées en "un pot", la méthode de Kröhnke nécessite l'isolation des différents intermédiaires. La première étape est donc la préparation d'une chalcone par condensation de Claisen de la 2-acétylpyridine sur un aldéhyde. L'étape suivante consiste en une addition de Michaël de la 2-acétylpyridine sur la chalcone. Toute l'astuce de cette méthode est d'utiliser pour cette seconde étape une forme à méthylène activée de la 2-acétylpyridine, en l'occurrence le sel de pyridinium **1** (figure 15).

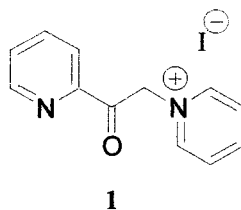


Figure 15

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

50. C. Moorlag, O. Clot, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Chem. Commun.*, **2002**, 3028

La dernière étape est la formation du cycle pyridinique central en présence d'une source d'ammoniac. Il est à noter que les deux dernières étapes ont lieu de concert.

L'utilisation du sel de pyridinium présente plusieurs avantages.

-Tout d'abord, l'acidité du proton en α de l'entité pyridinium étant augmentée, il en résulte que ce dernier peut être arraché dans des conditions plus douces.

-Ensuite, l'entité pyridinium constitue un excellent groupe partant d'où une aromatisation favorisée.

Il en résulte que les rendements sont plus élevés qu'avec la méthode précédente, et la présence d'isomère n'est pas observée. Nous avons donc appliqué la méthode de Kröhnke à la préparation de L_2 , mais aussi du ligand L_3 (R=2-furyle).

I.1.2.1 Préparation du sel de pyridinium 1:

Ce sel est aisément préparé à partir de 2-acétylpyridine et d'iode dans la pyridine au reflux avec un rendement de 63 % (schéma 7).

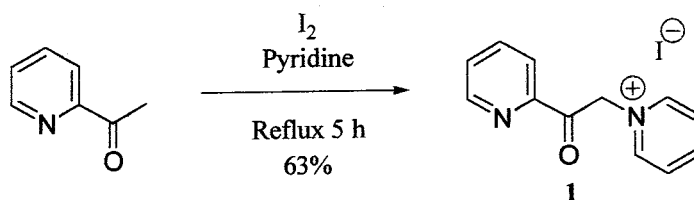


Schéma 7

Le produit obtenu peut être contaminé par des quantités variables d'iodure de pyridinium, mais ce dernier ne nuit en aucun cas aux étapes suivantes de la synthèse. De ce fait, **1** est utilisé tel quel sans purification.

II.1.2.2. Préparation des chalcones :

Elles sont obtenues par réaction de Claisen entre la 2-acétylpyridine et le thiophène-2-aldéhyde (respectivement le furfural) en utilisant la soude en milieu méthanolique^{51,52} (schéma 8).

51. N.P. Buu-Hoi, N. Dat Xuong, T. Cong Trieu, *Bull. Soc. Chim.*, **1961**, 584

52. C.S. Marvel, J.M. Quinn, J.S. Showell, *J. Org. Chem.*, **1953**, 18, 7030



Les produits sont isolés par addition d'eau et filtration. Alors que la chalcone **3** est suffisamment pure (>95 % par RMN) pour être utilisée par la suite sans aucune purification, il n'en est pas de même pour le composé **2**. En effet, il est doit être purifié par chromatographie sur colonne pour obtenir un produit suffisamment pur. De surcroît, nous avons pu observer (par CCM) que le produit n'était pas très stable et qu'il était nécessaire de l'utiliser rapidement dans l'étape de formation de la terpyridine.

II.1.2.3 Synthèse de la terpyridine :

Cette dernière étape est réalisée en mettant en réaction le sel 1 et une chalcone en présence d'acétate d'ammonium (source de NH_3) dans l'acide acétique au reflux (schéma 9).



55. *The Merck Index 9th edition*, Merck & Co., Inc., Rahway 1976, 9, 554

Les produits sont purifiés par colonne de chromatographie sur alumine et sont obtenus avec des rendements limités (5 % pour L_2 et 37 % pour L_3). Le faible rendement obtenu dans le cas de L_2 peut s'expliquer en partie par l'instabilité, évoquée auparavant, de la chalcone **2**. Néanmoins, l'utilisation de la méthode de Kröhnke nous a permis d'obtenir L_2 pur, ce qui n'était pas le cas avec la méthode de Case et Butte.

Vu l'intérêt que nous portions au ligand L_2 par rapport aux applications envisagées (cf chapitre I), nous recherchions une méthode susceptible de permettre la synthèse avec de meilleurs rendements. La solution nous sera apportée par l'équipe du Pr. Constable...

II.1.3. Synthèse via la dicétone 1,5 :

... En effet, en 2002, son équipe décrit la synthèse de L_2 selon une méthode⁵⁶, qui d'un point de vue mécanistique est très proche de la méthode de Case et Butte.

Le principe est le suivant : puisque la chalcone **2** est instable, il faut la mettre en réaction rapidement afin qu'elle ne se dégrade pas. Afin de réaliser ceci, 2 équivalents d'acétylpyridine sont mis en réaction avec 1 équivalent de thiophène-2-aldéhyde en présence de soude dans l'éthanol. Ainsi, la chalcone obtenue par réaction du premier équivalent d'acétylpyridine sur l'aldéhyde subit directement l'addition de Michaël du second équivalent pour former une dicétone 1,5. En traitant cette dernière avec de l'acétate d'ammonium, la terpyridine L_2 ⁵⁷⁻⁵⁹ est obtenue (schéma 10) :

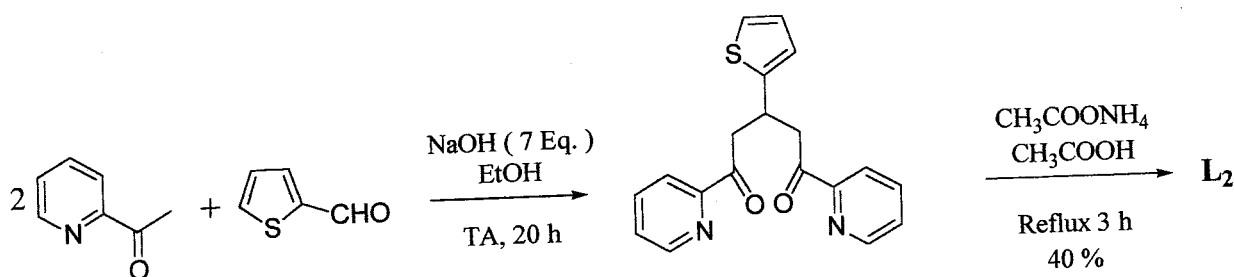


Schéma 10

56. S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 137.
 57. Bien que L_2 soit annoncé comme étant un nouveau ligand dans la référence 56, celui-ci est décrit dans deux articles antérieurs (références 58 et 59).
 58. J. Sauer, D.K. Heldmann, G.R. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 313
 59. L-X. Zhao, T.S. Kim, S-H. Ahn, T-H. Kim, E-K. Kim, W-J. Cho, H. Choi, C-S. Lee, J- A. Kim, T.C. Jeong, C-J. Chang, E-S. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2659

En travaillant sur une échelle de 15 mmol d'aldéhyde, les auteurs obtiennent un rendement de 40 %. Pour notre part, nous avons travaillé sur des quantités plus importantes (30 mmol d'aldéhyde) mais nous obtenons un rendement plus faible (27 %). Les caractéristiques physico-chimiques (RMN, point de fusion et analyse élémentaire) des produits obtenus avec les trois méthodes sont bien entendu identiques et sont en adéquation avec celles annoncées dans la littérature^{56,58,59}.

II.1.4 Synthèses "sans solvant" :

En fait, on entend par "sans solvant" des voies de synthèse dont l'étape d'aldolisation ou la séquence aldolisation/addition de Michaël est réalisée en l'absence de solvant. Deux méthodes existent :

- la méthode décrite par Cave et Raston utilisant la soude solide⁶⁰⁻⁶².
- la synthèse sur alumine⁶³ que nous avons mise au point.

II.1.4.1 Méthode de Cave et Raston :

Dans cette méthode, la séquence aldolisation/addition de Michaël est réalisée sans solvant, en utilisant la soude comme base (schéma 11).

60. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2001**, 24, 3258

61. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.* **2001**, 21, 2159

62. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.* **2000**, 22, 2199

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

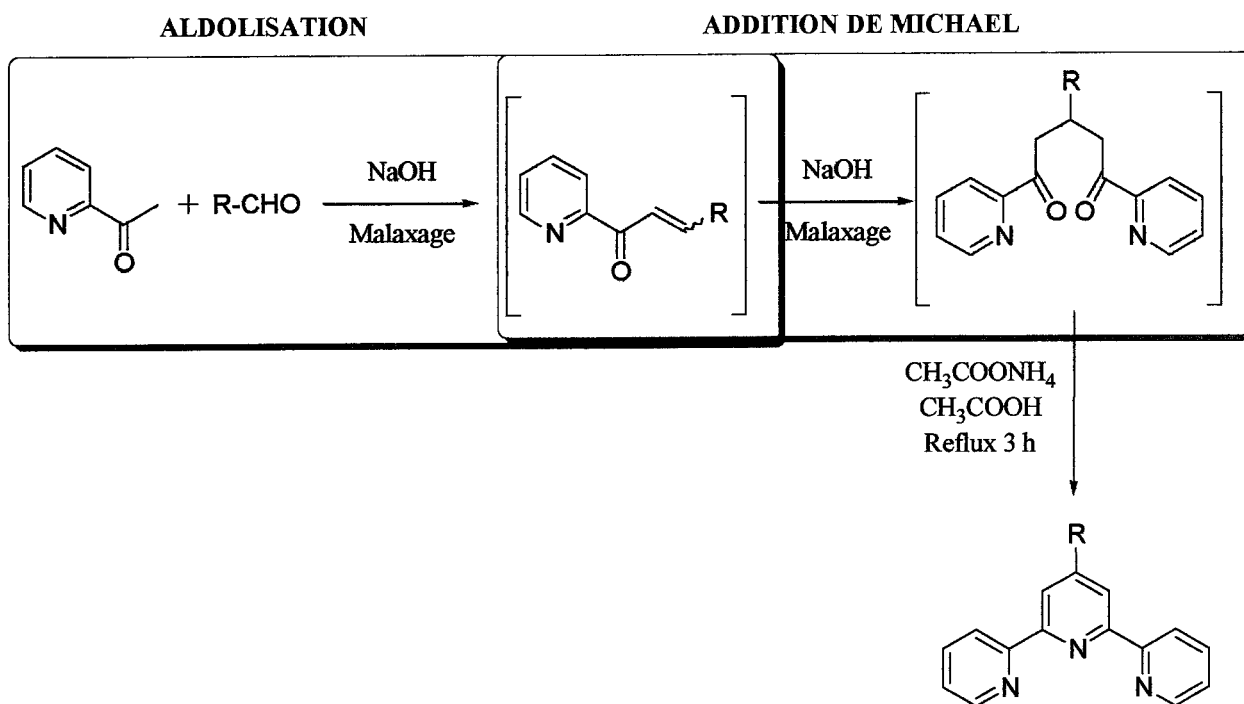


Schéma 11

Cette méthode est dans un premier temps appliquée à la préparation de **L₂**, **L₃** et **L₄**.
 Les rendements obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Ligand	R=	Rendement (%)
L₂		52
L₃		69
L₄		67

Tableau 2

Pratiquement, de la soude en pastille est réduite en poudre dans un mortier à l'aide d'un pilon. Sont additionnés ensuite successivement la 2-acétylpyridine puis l'aldéhyde. Le tout est alors malaxé avec un pilon. Le milieu prend rapidement une teinte jaune caractéristique des chalcones. Une forte exothermie est aussi observée, et après environ dix minutes de malaxage, une poudre de couleur jaunâtre est obtenue. Une analyse par CCM de cette dernière indique que toute la 2-acétylpyridine a été consommée. Le solide est alors transféré dans un ballon contenant de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique pour l'étape de cyclisation.

Alors que les premiers rendements obtenus semblaient prometteurs, nous fûmes surpris par les résultats obtenus en essayant de reproduire l'expérience. En effet, notamment dans le cas de la synthèse de L_3 , nous obtenions des rendements variant d'un essai à l'autre (de 10 à 69 %), tout en pensant opérer de manière identique.

Plusieurs faits expérimentaux peuvent expliquer ce manque de reproductibilité.

Tout d'abord, il arrive fréquemment que le milieu réactionnel s'agglomère au pilon, formant ainsi un bloc difficile à malaxer. De ce fait, il est impossible de reproduire systématiquement les mêmes conditions d'une manipulation à l'autre.

Ensuite, la chaleur dégagée au cours de la réaction conduit probablement à une décomposition de l'aldéhyde de départ⁵⁵.

Il fallait donc trouver un moyen d'améliorer la reproductibilité et les rendements. La préparation de L_3 avec cette méthode étant celle qui présentait le plus de variabilité, nous avons choisi d'étudier plus en détail cette dernière.

II.1.4.2 Méthode de Cave et Raston à l'hydroxyde de baryum activé⁶³ :

Nous avons dans un premier temps remplacé la soude par de l'hydroxyde de baryum activé. Ce choix est basé sur le fait que cette base forte a déjà été utilisée pour des réactions d'aldolisation⁶⁴, et qu'elle permet aussi de favoriser l'addition de type Michaël sur des chalcones⁶⁵.

64. S. Jeanmart, *Synlett* **2002**, 10, 1739 et références citées.

65. A. Garcia-Raso, J. Garcia-Raso, B. Campaner, R. Mestres, J.V. Sinisterra, *Synthesis* **1982**, 12, 1037

L'hydroxyde de baryum activé est obtenu en chauffant à 200°C de l'hydroxyde de baryum octahydraté pendant 2 heures.

Cette fois ci, le phénomène d'agrégation, observé avec la soude, ne se produit pas. De ce fait, les rendements deviennent plus reproductibles, puisque cette fois ci ils varient dans la fourchette 37-43 % pour **L₃**.

Par contre, une analyse par CCM de l'intermédiaire montre clairement que de nombreux produits sont présents, ces derniers étant probablement des produits de décomposition du furfural.

II.1.4.3 Synthèse sur alumine⁶³ :

Nous avons alors choisi d'utiliser l'alumine comme base. Ce choix a été inspiré par des travaux antérieurs décrivant l'utilisation d'alumine pour préparer des chalcones⁶⁶, ainsi que pour réaliser des additions de Michaël (de dérivés maloniques précisément)⁶⁷.

La faible basicité de l'alumine (comparativement aux deux bases précédentes) pourrait permettre de limiter les réactions secondaires du furfural.

La réaction est dans un premier temps réalisée en dispersant sur de l'alumine une solution de 2 équivalents de 2-acétylpyridine et d'un équivalent de furfural, en agitant le tout à l'aide d'un barreau aimanté. L'alumine se teinte rapidement en jaune, indiquant la formation de la chalcone, ce qui est vérifié par CCM.

Malheureusement, dans ces conditions, quelque soit la quantité d'alumine et les temps de réaction, la formation de la dicétone-1,5 (**4**) n'est jamais observée, mais uniquement la formation de la chalcone **3** (schéma 12).

66. R.S. Varma, G.W. Kabalka, L.T. Evans, R.M. Pagni, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 279

67. B.C. Ranu, S. Bhar, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1327

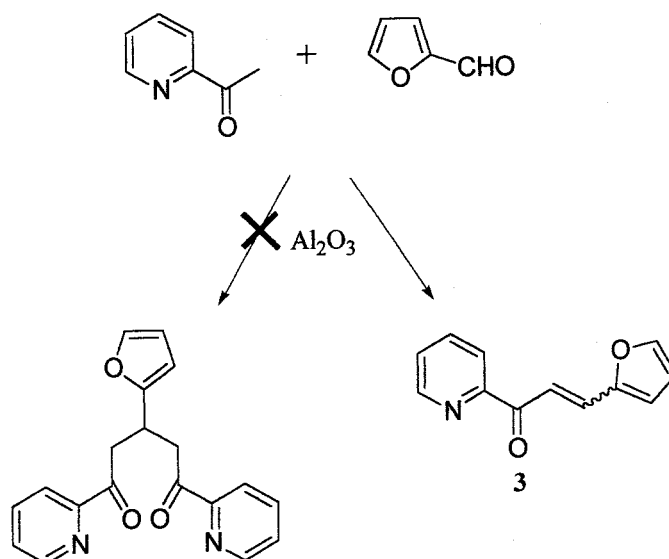


Schéma 12

De plus, une analyse CCM de l'intermédiaire montre qu'il n'y a plus de formation de sous produits, contrairement à ce qui été observé avec les bases précédemment utilisées.

Etant donné que **3** est un intermédiaire clef de la synthèse de **L₃** via la méthode de Kröhnke, nous avons donc décidé de combiner l'utilisation de l'alumine et la méthode de Kröhnke pour préparer **L₃**.

Cette fois ci, on fait réagir un seul équivalent de 2-acétylpyridine avec un équivalent de furfural. Après dix minutes, la formation de la chalcone est complète (contrôle CCM). Cette dernière n'est pas désorbée, mais mise directement en réaction avec le sel de pyridinium **1** en présence d'un excès d'acétate d'ammonium dans le méthanol au reflux. Après filtration et purification, on obtient **L₃** avec des rendements variants entre 47 et 51 % (schéma 13).

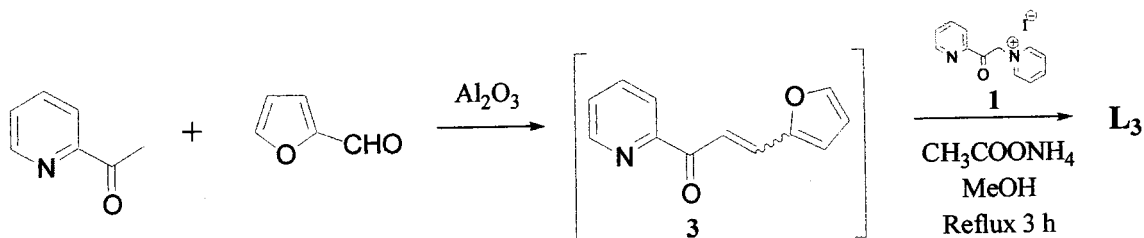


Schéma 13

Nous avons voulu vérifier si cette méthode pouvait s'appliquer à la préparation d'autres terpyridines (figure 16), et notamment si des aldéhydes solides pouvait être employés.

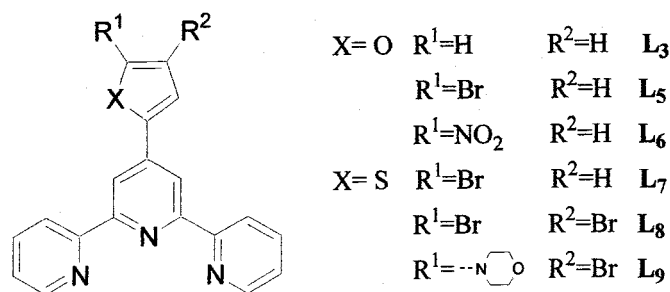


Figure 16

Pour les aldéhydes solides, la procédure a été adaptée afin d'obtenir un milieu réactionnel le plus homogène possible.

Pour cela, l'aldéhyde est dispersé sur l'alumine et le milieu réactionnel agité pendant 5 minutes. Puis c'est au tour de la 2-acétylpyridine d'être dispersée. Les temps de réaction avec les aldéhydes solides sont plus long qu'avec les liquides, puisqu'il faut compter plus de douze heures de mixage (10 minutes environ avec les liquides).

A titre de comparaison, les ligands L₅ à L₉ ont aussi été préparé avec les méthodes à la soude et à l'hydroxyde de baryum activé. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

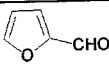
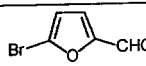
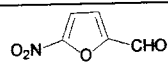
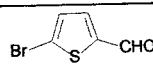
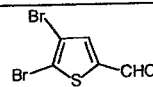
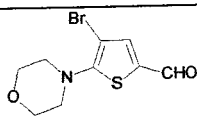
Produit	Aldéhyde de départ	Rendements		
		NaOH	Ba(OH) ₂	Alumine
L₃		10-69	37-43	47-51
L₅		0	0	4
L₆		0	0	7
L₇		7	19	25
L₈		0	0	7
L₉		0	0	14

Tableau 3

Il est intéressant de noter que les rendements obtenus avec l'alumine sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus en utilisant les bases fortes. Ce comportement est attribué aux conditions douces obtenues en utilisant l'alumine. De plus, cette méthode permet même de préparer des terpyridines qui ne peuvent être obtenues en utilisant la soude ou l'hydroxyde de baryum (composés **L₅**, **L₆**, **L₈** et **L₉**).

Cette méthode vient donc enrichir les procédures de préparation des terpyridines.

II.1.5 Couplage de Stille : préparation de la 4'-(2,2'-bithien-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridine :

Comme nous l'avons vu en introduction, un des objectifs de ce travail est de préparer des complexes possédant une " amorce " électropolymérisable comme le thiophène ou le pyrrole. Il nous a paru intéressant de disposer d'amorces plus longues afin, éventuellement, de

favoriser l'électropolymérisation. Dans ce but, nous avons préparé le ligand 4'-(2,2'-bithien-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridine **L**₁₀ (figure 17).

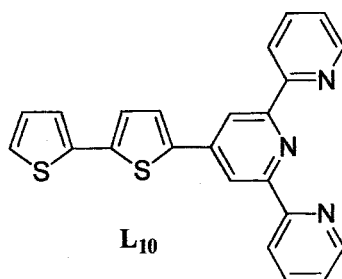


Figure 17

Au vu des méthodes précédemment utilisées pour préparer les terpyridines, on pourrait envisager de préparer ce ligand à partir de l'aldéhyde du bithiophène correspondant. Malheureusement ce type de dérivé est délicat et coûteux à préparer. Par contre, nous avons vu que l'on pouvait facilement préparer le ligand bromé **L**₇. Sachant que les dérivés halogénés peuvent être facilement fonctionnalisés par des réactions de couplage pallado-catalysées⁶⁸, **L**₇ nous paraissait être le précurseur idéal pour la préparation de **L**₁₀.

II.1.5.1 Optimisation de la préparation du précurseur **L**₇ :

Comme nous l'avons vu auparavant, **L**₇ peut être préparé directement à partir du 5-bromo-2-thiophène aldéhyde en utilisant la méthode sur alumine.

Toutefois, le rendement obtenu pour son homologue non bromé **L**₂ avec la méthode de Cave et Raston est légèrement supérieur.

Sachant que les dérivés du thiophène peuvent être facilement halogénés⁶⁹, nous avons essayé de préparer **L**₇ à partir de **L**₂.

Pour cela, **L**₂ a été traité avec de la NBS dans un mélange CH₂Cl₂/AcOH au reflux⁷⁰. Ceci permet d'obtenir **L**₆ avec un rendement quantitatif. De plus le produit obtenu n'a nul besoin d'être purifié, puisque sa pureté est >98% par RMN (schéma 14).

68. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts : Innovations in Organic Synthesis*, Ed. J.Wiley & Sons, 1995

69. S. Gronowitz, *Thiophene and its Derivatives*, Vol. 44, Part 2, Ed. J.Wiley & Sons, 1986

70. P.L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.L. Hazemann, J.M. Kern, J.P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 1663

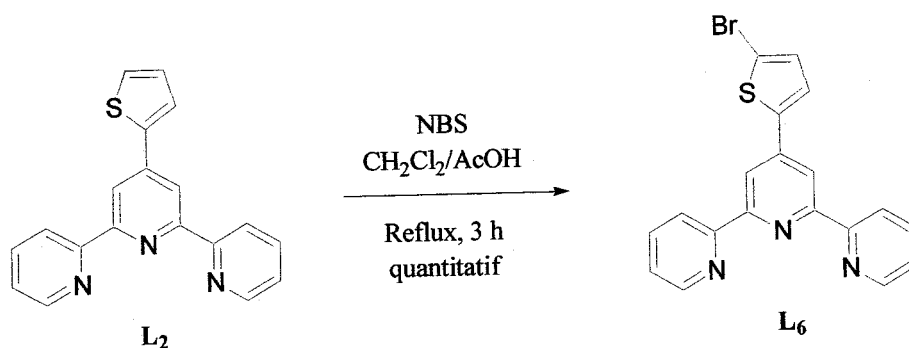


Schéma 14

Le rendement global (52%) est alors supérieur à celui obtenu pour la synthèse directe sur alumine (25%).

II.1.5.2 Couplage de Stille :

Notre choix s'est porté sur le couplage de Stille. En effet, ce type de couplage a été largement utilisé au laboratoire pour préparer différents dérivés hétérocycliques⁷¹. De ces précédents travaux, il restait suffisamment de 2-(tributylstannyl) thiophène pour réaliser ce couplage.

La réaction est réalisée en mettant en réaction **L₇** avec le dérivé de l'étain en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans le toluène au reflux pendant 24 heures. Le dérivé terpyridine-bithiophène est alors obtenu avec un rendement de 64% (schéma 15).

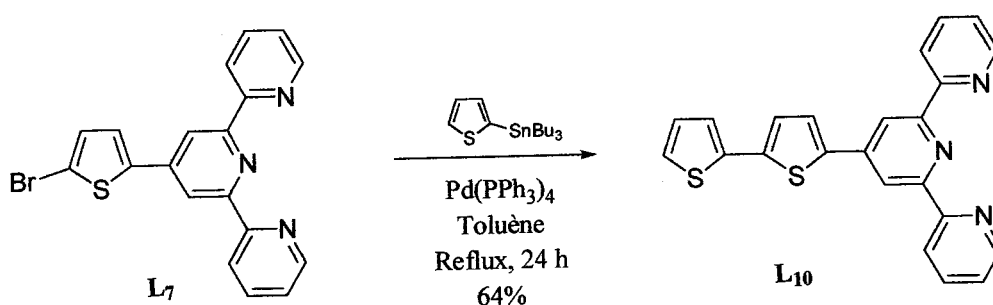


Schéma 15

71. S. Desprets, *Thèse de l'université de Metz*, 1999

Un point important lorsque l'on réalise un couplage de Stille, est la purification des produits de réaction. En effet, les dérivés de l'étain résiduels sont souvent difficiles à éliminer par chromatographie sur colonne. En série terpyridinique, une solution consiste à solubiliser le dérivé terpyridinique dans de l'acide chlorhydrique concentré. Les produits contenant de l'étain peuvent alors être extraits à l'aide d'un solvant organique. Il suffit alors de traiter la phase acide avec une base pour reprécipiter la terpyridine⁷²⁻⁷⁴.

Malheureusement, le ligand **L**₁₀ n'est pas assez soluble dans l'acide chlorhydrique pour appliquer ce principe de purification. Nous avons donc dû purifier cette terpyridine, par colonne de chromatographie sur alumine, ce qui nous a permis d'éliminer un maximum de dérivés de l'étain. Néanmoins la pureté finale du produit se limite à 90 %.

II.2 Partie expérimentale :

Les spectres de RMN ¹H et ¹³C sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker AC250.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS.

Le spectre de RMN ¹³C des composés **1**, **L**₈ et **L**₁₀ n'ont pu être enregistrés, même après des temps d'accumulation longs (>24 h), à cause de leur faible solubilité dans les solvants deutérés courants.

Les points de fusion sont mesurés grâce à un appareil Stuart SMP 3, et ne sont pas corrigés.

Les analyses élémentaires sont réalisées sur un analyseur élémentaire Carlo-Erba 1106.

Tous les produits de départ sont commerciaux, à l'exception des aldéhydes utilisés dans la préparation des ligands **L**₈ et **L**₉ qui sont préparés selon la littérature⁷⁵.

Les produits de départ liquides sont purifiés par distillation avant utilisation, les solides utilisés tels quels.

De l'alumine basique (ALDRICH type 5016 A) est utilisée pour la synthèse et pour la chromatographie sur colonne.

Pour la chromatographie sur colonne de silice, le gel de silice Geduran® Si60, 63-200 µm est utilisé.

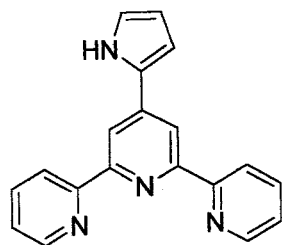
72. R. A. Fallahpour, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1205

73. R. A. Fallahpour, *Synthesis*, **2000**, 12, 1665

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

75. E. Migianu, D. Prim, G. Kirsch, *Synlett*, **2000**, 4, 459

4'-(Pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₁) :



Préparation d'après la méthode de Case et Butte⁴⁴ :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont placés de l'acétamide (36,63 g), de la 2-acétylpyridine (4,00 g ; 33 mmol), du pyrrole-2-aldéhyde (1,59 g ; 17 mmol) et de l'acétate d'ammonium (24,29 g ; excès). Le milieu réactionnel est porté à reflux (180°C) pendant 2 heures. Après refroidissement, une solution concentrée de soude (14,46 g dans 40 ml d'eau distillée) est ajoutée par portion via le réfrigérant. Le milieu réactionnel est à nouveau chauffé à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, 100 ml d'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3 x 100 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de NaCl (50 ml), séchées sur sulfate de magnésium et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique sur alumine (éluant : éther de pétrole/CH₂Cl₂ 50 :50 jusqu'à 0 : 100). Rendement 7 %

Solide jaune Pf = 225,0°C

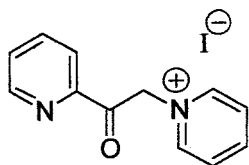
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 9.46 (sl, 1H, N-H pyrrole), 8.69 (dd, J=3.6, 1.7 Hz, 2H, H-6,6''), 8.62 (d, J=7.9 Hz, 2H, H-3,3''), 8.56 (s, 2H, H-3',5'), 7.85 (ddd, J=7.9, 7.6, 1.7 Hz, 2H, H-4,4''), 7.30-7.35 (m, 2H, H-5,5''), 6.94-6.97 (m, 2H, H-4,5 pyrrole), 6.34 (d, J=3.4 Hz, 1H, H-3 pyrrole).

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃): δ= 156.19, 155.80, 149.12, 143.63, 141.81, 136.86, 131.16, 125.94, 123.97, 121.29, 116.63, 114.24.

Analyse élémentaire : calculé pour C₁₉H₁₄N₄: C, 76.49; H, 4.73; N, 18.78. Trouvé: C, 76.22; H, 4.92; N, 18.87.

Méthode de Kröhnke⁴⁹ :

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

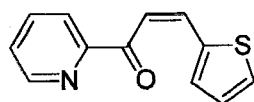


Dans un ballon, sont placés de la 2-acétylpyridine (10,08 g ; 83 mmol), de l'iode (25,56 g ; 100 mmol) et de la pyridine (200 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol froid et à l'éther, puis séché. Pas de purification particulière. Rendement 63 %

Solide noir Pf = 176,0-177,2°C

RMN ¹H (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ= 8.95-9.10 (m, 3H), 8.72 (m, 1H), 8.53 (m, 1H), 8.38 (m, 1H), 8.28-8.30 (m, 2H), 8.21 (m, 1H), 6.54 (s, 2H).

1-(2-Pyridyl)-3-(2-thienyl)-prop-2-ène-1-one (2) :



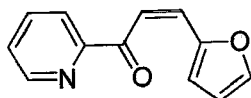
Dans un ballon, sont placés de la 2-acétylpyridine (6,07 g ; 50 mmol), du thiophène-2-aldéhyde (5,64 g ; 50 mmol) du méthanol (10 ml). Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C, puis sont ajoutées 20 gouttes d'une solution de soude à 25%. Après 1 heure d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est porté à température ambiante et agité pendant 3 heures. Après addition d'eau (10 ml), le précipité obtenu est filtré, séché et purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : dichlorométhane 100%). Rendement 25%.

Huile brune

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8.72 (dd, *J*= 1.5, 3.7 Hz, 1H), 8.14 (d, *J*= 7.7 Hz, 1H), 8.16 (d, *J*= 15.5 Hz, 1H), 7.85 (ddd, *J*= 1.5, 3.7, 7.7 Hz, 1H), 7.68 (d, *J*= 15.5 Hz, 1H), 7.54 (d, *J*= 1.5 Hz, 1H), 7.48 (ddd, *J*= 1.5, 4.9, 7.7 Hz, 1H), 6.77 (d, *J*= 3.7 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J*= 1.5, 3.7 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 188.4, 153.3, 151.5, 143.0, 137.5, 135.9, 130.5, 129.4, 127.5, 127.1, 126.7, 120.8.

1-(2-Pyridyl)-3-(2-furyl)-prop-2-ène-1-one (3) :



Cette chalcone à été préparée de la même façon que le dérivé 2 à partir de 6,11 g de 2-acétylpyridine (50 mmol) et de 4,81 g de furfural (50 mmol). Pas de purification particulière.

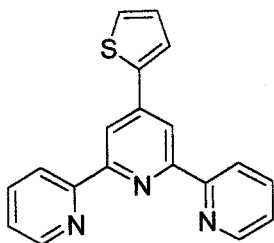
Rendement : 87%

Solide brun P_f = 52°C

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (dd, J = 1.4, 3.7 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 7.85 (ddd, J = 1.6, 3.7, 7.7 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.48 (ddd, J = 1.1, 4.9, 7.4 Hz, 1H), 6.77 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 6.51 (dd, J = 1.7, 3.4 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 187.3, 153.3, 150.5, 142.8, 137.0, 136.6, 130.3, 129.3, 127.8, 127.0, 126.4, 121.0.

4'-(Thiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L_2) :



Par la méthode de Kröhnke : Dans un ballon, sont placés la chalcone 2 (3,33 g ; 15 mmol), le sel de pyridinium 1 (5,04 g ; 15 mmol), de l'acétate d'ammonium (21,48 g ; excès) et de l'acide acétique (35 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, 100 ml d'eau distillée sont ajoutés, et le précipité obtenu filtré et lavé à l'eau

distillée. Après séchage, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme). Rendement : 5 %.

Via la dicétone 1,5 : Dans un ballon tricol, muni d'une ampoule à addition et d'une agitation magnétique, sont placés le thiophène-2-aldéhyde (3,39 g ; 30 mmol) et de l'éthanol (500 ml). Une solution de soude (8,00 g ; 200 mmol) dans 40 ml d'eau distillée est additionnée en une seule fois. Via l'ampoule d'addition est alors additionnée une solution de 2-acétylpyridine (7,22 g ; 60 mmol) dans 500 ml d'éthanol, sur une période de 3 heures. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. Après évaporation de l'éthanol, le résidu obtenu est repris dans 600 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 3 x 500 ml d'eau distillée et 50 ml d'une solution saturée en NaCl. L'évaporation du dichlorométhane donne une huile brune qui est reprise dans 200 ml d'éthanol. De l'acétate d'ammonium est alors ajouté (68,91 g ; excès) et le milieu réactionnel chauffé au reflux pendant 12 heures. Après refroidissement, l'éthanol est évaporé et le résidu obtenu repris dans du toluène (500 ml). La phase toluénique est lavée avec de l'eau distillée (3 x 200 ml), séchée sur sulfate de magnésium, et concentrée sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme). Rendement 27 %.

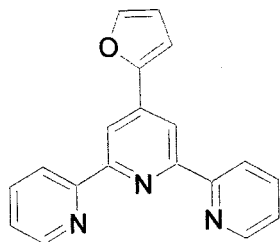
Solide blanc $P_f = 211^{\circ}\text{C}$

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.73$ (dd, $J=4.8, 1.9$ Hz, 2H, H-6,6"), 8.70 (s, 2H, H-3',5'), 8.62 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, H-3,3"), 7.87 (ddd, $J=7.9, 7.6, 1.9$ Hz, 2H, H-4,4"), 7.78 (dd, $J=3.6, 1.2$ Hz, 1H, H-3 thiophène), 7.46 (dd, $J=5.0, 1.2$ Hz, 1H, H-5 thiophène), 7.35 (ddd, $J=7.9, 1.9, 0.9$ Hz, 2H, H-5,5"), 7.13 (dd, $J=5.0, 3.6$ Hz, 1H, H-4 thiophène).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.19, 155.89, 149.12, 143.43, 141.82, 136.86, 128.16, 126.95, 125.84, 123.96, 121.29, 116.93$.

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$: C, 72.36; H, 4.15; N, 13.32. Trouvé: C, 72.32; H, 4.22; N, 13.56.

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



Par la méthode de Kröhnke : Dans un ballon monocol de 100 ml, sont placés la chalcone **3** (2,99 g ; 15 mmol), le sel de pyridinium **1** (5,06 g ; 15 mmol), de l'acétate d'ammonium (22,01 g ; excès) et de l'acide acétique (35 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, 100 ml d'eau distillée sont ajoutés, et le précipité obtenu filtré et lavé à l'eau distillée. Après séchage, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme). Rendement : 37 %.

Par la méthode de Cave et Raston : dans un creuset en porcelaine, de la soude en pastille (0,67 g ; 17 mmol) est réduite en poudre. Sur cette dernière est ajoutée de la 2-acétylpyridine (2,00 g ; 17 mmol) puis du furfural (0,80 g ; 8,3 mmol). Le tout est malaxé avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre jaune (environ 10 minutes de malaxage). Cette poudre est alors transférée dans un ballon avec de l'acétate d'ammonium (4,24 g ; excès) et de l'acide acétique (20 ml). Le tout est chauffé à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, de l'eau distillée est additionnée (20 ml) et le précipité filtré puis lavé à l'eau. Après séchage, le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%). Rendement 10-69%.

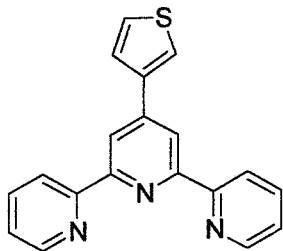
Solide jaune $P_f = 219,6^\circ\text{C}$

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.74$ (dd, $J=5.0, 1.8$ Hz, 2H, H-6,6''), 8.72 (s, 2H, H-3',5'), 8.65 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, H-3,3''), 7.88 (ddd, $J=7.9, 7.8, 1.8$ Hz, 2H, H-4,4''), 7.59 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, H-5 furanne), 7.33-7.38 (m, 2H, H-5,5''), 7.12 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, H-3 furanne), 6.57 (dd, $J=3.6, 1.8$ Hz, 1H, H-4 furanne).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.13, 155.97, 149.13, 143.68, 139.56, 136.85, 123.85, 121.27, 115.15, 112.09, 109.13$.

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{19}H_{13}N_3O$: C, 76.24; H, 4.38; N, 14.04. Trouvé: C, 76.15; H, 4.22; N, 13.93.

4'-(Thiophène-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L_4) :



Cette terpyridine a été préparée de la même façon que le dérivé L_3 selon la méthode de Cave et Raston à partir de 2,11 g de 2-acétylpyridine (17 mmol), 0,98 g de thiophène-3-aldéhyde (8,7 mmol), et 0,68 g de soude (17 mmol). Purification par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%).

Rendement : 67%

Solide beige $P_f = 230,4^{\circ}C$

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.74$ (dd, $J=4.8, 1.9$ Hz, 2H, H-6,6''), 8.69 (s, 2H, H-3',5'), 8.63 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, H-3,3''), 7.92 (dd, $J=3.2, 1.3$ Hz, 1H, H-2 thiophène), 7.87 (ddd, $J=7.9, 7.6, 1.9$ Hz, 2H, H-4,4''), 7.72 (dd, $J=5.0, 1.3$ Hz, 1H, H-4 thiophène), 7.46 (dd, $J=5.0, 3.2$ Hz, 1H, H-5 thiophène), 7.36 (ddd, $J=7.9, 1.9, 0.9$ Hz, 2H, H-5,5''),

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.10, 155.93, 148.99, 143.67, 141.87, 137.10, 127.99, 126.97, 126.14, 123.54, 121.37, 116.84$.

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{19}H_{13}N_3S$: C, 72.36; H, 4.15; N, 13.32. Trouvé: C, 72.18; H, 4.35; N, 13.44.

Synthèse de terpyridines sur alumine ; Procédures générales :

• A partir d'aldéhydes liquides : dans un ballon monocol de 25 ml, muni d'une agitation magnétique, est placé de l'alumine (4,00 g). Sous agitation, disperser à l'aide d'une pipette Pasteur un mélange de 2-acétylpyridine (0,50 g ; 4,1 mmol) et de l'aldéhyde (4,1 mmol). Le milieu réactionnel est agité pendant le temps indiqué ci-après pour chacun des produits préparés. Du méthanol (10 ml) est alors ajouté, suivi du sel de pyridinium 1 (1,36 g ; 4,1 mmol) et d'acétate d'ammonium (5,00 g ; excès). Le milieu réactionnel est alors chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, l'alumine est filtrée et lavée avec du chloroforme (3 x 20 ml). La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (3 x 50 ml) et une solution saturée de NaCl (50 ml).

Après séchage sur sulfate de magnésium et concentration à l'évaporateur rotatif, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%).

• A partir d'aldéhyde solides : dans un ballon monocol de 25 ml, muni d'une agitation magnétique, est placé de l'alumine (4,00 g). L'aldéhyde (4,1 mmol) est alors dispersé, et le milieu réactionnel agité pendant 5 minutes. La 2-acétylpyridine (0,50 g ; 4,1 mmol) est alors dispersée à l'aide d'une pipette Pasteur. Le milieu réactionnel est alors agité pendant les temps indiqués ci-après. Le reste de la procédure est identique à celle employée pour les aldéhydes liquides.

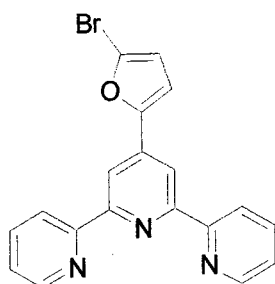
4'-(Furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₃) :

Temps d'agitation : 10 minutes.

Rendement 51%

Caractérisation : voir page 41.

4'-(5-Bromofuran-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₅) :



Temps d'agitation : 15 heures

Rendement 4%

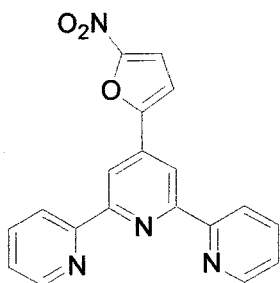
Solide brun $P_f = 194,9^\circ\text{C}$ (dec.)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.74$ (dd, $J = 4.8, 1.5$ Hz, 2H, H-6,6''), 8.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-3,3''), 8.62 (s, 2H, H-3',5'), 7.88 (ddd, $J = 7.8, 7.8, 1.5$ Hz, 2H, H-4,4''), 7.34-7.39 (m, 2H, H-5,5''), 7.09 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H, H-3 furanne), 6.49 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H, H-4 furanne).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.68, 155.56, 153.63, 148.86, 138.60, 137.19, 124.41, 124.05, 121.47, 114.75, 113.99, 111.69$

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}$: C, 60.34; H, 3.20; N, 11.11. Trouvé: C, 60.32; H, 3.35; N, 11.22.

4'-(5-Nitrofuran-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L_6) :



Temps d'agitation: 15 heures

Rendement 7%

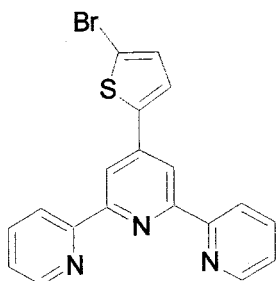
Solide brun $P_f = 200,1^\circ\text{C}$ (dec.)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.81$ (s, 2H, H-3',5'), 8.74 (dd, $J = 4.9, 1.4$ Hz, 2H, H-6,6''), 8.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H-3,3''), 7.89 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.4$ Hz, 2H, H-4,4''), 7.46 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-4 furanne), 7.38 (ddd, $J = 7.3, 4.9, 1.0$ Hz, 2H, H-5,5''), 7.25 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-3 furanne).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.59, 155.25, 154.13, 149.23, 136.99, 125.08, 124.32, 121.32, 115.99, 111.08$.

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{19}H_{12}N_4O_3$: C, 66.28; H, 3.51; N, 16.27. Trouvé: C, 66.02; H, 3.68; N, 16.44.

4'-(5-Bromothiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L_7) :



Temps d'agitation: 1 heure

Rendement 25%

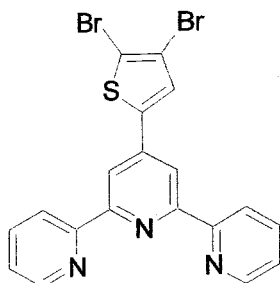
Solide blans $P_f = 224.3$ °C

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.72$ (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 2H, H-6,6''), 8.62 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 2H, H-3,3''), 8.59 (s, 2H, H-3',5'), 7.87 (ddd, $J = 8.0, 7.5, 1.5$ Hz, 2H, H-4,4''), 7.52 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-3 thiophène), 7.36 (ddd, $J = 8.0, 4.9, 1.0$ Hz, 2H, H-5,5''), 7.12 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-4 thiophène).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.19, 155.80, 149.12, 143.63, 141.81, 136.86, 131.16, 125.94, 123.97, 121.29, 116.63, 114.24$.

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{19}H_{12}BrN_3S$: C, 57.88; H, 3.07; N, 10.66. Trouvé: C, 57.67; H, 2.90; N, 10.43.

4'-(4,5-Dibromothiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₈) :



Temps d'agitation: 15 heures

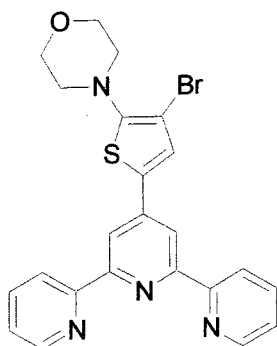
Rendement 7%

Solide jaune Pf= 277.2-279.6 °C (dec.)

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8.73 (dd, *J*=4.4, 1.7 Hz, 2H, H-6,6''), 8.63 (d, *J*=7.9 Hz, 2H, H-3,3''), 8.58 (s, 2H, H-3',5'), 7.88 (ddd, *J*=7.9, 7.8, 1.7 Hz, 2H, H-4,4''), 7.58 (s, 1H, H-3 thiophène), 7.37 (dd, *J*=7.8, 4.4 Hz, 2H, H-5,5'').

Analyse élémentaire : calculé pour C₁₉H₁₁Br₂N₃S: C, 48.23; H, 2.34; N, 8.88. Trouvé: C, 48.35; H, 2.44; N, 8.76.

4'-(4-Bromo-5-morpholinothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L₉) :



Temps d'agitation: 24 heures

Rendement 14%

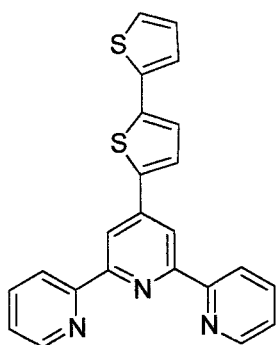
Solide brun Pf= 203.4 °C

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (dd, J =5.1, 1.8 Hz, 2H, H-6,6''), 8.63 (d, J =7.9 Hz, 2H, H-3,3''), 8.57 (s, 2H, H-3',5'), 7.86 (ddd, J =7.9, 7.7, 1.8 Hz, 2H, H-4,4''), 7.58 (s, 1H, H-3, thiophène), 7.35 (ddd, J =7.7, 5.1, 1.2 Hz, 2H, H-5,5''), 3.89 (t, J =4.5 Hz, 4H, 2 CH_2O), 3.17 (t, J =4.5 Hz, 4H, 2 CH_2N).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.10, 155.95, 152.92, 149.13, 142.68, 136.82, 132.29, 127.93, 123.91, 121.29, 115.87, 99.77, 66.66, 52.87.

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{OS}$: C, 57.62; H, 3.99; N, 11.69. Trouvé: C, 57.34; H, 3.83; N, 11.44.

4'-(2,2'-Bithièn-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L_{10}) :



Dans un ballon tricol, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon, sont placés L_7 (0,234 g ; 0,6 mmol) et $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,075 g; 10 %mol) dans du toluène distillé (25 ml). Sous argon, additionner à l'aide d'une seringue le 2-(tributylstannyl)-thiophène (0,382 g; 1,0 mmol) en une seule fois. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 19 heures sous argon. Après refroidissement, est ajoutée une solution de NH_4Cl saturée (15 ml) et le mélange est agité vigoureusement pendant 30 minutes. Après filtration sur Célite, les phases sont décantées et la phase aqueuse extraite avec du toluène (3 x 15 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%).

Solide jaune contenant environ 10% de sels d'étain résiduels.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (dd, J =4.9, 1.3 Hz, 2H, H-6,6''), 8.66 (s, 2H, H-3',5'), 8.62 (dd, J =7.6, 1.0 Hz, 2H, H-3,3''), 7.87 (ddd, J =8.0, 7.6, 1.3 Hz, 2H, H-4,4''), 7.69 (d, J =3.7 Hz, 1H, H-5' bithiophène), 7.35-7.38 (m, 3H, H-5,5''+H-4 bithiophène), 7.27 (d, J =4.8 Hz, 1H, H-3 bithiophène), 7.23 (d, J =3.8 Hz, 1H, H-3' bithiophène), 7.05 (dd, J =3.8, 3.7 Hz, 1H, H-4' bithiophène).

Chapitre III

SYNTHESE DE **2,2' :6',2''-TERPYRIDINES** **MONOFONCTIONNALISEES EN** **POSITION 4' PAR UNE** **FONCTION ACIDE** **CARBOXYLIQUE OU ESTER**

Chapitre III: Synthèse de 2,2' :6',2''-terpyridines monofonctionnalisées en position 4' par une fonction acide carboxylique ou ester

Différentes méthodes existent pour préparer ces dérivés, parmi lesquelles on peut citer, l'oxydation de la 4'-méthyle-2,2' :6',2''-terpyridine⁷⁶, la carbéthoxylation de la 4'-bromo-2,2' :6',2''-terpyridine en présence de CO et d'éthanol⁷⁷, ou bien encore un couplage de Stille entre la 2-(tributylstannyl) pyridine et le 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle⁷⁴.

Notre choix s'est porté dans un premier temps sur cette dernière méthode, compte tenu de sa simplicité et des bons rendements obtenus.

III.1 Préparation de l'acide 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique et de son ester éthylique par couplage de Stille:

III.1.1. Préparation du 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle:

Ce produit est le précurseur clé dans la synthèse de la terpyridine fonctionnalisée par une fonction acide carboxylique ou ester.

Nous avons tout d'abord repris strictement les conditions décrites dans la littérature⁷⁴. Ce produit est préparé en deux étapes à partir de l'acide citrazinique qui est commercial.

La première étape consiste à transformer les deux groupements hydroxy présent sur l'acide citrazinique en brome par réaction avec POBr₃. Le dérivé dibromé **4** est alors obtenu avec un rendement de 50 %.

La seconde étape est une estérification réalisée au reflux de l'éthanol en présence d'acide sulfurique en quantité catalytique. Le 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle **5** est alors obtenue avec un rendement de 73 % (schéma 16).

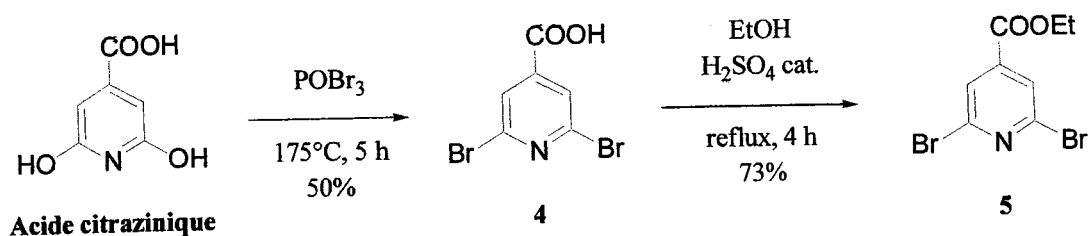


Schéma 16

76. S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, F.P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalynasundaram, M. Grätzel, V. Shklover, T. Haibach, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5937
77. A. El-ghayouri, R. Ziessel, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 4473

L'inconvénient de cette procédure est la nécessité de réaliser la première étape en ampoule scellée, ce qui limite les quantités engagées à chaque expérience, et nécessite de répéter la synthèse plusieurs fois pour obtenir des quantités suffisantes de **4**.

C'est pourquoi, nous avons essayé d'appliquer une procédure différente permettant de travailler sur de plus grandes quantités. Pour cela, nous nous sommes inspiré d'une méthode décrite pour la synthèse industrielle de dérivé bromés de cyano-pyridines⁷⁸. Cette méthode consiste à faire réagir une hydroxy pyridine avec P_4O_{10} en présence de bromure de tétrabutylammonium dans le toluène à reflux.

La présence de la fonction acide sur l'acide citrazinique étant incompatible avec le P_4O_{10} (formation probable d'un anhydride), il était nécessaire de convertir dans un premier temps l'acide en ester.

En reprenant les conditions d'estérification ci-dessus, le 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle n'a jamais pu être obtenu (schéma 17).

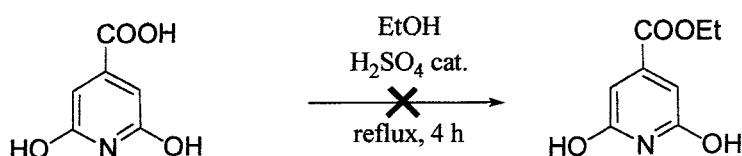


Schéma 17

Le produit de départ est systématiquement récupéré. Nous avons donc abandonner cette méthode, et avons préparé plusieurs lots de dérivé **4** et **5**.

III.1.2 Couplage de Stille :

Il est réalisé en reprenant les mêmes conditions que celles employées pour la préparation de la terpyridine **L**₁₀ (cf chapitre II). En mettant en réaction le dérivé **5** avec la 2-(tributylstannyl) pyridine⁷⁹ en présence de $Pd(PPh_3)_4$ dans le toluène au reflux on peut obtenir au choix le dérivé acide carboxylique **L**₁₁ ou ester **L**₁₂ de la terpyridine (schéma 18).

78. Y. Kato, S. Okada, K. Tomimoto, T. Mase, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4849

79. C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, G. Schlingloff, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1169

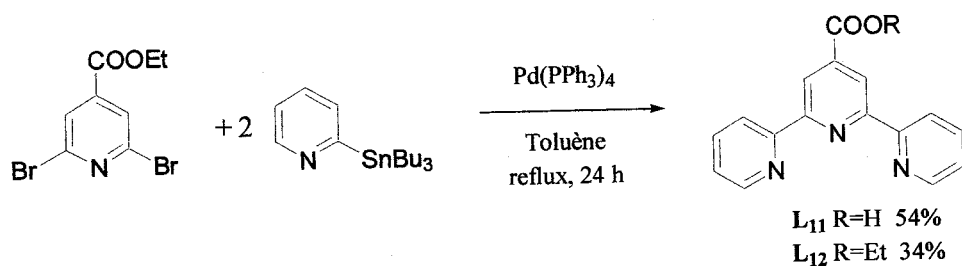


Schéma 18

La sélection entre l'acide et l'ester s'effectue lors du traitement de la manipulation. En effet, la technique de la dissolution/reprécipitation évoquée au chapitre II peut s'appliquer dans ce cas. Si la reprécipitation s'effectue avec de la soude, la chaleur dégagée lors de l'addition de la base suffit à saponifier une partie de l'ester, et L₁₁ est récupéré avec un rendement de 54 %. Si la base utilisée est le carbonate de sodium, alors l'ester L₁₂ est isolé avec un rendement de 34 %.

Nous verrons par la suite qu'il est préférable d'isoler l'ester qui est d'avantage adapté à la préparation de complexes.

III.2 Préparation de l'acide 4'-2,2':6',2''-terpyridine carboxylique à partir d'hétérocycles précurseurs.

III.2.1 A partir d'une oxazoline :

Les oxazolines sont des dérivés importants en synthèse organique. Ces hétérocycles sont des précurseurs de nombreux groupes fonctionnels parmi lesquels figurent les acides et les esters⁸⁰⁻⁸². L'idée est donc de préparer une terpyridine fonctionnalisée en position 4' par une oxazoline (figure 18), cet hétérocycle servant alors de précurseur à l'acide ou à l'ester.

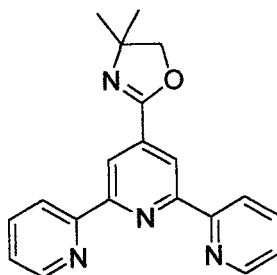


Figure 18

80. J.A. Frump, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 483

81. M. Reuman, A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 837

82. T.G. Gant, A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 2297

Vu les méthodes de préparation des terpyridines fonctionnalisées par des hétérocycles décrites au chapitre II, il apparaît qu'un précurseur de cette terpyridine serait la 2-formyle-4,4-diméthyle-2-oxazoline **6** (figure 19).

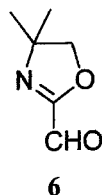


Figure 19

Nous avons donc essayé de synthétiser ce précurseur.

Le composé **6** n'étant pas décrit dans la littérature, il nous fallait trouver une méthode de préparation de ce dernier. Les oxazolines peuvent être facilement préparées à partir d'un acide et d'un amino-alcool⁸⁰⁻⁸² (schéma 19).

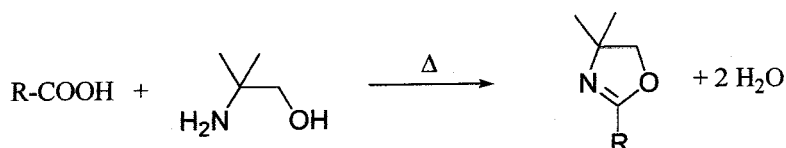


Schéma 19

L'idée pourrait donc être de partir de l'acide glyoxalique ($R=CHO$). Malheureusement, l'électrophilie de la fonction aldéhyde fait que celle ci réagirait probablement avec l'amino-alcool, ce qui n'est pas le but recherché.

Il apparaît donc que la fonction aldéhyde ne peut pas être introduite directement, mais qu'il est nécessaire de l'introduire via la fonctionnalisation d'une oxazoline.

Parmi les méthodes disponibles pour la formylation d'hétérocycles, nous en avons retenu deux :

- Oxydation d'un groupe méthyle⁸³.
- Lithiation puis formylation⁸⁴ (avec un agent comme le DMF par exemple).

Ce choix est basé sur le fait que l'oxazoline obtenue à partir de l'acide formique peut être lithiée , moyennant quelques précautions, en position α de l'atome d'azote⁸² (schéma 20).

83. H.A. Riley, A.R. Gray, *Organic Syntheses Collective Vol. 2*, **1943**, 2, 509

84. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Reagents, Auxiliaries and Catalysts for C-C Bonds*, Ed. J.Wiley & Sons, **1999**, 311

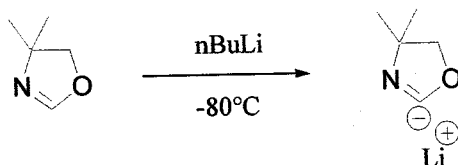


Schéma 20

Quant à l'oxazoline dérivée de l'acide acétique, elle est elle aussi très simple à préparer.

III.2.1.1 Préparation des oxazolines de l'acide formique et de l'acide acétique :

Bien qu'étant commerciales, nous avons préparé ces deux oxazolines **7** et **8** (figure 20). Ces deux composés sont préparés de façon analogue en faisant réagir l'acide formique ou l'acide acétique sur le 2-amino-2-méthyle-propan-1-ol suivant le schéma 19.

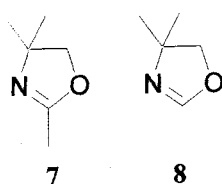


Figure 20

Les produits sont isolés en distillant le mélange oxazoline+eau, suivi d'une extraction avec un solvant organique. Lors de l'extraction, il est nécessaire de saturer la phase aqueuse en chlorure de sodium, car ces deux oxazolines sont légèrement solubles dans l'eau. Ce faisant, on arrive à récupérer un maximum de produit . La purification des produits brut se fait alors par distillation. Le rendement obtenu est de 75 % pour l'oxazoline **7** et 72 % pour l'oxazoline **8**.

III.2.1.2 Essai d'oxydation du -CH₃ en aldéhyde :

Nous avons dans un premier temps essayé une oxydation⁸⁵ avec SeO₂ (schéma 21) sans obtenir le résultat escompté.

85. N. Rabjohn, *Org. React.*, 1976, 24, 261

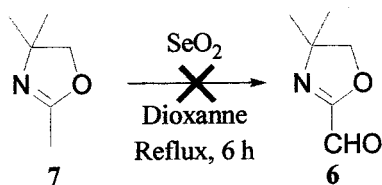


Schéma 21

Une partie du produit de départ est récupérée, ainsi qu'un mélange complexe duquel il nous a été impossible de séparer les différents constituants pour caractérisation. Il est possible que ce mélange contienne des dérivés sélénés.

Une autre méthode disponible pour la préparation d'aldéhyde est la méthode de Kornblum⁸⁶ qui consiste à bromer le groupe méthyle, puis à le faire réagir avec du DMSO (schéma 22).

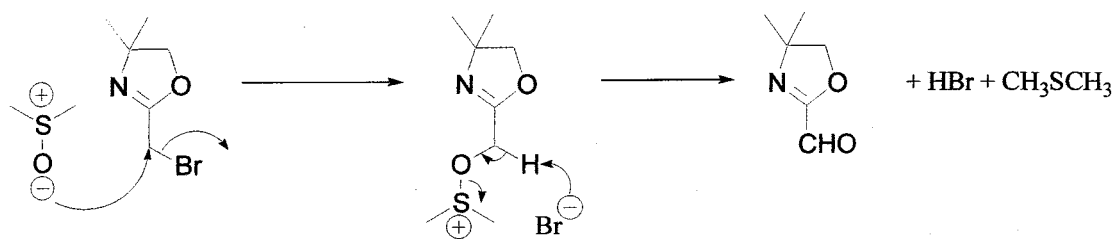


Schéma 22

Afin de préparer le dérivé bromé 9, l'oxazoline 7 a été mise en réaction avec de la NBS dans le CCl_4 au reflux (schéma 23).

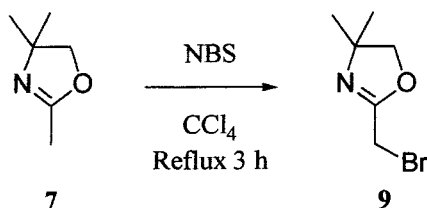


Schéma 23

L'évolution de la réaction est suivie par RMN (disparition du signal du méthyle) et après 3 heures, le produit de départ 7 n'est plus détecté et une analyse par GC/MS semble indiquer que le dérivé 9 s'est bel et bien formé.

86. N. Kornblum, J.W. Powers, G.J. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand, W.M. Weaver
J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79, 6562

Après traitement, un produit résinifié est obtenu. Ce produit est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Il est possible qu'une polymérisation ait eu lieu lors du traitement. En effet, ce dernier consiste en une filtration de la succinimide formée, suivi d'une évaporation du solvant entraînant une concentration du produit. La substitution d'un atome de brome par une paire libre d'un atome d'azote d'une oxazoline voisine pourrait alors amorcer la polymérisation (schéma 24).

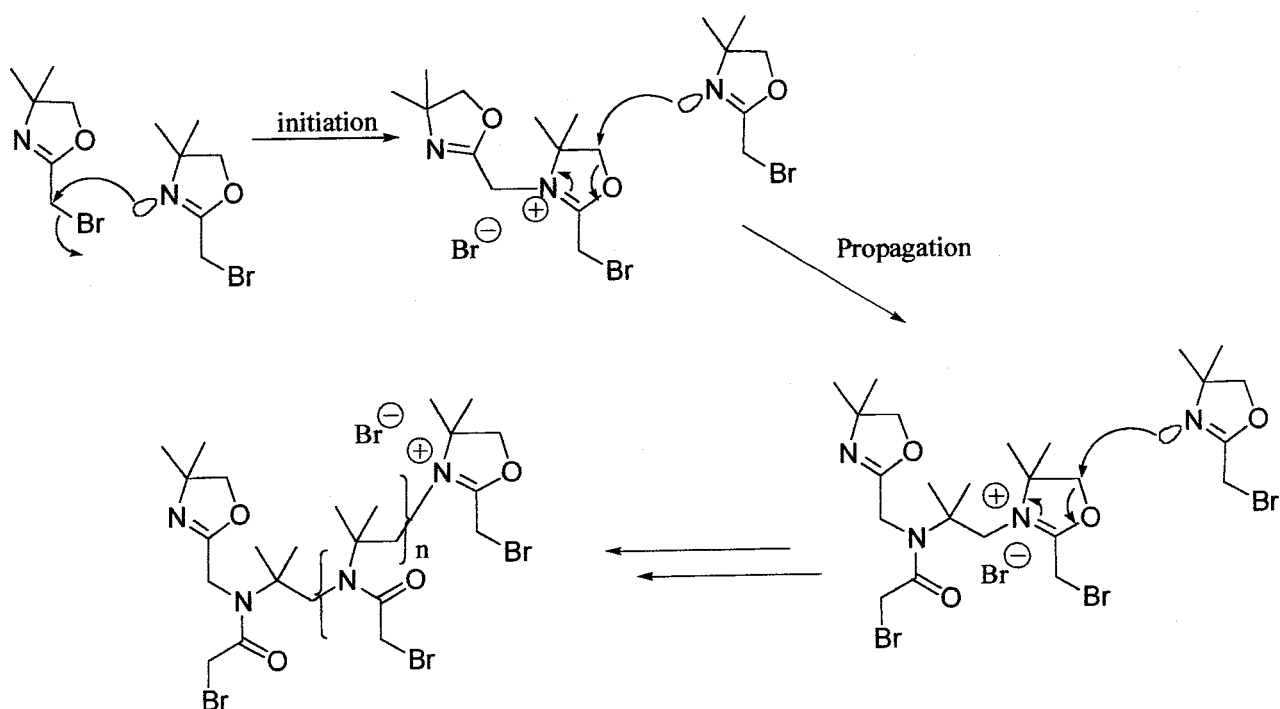


Schéma 24

La présence d'atome de brome sur des chaînes latérales de ce polymère pouvant conduire à des réticulations, on comprend aisément la complexité du produit obtenu. Il nous a donc été impossible de vérifier expérimentalement cette hypothèse.

Face à l'impossibilité d'isoler le dérivé **6** par l'une ou l'autre des méthodes d'oxydation du CH3, nous avons alors essayé de le préparer à partir de l'oxazoline **8**.

III.2.1.3 Essai de lithiation-formylation :

La lithiation du composé **7** a été réalisée à l'aide de $n\text{BuLi}$ dans le THF à -80°C . Il est important de travailler à très basse température car la lithio-oxazoline est instable et peut se dégrader par ouverture du cycle pour former un isonitrile (schéma 25).

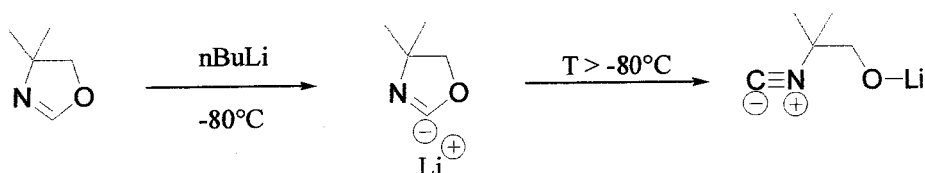


Schéma 25

Afin d'introduire la fonction aldéhyde, nous avons choisi d'utiliser le DMF comme électrophile. En utilisant cette méthodologie, nous n'avons pas pu isoler le dérivé formylé **6** (schéma 26).

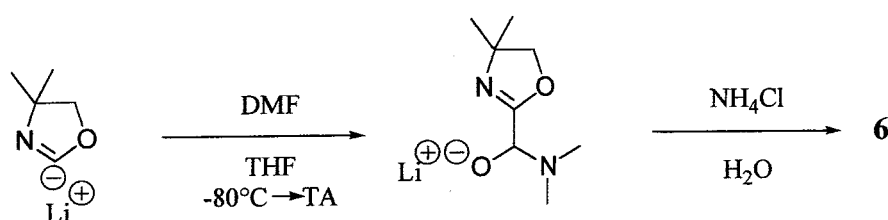


Schéma 26

Il est difficile de dire quelle est l'étape qui pose problème dans cette synthèse, car le suivi de la réaction n'est pas aisé. L'analyse par GC/MS ne nous apportant aucune indication. Il est néanmoins intéressant de noter qu'après traitement et extraction à l'éther, seulement une très petite quantité d'oxazoline de départ est récupérée. On peut supposer que les produits formés, volatiles, se soient évaporés en même temps que le solvant, ce qui pourrait expliquer les faibles quantités récupérées.

Face à l'échec de la préparation du dérivé **6**, nous avons choisi d'abandonner l'utilisation de l'oxazoline comme hétérocycle précurseur au profit du furanne.

III.2.2 A partir d'un cycle furanne :

Un certain nombre de cycles aromatiques et hétéroaromatiques sont connus pour être oxydables en fonctions acides⁸⁷.

Parmi ceux-ci, il y a le furanne. L'utilité synthétique d'un furanne comme précurseur de fonction acide sur des dérivés terpyridine a déjà été démontrée⁸⁸. Nous avons dès lors choisi d'utiliser le ligand **L₃** comme précurseur de **L₁₁** par oxydation (schéma 27).

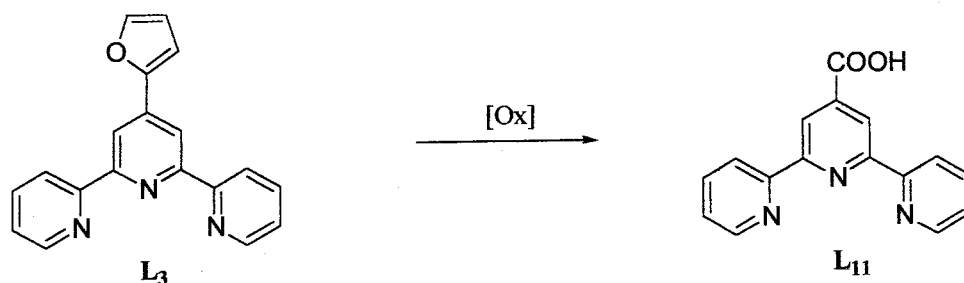


Schéma 27

Comme oxydant, nous avons choisi d'utiliser le permanganate de potassium vu son efficacité dans ce type de réaction. Néanmoins, on peut se poser la question de savoir si les noyaux pyridiniques peuvent être eux aussi oxydés par le permanganate. En effet, il a été démontré que le permanganate était tout à fait capable de convertir des pyridines en acide⁸⁹. En fait, le cycle furanne a un caractère aromatique moins marqué que la pyridine. Il en résulte que l'énergie d'activation nécessaire pour oxyder le furanne sera inférieure à celle nécessaire pour oxyder un noyau pyridine. On peut donc espérer que l'oxydation soit chimiosélective sur le furanne.

Cette oxydation est réalisée en utilisant 13 équivalents de KMnO_4 dans un mélange acétonitrile/eau à température ambiante.

En appliquant cette méthode à **L₃**, nous n'avons pas été en mesure de préparer le ligand acide. Nous récupérons seulement une petite partie du produit de départ. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce résultat :

87. J.J. Ward, W.R. Kirner, H.C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 17, 1063

88. J.C. Raboin, G. Kirsch, M. Beley, *J. Heterocyclic Chem.*, **2000**, 37, 1077

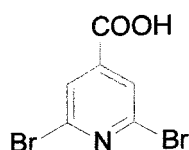
89. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents*, Ed. John Wiley, **1999**, 311

- dégradation des pyridines, qui bien que limitée (compte tenu de la remarque faite auparavant) est toujours possible.
- Complexation des terpyridines (L_3 ou L_{11} formé) avec des cations du manganèse.
- Adsorption des produits sur le MnO_2 formé.

Cette méthode n'est donc pas applicable à la préparation du ligand acide, mais nous verrons plus loin (Chapitre V) que l'oxydation d'un cycle furanne est tout à fait possible directement sur le complexe...

III.3 Partie expérimentale.

Acide 2,6-dibromopyridine-4-picolinique (4) :



Dans une ampoule scellée, sont placés l'acide citrazinique (4,28 g ; 28 mmol) et $POBr_3$ (12,61 g ; 44 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à $180^\circ C$ pendant 5 heures. Après refroidissement 60 ml d'eau sont ajoutés avec **précaution**. La phase aqueuse est filtrée et extraite avec 4 x 40 ml de dichlorométhane. Le solide noir résiduel est extrait au Soxhlet pendant 12 heures par du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le produit brut est recristallisé dans l'eau.
Rendement 50%

Solide blanc Pf = $183,1-183,6^\circ C$ (Litt⁷⁴ $184-185^\circ C$)

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.10$ (s, 2H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 167.20, 141.75, 140.53, 127.10$

2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle (5) :

Dans un ballon monocol, sont placés le dérivé 4, de l'éthanol (30 ml) et de l'acide sulfurique concentré (0,7 ml). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, l'éthanol est évaporé, et l'huile brune résiduelle reprise avec 30 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (3 x 30 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂/cyclohexane 1 :2).

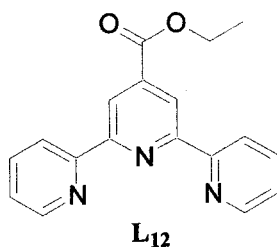
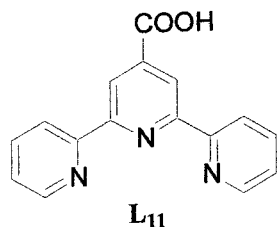
Rendement 71%.

Solide blanc Pf = 77°C (Litt.⁷⁴ 79°C)

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 7.99 (s, 2H), 4.44 (q, J= 7 Hz, 2H), 1.41 (t, J= 7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃): δ=160.60, 141.85, 141.48, 126.69, 62.65, 13.45

Acide 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique (L₁₁) et son ester éthylique (L₁₂) :



Dans un ballon tricol muni d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon, sont placés le dérivé 5 (0,122 g ; 0,4 mmol), la 2-(tributylstannyl)-pyridine (0,300 g ; 0,8 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,051g ; 0,04 mmol) et du toluène (10 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux sous argon pendant 20 heures. Après refroidissement, une solution saturée de NH₄Cl est ajoutée (15 ml) et le milieu obtenu agité vigoureusement pendant 30 minutes. Le mélange est alors filtré sur Célite et cette dernière rincée avec 25 ml de dichlorométhane. Les phases organiques et aqueuses sont séparées, et la phase aqueuse extraite avec du toluène (3 x 10 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le solide brun obtenu est repris dans 15 ml d'acide chlorhydrique concentré. La solution obtenue est extraite avec du dichlorométhane (3 x 15 ml). La phase

aqueuse est alors traitée avec de la soude jusqu'à précipitation. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché. Il est alors mis en suspension dans un mélange dichlorométhane/cyclohexane 1 :1 (10 ml) et la fraction insoluble est filtrée et lavée avec le même mélange. Le produit ainsi récupéré est l'acide **L₁₁** . Rendement 54%.

Solide blanc Pf = 280°C (Litt.⁷⁴ 280-282°C).

RMN ¹H (250 MHz, CD₃OD): δ= 8.81 (s, 2H, H-3',5'), 8.68 (d, J=7.8 Hz, 2H, H-6,6''), 8.60 (d, J=7.8 Hz, 2H, H-3,3''), 7.98 (ddd, J=8.3, 7.8, 1.9 Hz, 2H, H-4,4''), 7.46 (ddd, J=8.3, 7.8, 1.9 Hz, 2H, H-5,5'').

RMN ¹³C (62.5 MHz, CD₃OD): δ= 173.01, 157.46, 157.14, 150.26, 149.72, 138.62, 125.26, 122.84, 121.87.

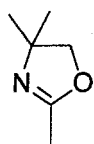
Le filtrat obtenu précédemment est évaporé. Le produit récupéré est alors l'ester. Rendement 34%.

Solide blanc Pf = 132°C (Litt.⁷⁴ 133,5°C).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ= 8.97 (s, 2H, H-3',5'), 8.74 (d, J=7.8 Hz, 2H, H-6,6''), 8.60 (d, J=7.8 Hz, 2H, H-3,3''), 7.88 (ddd, J=8.3, 7.8, 1.9 Hz, 2H, H-4,4''), 7.36 (ddd, J=8.3, 7.8, 1.9 Hz, 2H, H-5,5''), 4.47 (q, J= 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 1.54 (t, J= 7.0 Hz, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃): δ= 165.36, 156.49, 155.49, 149.30, 140.13, 136.91, 124.09, 121.30, 120.35, 61.76, 14.35.

2,4,4-triméthyle-2-oxazoline (7) :



Dans un ballon, sont placés de l'acide acétique (60,00 g ; 1 mole) et du 2-amino-2-méthylepropan-1-ol (91,53 g ; 1 mole). Le mélange est porté au reflux pendant 1 heure.

Après refroidissement, le réfrigérant est remplacé par une colonne Vigreux, et le mélange

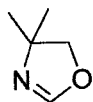
eau + produit distillé. Le mélange est repris dans 350 ml de cyclohexane. Les phases sont séparées, la phase aqueuse saturée avec NaCl puis extraite avec du cyclohexane (3 x 100 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le liquide obtenu est purifié par distillation. Rendement 75%.

Liquide incolore $T_{eb} = 112^{\circ}\text{C}$ (760 mmHg)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.51$ (s, 2H), 1.53 (s, 3H), 0.84 (s, 6H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.20, 71.45, 57.33, 24.20, 19.22$.

4,4-Diméthyle-2-oxazoline (8) :



Dans un ballon bicol muni d'une ampoule à addition, est placé le 2-amino-2-méthyle-propan-1-ol (89,22 g ; 1 mole). Après refroidissement à 0°C , l'acide formique (47,50 g ; 1 mole) est additionné lentement sur une période d'une heure. Une fois l'addition terminée, le mélange est chauffé au reflux pendant 2 heures 30. Après refroidissement, le réfrigérant est remplacé par une colonne Vigreux, et le mélange eau + produit distillé. Le mélange est repris dans 350 ml d'éther. Les phases sont séparées, la phase aqueuse saturée avec NaCl puis extraite avec de l'éther (3 x 100 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le liquide obtenu est purifié par distillation. Rendement 72%

Liquide incolore $T_{eb} = 100^{\circ}\text{C}$ (760 mmHg)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.45$ (s, 1H), 3.60 (s, 2H), 0.93 (s, 6H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.23, 73.90, 58.21, 23.98$.

Chapitre IV

PREPARATION DE QUELQUES TERPYRIDINES DIVERSEMENT SUBSTITUEES EN POSITION 4'.

Chapitre IV : Préparation de quelques terpyridines diversement substituées en position 4'

IV.1 Préparation de la 2,2' :6',2''-terpyridine.

Bien que ce composé ne nous intéresse pas directement pour les applications envisagées, et qu'il soit commercial, nous avons choisi de le préparer pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, ce ligand peut servir à la préparation de complexes, qui, du fait de l'absence de fonctionnalisation en position 4', peuvent servir de référence dans l'étude des complexes fonctionnalisés.

Ensuite, la préparation de ce ligand peut conduire à la mise au point de nouvelles méthodologies pour la préparation de terpyridines substituées.

Cette terpyridine est connue depuis 1938⁹⁰, et de nombreuses méthodes sont disponibles pour la préparation de ce dérivé. Parmi celles-ci, on peut citer, le couplage oxydant de pyridines⁹¹, couplage d'Ullman de bromo-pyridines⁹², l'utilisation de dithioacétals de cétones⁹³ et la méthode de Jameson⁹⁴.

Notre choix s'est porté sur cette dernière méthode pour sa simplicité.

IV.1.1 Méthode de Jameson :

Cette méthode de préparation est réalisée en deux étapes. La première consiste en la préparation de l'énaminone **10** par réaction de la 2-acétylpyridine sur le DMF-DMA dans le toluène au reflux avec un rendement de 72% (schéma 28).

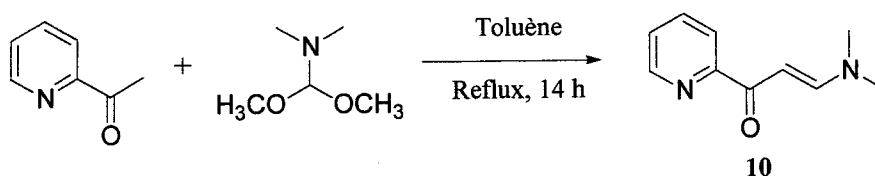


Schéma 28

90. F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662

91. G. Morgan, F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649

92. F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662

93. K.T. Potts, M.J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, P. Winslow, *Org. Synth.*, **1985**, 64, 189

94. D.L. Jameson, L.E. Guise, *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32, 1999

Aucune base n'est nécessaire. En effet, le DMF-DMA est en équilibre avec sa forme de paire d'ions iminium-méthylate (schéma 29).



Schéma 29

L'anion méthylate libéré peut dès lors arracher le proton de la 2-acétylpyridine pour former le carbanion, lequel s'additionne sur l'iminium pour former un hémiaminal intermédiaire. Ce dernier coexiste aussi avec sa forme iminium-méthylate. Le second anion méthylate peut à son tour arracher le proton en α du carbonyle de l'acétylpyridine pour conduire à l'énaminone (schéma 30).

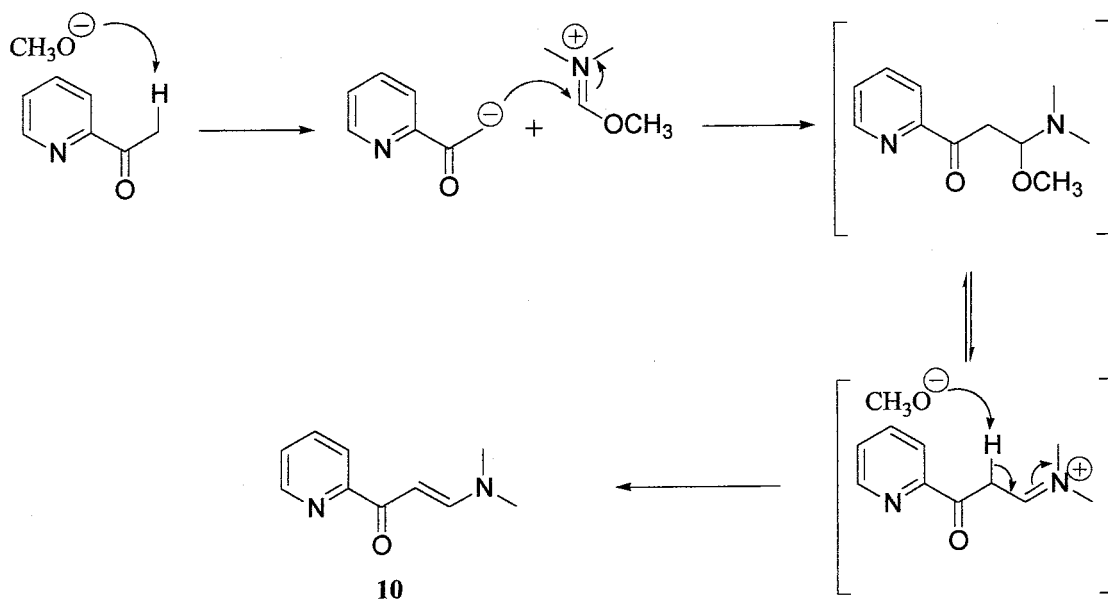


Schéma 30

La seconde étape de la synthèse consiste en une substitution nucléophile du groupe diméthyle amino par un carbanion de la 2-acétylpyridine (généré en utilisant tBuOK) pour former un intermédiaire 1,5-dicétonique, qui n'est pas isolé, mais cyclisé directement à l'aide d'acétate d'ammonium (schéma 31).

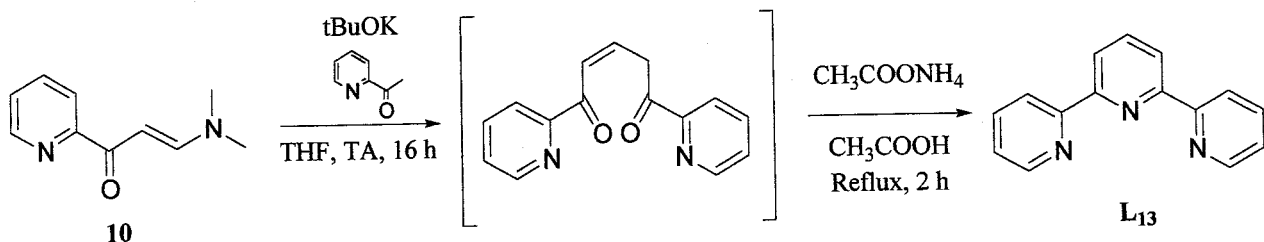


Schéma 31

La 2,2' :6',2''-terpyridine **L13** est alors obtenue avec un rendement de 48%.

IV.1.2 Essai de préparation par le couplage de Corriu-Kumada-Tamao :

Parmi l'ensemble des méthodes de couplages disponibles pour la formation de liaisons C-C, outre le couplage de Stille évoqué précédemment, on trouve le couplage dit de Corriu-Kumada-Tamao⁹⁵⁻⁹⁹. Il s'agit là d'un couplage entre un Grignard et un dérivé halogéné, en utilisant une catalyse au nickel.

Ce type de couplage a démontré son efficacité en série hétéroaromatique et notamment pour la préparation de dérivés du thiophène¹⁰⁰ ou d'oligomères¹⁰¹ par exemple. Néanmoins, ce type de couplage n'est, à notre connaissance, pas décrit en série terpyridinique. Cela tient probablement à la difficulté à préparer les réactifs de Grignard sur des pyridines par les méthodes conventionnelles (insertion oxydante du Mg par réaction entre du magnésium métal avec un dérivé halogéné). Mais récemment, une méthode simple de préparation d'organo-magnésiens de pyridines en utilisant une méthode d'entraînement avec le chlorure d'isopropyle magnésium a été décrite^{102,103} (schéma 32).

Articles de revue :

95. M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 669

96. K. Tamao, *Organic Synthesis*, **1991**, 3

97. V.N. Kalinin, *Synthesis*, **1992**, 413

98. S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263

99. K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 23

100. K.J. Hoffmann, E. Bakken, E.J. Samuelsen, P.H.J. Carlsen, *Synthetic Metals*, **2000**, 113, 39

101. E.R. Silcoff, A.S.I. Asadi, T. Sheradsky, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 872

102. F. Trécourt, G. Breton, V. Bonnet, F. Mongin, F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 1349

103. W. Cai, D.H. Brown Ripin, *Synlett*, **2002**, 2, 273

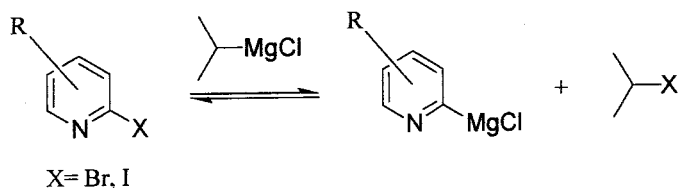


Schéma 32

L'application de couplages d'organomagnésiens de pyridines à la synthèse de terpyridines présente plusieurs avantages par rapport à un couplage de Stille :

- Simplicité de la préparation de l'organo-magnésien comparé à son homologue stannylé.
- Absence de dérivés de l'étain en fin de réaction $\Rightarrow$ purification simplifiée et absence de produits toxiques.

Par ailleurs, il a été montré que ce type de couplage permet de préparer des pyridines diversement substituées, et notamment par des fonctions esters¹⁰⁴, ce qui nous intéresse tout particulièrement. Le schéma de synthèse envisagé est donc le suivant :

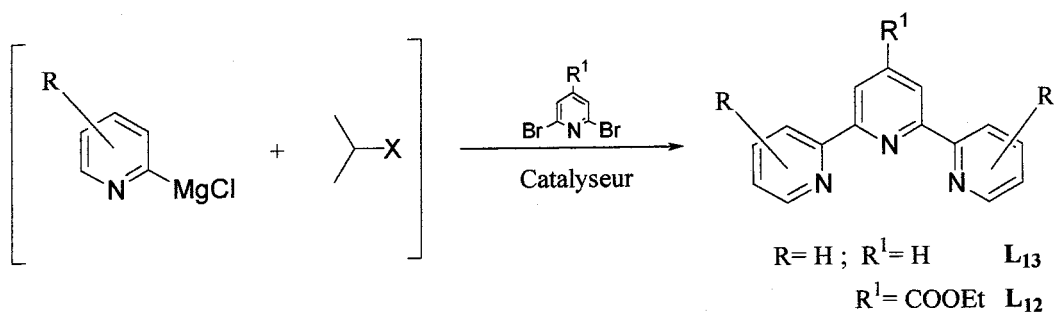


Schéma 33

Le chlorure de 2-pyridyl magnésium est aisément préparé à partir de la 2-bromo-pyridine et de chlorure d'isopropyle magnésium. Dans un premier temps, nous avons utilisé $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ qui est un catalyseur classiquement utilisé pour les couplages d'organomagnésiens¹⁰⁵ et la 2,6-dibromopyridine afin de préparer **L**₁₃.

Le cycle catalytique est le suivant (schéma 34) :

104. V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 5717
 105. K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374

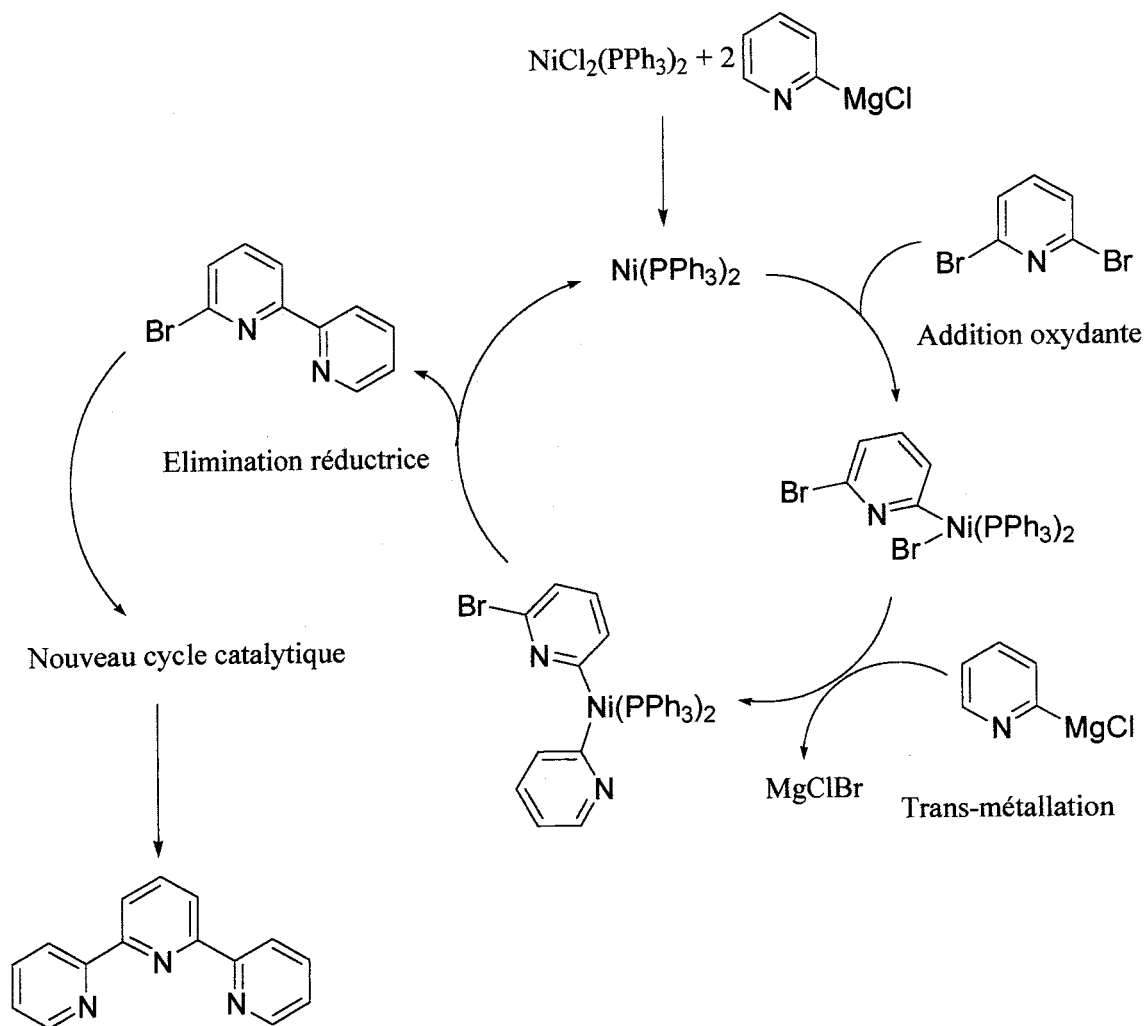


Schéma 34

La réaction est suivie par CCM. Au bout de 24 heures, on ne note plus d'évolution et la réaction est traitée. Une rapide analyse du produit brut par CCM indique la présence de la terpyridine, ainsi que la présence d'un dérivé bipyridinique. On pourrait s'attendre à ce que ce dernier soit la 6-bromo-2,2'-bipyridine résultant d'un couplage incomplet, mais ce n'est pas le cas.

En effet, après isolation des deux produits et caractérisation, il s'avère qu'il s'agit de la 2,2'-bipyridine (schéma 35).

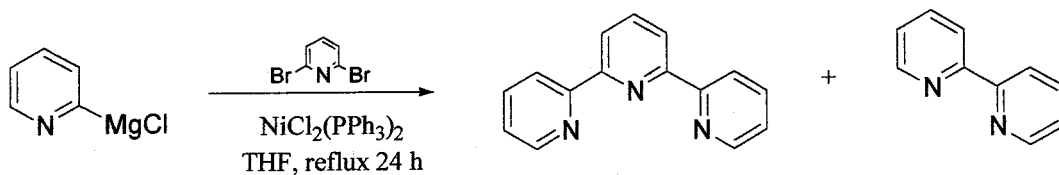


Schéma 35

Le rendement obtenu est faible (17% et 4% pour la terpyridine et la bipyridine respectivement). La bipyridine obtenue pourrait provenir de l'étape de réduction du nickel en début de cycle catalytique. Mais vu les proportions de catalyseur employées (5% molaire), la quantité de bipyridine récupérée devrait être négligeable, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons donc reproduit l'expérience, et analysé le produit brut en GC/MS afin de déterminer l'ensemble des produits présents en fin de réaction. On remarque alors la formation de pyridine et de 2-bromopyridine.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats.

Tout d'abord, la quantité importante de pyridine obtenue pourrait provenir d'une fraction de magnésien n'ayant pas réagi qui serait hydrolysée lors du traitement. En effet, l'étape de transmétalement fait intervenir une substitution nucléophile d'un atome de brome sur le nickel par un carbanion de la pyridine. La nucléophilie du carbanion n'est alors peut être pas suffisante pour réaliser cette étape avec un bon rendement, et ceci d'autant plus qu'il s'agit de l'étape limitante dans ce type de réactions. D'où la présence possible d'organo-magnésien en fin de réaction.

Il est par contre moins aisé d'expliquer la formation de la 2-bromo-pyridine et de la bipyridine. Ces deux produits pourraient être issus d'une réaction d'hydrogénolyse d'un dérivé bromé par un hydrure. Mais d'où proviendrait cet hydrure ? N'oublions pas que la formation du Grignard de la pyridine s'accompagne de la formation de bromure d'isopropyle et que la réaction est en équilibre (schéma 32). Il subsiste donc toujours un peu de chlorure ou de bromure d'isopropyle magnésium. Or, ce type de dérivé possède un atome d'hydrogène en β qui peut être relâché sous forme d'hydrure (schéma 36).

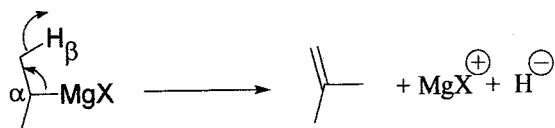


Schéma 36

L'hydrure ainsi libéré pourrait ainsi provoquer l'hydrogénolyse des dérivés halogénés, soit par substitution nucléophile directement sur le noyau pyridine, soit en entrant dans le cycle catalytique en compétition avec le Grignard (schéma 37).

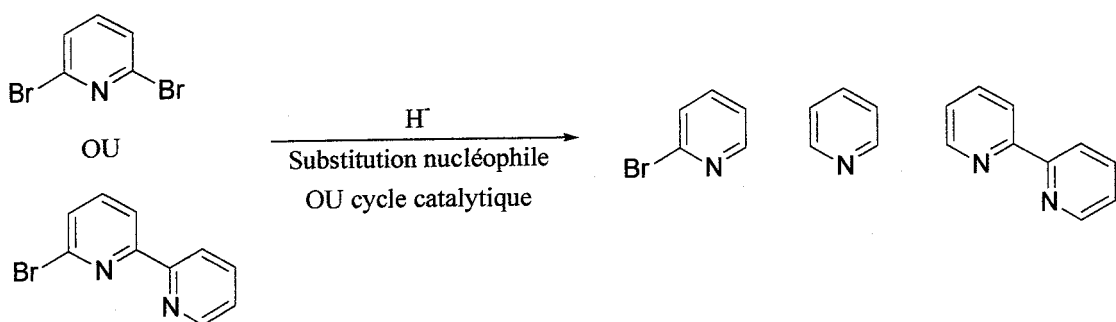


Schéma 37

Nous n'avons malheureusement pas eu la possibilité de vérifier ces hypothèses et n'avons pas poursuivi les investigations dans cette voie, mais peut être que l'utilisation d'autres conditions réactionnelles et/ou d'un autre catalyseur permettrait d'utiliser ce type de couplage en série terpyridine.

IV.2 Préparation d'une terpyridine possédant un groupement alkyl thiophène en position 4'.

Pour les mêmes raisons que celles qui ont motivé la préparation du ligand L₁₀ fonctionnalisé par un bithiophène, nous avons choisi de préparer un ligand, dont la tête électropolymérisable (à savoir le thiophène) serait espacée du noyau terpyridine par une chaîne alkyle, ceci dans le but de disposer de différents précurseurs d'oligomères et éventuellement de favoriser l'électropolymérisation. De surcroît, la chaîne alkyle pourrait permettre une meilleure solubilisation des produits dans les solvants organiques.

Les terpyridines fonctionnalisées par une chaîne alkyle sont moins évidentes à préparer que les dérivés substitués par un (hétéro)aromatique. Par contre, la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine s'avère être un composé tout à fait intéressant pour l'introduction de chaînes alkyles via une fonction éther^{40,106,107}. Nous avons donc choisi de préparer la terpyridine **L₁₄** suivant le schéma rétrosynthétique suivant (schéma 38) :

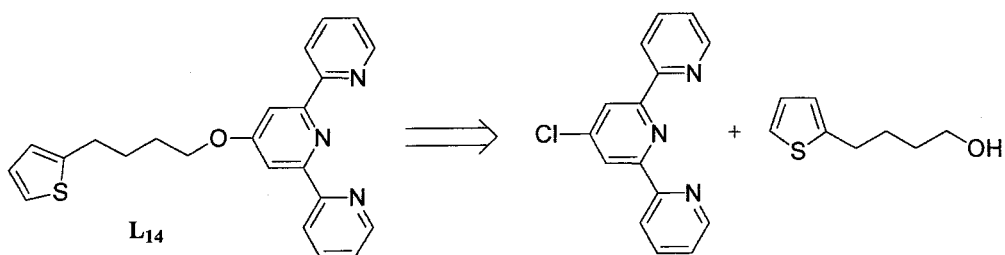


Schéma 38

Notre choix s'est porté sur une chaîne alkyle à 4 carbones car nous disposions du précurseur de l'alcool.

IV.2.1 Préparation du 4-(2-thiényl)-butan-1-ol.

Le produit de départ utilisé pour la préparation de ce dérivé est le composé **11** (figure 21).

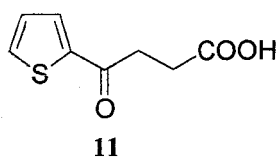


Figure 21

Ce dernier a été préparé par réaction de Friedel-Craft entre le thiophène et l'anhydride succinique¹⁰⁸.

La première étape consiste à réduire la fonction cétone par une réaction de type Wolff-Kischner dans le diéthylène glycol au reflux, en présence d'hydrazine et de soude (schéma 39).

106. U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4705

107. A. El-ghayouri, H. Hofmeier, B. De Ruiter, U.S. Schubert, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3955

108. E. Migianu, *Thèse de l'Université de Metz, France*, **2002**, 91

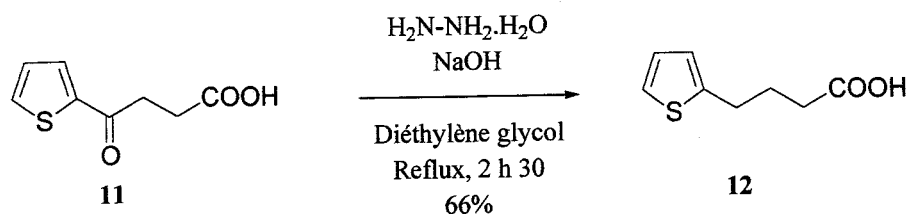


Schéma 39

L'acide **12** est alors obtenu avec un rendement de 66 % après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice.

Il ne reste alors plus qu'à réduire la fonction acide en alcool. Pour ce faire, nous avons choisi une réduction par LiAlH_4 dans l'éther (Schéma 40).

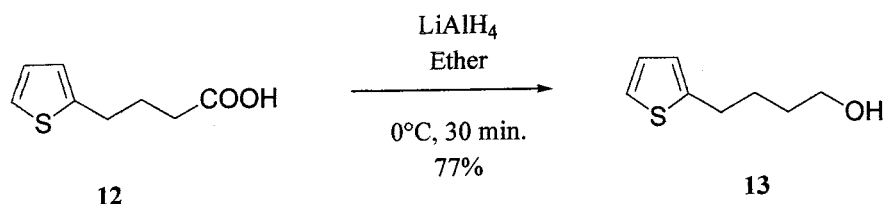


Schéma 40

L'alcool **13** est alors obtenu avec un rendement de 77 % après purification sur colonne d'alumine cette fois-ci. Nous avons dès lors essayé de condenser cet alcool sur la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine.

IV.2.2 Essai de condensation sur la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine.

Afin d'introduire l'alkyl thiophène via une fonction éther, nous avons essayé des conditions décrites pour préparer des terpyridines diversement substituées par des éthers¹⁰⁶, à savoir en utilisant la potasse dans le DMSO à 70°C. Malheureusement, en utilisant ces conditions, nous n'avons pas été en mesure d'introduire la chaîne alkyle (schéma 41), et ce, même après des temps de réaction longs (> 48 heures). Les produits de départ sont alors récupérés quantitativement.

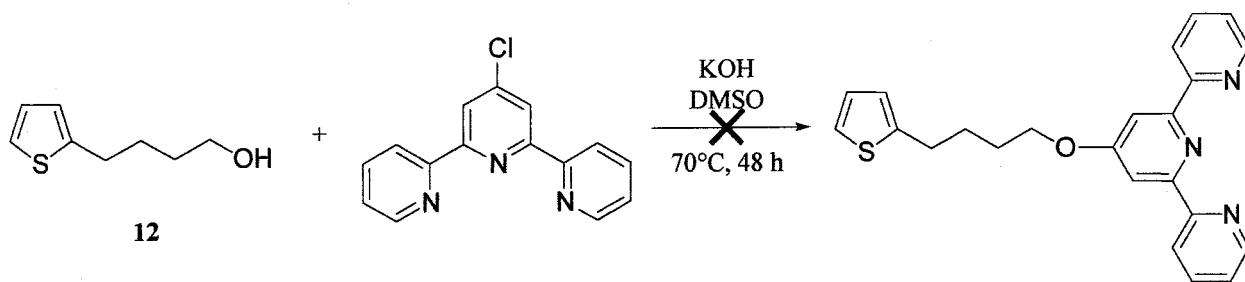
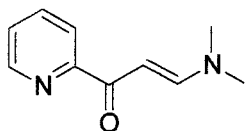


Schéma 41

Face à cet échec, nous n'avons pas insisté dans la préparation de ce ligand. Nous pensons néanmoins que l'utilisation d'autres conditions réactionnelles devrait permettre la synthèse de ce ligand.

IV.3 Partie expérimentale.

3-Diméthylamino-1-pyridin-2-yl-propénone (10) :



Dans un ballon, muni d'une agitation magnétique, d'une colonne de Vigreux et d'un réfrigérant Liebig, sont placés, la 2-acétylpyridine (10,00 g ; 82 mmol), du DMF-DMA (12,01 g ; 100 mmol) et du toluène distillé (50 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux, et le méthanol formé distillé. Après 14 heures, le chauffage est arrêté et le toluène est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est alors repris dans 50 ml de cyclohexane et le précipité obtenu filtré et lavé avec du cyclohexane. Pas de purification particulière.

Rendement 72%

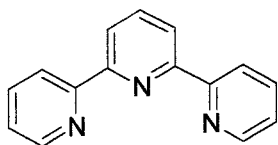
Solide jaune $P_f = 127,4^{\circ}\text{C}$ (Litt.⁹⁴ 125-127°C)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.59$ (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 12, 7$ Hz, 1H), 7.73-7.79 (m, 1H), 7.30-7.35 (m, 1H), 6.42 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.14 (s, 3H), 2.96 (s, 3H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ =188.07, 155.33, 153.32, 150.55, 137.21, 127.89, 121.84, 102.32, 42.20.

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 68.16; H, 6.86; N, 15.90. Trouvé: C, 68.34; H, 6.77; N, 15.63.

2,2':6',2''-Terpyridine (L_{13}) :



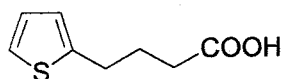
Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon, sont placés du tBuOK (12,72 g ; 113 mmol) et du THF distillé (300 ml). Sous argon est alors additionnée en une seule fois la 2-acétylpyridine (6,88 g ; 57 mmol). Le milieu réactionnel est agité à TA pendant 2 heures. Le dérivé **9** (10,01 g ; 57 mmol) est alors ajouté en une seule portion, et la solution obtenue agitée sous argon pendant 14 heures à TA. Sont additionnés alors, de l'acétate d'ammonium (43,80 g ; excès) et de l'acide acétique (150 ml). Le milieu réactionnel est chauffé afin de distiller le THF. Après refroidissement, l'acide acétique est évaporé sous vide, et le résidu noir repris avec 250 ml d'eau distillée. La phase aqueuse est alors neutralisée avec Na_2CO_3 et extraite avec 4 x 100 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, puis concentrées sous vide. Le résidu obtenu est repris dans 150 ml de toluène, la solution obtenue filtrée sur Célite, puis passée sur une colonne d'alumine (3,5 x 18 cm) élue au toluène. Lorsque les fractions collectées ne contiennent plus de terpyridine, elle sont réunies puis concentrées. L'huile jaune obtenue est alors cristallisée dans du cyclohexane. Le produit obtenu est alors filtré et lavé avec du cyclohexane. Rendement 48%

Solide blanc $\text{Pf} = 85,4^\circ\text{C}$ (Litt.⁹⁴ 84-86°C)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (dd, J =3.6, 1.7 Hz, 2H, H-6,6''), 8.62 (d, J =7.9 Hz, 2H, H-3,3''), 8.56 (s, 2H, H-3',5'), 7.85 (ddd, J =7.9, 7.6, 1.7 Hz, 2H, H-4,4''), 7.30-7.35 (m, 2H, H-5,5'').

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.32, 155.40, 149.11, 137.85, 136.73, 123.74, 121.12, 121.04.

Acide 4-(2-thiényl)-butyrique (12) :



Dans un ballon muni d'un réfrigérant, sont placés **11**¹⁰⁸ (1,50 g ; 8 mmol), du diéthylène glycol (40 ml), une solution d'hydrazine à 64% (2 ml) et de la soude (1,48 g ; 37 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 2 heures 30. Après refroidissement, le mélange est versé sur 300 ml d'eau, et le pH ajusté à 1 par addition lente d'acide chlorhydrique concentré. La phase aqueuse est extraite au chloroforme (4 x 50 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de NaCl (100 ml), séchées sur sulfate de magnésium, puis concentrées sous vide. L'huile brune obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant CHCl_3).

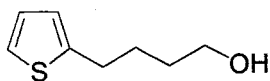
Rendement 66%

Huile jaune

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ = 11.37 (sl, 1H), 7.15 (dd, J = 4.6, 0.9 Hz, 1H), 6.95 (dd, J = 4.6, 2.5 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 2.5, 0.9 Hz, 1H), 2.92 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.44 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.04 (q, J = 7.4 Hz, 2H).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 179.75, 143.71, 126.67, 124.49, 123.19, 32.98, 28.86, 26.37

4-(2-thiényl)-butan-1-ol (13) :



Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon, sont placés LiAlH_4 (0,188 g ; 5 mmol) dans de l'éther anhydre (15 ml). A cette solution, est ajouté sous argon, à 0°C , une solution de **12** (0,688g ; 4 mmol) dans 5 ml d'éther anhydre sur une période de 5 minutes. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité sous argon à 0°C pendant 30 minutes. Ajouter alors à froid et avec **précaution** 5 ml d'eau et agiter 5 minutes. Puis rajouter , à froid, une solution d'acide sulfurique 3M (5 ml) et agiter 10 minutes. Les phases sont décantées, et la phase aqueuse extraite avec de l'éther (4 x 50 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de NaCl (50 ml), séchées sur sulfate de magnésium, puis concentrées sous vide. Le produit obtenu est alors purifié par colonne chromatographique sur alumine (éluant CHCl_3). Rendement 77%

Huile incolore

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ = 7.11 (dd, J = 5.3, 0.9 Hz, 1H), 6.92 (m, 1H), 6.80 (dd, J = 2.5, 0.9 Hz, 1H), 3.65 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.57-1.79 (m, 4H)

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3) : δ = 143.82, 126.37, 123.99, 122.68, 63.37, 32.87, 28.93, 27.33

Chapitre V

SYNTHESE DE COMPLEXES **BIS-TERPYRIDINIQUES DU** **RUTHENIUM (II)**

Chapitre V : Synthèse de complexes bis-terpyridiniques du ruthénium (II).

A partir des ligands préparés auparavant, des complexes du ruthénium (II) ont été préparés.

Deux types de complexes ont été synthétisés :

- Des complexes homoleptiques, c'est à dire possédant deux ligands identiques de part et d'autre du centre métallique.
- Des complexes hétéroleptiques, possédant deux ligands différents de part et d'autre du centre métallique.

Ces deux types de complexes sont obtenus en utilisant une voie de synthèse en deux étapes. La première consiste en la préparation d'un complexe neutre du ruthénium (III). La seconde consiste en une chélation réductrice¹⁰⁹.

V.1. Préparation de complexes neutres du ruthénium (III).

Il s'agit là de la première étape de la préparation de complexes du ruthénium (II), qu'ils soient homoleptiques ou hétéroleptiques.

Ce type de complexe s'obtient en faisant réagir un équivalent de ligand avec un équivalent de RuCl_3 dans de l'éthanol au reflux (mélange éthanol/dichlorométhane avec le ligand L_{10}). Le produit est facilement isolé puisqu'il précipite au refroidissement. On obtient ainsi un complexe neutre du ruthénium (III) (schéma 42).

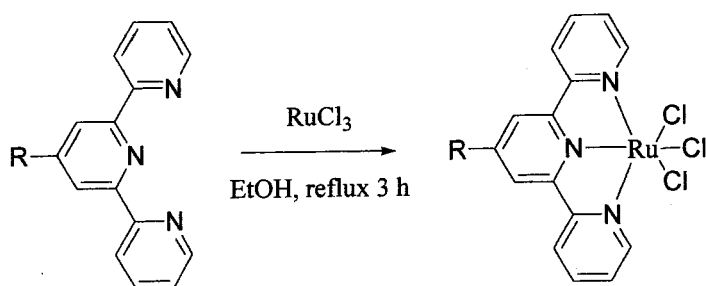


Schéma 42

109. J.P. Collin, S. Guillerez, J.P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 5009

Les rendements obtenus sont bons (tableau 4) et aucune purification n'est nécessaire si ce n'est un lavage à l'éthanol et à l'éther.

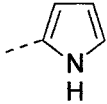
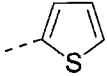
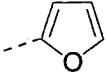
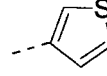
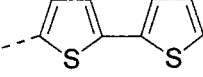
Complexe	R=	Rendement (%)
C ₁		66
C ₂		Quantitatif
C ₃		Quantitatif
C ₄		Quantitatif
C ₅		82

Tableau 4

V.2 Préparation des complexes du ruthénium (II).

La seconde étape de la préparation des complexes bis-terpyridiniques est réalisée à partir des complexes neutres du ruthénium (III) préparés auparavant.

Dans un premier temps, ces derniers sont déchlorés en utilisant AgBF_4 dans la DMF au reflux, avec formation d' AgCl qui précipite dans le milieu réactionnel. Un complexe intermédiaire est alors obtenu, dans lequel les atomes de chlore sont remplacés par des molécules de solvant. Après avoir retiré l' AgCl formé du milieu, le second ligand est ajouté dans le milieu réactionnel. Le ruthénium, à l'état d'oxydation +III est alors réduit par la diméthyle amine libérée par décomposition de la DMF au reflux. Le pouvoir réducteur de la diméthyle amine est suffisant pour permettre le passage au ruthénium (II), qui va alors se complexer avec le deuxième ligand pour former le complexe bis-terpyridine du ruthénium (II) (schéma 43).

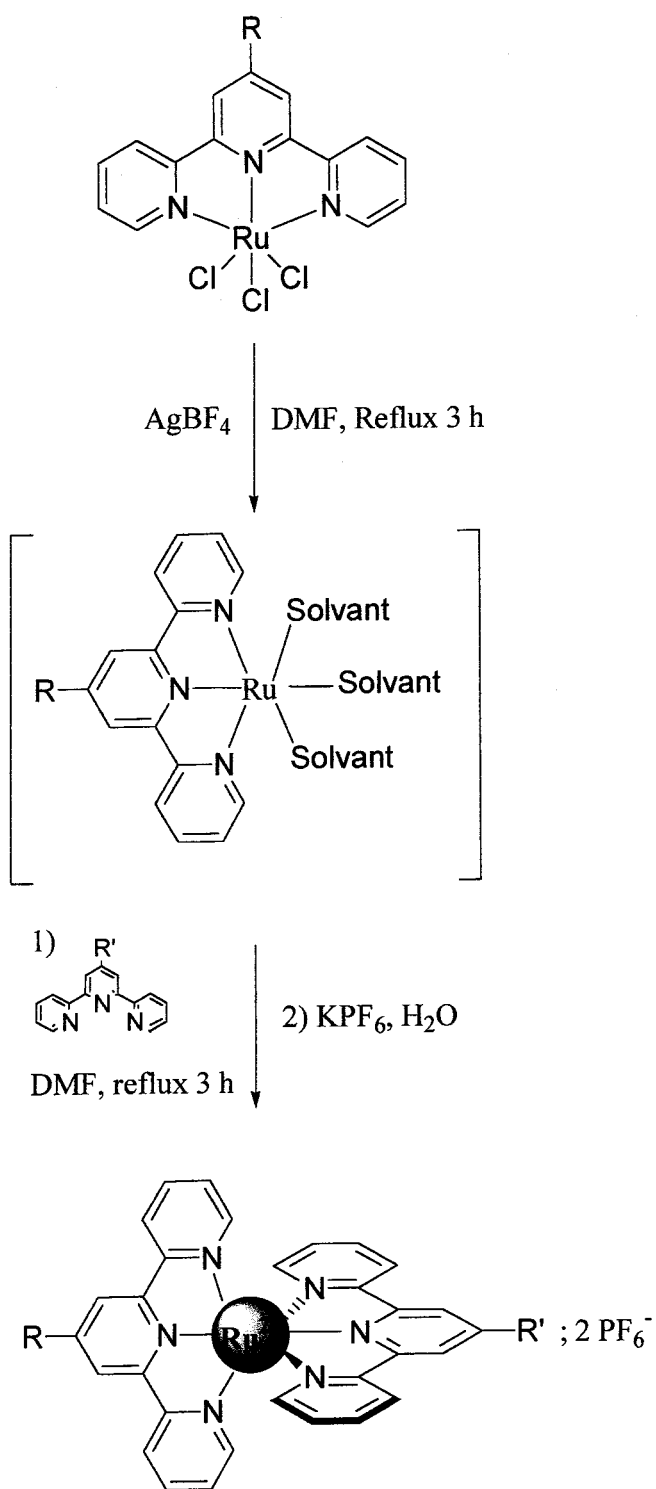


Schéma 43

V.2.1 Préparation des complexes homoleptiques :

Lorsque le second ligand introduit est le même que celui du complexe de ruthénium (III) ($R=R'$ dans le schéma 43), alors les complexes homoleptiques sont obtenus.

Bien que ce type de complexes ne nous intéresse pas directement pour le greffage sur TiO_2 (absence de fonctions acides, cf introduction), leur structure est tout à fait intéressante pour la préparation de nouveaux matériaux dans le cadre de l'électronique moléculaire. En effet, la présence de part et d'autre de groupements potentiellement électropolymérisables (pyrrole et thiophène), offre la possibilité de préparer des oligomères incluant des centres métalliques¹¹⁰.

Les complexes homoleptiques préparés sont les suivants (figure 22) :

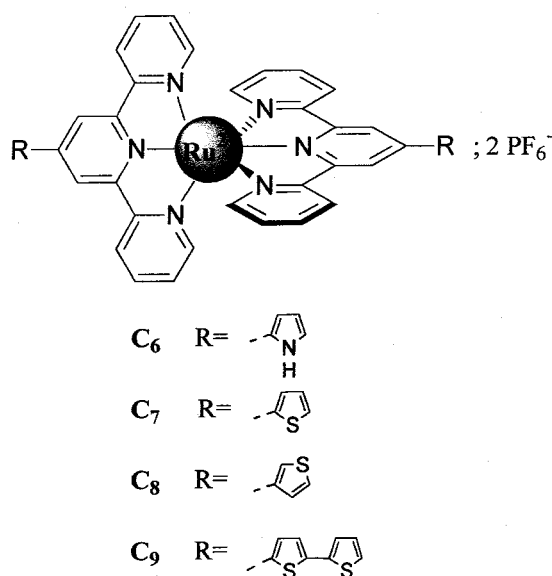


Figure 22

Ils sont obtenus respectivement à partir des complexes C_1 , C_2 , C_4 et C_5 et des ligands L_1 , L_2 , L_4 et L_{10} suivant le schéma 43. Les rendements obtenus pour chacun de ces complexes sont présentés dans le tableau 5.

¹¹⁰. J. Hjelm, E.C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C.E. Housecroft, E. Mukhtar, E. Schofield, *Chem. Commun.*, **2002**, 284

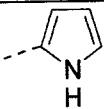
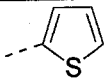
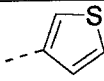
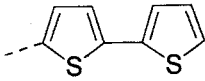
Complexe	R=	Rendement (%)
C ₆		57
C ₇		45
C ₈		52
C ₉		33

Tableau 5

Tous ces complexes sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange ternaire acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ en proportion variable.

V.2.2. Préparation de complexes hétéroleptiques porteurs d'une fonction acide.

Comme nous l'avons vu en introduction, la présence de fonctions acides sur les complexes est un point essentiel pour que ces derniers puissent être des candidats à la photosensibilisation de semi-conducteur tels que TiO₂.

Le principe de synthèse de ces complexes est le même que celui employé pour la préparation des complexes homoleptiques (schéma 43), à l'exception que cette fois-ci, le second ligand introduit est porteur de la fonction acide ou d'un précurseur de celle-ci.

Plusieurs ligands ont été utilisés afin d'introduire la fonction acide au sein du complexe.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la préparation du complexe C₁₀ (figure 23), afin de mettre au point la méthodologie de synthèse des complexes acides.

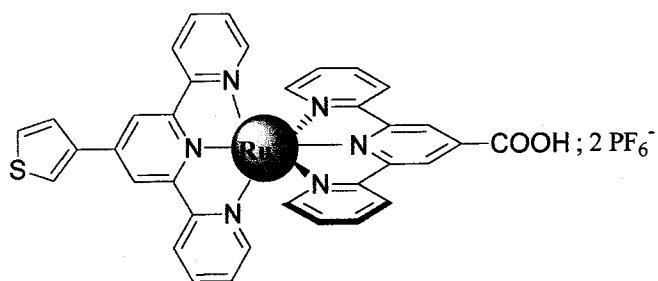


Figure 23

V.2.2.1. Préparation à partir du ligand 4'-COOH.

La première possibilité envisagée a été l'utilisation du ligand porteur de la fonction acide directement.

La synthèse est réalisée à partir du complexe **C**₄. Après déchloration à l'AgBF₄, le ligand porteur de la fonction acide est introduit et la réaction est continuée de la même manière que pour la synthèse des complexes homoleptiques (schéma 44).

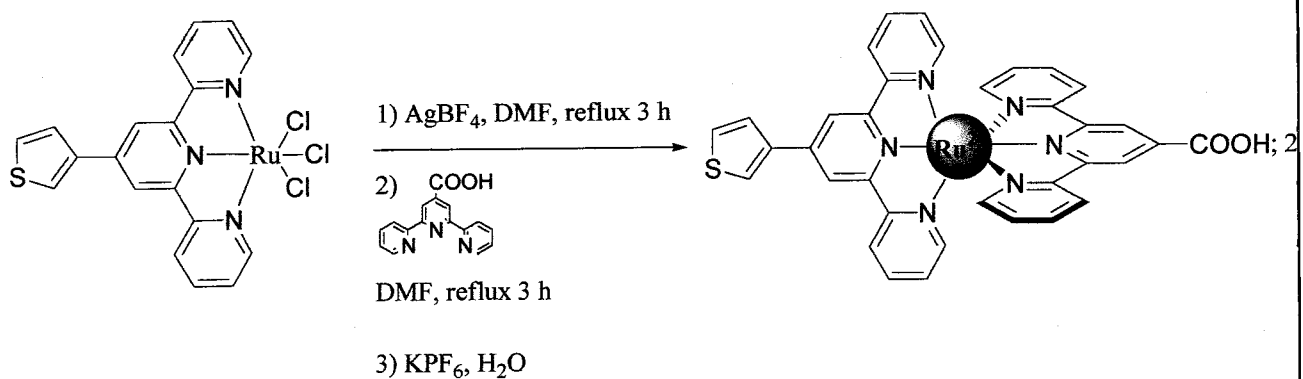


Schéma 44

Le produit attendu est isolé, mais avec un rendement limité à 6% après purification sur colonne de silice. Une analyse CCM du produit brut montre la présence de produits très polaires qui n'éluent pas. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce faible rendement.

- 1) L'existence de formes zwitterioniques^{111,112} du ligand **L**₁₁ (figure 24) qui empêche la formation du complexe par blocage d'un atome d'azote d'une pyridine.

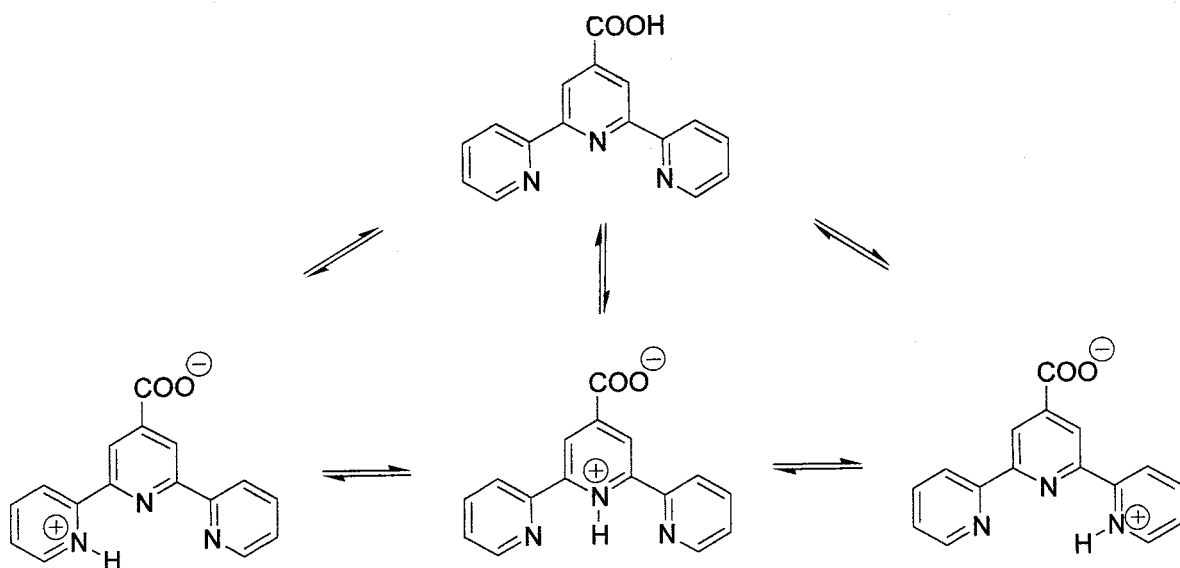


Figure 24

- 2) Formation de dérivés de type carboxylate avec le ruthénium.

Le ligand porteur de la fonction acide n'est pas le réactif de choix pour introduire une fonction acide dans un complexe bis-terpyridinique du ruthénium (II). Aussi avons nous décidé d'utiliser des précurseurs de fonction acides qui permettent de s'affranchir des problèmes mentionnés ci-dessus. Notre choix s'est dans un premier temps tourné vers une fonction ester.

V.2.2.2 Préparation à partir du ligand 4'-COOEt.

Le ligand **L**₁₂ est dans ce cas utilisé à la place du ligand acide. La méthode utilisée est exactement la même que précédemment.

Le complexe hétéroleptique porteur de la fonction ester intermédiaire n'est pas isolé, mais saponifié directement par chauffage au reflux en présence de triéthyle amine et d'eau²⁹. La réaction est suivie par CCM, et au bout de 24 heures, non seulement la réaction n'évolue plus,

111. J. Zadykowicz, P.G. Potvin, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 235

112. C. Mikel, P.G. Potvin, *Polyhedron*, **2002**, 21, 49

mais, la présence de 4 produits différents est observée. Après traitement, séparation et caractérisation, les produits obtenus sont différents complexes du ruthénium (schéma 45). Néanmoins, le rendement en complexe cible est supérieur à celui obtenu en utilisant directement le ligand acide.

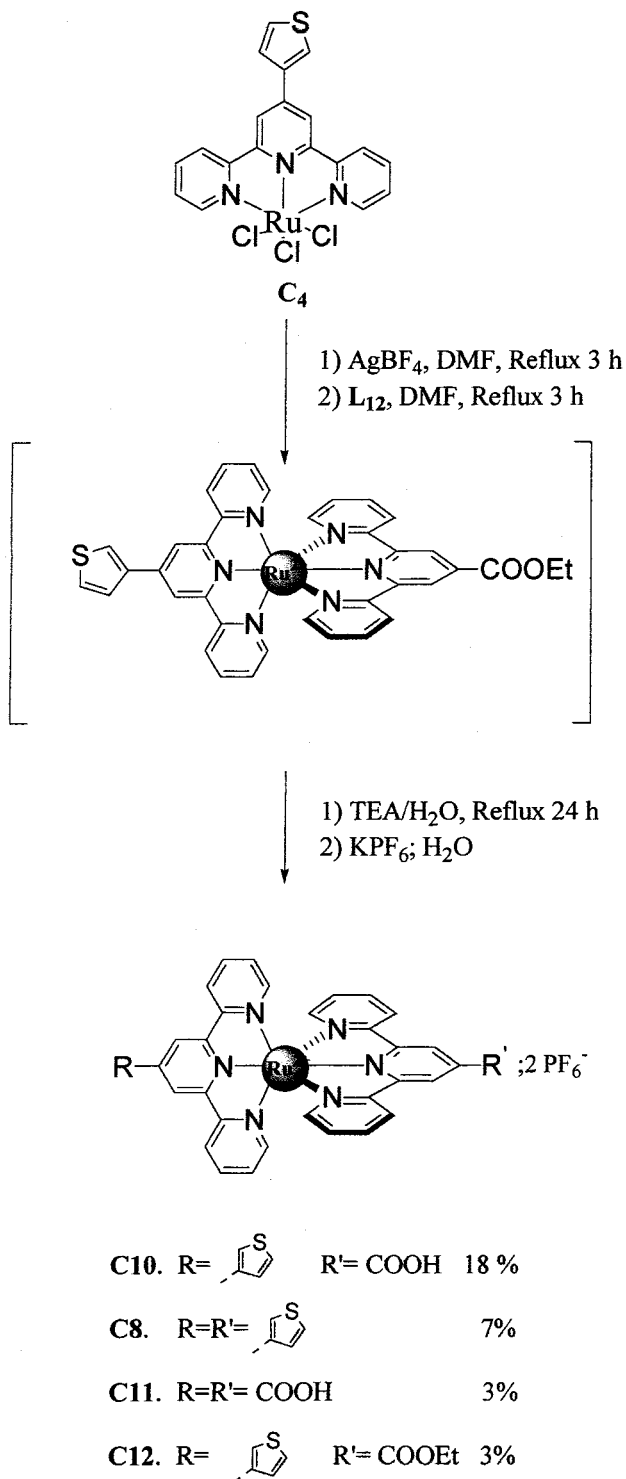


Schéma 45

La présence de ces sous-produits peut être expliquée par, une saponification incomplète de la fonction ester et, d'autre part, via un échange de ligand.

En effet, l'étape d'hydrolyse de la fonction ester s'effectuant au reflux eau/triéthyle amine pendant une durée de 24 heures, il est raisonnable de penser que de telles conditions puissent permettre un échange de ligand autour des centres métalliques.

Une nouvelle méthodologie, permettant d'introduire une fonction acide dans un complexe bis-terpyridinique du ruthénium (II), à partir d'un ligand plus facile d'accès que la terpyridine fonctionnalisée par l'ester, a été recherchée.

Nous avons vu au chapitre II que les terpyridines fonctionnalisées par des hétérocycles étaient facilement préparées à partir de 2-acétylpyridine et d'un aldéhyde, et que notamment, il était possible de préparer la terpyridine fonctionnalisée en position 4' par un cycle furanne (ligand L_3). Nous avons donc décidé de voir s'il était possible d'utiliser ce ligand pour synthétiser un complexe porteur d'une fonction acide par oxydation du cycle furanne au permanganate de potassium, d'une manière analogue à celle envisagée pour la préparation du ligand acide à partir de L_3 .

V.2.2.3. Préparation à partir du ligand 4'-(2-furyle).

Si une telle méthode fonctionnait, elle présenterait les avantages suivants par rapport à l'utilisation du ligand ester :

- Préparation simplifiée du ligand précurseur (cf chapitres II et III).
- Conditions d'oxydation à température ambiante → **moins de sous produits par échange de ligands.**

Néanmoins, un certain nombre de problèmes risquaient de se présenter.

Tout d'abord, comme nous l'avons vu au chapitre III, il nous a été impossible de réaliser une telle oxydation sur le ligand seul. Ensuite, le permanganate de potassium étant un oxydant puissant, il est possible que ce dernier puisse oxyder le centre métallique ($Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$).

Nous avons attribué l'échec de l'oxydation du ligand L_3 , à la formation de complexes du manganèse avec la terpyridine.

En réalisant l'oxydation sur un complexe du ruthénium (II), ce phénomène (pour peu qu'il se produise), pourrait être évité. En effet, les complexes bis-terpyridiniques du ruthénium (II) sont des composés relativement stables. L'oxydation étant réalisée à température ambiante, une décomplexation du ruthénium, suivie d'une recomplexation avec le manganèse est peu probable.

Afin d'éviter l'oxydation du centre métallique par le permanganate, des conditions très basiques ($\text{pH} = 14$) sont nécessaires. En effet, le pouvoir oxydant du permanganate diminue lorsque le pH augmente.

Cette méthode a été appliquée à la préparation du complexe C_{10} .

La première étape est la préparation du complexe hétéroleptique C_{13} dont un des ligands est fonctionnalisé par le cycle furanne. Ce complexe est préparé de la même manière que ceux décrits auparavant avec un rendement de 53% à partir de C_4 .

Après isolation, un contrôle par CCM et RMN indique que le complexe est suffisamment pur pour être utilisé directement dans l'étape d'oxydation.

Cette dernière est réalisée dans un mélange acétonitrile/eau (afin de solubiliser le complexe précurseur et le permanganate de potassium), à température ambiante.

Les premiers essais, réalisés en utilisant seulement un léger excès de permanganate, furent infructueux, et 13 équivalents de KMnO_4 sont nécessaires afin de réaliser l'oxydation.

La réaction est suivie par CCM, et après 24 heures à température ambiante, plus aucune évolution n'est notée. Le chauffage du milieu réactionnel conduit à la formation de produits non élués lors de la CCM, alors qu'à température ambiante, seul le complexe ciblé et du complexe de départ résiduel sont obtenus. Ces deux produits possédant des R_f très différents (0,69 et 0,39 respectivement dans l'éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO_3), ils sont facilement séparables par chromatographie sur colonne.

Ceci permet d'isoler le complexe C_{10} avec un rendement de 64 % après purification par chromatographie sur colonne de silice (schéma 46).

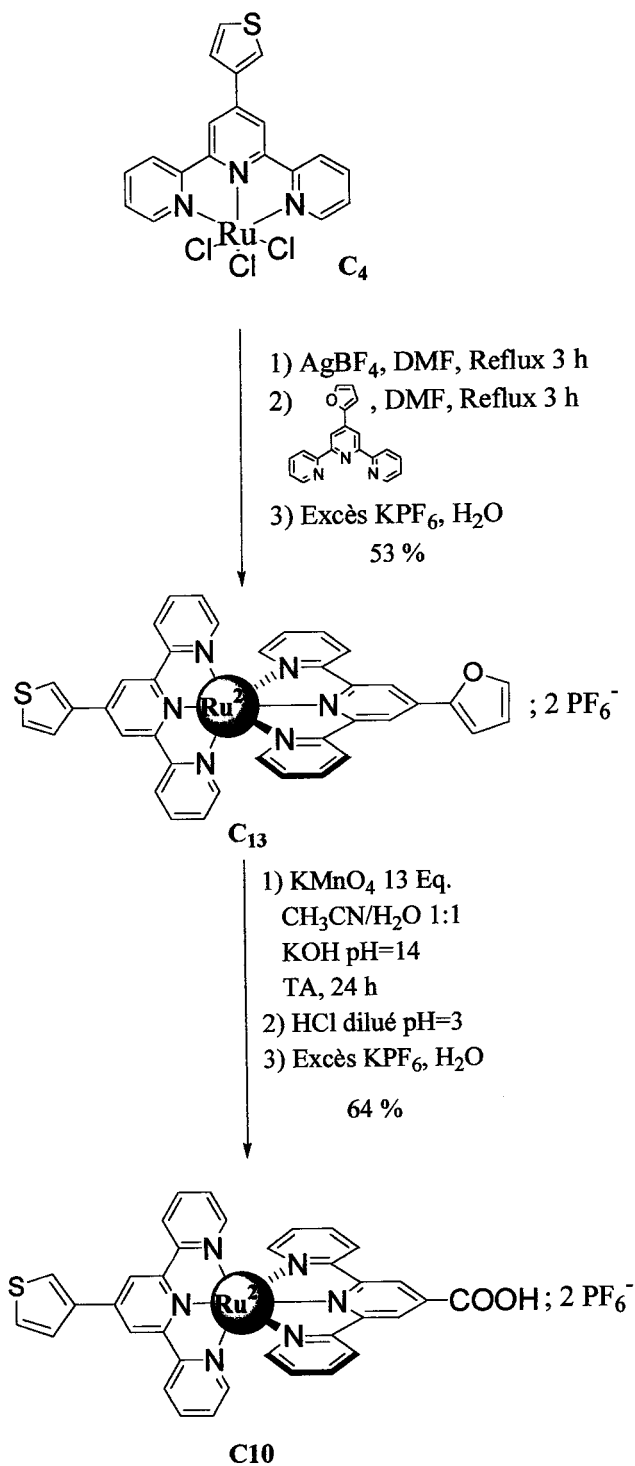


Schéma 46

Le traitement de la réaction consiste à neutraliser l'excès de permanganate avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, à filtrer le MnO_2 formé sur Célite, à acidifier le milieu avec HCl dilué et enfin à précipiter le complexe par addition d'un excès de KPF_6 et évaporation de l'acétonitrile¹¹³. Le complexe est récupéré par filtration sur fritté. Un point important dans le traitement de la réaction est l'étape d'acidification. Le pH doit être ajusté à 3 afin d'éviter une éventuelle décomplexation par protonation des atomes d'azote sur les ligands.

Pour se rendre compte de l'avantage de la méthode par oxydation du furanne par rapport à la synthèse à partir de l'ester, il suffit de comparer les CCM des produits bruts (figure 25). Avec la synthèse à partir de l'ester, il est nécessaire d'utiliser un gradient de polarité lors de la chromatographie sur colonne, si on veut séparer les différents produits efficacement. Avec la méthode par oxydation, ceci n'est pas nécessaire, ce qui simplifie l'étape de purification (gain de solvant et de temps). A cela s'ajoute le rendement plus élevé et la mise en œuvre simple de la méthode.

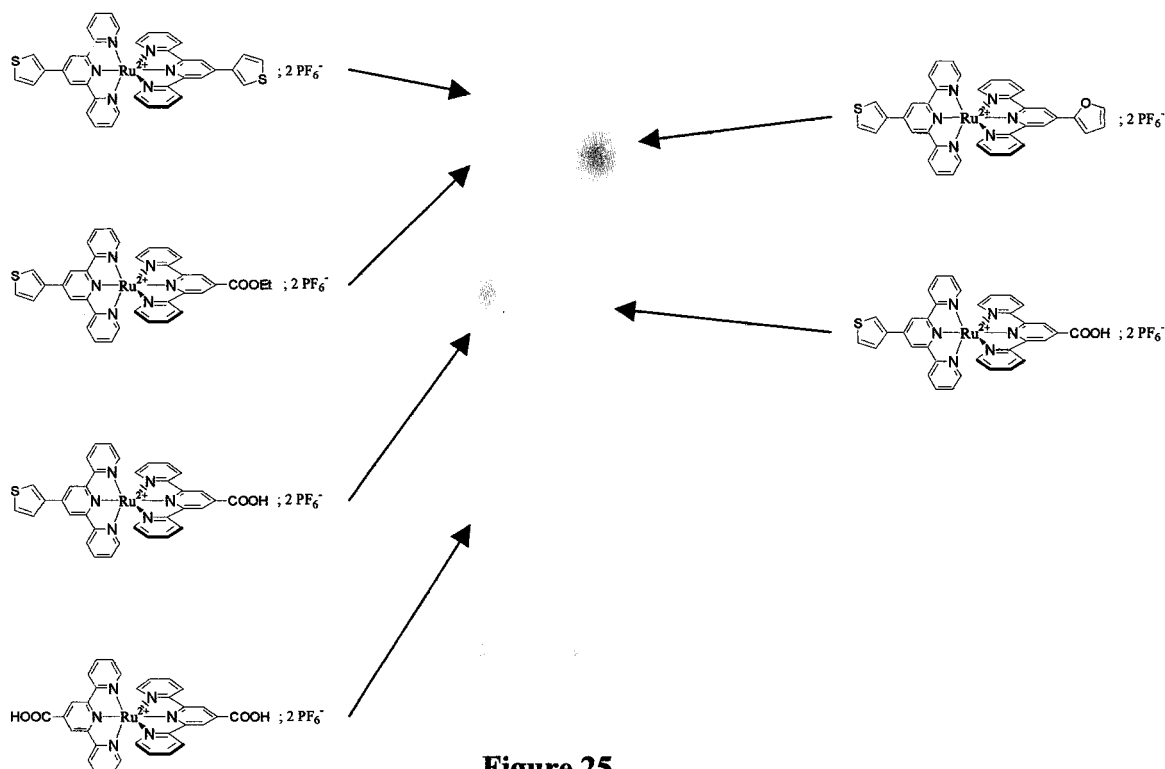


Figure 25

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

La préparation du complexe C_{10} par oxydation du cycle furanne ayant réussi, d'autres complexes de ce type ont été préparés par cette méthode.

Un point qu'il nous a paru opportun de vérifier est la chimio-sélectivité de la réaction vis à vis des groupes fonctionnels présents sur les ligands, et notamment vis à vis d'hétérocycles. En effet, si le furanne peut être oxydé en acide, c'est aussi le cas pour d'autres cycles aromatiques ou hétéro-aromatiques. Aussi, les complexes C_{14} et C_{15} ont été préparés à partir de C_3 et des ligands L_1 et L_2 , puis oxydés en utilisant les mêmes conditions, pour former les complexes C_{16} et C_{17} (schéma 47).

Dans tous ces cas, la présence de complexe di-acide C_{11} n'est pas observée, ce qui indique que seul le cycle furanne est oxydé. Une telle sélectivité est probablement à mettre en relation avec le caractère aromatique moins marqué du furanne par rapport aux autres cycles (voir aussi chapitre III page 58).

Le complexe C_3 est donc un réactif intéressant pour l'introduction d'une fonction acide carboxylique sur un complexe bis-terpyridinique du ruthénium (II).

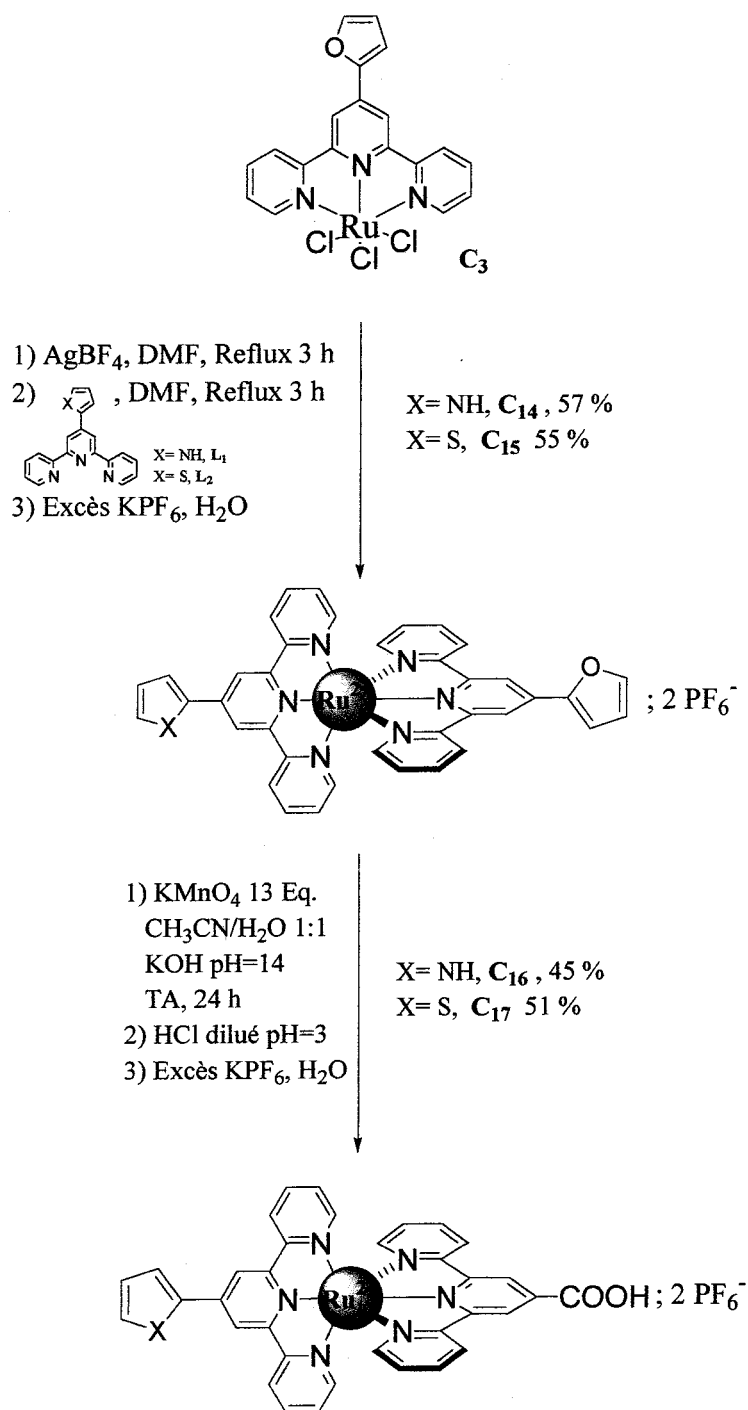
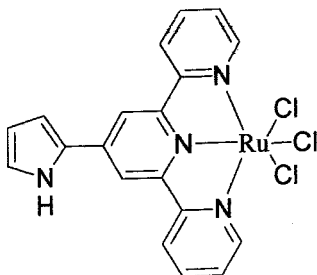


Schéma 47

V.3 Partie expérimentale.

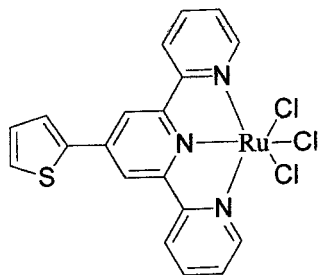
Trichloro 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(III) (C₁) :



Dans un ballon, sont placés le ligand **L₁** (0,100 g ; 0,33 mmol), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (35-40% Ru, 0,097 g, 0,3-0,4 mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (20 ml). Le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther. Rendement 66%

Produit non caractérisé.

Trichloro 4'-(thiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(III) (C₂) :

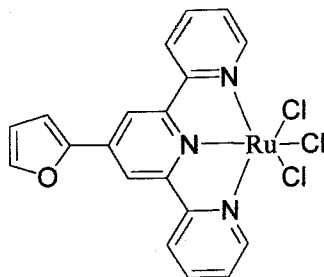


Ce produit est préparé de façon analogue à **C₁** à partir de 0,250 g de **L₂**, 0,230 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 40 ml d'éthanol absolu.

Rendement quantitatif.

Produit non caractérisé.

Trichloro 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(III) (C₃) :

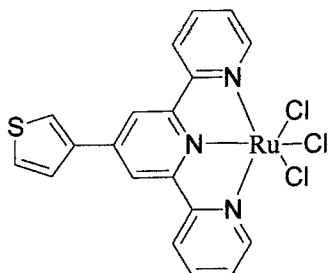


Ce produit est préparé de façon analogue à C₁ à partir de 0,264 g de L₃, 0,255 g de RuCl₃.xH₂O et 40 ml d'éthanol absolu.

Rendement quantitatif.

Produit non caractérisé

Trichloro 4'-(thiophène-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(III) (C₄) :

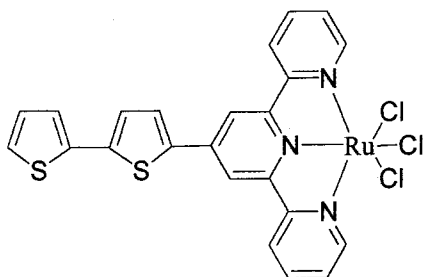


Ce produit est préparé de façon analogue à C₁ à partir de 0,255 g de L₄, 0,234 g de RuCl₃.xH₂O et 40 ml d'éthanol absolu.

Rendement quantitatif.

Produit non caractérisé.

Trichloro 4'-(2,2'-bithien-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridine de ruthénium(III) (C₅) :

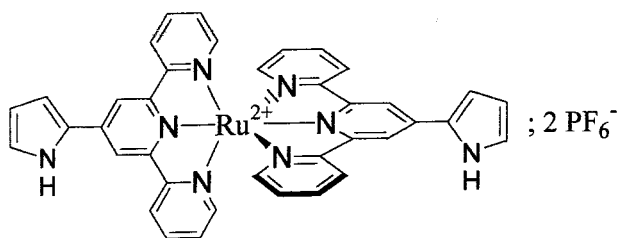


Ce produit est préparé de façon analogue à **C₁** à partir de 0,255 g de **L₁₀**, 0,191 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et d'un mélange éthanol absolu/dichlorométhane (30 ml/ 10 ml).

Rendement 82%.

Produit non caractérisé.

Hexafluorophosphate de bis 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₆**) :**

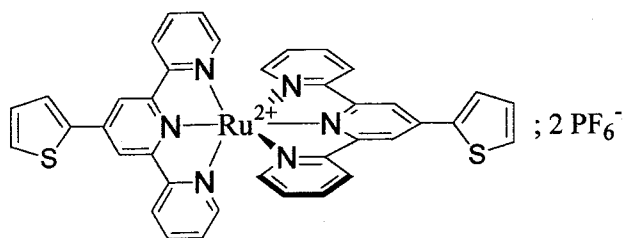


Dans un ballon, sont placés **C₁** (0,075 g ; 0,15 mmol), AgBF_4 (0,086 g ; 0,45 mmol) et de la DMF 99% (10 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, AgCl est filtré sur Célite, et le filtrat placé dans un ballon tricol muni d'une ampoule d'addition et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon. Après plusieurs dégazages à l'argon, le milieu réactionnel est chauffé au reflux, et une solution de **L₁** (0,045 g ; 0,15 mmol) dans de la DMF (10 ml), est additionnée goutte à goutte (10 minutes) via l'ampoule d'addition. Une fois l'ajout terminé, le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétone, et une solution de KPF_6 saturée est ajoutée (20 ml). L'acétone est évaporée, et le précipité obtenu filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché. Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO_3 70 :30 :1 en volume). Rendement 57%.

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ = 10.51 (sl, 2H, N-H pyrrole), 8.84 (s, 4H), 8.52-8.55 (m, 4H), 7.88-7.94 (m, 4H), 7.41-7.43 (m, 4H), 7.30-7.32 (m, 2H, H pyrrole), 7.22-7.24 (m, 2H, H pyrrole), 7.10-7.16 (m, 4H), 6.47-6.50 (m, 2H, H pyrrole).

ES/MS : 348,9 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$

Hexafluorophosphate de bis 4'-(thiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₇) :



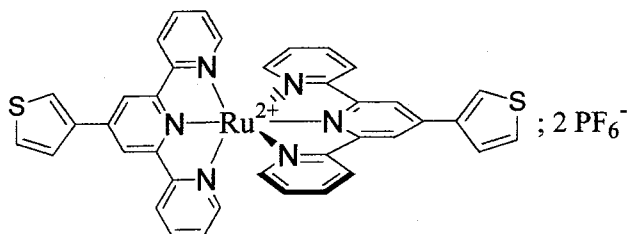
Ce produit est préparé de façon analogue à C₆ à partir de C₂ (0,082 g ; 0,15 mmol), AgBF₄ (0,091 g ; 0,45 mmol), L₂ (0,050 g ; 0,15 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml).

Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ 70 :30 :1 en volume). Rendement 45%.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 9.03 (s, 4H), 8.69 (m, 4H), 8.50 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 8.00 (m, 4H), 7.85 (m, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.27 (m, 4H).

ES/MS : 877,1 [M-PF₆]⁺, 365,8 [M-2PF₆]²⁺

Hexafluorophosphate de bis 4'-(thiophèn-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₈) :



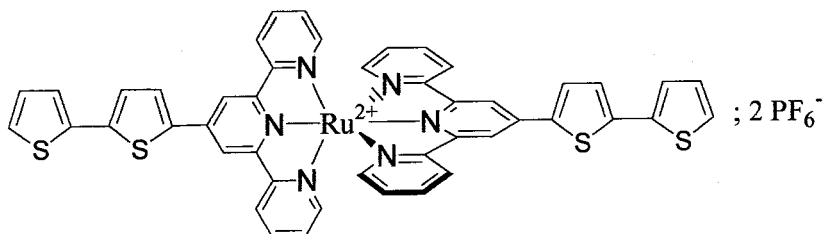
Ce produit est préparé de façon analogue à C₆ à partir de C₄ (0,110 g ; 0,21 mmol), AgBF₄ (0,123 g ; 0,63 mmol), L₄ (0,066 g ; 0,21 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml).

Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ 70 :30 :1 en volume). Rendement 52%.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 9.11 (s, 4H), 8.76 (m, 4H), 8.56 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 8.06 (m, 4H), 7.93 (m, 2H), 7.53 (m, 4H), 7.28 (m, 4H).

ES/MS : 877,1 $[M-PF_6]^{+}$, 733,1 $[M-2PF_6]^{+}$, 365,8 $[M-2PF_6]^{2+}$

Hexafluorophosphate de bis 4'-(2,2'-bithien-5-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₉) :



Ce produit est préparé de façon analogue à C₆ à partir de C₅ (0,123 g ; 0,20 mmol), AgBF₄ (0,119 g ; 0,60 mmol), L₁₀ (0,081 g ; 0,20 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml).

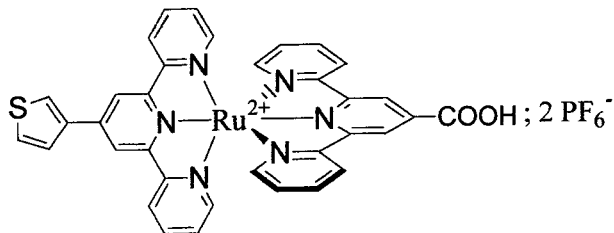
Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ 70 :30 :1 en volume). Rendement 33%.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ = 9.08 (s, 4H), 8.67 (m, 4H), 8.53-8.57 (m, 4H), 8.10-8.14 (m, 4H), 8.00 (m, 4H), 7.87 (m, 2H), 7.49 (m, 4H), 7.25 (m, 4H).

ES/MS : 896,1 $[M-2PF_6]^{+}$, 448,1 $[M-2PF_6]^{2+}$

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

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-acide carboxylique ruthénium(II) (C₁₀):



1) A partir du ligand acide 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylique (L₁₁):

Dans un ballon, sont placés C₄ (0,100 g ; 0,19 mmol), AgBF₄ (0,111 g ; 0,57 mmol) et de la DMF (10 ml). Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures.

Après refroidissement, AgCl est filtré sur Célite, et le filtrat placé dans un ballon tricol muni d'une ampoule d'addition et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon. Après plusieurs dégazages à l'argon, le milieu réactionnel est chauffé au reflux, et une solution de **L**₁₁ (0,053 g ; 0,19 mmol) dans de la DMF (10 ml), est additionnée goutte à goutte (10 minutes) via l'ampoule d'addition. Une fois l'ajout terminé, le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétone, et une solution de KPF₆ saturée est ajoutée (50 ml). L'acétone est évaporée, et le précipité obtenu filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché. Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant : acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ , 100 :0 :0 à 70 :30 :1 en volume).

Rendement : 6 %

2) *A partir du ligand 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-carboxylate d'éthyle (L₁₂):*

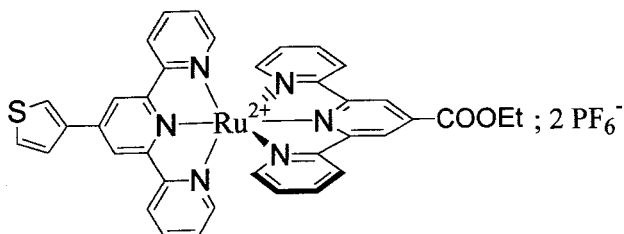
Dans un ballon, sont placés **C**₄ (0,200 g ; 0,38 mmol), AgBF₄ (0,223 g ; 1,1 mmol) et de la DMF (40 ml) . Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, AgCl est filtré sur Célite, et le filtrat placé dans un ballon tricol muni d'une ampoule d'addition et d'un dispositif de mise sous atmosphère d'argon. Après plusieurs dégazages à l'argon, le milieu réactionnel est chauffé au reflux, et une solution de **L**₁₂ (0,117 g ; 0,38 mmol) dans de la DMF (20 ml), est additionnée goutte à goutte (15 minutes) via l'ampoule d'addition. Une fois l'ajout terminé, le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures. Une solution de triéthyle amine (20 ml) et d'eau distillée (8 ml) est alors ajoutée et le reflux continué pendant 24 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétone, et une solution de KPF₆ saturée est ajoutée (100 ml). L'acétone est évaporée, et le précipité obtenu filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché. Purification par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée de NaNO₃ 100 :0 :0 à 70 :30 :1 en volume). Rendement 18%.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ=9.27 (s, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.60 (m, 4H), 8.42 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.86 (m, 4H), 7.80 (m, 4H), 7.37 (m, 4H), 7.12 (m, 4H).

ES/MS : m/z = 693.0 [M-2PF₆]⁺, 649.1 [M-COOH-2PF₆]⁺, 346.9 [M-2PF₆]²⁺, 324.5 [M-COOH-2PF₆]²⁺

Les complexes C_8 , C_{11}^{20} et C_{12} sont obtenus comme sous-produits avec des rendements respectifs de 7%, 3% et 3%.

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophèn-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine 2,2':6',2''-terpyridine-4'-carboxylate d'éthyle ruthénium(II) (C_{12}):



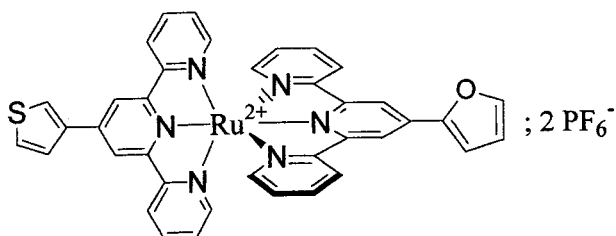
RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN): δ =9.18 (s, 2H), 8.99 (s, 2H), 8.62 (m, 4H), 8.44 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.93 (m, 4H), 7.80 (m, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.12 (m, 4H), 4.60 (q, 2H), 1.56 (t, 3H).

ES/MS : m/z = 867.1 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 723.1 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$, 360.9 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 346.9 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5-2\text{PF}_6]^{2+}$, 324.9 $[\text{M}-\text{COOEt}-2\text{PF}_6]^{2+}$.

Synthèse de complexes fonctionnalisés par un acide carboxylique via l'oxydation directe d'un cycle furanne.

1) *Préparation des complexes hétéroleptiques précurseurs C_{13} , C_{14} et C_{15} :*

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophèn-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C_{13}):

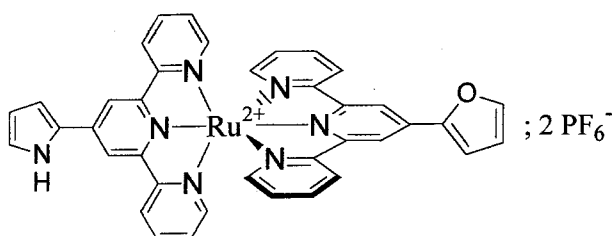


Ce produit est préparé de façon analogue à **C₆** (voir page 94) à partir de **C₄** (0,050 g ; 0,09 mmol), AgBF₄ (0,057 g ; 0,29 mmol), **L₃** (0,030 g ; 0,09 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml). Rendement 53%. Produit utilisé dans l'étape suivante sans purification.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): 8.98 (s,2H), 8.95 (s,2H), 8.61 (t,4H), 8.42 (m,1H), 8.01(m,2H), 7.92(t,4H), 7.81(m,1H), 7.59(d,1H), 7.40(d,4H), 7.15(t,4H), 6.84(m,1H)

ES/MS : 861.1 [M-PF₆]⁺, 742.1 [M-2PF₆]⁺, 357.9 [M-2PF₆]²⁺

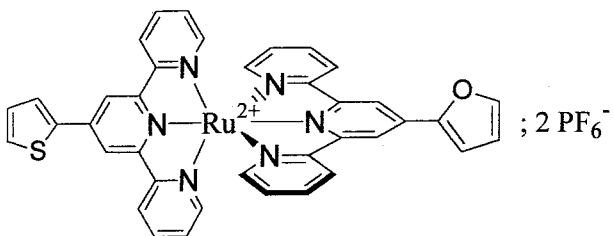
Hexafluorophosphate de 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₁₄):



Ce produit est préparé de façon analogue à **C₆** (voir page 94) à partir de **C₃** (0,068 g ; 0,13 mmol), AgBF₄ (0,080 g ; 0,41 mmol), **L₁** (0,041 g ; 0,13 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml). Rendement 57%. Produit utilisé dans l'étape suivante sans purification.

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 10.62 (sl, H, N-H pyrrole), 8.96 (s, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.63 (m, 4H), 8.47 (m,1H), 8.00 (m, 2H), 7.92 (m, 4H), 7.81 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.40 (m, 4H), 7.15 (m, 4H).

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophen-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine ruthénium(II) (C₁₅):



Ce produit est préparé de façon analogue à C_6 (voir page 94) à partir de C_3 (0,069 g ; 0,13 mmol), $AgBF_4$ (0,081 g ; 0,41 mmol), L_2 (0,041 g ; 0,13 mmol) et de la DMF (2 x 10 ml). Rendement 55%. Produit utilisé dans l'étape suivante sans purification.

RMN 1H (250 MHz, CD_3CN): 8.98 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 8.60 (m, 4H), 8.42 (m, 1H), 8.00 (m, 2H), 7.93 (m, 4H), 7.79 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.40 (m, 4H), 7.15 (m, 4H), 6.84 (m, 1H).

ES/MS : 861.1 $[M-PF_6]^+$, 742.1 $[M-2PF_6]^+$, 357.9 $[M-2PF_6]^{2+}$

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

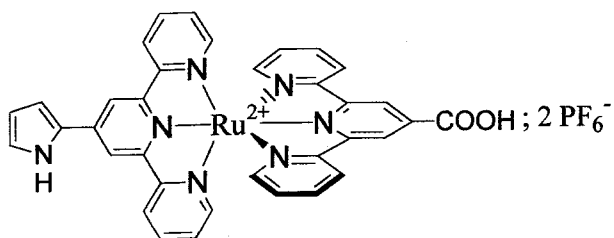
Dans un Erlenmeyer, sont placés le complexe C_x (0,045 mmol) et du permanganate de potassium (0,093 g ; 0,58 mmol). Une solution acétonitrile (10 ml)/eau (10 ml) dont le pH est ajusté à 14 (KOH) est ajoutée, et le milieu réactionnel agité à température ambiante pendant 24 heures. L'excès de $KMnO_4$ est neutralisé avec une solution de thiosulfate de sodium à 10%. La solution est filtrée sur Célite, et le précipité lavé avec de l'acétonitrile. Le filtrat est acidifié avec HCl dilué jusqu'à pH=3, et KPF_6 (1,07 g) est ajouté. Après évaporation de l'acétonitrile, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché.

Purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétone/eau/solution saturée de $NaNO_3$ 70 :30 :1 en volume).

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,2' :6',2''-terpyridine-4'-acide carboxylique ruthénium(II) (C_{10}):

Préparé à partir de C_{13} (0,046 g ; 0,045 mmol). Rendement 64%

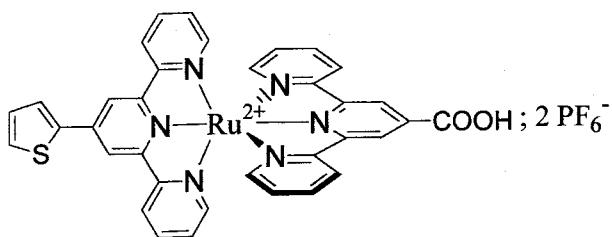
Hexafluorophosphate de 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine 2,2':6',2''-terpyridine-4'-acide carboxylique ruthénium(II) (C₁₆):



Préparé à partir de C₁₄ (0,044 g ; 0,045 mmol). Rendement 45%

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ= 10.62 (sl, H, N-H pyrrole), 9.27 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.63-8.70 (m, 4H), 8.47-8.50 (m, 2H), 7.93-7.97 (m, 4H), 7.84 (m, 1H), 7.42 (m, 4H), 7.20 (m, 4H).

Hexafluorophosphate de 4'-(thiophèn-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine 2,2':6',2''-terpyridine-4'-acide carboxylique ruthénium(II) (C₁₇):



Préparé à partir de C₁₅ (0,045 g ; 0,045 mmol). Rendement 51%

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN): δ=9.27 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.60 (m, 4H), 8.20 (m, 1H), 7.88 (m, 5H), 7.36 (m, 5H), 7.11 (m, 4H).

ES/MS : m/z = 693.0 [M-2PF₆]⁺, 649.1 [M-COOH-2PF₆]⁺, 346.9 [M-2PF₆]²⁺, 324.5 [M-COOH-2PF₆]²⁺

Chapitre VI

ETUDE ET APPLICATIONS DES **COMPLEXES**

Chapitre VI : étude et applications des complexes

Les propriétés photo-physiques et électrochimiques des complexes on été étudiées. De plus, les complexes ont été utilisés dans diverses applications.

VI.1. Spectres d'absorption UV/Visible :

Les complexes obtenus, de géométrie octaédrique, ont une symétrie D_{2d} axiale favorable au transfert d'électron. Les orbitales d subissent une levée de dégénérescence donnant des orbitales $d\pi$ et $d\sigma$.

Les ligands, sont σ -donneurs d'électron via les paires libres sur les atomes d'azote, alors que dans le même temps, les noyaux pyridine sont π -accepteurs du fait des orbitales π^* antiliantes. Le recouvrement entre les orbitales $d\pi$ du métal, et des orbitales π^* du ligand conduit à une stabilisation des orbitales $d\pi$ et à une déstabilisation des orbitales π^* . Les transitions d'électrons entre ces différents niveaux orbitaux conduit à différentes bandes d'absorption (figure 26)

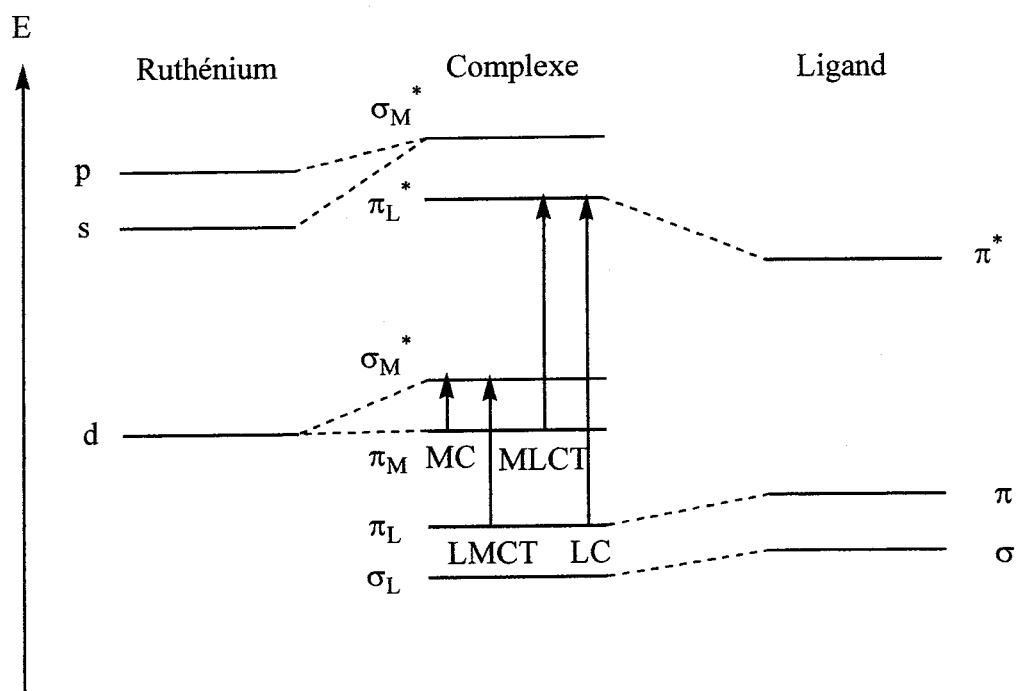
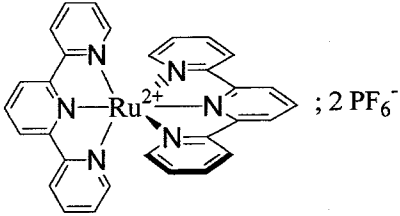
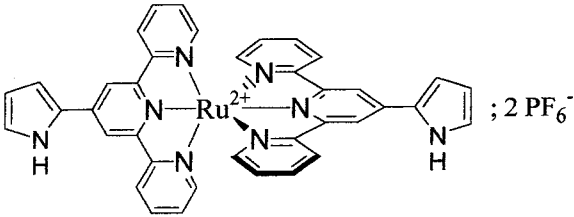
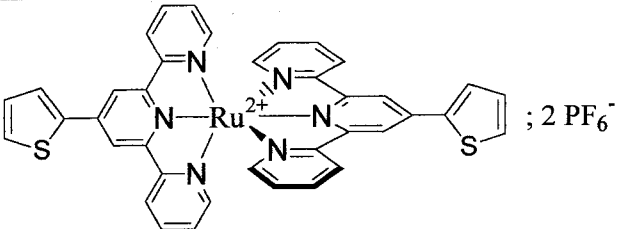
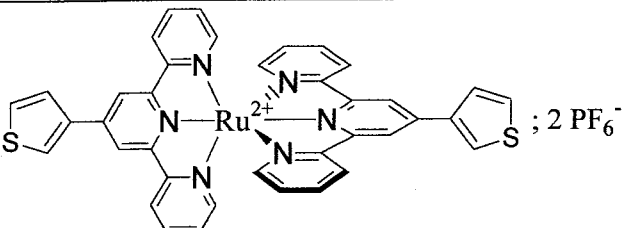
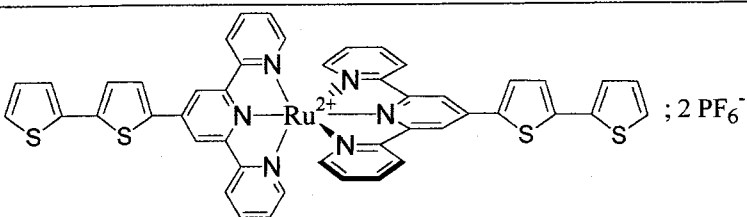


Figure 26 : diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe bis-terpyridinique du ruthénium (II).

Les résultats des mesures obtenus sont présentés dans le tableau 6. A titre de comparaison, les valeurs pour le complexe homoleptique non substitué sont données (première ligne).

Complexe	λ_{max} (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
	474 ²⁰	14
 C ₆	507 350 307	23 27 58
 C ₇	499 330 315 283	26 55 60 51
 C ₈	502 333 315 280	24 54 57 51
 C ₉	514 378 312 275	24 34 33 34

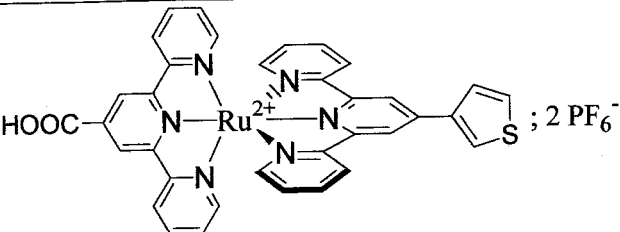
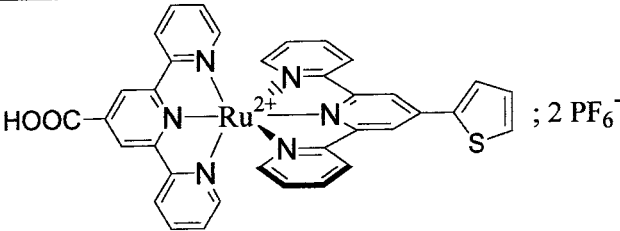
Complexe	$\lambda_{\max}$ (nm) [CH ₃ CN]	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
 C₁₀	487 310 275	25 55 56
 C₁₂	490 312 275 231	24 54 57 51

Tableau 6 : caractéristiques d'absorption des complexes
bis-terpyridiniques du ruthénium (II)

Pour tous ces complexes, des similitudes sont observées dans leurs spectres d'absorption. Tout d'abord, une bande d'intensité moyenne est observée dans la partie visible du spectre. Cette dernière est attribuée à une transition de type MLCT. Ensuite, plusieurs bandes sont observées dans la partie UV du spectre. Ces dernières, plus énergétiques, sont attribuées à des transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les ligands (transitions LC).

Dans la série des complexes homoleptiques, on peut noter l'influence de l'hétérocycle sur la valeur de $\lambda_{\max}$. En effet, on observe un effet bathochrome, lorsque l'on passe du complexe non substitué, aux complexes substitués par un seul thiophène ($\lambda_{\max} = 499$ et 502 nm), puis au complexe fonctionnalisé par un pyrrole ($\lambda_{\max} = 507$ nm), et enfin au complexe porteur d'un bithiophène ($\lambda_{\max} = 514$ nm).

Cet effet bathochrome peut être corrélé au caractère plus ou moins donneur de l'hétérocycle, qui a pour effet d'abaisser l'énergie de la transition MLCT (voir aussi chapitre 1 page 11).

Ceci est tout à fait intéressant car, comme mentionné en introduction, un de nos objectifs est de former des oligomères sur le complexe après accrochage sur le TiO_2 . En augmentant le nombre d'unités hétérocycliques, on peut donc espérer obtenir un effet bathochrome permettant d'améliorer la réponse du photosensibilisateur dans le visible.

Autre similitude entre les complexes homoleptiques, la présence de bandes d'absorption liées à l'hétérocycle pendant. Celles-ci se situent à 330 et 333 nm pour les dérivés monothiophéniques C_7 et C_8 , 350 nm pour le pyrrole et 378 nm pour le bithiophène. Là aussi, il s'agit d'un résultat intéressant pour un éventuel effet antenne.

Concernant les bandes d'absorption situées dans l'UV, on constate que la nature de l'hétérocycle n'a que peu d'influence, puisque pour tous ces complexes, elles sont comprises entre 275 et 283 nm pour la première et entre 307 et 315 nm pour la seconde. Un tel résultat avait déjà été observé pour d'autres complexes bis-terpyridine du ruthénium (II)¹¹⁴.

En série hétéroleptique, seuls les complexes fonctionnalisés par un seul groupement thiophène ont été étudiés. Ces deux complexes possèdent des caractéristiques similaires. Par contre, il est intéressant de les comparer à leurs homologues homoleptiques.

La substitution d'un hétérocycle par une fonction acide, entraîne une diminution de la valeur de λ_{max} pour la transition MLCT (499 nm $\rightarrow$ 490 nm ; 502 nm $\rightarrow$ 487 nm).

VI.2. Spectres d'émission :

Les spectres d'émission ont été enregistrés pour certains complexes dans des solutions désaérées, avec une densité optique $< 0,1$, et ce à 25°C. Les résultats qualitatifs sont présentés dans le tableau 7.

114. M. Mouallem, *Thèse de l'Université de Paris-Sud, France, 1989*

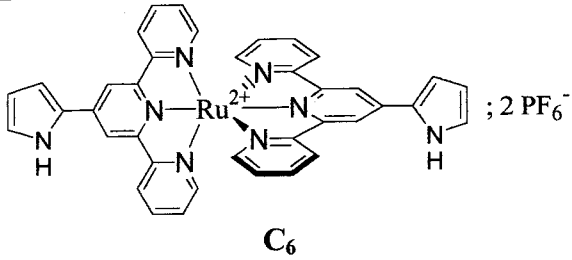
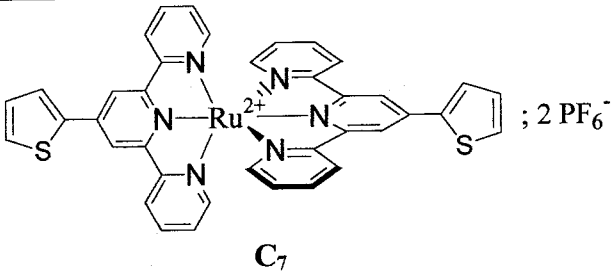
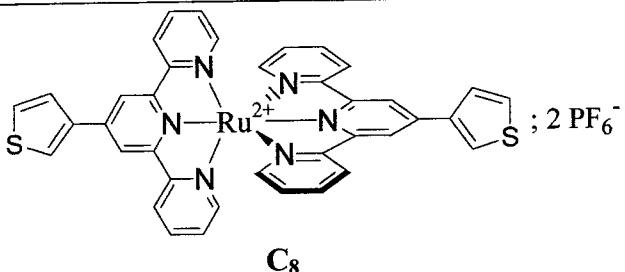
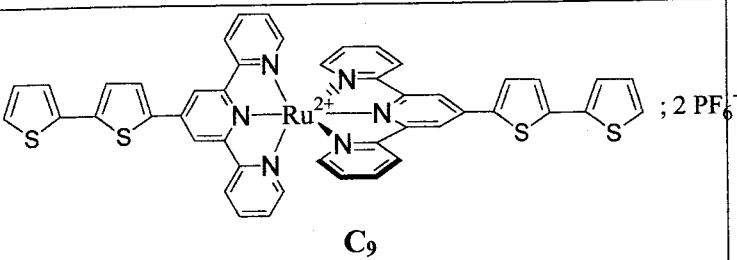
Complexe	Emission λ_{max} (nm) [CH ₃ CN]	Φ
 C ₆	665	1.10 ⁻⁵
 C ₇	680	1.10 ⁻⁴
 C ₈	675	-
 C ₉	710	6.10 ⁻⁴

Tableau 7 : caractéristiques d'émission des complexes bis-terpyridiniques du Ruthénium (II)

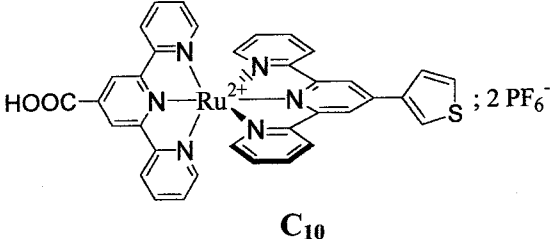
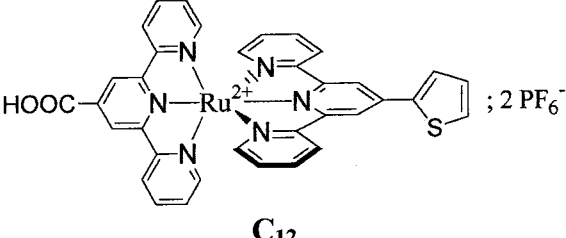
Complexe	Emission λ_{max} (nm) [CH ₃ CN]
 C ₁₀	655
 C ₁₂	660

Tableau 7 (suite)

L'ensemble des complexes étudiés sont luminescents. Néanmoins, les complexes homoleptiques le sont plus que les dérivés hétéroleptiques.

Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante. La présence de part et d'autre de ligands identiques dans le cas des complexes homoleptiques, induit un renforcement de la symétrie du complexe par rapport aux complexes hétéroleptiques. Or, les distorsions dans les complexes bis-terpyridine, ont pour conséquence de rapprocher les niveaux énergétique MLCT triplet et MC triplet, entraînant ainsi une désactivation plus rapide de l'état excité¹¹⁵. L'augmentation du caractère symétrique va donc avoir l'effet inverse, et, de ce fait augmenter la luminescence.

Un phénomène intéressant est observé avec le complexe homoleptique C₉ porteur du bithiophène. En effet, lorsque ce dernier est excité à la longueur d'onde d'absorption de l'hétérocycle dans l'UV proche, une légère augmentation est observée sur l'émission à 710 nm (figure 27). Ceci met en évidence un effet antenne, avec transfert d'énergie entre la partie hétérocyclique, et la partie photo-émittrice, à savoir le centre métallique.

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

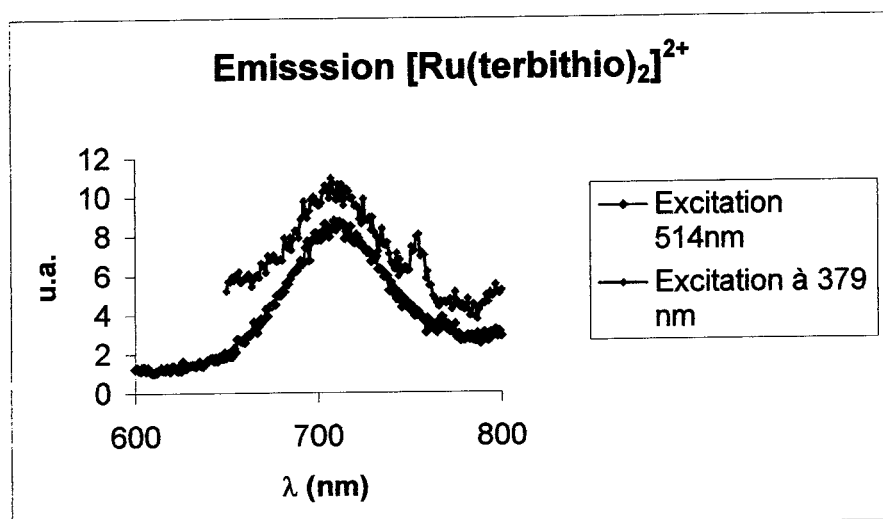


Figure 27 : Spectre d'émission de C₉, à différentes longueurs d'ondes d'excitation

VI.3. Etude électrochimique :

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

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

Les résultats obtenus pour les complexes sont présentés dans le tableau 8.

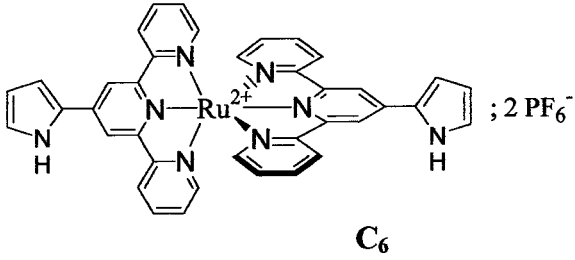
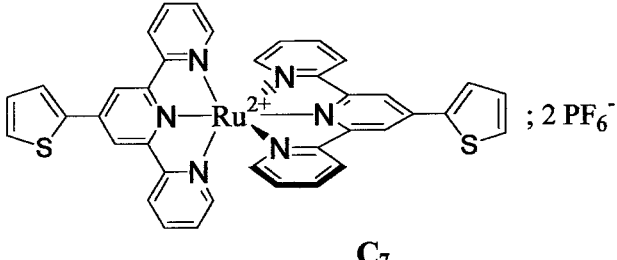
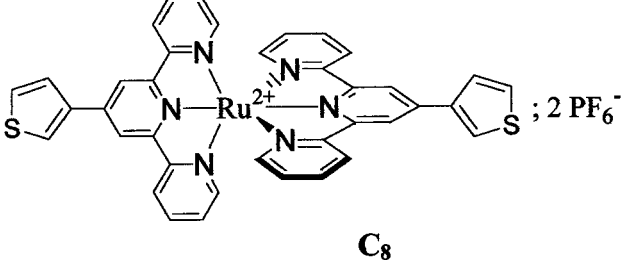
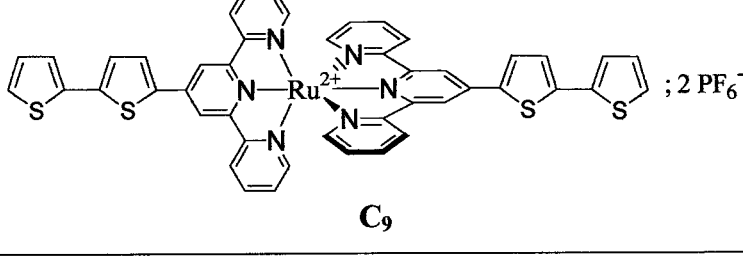
Complexe	$E_{1/2}$ V/SCE	ΔE_p (mV)	Attribution
 C_6	1,36 1,18 aucun signal détecté en réduction	80 irréversible	Ru^{III}/Ru^{II} Hétérocycle
 C_7	1,50 1,25 -1,01 -1,35	Irréversible 80 120 120	Hétérocycle Ru^{III}/Ru^{II}
 C_8	1,58 1,27 -1,10 -1,37	Irréversible 80 120 120	Hétérocycle Ru^{III}/Ru^{II}
 C_9	1,18 -1,25 -1,46	70 70 110	Ru^{III}/Ru^{II}

Tableau 8 : Caractéristiques électrochimiques des complexes bis-terpyridinique du ruthénium (II) en solution dans l'acétonitrile, sur électrode de platine.

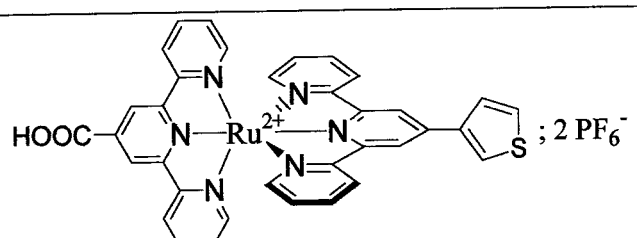
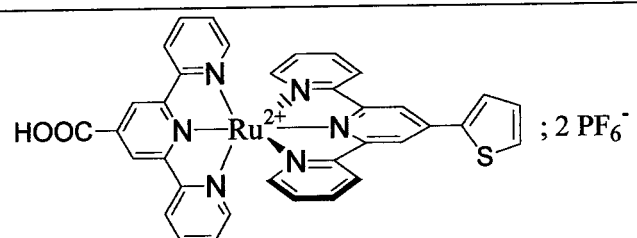
Complexe	$E_{1/2}$ V/SCE	ΔE_p (mV)	Attribution
 C ₁₀	1,22 -1,27 -1,48	80 100 110	Ru ^{III} /Ru ^{II}
 C ₁₂	1,20 -1,25 -1,47	70 100 110	Ru ^{III} /Ru ^{II}

Tableau 8 (suite)

Comme pour les spectres d'absorption UV/Visible, l'effet du groupe pendent sur l'HOMO du complexe est observable en électrochimie.

En série homoleptique, l'effet plus ou moins donneur de l'hétérocycle influence le potentiel d'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III}. Ainsi, le ruthénium (II) dans les complexes fonctionnalisés par un seul cycle thiophène (C₇ et C₈) est plus difficilement oxydable que dans le cas du complexe avec le pyrrole et avec un bithiophène. Ceci confirme les résultats obtenus pour les spectres UV/Visible. Ces oxydations sur le centre métallique sont toutes considérées comme réversibles (cf valeurs de ΔE_p).

Intéressons nous maintenant à l'oxydation des hétérocycles pendants. Les phénomènes d'oxydation d'hétérocycles sont bien connus depuis la découverte des polymères conducteurs¹¹⁶. Les dérivés du thiophène et du pyrrole peuvent s'électropolymériser par oxydation électrochimique¹¹⁷.

116. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, G.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578

117. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173

L'oxydation de ces hétérocycles consiste en la formation d'un radical cation sur la position en α de l'hétéroélément (schéma 48).

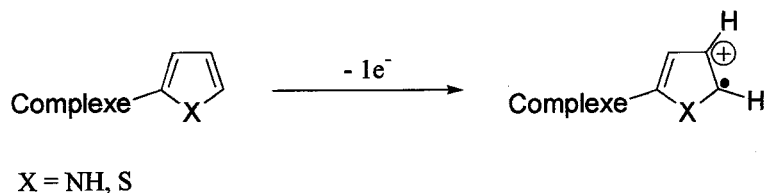


Schéma 48

Le radical cation généré, espèce très réactive, peut alors réagir avec différentes espèces présentes dans la solution (impuretés du solvant par exemple), et notamment avec un autre radical cation, afin de former un dimère. Ceci explique le caractère irréversible de cette oxydation.

Un point intéressant à noter, est la différence du potentiel d'oxydation de l'hétérocycle entre un mono-thiophène et le bithiophène. Ce dernier est plus facilement oxydable ($E_{1/2} = 1,18$ V/SCE) que les dérivés monothiophènes ($E_{1/2} = 1,58$ et $1,50$ V/SCE). Ceci peut s'expliquer de la manière suivante. Dans le cas d'un dérivé mono-thiophène, l'hétérocycle subit directement l'effet électro-attracteur de la terpyridine. Ceci a pour conséquence de défavoriser l'oxydation. Dans le cas du dérivé bithiophène, c'est le cycle thiophénique de l'extrémité qui est oxydé. Or, celui-ci est séparé de la terpyridine par un autre cycle thiophène, qui joue le rôle d'"écran" et par conséquent, atténue l'effet de la terpyridine (schéma 49).

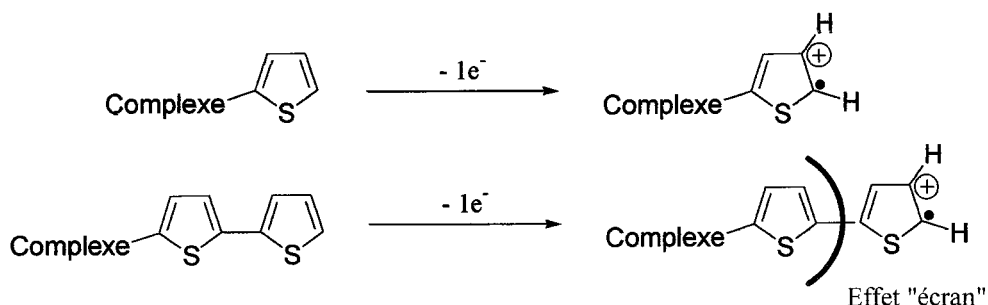


Schéma 49

VI.4. Modification d'électrodes :

VI.4.1. Préparations d'oligomères incluant des centres métalliques :

Comme nous l'avons vu auparavant, les complexes homoleptiques peuvent s'oxyder sur l'hétérocycle pendant pour former un radical cation. Cette propriété est utilisée pour préparer de nouveaux matériaux, et notamment des polymères incluant des centres métalliques. Ces nouveaux matériaux¹¹⁰ pourraient trouver des applications dans les domaines de l'optique, de l'électronique, des capteurs, de cellules photovoltaïques tout solide...

Le radical cation, généré électrochimiquement à la surface d'une électrode, peut réagir avec un autre radical cation pour former, après réaromatisation par perte d'hydrogène, un dimère possédant à son tour des hétérocycles pendants (schéma 50). Ces derniers, peuvent alors être oxydés à leur tour, et ainsi de suite, permettant la formation d'oligomères.

Un montage à trois électrodes est utilisé, avec comme électrode de travail une électrode en platine. Elle est trempée dans une solution contenant le complexe homoleptique (=monomère) dans l'acétonitrile ou le dichlorométhane et un sel de fond (NBu_4BF_4).

En effectuant des balayages successifs triangulaires entre 0 et + 1,5 V/ECS, on constate la formation d'un dépôt rouge à la surface de l'électrode. La structure supposée, mais non entièrement démontrée, de l'électro-dépôt obtenu est présentée sur la figure 28.

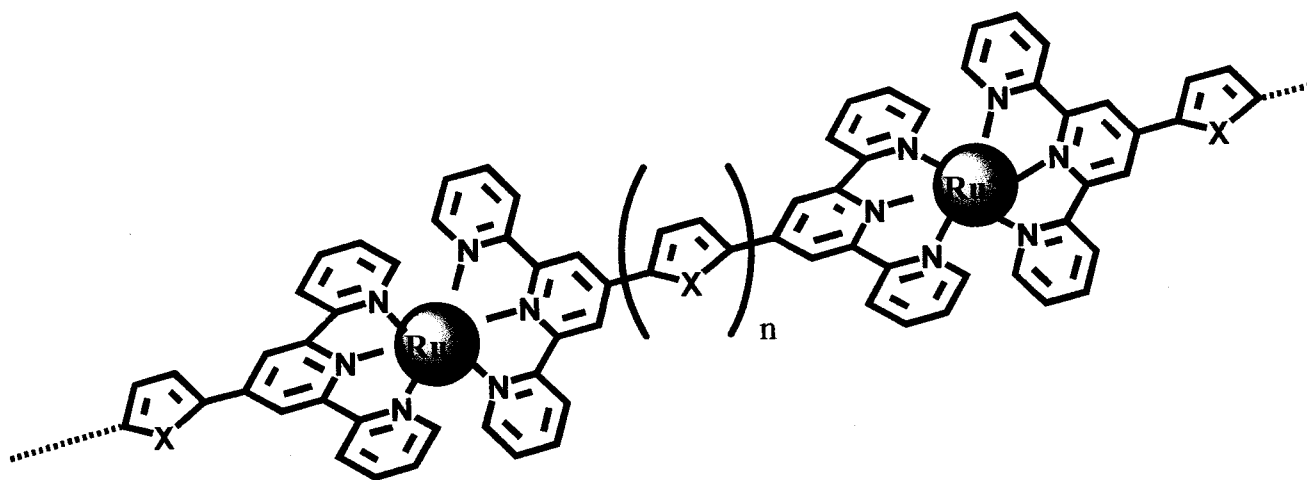


Figure 28

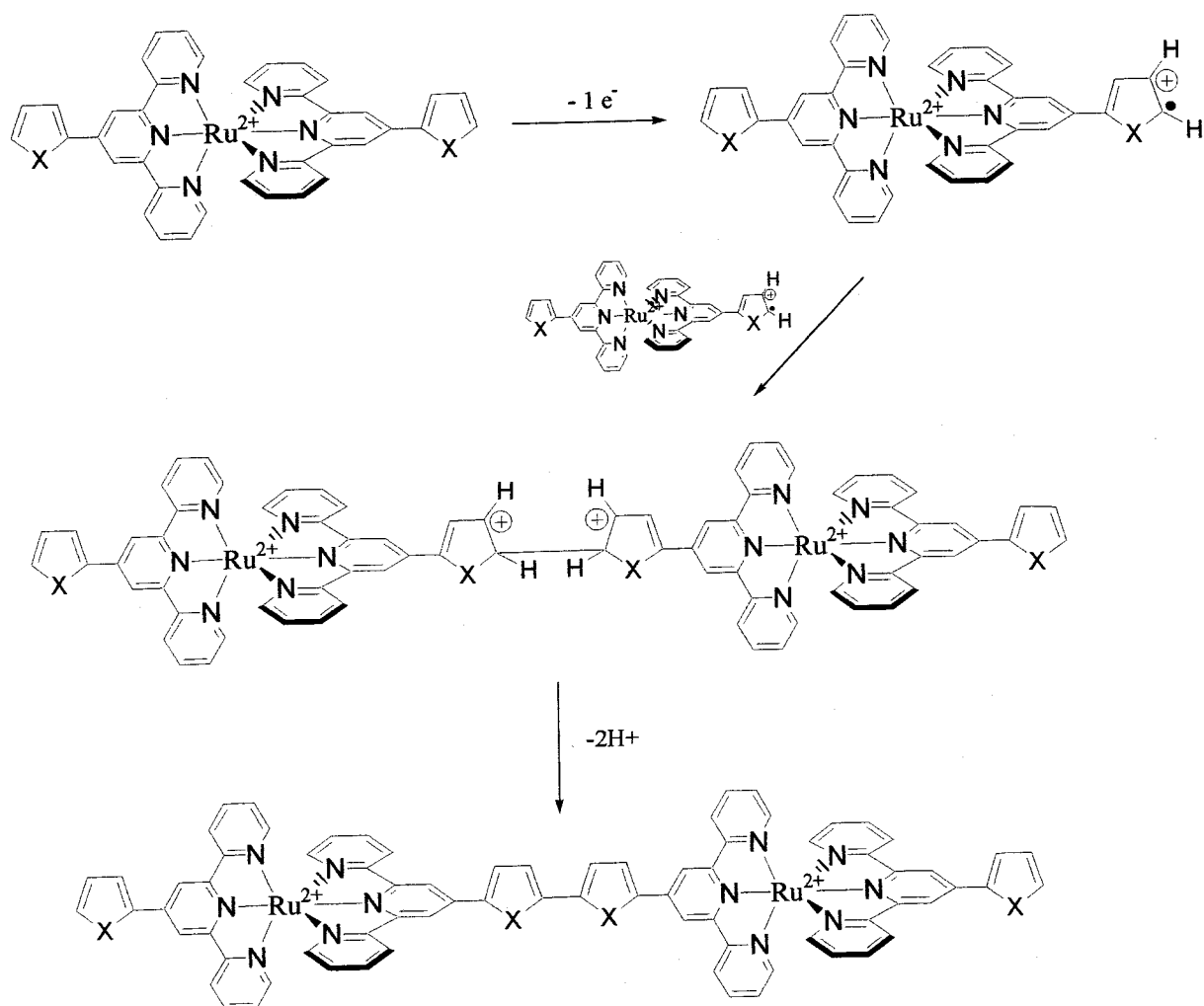


Schéma 50

VI.4.1.1. Modification avec le complexe C_7 :

VI.4.1.1. Modification avec le complexe C₇ :

Les premiers essais réalisés en vue de modifier une électrode avec un film d'oligomère, ont été réalisés à partir du complexe C₇ sur électrode de platine.

Dans un premier temps, l'acétonitrile est utilisée comme solvant et Bu₄N⁺BF₄⁻ comme sel de fond. Les résultats obtenus avec ces conditions sont irreproductibles et il est très difficile d'obtenir un dépôt sur l'électrode.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le radical cation généré n'est pas très stable à cause de l'effet attracteur de la terpyridine (voir page 112).

Lorsque le dichlorométhane (connu pour stabiliser les radicaux cations¹¹⁸) est utilisé comme solvant, l'électropolymérisation se fait facilement.

Les résultats que nous obtenons sont alors identiques à ceux décrits dans la littérature¹¹⁰.

VI.4.1.2 Modification avec le complexe C₆ :

L'utilisation du complexe porteur de pyrroles pendant C₆ permet lui aussi la modification d'électrodes.

Cette fois-ci, l'électrodéposition peut s'effectuer dans l'acétonitrile.

En enregistrant les voltampérogrammes successifs à chaque balayage, on note une augmentation de la vague du couple Ru^{III}/Ru^{II}, ce qui témoigne de l'accumulation d'une espèce électroactive à la surface de l'électrode (figure 29).

118. D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.J.L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, ed. Wiley-Interscience New-York, 1995

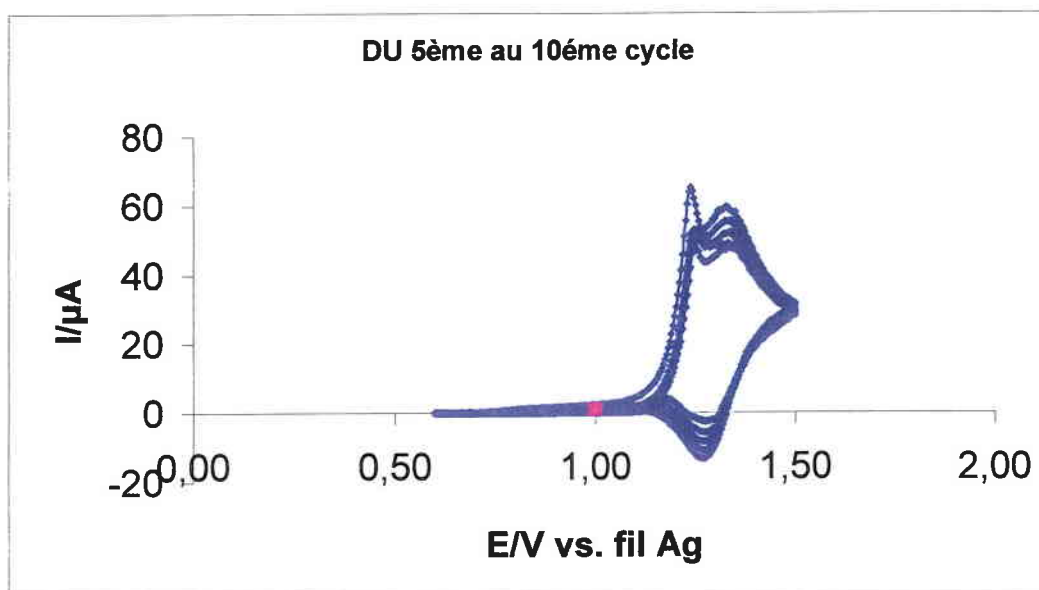


Figure 29 : Voltampérogramme obtenu par balayages successifs avec une électrode de platine dans une solution (acétonitrile) contenant C_6

L'électrode ainsi modifiée, présente à sa surface un film rouge, insoluble dans l'acétonitrile et le dichlorométhane. Après rinçage de l'électrode avec ces solvants, celle-ci est plongée dans une solution de sel de fond dans l'acétonitrile en l'absence de C_6 . La persistance d'un signal d'oxydation pour le couple Ru^{III}/Ru^{II} indique bien la présence d'un oligomère électroactif à la surface de l'électrode (figure 30).

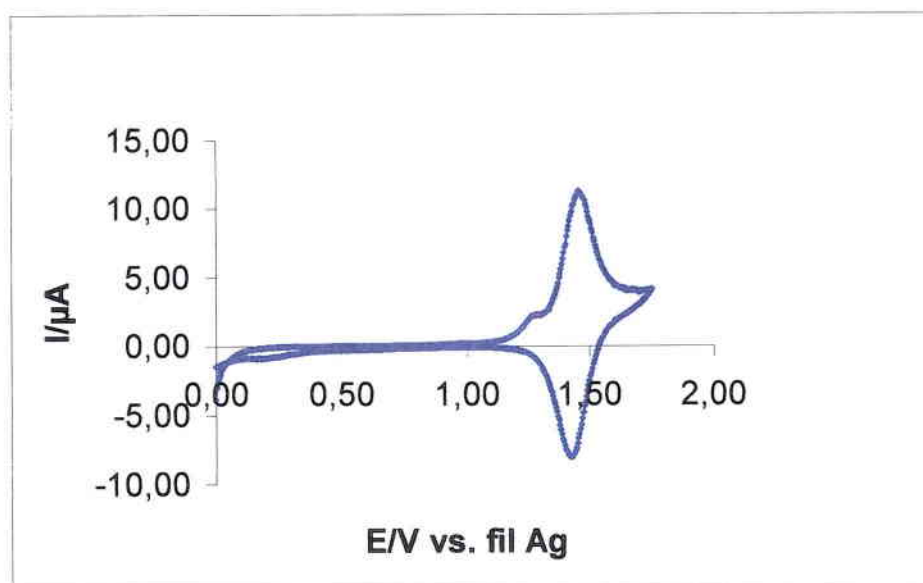


Figure 30 : voltampérogramme obtenu sur une électrode de platine modifiée par C_6 après rinçage

VI.4.1.3. Modification avec le complexe C_9 :

Ce complexe a été électropolymérisé et dans l'acétonitrile, et dans le dichlorométhane. La encore, l'enregistrement des voltampérogrammes à chaque balayage indique l'accumulation à la surface de l'électrode d'une espèce électroactive (figure 31).

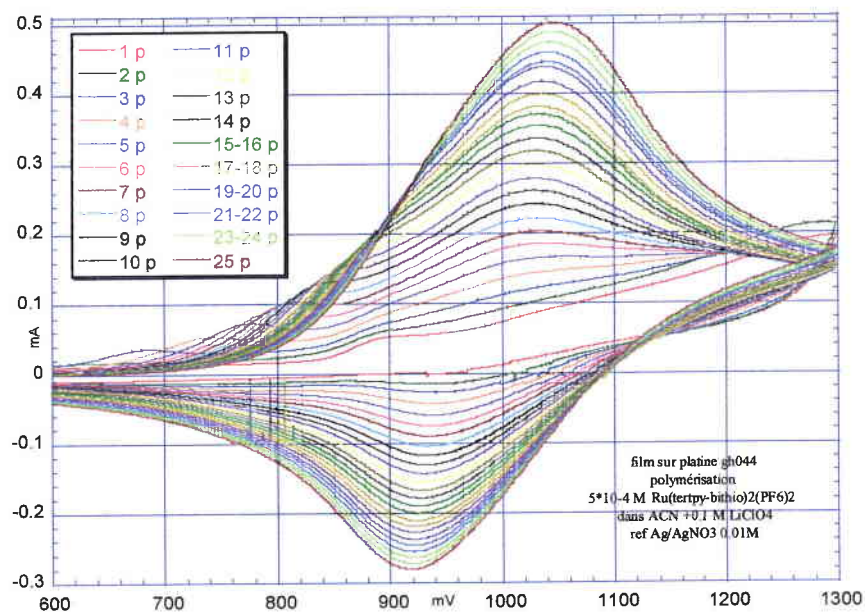


Figure 31 : Voltampérogramme obtenu par balayages successifs avec une électrode de platine dans une solution (acétonitrile) contenant C_9

Là encore, l'électrode modifiée est contrôlée après rinçage à l'acétonitrile et au dichlorométhane, et la présence d'une espèce électroactive est notée (figure 32).

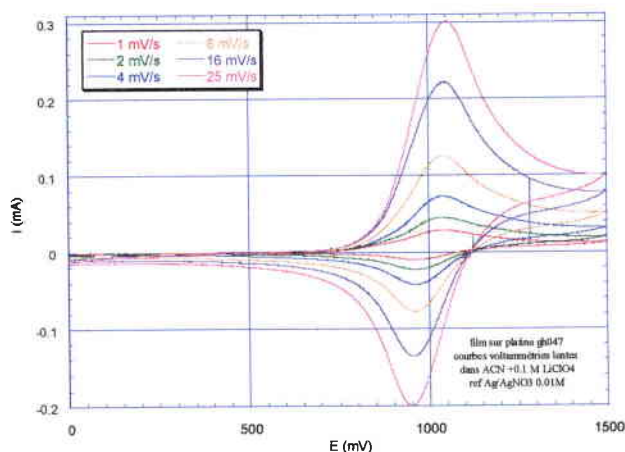


Figure 32 : voltampérogramme obtenu sur une électrode de platine modifiée par C_9 après rinçage (enregistrement à différentes vitesses de balayage)

Un dépôt sur verre conducteur a aussi été préparé à partir de **C₉**. Outre la caractérisation par électrochimie, l'utilisation du verre conducteur permet de réaliser des mesures photophysiques. Ainsi, le spectre UV/Visible du dépôt a été enregistré (figure 33).

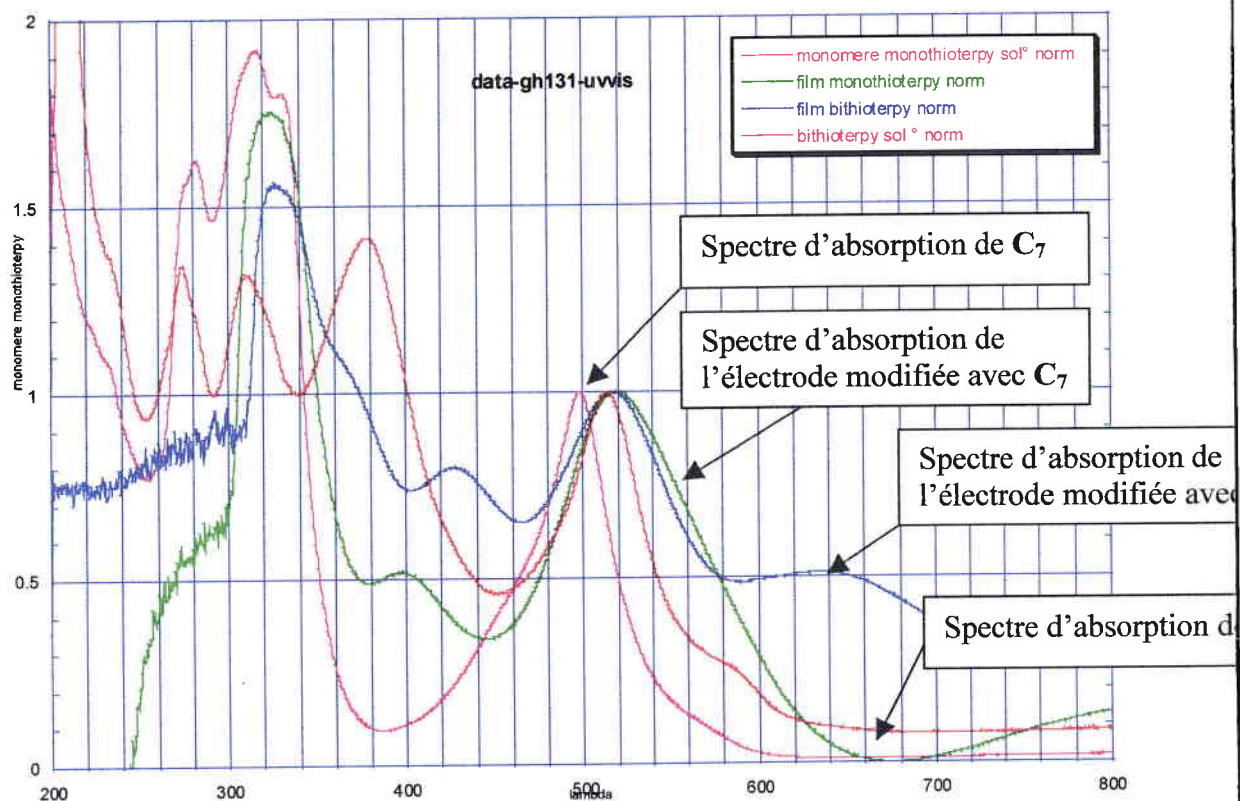


Figure 33 : spectres UV/Visibles de dépôts sur verre conducteur (ITO)
et comparaison avec les complexes monomères en solution.

On retrouve là les bandes d'absorption dans le visible, due aux transitions MLCT. Dans le cas d'un film obtenu à partir de **C₇**, on observe un décalage de 21 nm de la bande MLCT du film par rapport à celle du monomère. Ce décalage est dû à la conjugaison supplémentaire apportée par la formation d'un espaceur bithényle entre les deux ligands.

Un décalage de 5 nm est observé dans le cas d'une électrode modifiée avec un film obtenu à partir de **C₉**.

L'enregistrement du spectre UV/Visible sous potentiel contrôlé a été réalisé. Cette expérience consiste à enregistrer un spectre d'absorption à différentes valeurs de potentiel.

Pour cela, le dispositif expérimental comprend une cuve en quartz, dans laquelle sont placées une électrode de référence (fil d'argent), une contre-électrode (fil de platine), l'électrode de travail étant le verre conducteur modifié par le dépôt.

Les spectres obtenus par cette méthode sont présentés sur la figure 34.

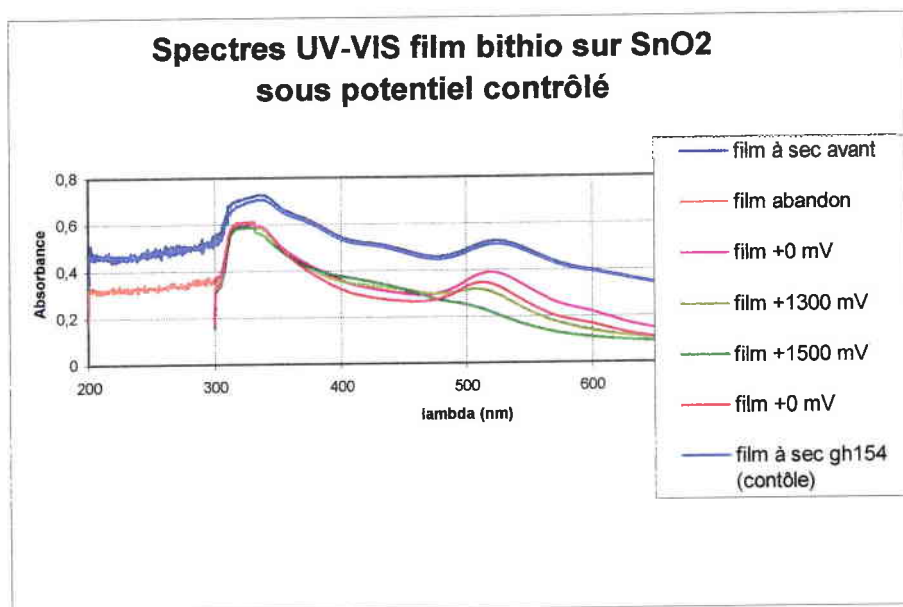


Figure 34 : Spectre UV/Visible d'un dépôt sur verre conducteur obtenu à partir de C_9 , à différents potentiels.

Une décroissance de l'intensité de la bande d'absorption liée à la MLCT est observée au fur et à mesure de l'élévation du potentiel. Ceci s'explique par le fait que lorsque le potentiel augmente, la proportion de ruthénium (II) diminue au profit du ruthénium (III). D'ailleurs, ceci s'observe très facilement à l'œil nu puisque les dépôts sont électrochromiques, et passent d'une couleur rouge à bas potentiel (Ru^{II} majoritaire) à une couleur verte à haut potentiel (Ru^{III} majoritaire).

Nous n'observons pas d'apparition d'une bande d'absorption pouvant être liée au Ru^{III} . Une raison possible pour expliquer un tel phénomène serait la dégradation des dépôts à haut potentiel. Ce phénomène s'observe lui aussi à l'œil nu, puisque après l'expérience, la coloration des films est nettement moins intense, trahissant la perte d'une partie du dépôt. Cette dégradation serait due à une décomplexation du Ru^{III} au sein du polymère, entraînant une rupture dans les chaînes.

Enfin, afin d'obtenir plus d'informations concernant la nature de l'oligomère, une électrode de platine modifiée à partir de C₉ a été analysée par spectrométrie SIMS.

La spectrométrie SIMS (pour Secondary Ion Mass Spectrometry) est une méthode de caractérisation de surface basée sur la spectrométrie de masse. Son principe est le suivant. La surface à analyser est bombardée avec un faisceau d'ions (Ga²⁺ ou Cs⁺). Ce bombardement a pour conséquence d'ioniser les molécules sur la surface. Ces dernières peuvent se fragmenter et ainsi être analysée par spectrométrie de masse. Des informations peuvent être alors obtenues concernant la nature des molécules à la surface.

Malheureusement, cette méthode n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, aucune trace de fragments organiques n'a pu être observée. Néanmoins, tout reste à faire, car à l'heure actuelle, l'utilisation de cette méthode pour la caractérisation de tels matériaux n'est pas décrite, et il est nécessaire de mettre au point les conditions opératoires permettant d'obtenir de meilleurs résultats.

Toutefois, la présence de ruthénium est belle et bien mise en évidence, de même que la présence de BF₄⁻ (figure 35).

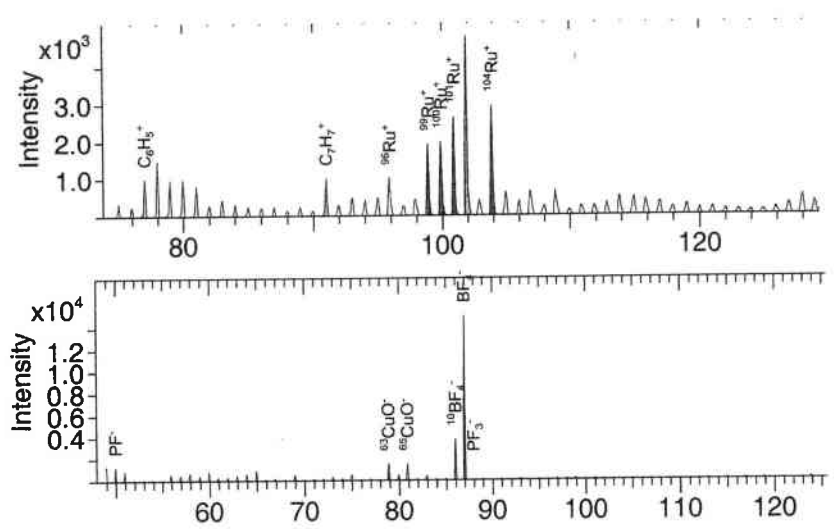


Figure 35 : Spectres de masse obtenus en SIMS

La présence de l'anion BF_4^- provient du sel de fond utilisé lors de l'électro-déposition. Ce dernier étant très largement en excès par rapport aux anions PF_6^- apportés par le complexe, il n'y a rien d'étonnant à ce que ces derniers soient remplacés par BF_4^- au sein de la matrice du dépôt.

Une autre option offerte par le SIMS est la prise de clichés de la surface. Dans ce cas, une surface de $175\ \mu\text{m}$ carré est analysée, et le cliché obtenu rend compte de la répartition des fragments de masse sur cette surface. De tels clichés sont présentés sur la figure 36.

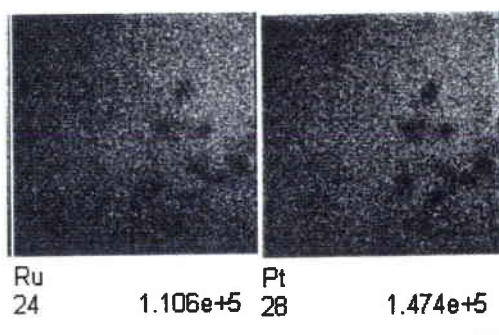


Figure 36 : Clichés SIMS

(gauche : répartition ruthénium ; droite : répartition platine)

VI.4.2. Modification d'une électrode de diamant dopé au bore par un complexe porteur d'une fonction acide :

Un des objectifs de ce travail est d'obtenir des photoélectrodes en utilisant les complexes préparés. Afin de réaliser un nouveau type de photoélectrode, le complexe C_{10} a été utilisé pour modifier une électrode de diamant dopé au bore.

Ce nouveau matériau est utilisé dans divers applications et notamment pour l'accrochage¹¹⁹ de composés organiques par formation de liaisons esters, du fait de la présence de groupement hydroxyles en surface.

L'accrochage du complexe C_{10} à la surface se fait de cette manière, et le matériaux obtenu présente alors la structure suivante (figure 37).

119. D. Delabouglise, b. Marcus, M. Mermoux, P. Bouvier, J. Chane-Tune, J.P. Petit, P. Mailley, T. Livache, *Chem. Commun.*, **2003**, 21, 2698

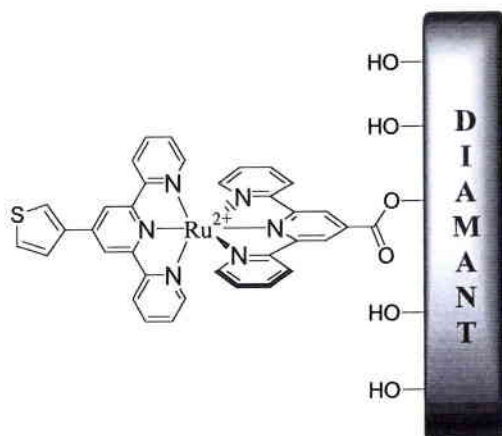


Figure 37

Afin de vérifier l'aptitude d'une telle électrode à générer un photocourant, cette dernière est plongée dans une solution oxygénée et illuminée à l'aide d'un laser par impulsions. Le courant obtenu est alors mesuré.

Un photocourant est observé (figure 38) après chaque illumination.

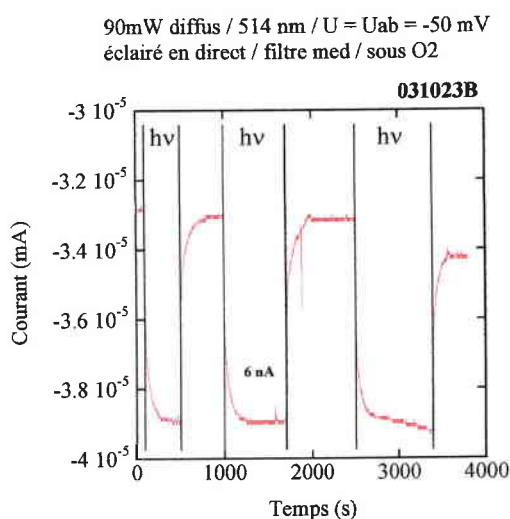
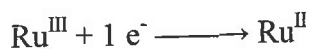
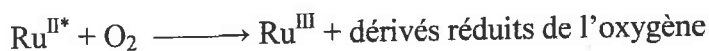


Figure 38 : évolution du photocourant en fonction de l'illumination d'une Electrode de diamant dopée au bore, modifiée par le complexe C₁₀

Ces premiers résultats semblent encourageant pour le développement de nouvelles électrodes. A noter que dans ce cas, le phénomène responsable du photocourant est différent à celui sur TiO₂. En effet, la présence d'oxygène est obligatoire car le mécanisme envisagé serait le suivant :



L'électron nécessaire à la régénération du Ru^{II} étant injecté par l'électrode sur le complexe. Ceci génère ainsi le photocourant.

VI.5. Partie expérimentale :

Spectres d'absorption UV/Visible :

Enregistrés sur spectromètre Shimadzu UV-1205

Cuves en quartz, $l = 1 \text{ cm}$

Solvant : acétonitrile

Spectres d'émission :

Enregistrés sur spectromètre SLM Aminco-Bowman, Series 2

Cuves en quartz, $l = 1 \text{ cm}$

Solvant : acétonitrile

Dégazage sous vide des solutions.

Absorbances $< 0,1$

Voltampérométrie cyclique :

Potentiostat PGP 201 Radiometer/Tacussel

Enregistreur Linseis LY 1600-II

Montage à trois électrodes :

- électrode de référence au calomel saturé (ECS), le couple Fc^+/Fc , dans nos conditions expérimentales apparaît avec un $E_0 = +0,40 \text{ V}$
- contre-électrode : fil de platine
- électrode de travail : fil ou disque de platine ($S = 1 \text{ cm}^2$)

Solvant : acétonitrile

Sel de fond : perchlorate de lithium 0,1 M

Electrolyte dégazé par un courant d'argon.

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

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

CONCLUSION

Conclusion

Un des objectifs du présent travail était de préparer de nouveaux complexes bis terpyridine du ruthénium (II) pour des applications dans des cellules photovoltaïques de type DSC, afin d'en améliorer les performances.

Pour cela, les complexes envisagés devaient présenter les caractéristiques suivantes :

- présence d'un hétérocycle comme le pyrrole ou le thiophène.
- présence d'une fonction acide carboxylique

Afin de préparer les ligands terpyridines fonctionnalisés par des hétérocycles, nécessaire à la "construction" de ces complexes, des méthodes bien établies (méthode de Case et Butte, méthode de Kröhnke...) ont été utilisées.

Mais une nouvelle méthode de préparation de terpyridine a aussi été mise au point.

Celle-ci utilise l'alumine comme base et permet d'obtenir de nouvelles terpyridines diversement substituées, dont certaines ne peuvent être synthétisées à l'aide des méthodes précédemment citées. Ceci est dû aux conditions de réaction douces obtenues en utilisant l'alumine.

La terpyridine fonctionnalisée par un acide carboxylique en position 4' a aussi été préparée. Dans un premier temps, la synthèse de celle-ci a été faite en suivant les procédures décrites dans la littérature. Mais des essais de préparation utilisant de nouvelles méthodologies (couplage de Grignards de pyridine, synthèse à partir d'hétérocycles précurseurs), on aussi été essayés, sans succès.

De nouveaux complexes du ruthénium (II) ont été préparés. Ils sont de deux types :

- homoleptiques porteurs d'hétérocycles pendants (thiophène, pyrrole)
- hétéroleptiques porteurs d'une fonction acide carboxylique et d'un hétérocycle pendent.

Là encore, les méthodes classiques de préparation des complexes ont été employées. Néanmoins, une nouvelle voie de synthèse des complexes acides a été mise au point. Celle-ci est basée sur l'oxydation d'un groupe furanne directement sur un complexe précurseur. En contrôlant les conditions de la réaction, cette oxydation est chimio-sélective sur le cycle

furanne et ne modifie ni le degré d'oxydation du métal, ni les autres groupes hétérocycliques présents sur le complexe.

Un autre objectif de ce travail était d'utiliser les complexes préparés pour la modification d'électrodes.

Les complexes homoleptiques ont été utilisés pour synthétiser par voie électrochimique des oligomères incluant des centres métalliques. Ces oligomères qui commencent à être étudiés^{x,y} présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (électrochromisme par exemple) et de nouvelles applications de ces matériaux restent à découvrir.

Les complexes hétéroleptiques porteurs d'une fonction acide ont été greffés avec succès sur une électrode en diamant. Cette électrode a démontrée sa capacité à générer un photo-courant, qui, bien que faible, est encourageant. Là encore, beaucoup des propriétés de ces nouveaux matériaux restent à découvrir.

Concernant l'utilisation de ces nouveaux complexes en photosensibilisation de TiO₂, de récents résultats montrent que les complexes porteurs et d'une fonction acide carboxylique, et d'un thiophène pendant¹²² ne sont pas les candidats idéaux à la photosensibilisation...

...Aussi est il nécessaire de mieux comprendre les phénomènes régissant la photosensibilisation par des complexes de métaux de transition. Pour cela, une étude plus complète des propriétés photo-physiques des complexes présentés dans cette étude, pourrait être envisagée (durée de vie des états excités, calculs théoriques sur la densité électronique, etc...).

De nouveaux complexes analogues cyclométallants (figure 39) pourraient aussi être préparés, et là aussi étudiés afin de vérifier l'influence de la cyclométallation sur la photosensibilisation.

120. J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R. J. Forster, *J. Phys. Chem.*, **2003**, *107*, 10431

121. J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R. J. Forster, *Electrochemistry Communications*, **2004**, *6*, 193

122. E. Figgemeier, V. Aranyos, E.C. Constable, R.W. Handel, C.E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar, *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, *7*, 117

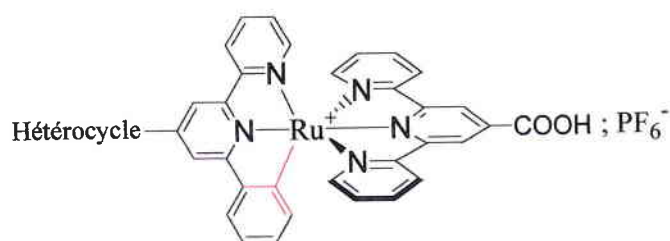


Figure 39

Les informations ainsi recueillies, devraient alors permettre de modéliser des ligands potentiellement plus efficaces.

Enfin, la préparation de complexes homoleptiques porteur d'un hétérocycle fonctionnalisé peut être envisagée. En choisissant judicieusement la fonctionnalisation, et en utilisant ces complexes pour la modification d'électrodes, de nouveaux capteurs électrochimiques peuvent être envisagés (figure 40).

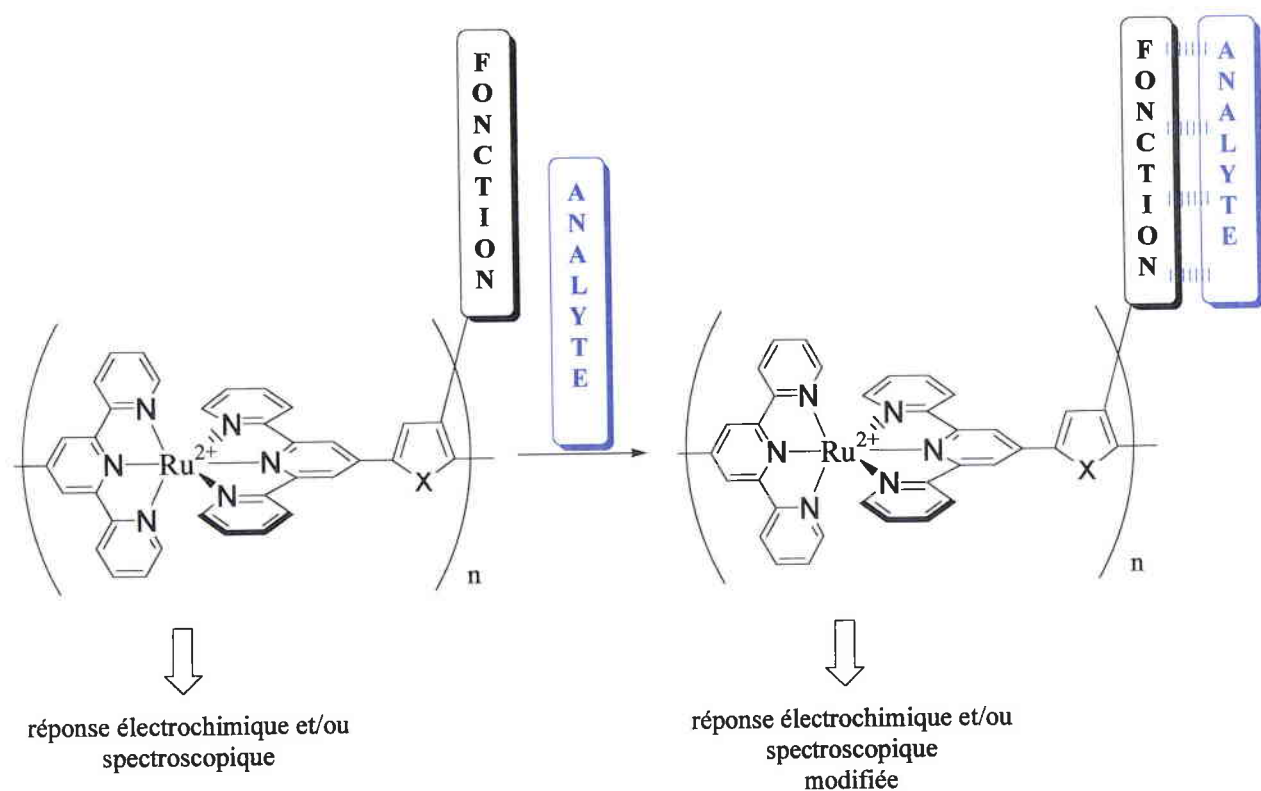


Figure 40

Les fonctions peuvent être par exemple des macrocycles chélatants pour la détection de cations, des fonctions susceptibles de former des liaisons hydrogène avec une molécule en solution...

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. J.M. Woodall, H.J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **1977**, 30, 492
2. G. Smedad, C.A. Bignozzi, R. Argazzi, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, **1994**, 32, 259
3. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737
4. M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa, *Nature*, **1977**, 268, 226
5. S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon, R.D. Wright, *Nature*, **1979**, 280, 571
6. R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F.N. Castellano, G.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5741
7. N. Alonso-Vante, J.F. Nierengarten, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 11, 1649
8. J.J. Vermoyal, *DEA Institut National Polytechnique de Grenoble*, **1995**, 21
9. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I.R. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382
10. M.A. Fox, J.R. Homan, P.V. Kamat, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 888
11. J. Moser, M. Grätzel, D.K. Sharma, N. Serpone, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 1686
12. F. Willig, R. Eichberger, N.S. Sundaresan, B.A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2702
13. C. Guillard, H. Delprat, C. Hoang-Van, P. Pichat, *J. Atmospheric Chem.*, **1993**, 16, 47
14. N. Alonso-Vante, M. Beley, P. Chartier, *Revue Phys. Appl.*, **1981**, 16, 5
15. M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 171
16. R. Amadelli, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7029
17. T.A. Heimer, C.A. Bignozzi, G.J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11987
18. S. Burzoni, J.P. Collin, M. Beley, resultats non publiés.
19. E. Schoffield, *Thèse de l'Université de Bâle, Suisse*, **1999**
20. J.C. Raboin, *Thèse de l'Université de Metz France*, **1999**, 62
21. J.C. Raboin, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 1175
22. P. Péchy, F.P. Rotzinger, M.K. Nazeeruddin, O. Kohle, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 65
23. H. Zabri, I. Gillaizeau, C.A. Bignozzi, S. Caramori, M.F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 6655

24. V. Shklover, Y.E. Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2533
25. K. Hara, M. Kuraschige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2003**, 252
26. Z. S. Wang, C.H. Huang, Y.Y. Huang, B.W. Zhang, P.H. Xie, Y.J. Hou, K. Ibrahim, H.J. Qian, F.Q. Liu, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells.*, **2002**, *71*, 261
27. F. Aiga, T. Tada, *Journal of Molecular Structure*, **2003**, 658, 25
28. M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **1997**, 1705
29. M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1613
30. Les cellules photovoltaïques DSC sont fabriquées industriellement depuis peu par différents groupes. Plus d'informations sont disponibles sur le site internet de l'équipe du Pr. Grätzel : dcwww.epfl.ch/lpi/scellfr.html
31. H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **2003**, *80*, 167
32. F.Cao, G. Oskam, P.C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 17071
33. B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1349
34. J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.*, **1997**, *89*, 215
35. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, *395*, 544
36. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **1997**, 471
37. D. Gebeyehu, C. J. Brabec, N. Sacriciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, F. Kienberger, H. Schindler, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 279
38. A. Islam, H. Sugihara, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2003**, *158*, 131.
39. C.A. Bignozzi, R. Argazzi, M.T. Indelli, F. Scandola, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **1994**, *32*, 229
40. M. Heller, U.S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 947
41. R.A. Fallahpour, *Synthesis* **2003**, *2*, 155
42. A. Hantzsh, *Ann. Chem.*, **1882**, *215*, 143.
43. A.E. Tschitschibabin, *J. Prakt. Chem.*, **1924**, *107*, 122
44. F.H. Case, W. Butte, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 4415

45. S. Guillerez, *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg*, **1990**
46. M. L. Turonek, P. Moore, W. Errington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 441.
47. J. P. Collin, S. Guillerez, J. P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4230
48. W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 450
49. F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1, 1
50. C. Moorlag, O. Clot, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Chem. Commun.*, **2002**, 3028
51. N.P. Buu-Hoi, N. Dat Xuong, T. Cong Trieu, *Bull. Soc. Chim.*, **1961**, 584
52. C.S. Marvel, J.M. Quinn, J.S. Showell, *J. Org. Chem.*, **1953**, 18, 7030
53. A. Cannizzarro, *Liebigs Ann.*, **1853**, 88, 129
54. T.A. Geissman, *Org. React.*, **1944**, 2, 94
55. *The Merck Index 9th edition*, Merck & Co., Inc., Rahway **1976**, 9, 554
56. S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 137.
58. J. Sauer, D.K. Heldmann, G.R. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 313
59. L-X. Zhao, T.S. Kim, S-H. Ahn, T-H. Kim, E-K. Kim, W-J. Cho, H. Choi, C-S. Lee, J- A. Kim, T.C. Jeong, C-J. Chang, E-S. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2659
60. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. **2001**, 24, 3258
61. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.* **2001**, 21, 2159
62. G.W.V. Cave, C.L. Raston, *Chem. Commun.* **2000**, 22, 2199
63. J. Husson, E. Migianu, M. Beley, G. Kirsch, *Synthesis*, **2004**, 2, 267
64. S. Jeanmart, *Synlett* **2002**, 10, 1739 et références citées.
65. A. Garcia-Raso, J. Garcia-Raso, B. Campaner, R. Mestres, J.V. Sinisterra, *Synthesis*, **1982**, 12, 1037
66. R.S. Varma, G.W. Kabalka, L.T. Evans, R.M. Pagni, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 279
67. B.C. Ranu, S. Bhar, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1327
68. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts : Innovation in Organic Chemistry*, Ed. J. Wiley & Sons, **1995**
69. S. Gronowitz, *Thiophene and its Derivatives Vol. 44 part 2*, Ed. J. Wiley & Sons, **1986**
70. P.L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.L. Hazemann, J.M. Kern, J.P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1663
71. S. Desprets, *Thèse de l'université de Metz*, **1999**
72. R. A. Fallahpour, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1205

73. R. A. Fallahpour, *Synthesis*, **2000**, 12, 1665
74. R. A. Fallahpour, *Synthesis*, **2000**, 8, 1138
75. E. Migianu, D. Prim, G. Kirsch, *Synlett*, **2000**, 4, 459
76. S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, F.P. Rotzinger, R. Humphry-Baker,
K. Kalynasundaram, M. Grätzel, V. Shklover, T. Haibach, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5937
77. A. El-ghayouri, R. Ziessel, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 4473
78. Y. Kato, S. Okada, K. Tomimoto, T. Mase, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4849
79. C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, G. Schlingloff, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1169
80. J.A. Frump, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 483
81. M. Reuman, A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 837
82. T.G. Gant, A.I. Meyers, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 2297
83. H.A. Riley, A.R. Gray, *Organic Syntheses Collective Vol. 2*, **1943**, 2, 509
84. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Reagents, Auxiliaries and Catalysts for C-C Bonds*, Ed. J. Wiley & Sons, **1999**, 311
85. N. Rabjohn, *Org. React.*, **1976**, 24, 261
86. N. Kornblum, J.W. Powers, G.J. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand,
W.M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 6562
87. J.J. Ward, W.R. Kirner, H.C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 17, 1063
88. J.C. Raboin, G. Kirsch, M. Beley, *J. Heterocyclic Chem.*, **2000**, 37, 1077
89. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents*,
Ed. John Wiley, **1999**, 311
90. F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662
91. G. Morgan, F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649
92. F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662
93. K.T. Potts, M.J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, P. Winslow, *Org. Synth.*, **1985**, 64, 189
94. D.L. Jameson, L.E. Guise, *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32, 1999
95. M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 669
96. K. Tamao, *Organic Synthesis*, **1991**, 3
97. V.N. Kalinin, *Synthesis*, **1992**, 413
98. S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263
99. K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 23
100. K.J. Hoffmann, E. Bakken, E.J. Samuelsen, P.H.J. Carlsen, *Synthetic Metals*, **2000**,
113, 39

101. E.R. Silcoff, A.S.I. Asadi, T. Sheradsky, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 872
102. F. Trécourt, G. Breton, V. Bonnet, F. Mongin, F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 1349
103. W. Cai, D.H. Brown Ripin, *Synlett*, **2002**, 2, 273
104. V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 5717
105. K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374
106. U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4705
107. A. El-ghayouri, H. Hofmeier, B. De Ruiter, U.S. Schubert, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3955
108. E. Migianu, *Thèse de l'Université de Metz, France*, **2002**, 91
109. J.P. Collin, S. Guillerez, J.P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 5009
110. J. Hjelm, E.C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C.E. Housecroft, E. Mukhtar, E. Schofield, *Chem. Commun.*, **2002**, 284
111. J. Zadykowicz, P.G. Potvin, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 235
112. C. Mikel, P.G. Potvin, *Polyhedron*, **2002**, 21, 49
113. J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1767
114. M. Mouallem, *Thèse de l'Université de Paris-Sud, France*, **1989**
115. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ed. Ellis Horwood, Warwick **1991**
116. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, G.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578
117. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173
118. D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.J.L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, Ed. Wiley-Interscience New-York, **1995**
119. D. Delabouglise, B. Marcus, M. Mermoux, P. Bouvier, J. Chane-Tune, J.P. Petit, P. Mailley, T. Livache, *Chem. Commun.*, **2003**, 21, 2698
120. J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R.J. Forster, *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 10431
121. J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R.J. Forster, *Electrochemistry Communications*, **2004**, 6, 193

122. E. Figgemeier, V. Aranyos, E.C. Constable, R.W. Handel, C.E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar, *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, 7, 117



Pergamon

SCIENCE @ DIRECT®

Tetrahedron Letters 44 (2003) 1767–1770

TETRAHEDRON
LETTERS

A novel pathway for the synthesis of a carboxylic acid-functionalised Ru(II) terpyridine complex

Jérôme Husson, Marc Beley* and Gilbert Kirsch

Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Biochimie Pharmacologique, Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57045 Metz Cedex, France

Received 29 November 2002; revised 10 January 2003; accepted 13 January 2003

Abstract—A new terpyridinyl ruthenium(II) complex functionalised with a carboxylic acid moiety was synthesised. This complex was prepared according to two different pathways. The first one successively involves protection of the carboxylic group on the ligand before formation of the complex followed by hydrolysis. The second one is a new route based on oxidation of a furan ring directly on the complex. © 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Polypyridinyl ruthenium complexes bearing a phosphonate or a carboxylate function are an important class of compounds for the conversion of sunlight into electricity by dye-sensitised nanocrystalline TiO₂ solar cells. It has been shown that the phosphonate or carboxylate function plays a key role for anchorage on TiO₂ and for electron injection into the semiconductor.¹

As part of our study towards the synthesis of new sensitisers, we synthesised ruthenium(II) complex **1** (Fig. 1).

Synthesis of **1** requires the preparation of both terpyridinyl ligands. According to the literature, the ligand bearing the carboxylic acid moiety can be synthesised in three steps from commercially available citrazinic acid.² Either carboxylic acid **2a** or its ethyl ester derivative **2b** can be obtained (Scheme 1).

Preparation of the electropolymerisable thienyl-substituted ligand **3** has also been reported.³ In the literature, **3** was prepared using Kröhnke's method,⁴ but in this study, we used Cave and Raston's method.⁵ 2-Acetylpyridine was reacted with 3-thiophenecarboxaldehyde and solid NaOH followed by treatment with ammonium acetate in refluxing acetic acid. This afforded **3** in 67% yield after chromatographic purification (Scheme 2). Spectroscopic and physical properties were consistent with those reported in the literature.³

The synthesis of **1** started with the introduction of the metallic centre on ligand **3**. To achieve this, **3** was refluxed in methanol with a slight excess of RuCl₃·xH₂O (35–40% Ru) for 3 h. Intermediate Ru(III) complex **4** was isolated⁶ in 90% yield. Crude **4** was then treated with 3 equiv. of AgBF₄ in refluxing DMF followed by the addition of **2a** and further refluxing. After work-up with an excess of saturated aqueous KPF₆ solution, **1**⁷ was isolated in only 6% yield after tedious purification by column chromatography on silica gel (Scheme 3). A possible explanation is the reaction of the carboxylic acid function to form carboxylate derivatives with Ru(II).

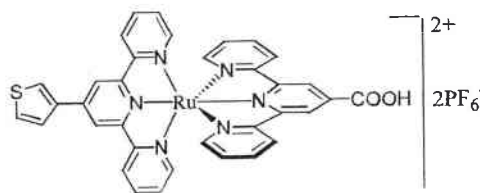
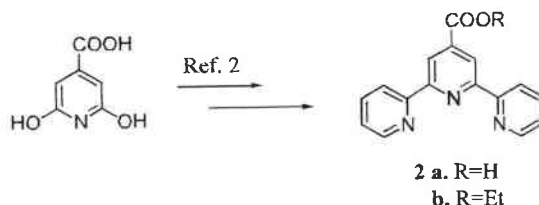


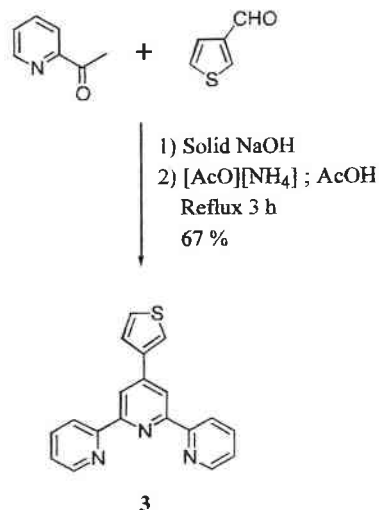
Figure 1. Structure of complex **1**.



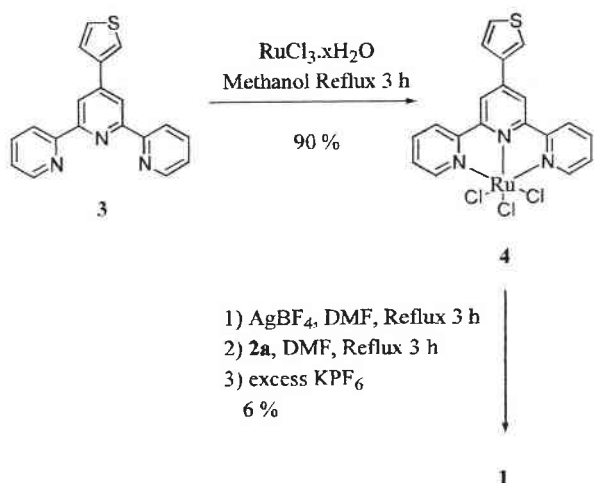
Scheme 1. Preparation of carboxylate substituted ligands **2a** and **2b**.

Keywords: terpyridine; ruthenium; complex; furan; carboxylic acid; photosensitiser.

* Corresponding author. Tel.: +33(3)87315464; fax: +33(3)87315333; e-mail: beley@sciences.univ-metz.fr



Scheme 2. Preparation of ligand 4'-(3-thienyl)-2,2':6',2''-terpyridine **3**.



Scheme 3. Synthesis of **1** by reductive chelation.

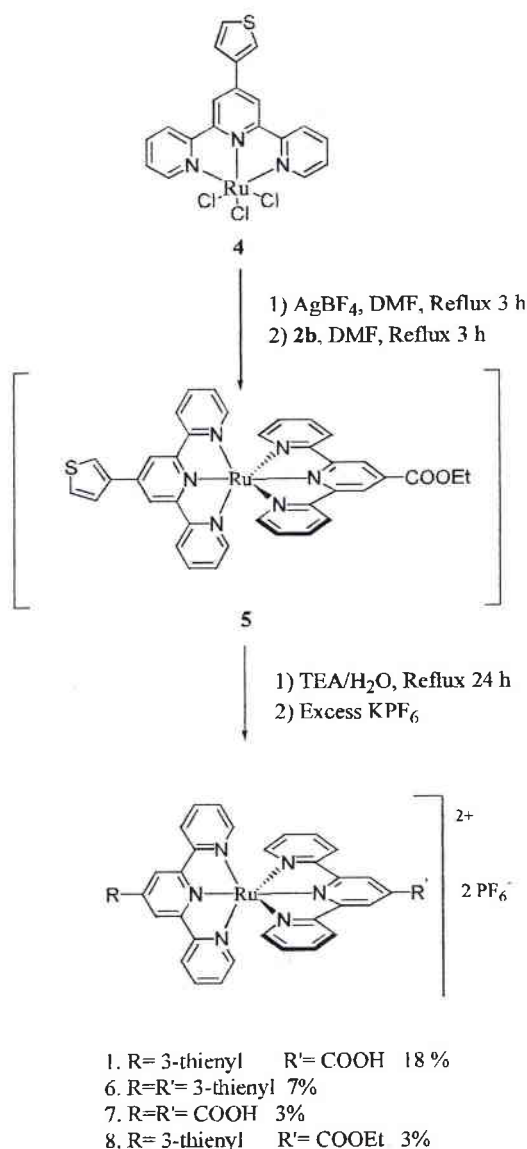
To overcome this problem, we decided to use the ethyl ester derivative **2b** instead of the carboxylic acid. Treatment of **4** with **2b** as above afforded complex **5** which is not isolated but subsequently hydrolysed by TEA/H₂O at reflux.⁸ After 24 h some of the ester remained unaffected by hydrolysis and the formation of by-products was observed by TLC. After work-up with a saturated aqueous solution of KPF₆ and purification on silica gel using acetone/water/saturated NaNO₃ solution (70:30:2), **1** was obtained in 18% yield together with complexes **6**⁹ (7%), **7**¹⁰ (3%) and **8**¹¹ (3%) (Scheme 4). The formation of these complexes can be explained by ligand interexchange under these harsh reaction conditions.

To increase the yield of this synthesis and to avoid the multistep preparation of **2b**, we have been looking for another method to introduce the acid function. We have previously reported the utility of the furan ring as a latent carboxylic acid in the terpyridine series¹² but to

the best of our knowledge, no direct oxidation of a furan moiety on a complex has been reported yet.

Thus, we synthesised ligand **9** (Fig. 2). It was prepared in the same way as **3** in 69% yield from 2-acetylpyridine and furfuraldehyde. Again, spectroscopic and physical properties were consistent with those reported in the literature for this product obtained by a different method.³

Treatment of **4** with **9** under the same conditions used for the synthesis of the complexes above afforded complex **10**¹³ in 53% yield. This compound was sufficiently pure (>95% by NMR) to be used in the final oxidation step without any purification. Oxidation of **10** was performed in a CH₃CN/H₂O mixture (1:1) at pH 13. High pH values are necessary to avoid formation of Mn²⁺ and possible metal exchange during the course of the reaction. First attempts to obtain **1** from **10** with a



Scheme 4. Preparation of **1** with ethyl ester derivative **2b**.

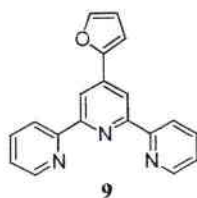
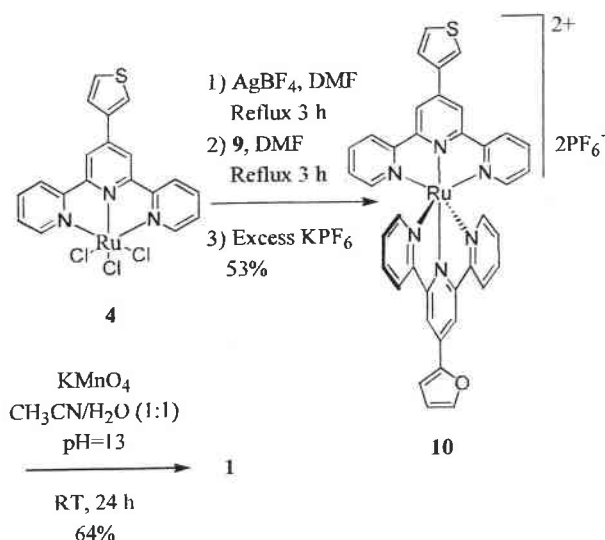


Figure 2. Structure of ligand 4'-(2-furyl)-2,2':6',2''-terpyridine **9**.



Scheme 5. Direct oxidation of furan-functionalised complex **10**.

small excess of KMnO_4 failed and we found that this reaction requires a large amount of KMnO_4 (13 equiv.). The reaction was monitored by TLC on silica gel using acetone/water/saturated NaNO_3 solution (70:30:2) and after 24 h at room temperature no further evolution was observed. Heating the solution resulted in the formation of by-products whereas only **1** and residual **10** were obtained at room temperature. Since these two compounds have significant differences in their R_f (0.69 for **10** and 0.39 for **1** in acetone/water/saturated NaNO_3 solution 70:30:2) they are easily separated by column chromatography and finally, pure **1** can be isolated in 64% yield¹⁴ (Scheme 5).

In conclusion, we have shown that KMnO_4 oxidation of a terpyridinyl ruthenium(II) complex bearing a furan ring is an interesting method for the introduction of a carboxylic acid function onto this complex. The ligands are easily prepared in good yields from commercially available 2-acetylpyridine and aldehydes. This method avoids the multistep synthesis of ligands **2a–b** and the mild reaction conditions result in a yield improvement and facile purification of the compounds. Photophysical and photochemical properties as well as electropolymerisation of **1** are currently under investigation. This method will be used to prepare other complexes.

Acknowledgements

We thank RASCHIG GmbH (Ludwigshafen, Germany) for a generous gift of 2-acetylpyridine and Ms C. Humbert for helpful suggestions about English grammar and style.

References

- Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, *8*, 171–185.
- (a) Fallahpour, R. *Synthesis* **2000**, *8*, 1138–1143. For other synthesis of terpyridine esters see: (b) El-ghayoury, A.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7757–7763; (c) Ulrich, G.; Bedel, S.; Picard, C.; Tisnès, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6113–6115; (d) Heller, M.; Schubert, U. S. *Synlett* **2002**, *5*, 751–754.
- Zhao, L.-X.; Kim, T. S.; Ahn, S.-H.; Kim, T.-H.; Kim, E.-K.; Cho, W.-J.; Choi, H.; Lee, C.-S.; Kim, J.-A.; Jeong, T. C.; Chang, C.-J.; Lee, E.-S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 2659–2662.
- Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, *1*, 1–24.
- Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 3258–3264.
- Collin, J. P.; Guillerez, S.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5009–5010.
- Preparation of **1** is a representative procedure for the synthesis of complexes: **4** (100 mg; 0.19 mmol; 1 equiv.), AgBF_4 (111 mg; 0.57 mmol; 3 equiv.) and DMF (20 ml) are placed in a round bottom flask. The solution is refluxed for 3 h. After cooling to rt, the solution is filtered over a pad of Celite to remove AgCl and the filtrate is placed in a three-necked round bottom flask fitted with an addition funnel. The solution is degassed with Ar and heated at reflux. A solution of **2a** (53 mg; 0.19 mmol; 1 equiv.) in DMF (10 ml) is added dropwise. The resulting mixture is refluxed for 3 h. DMF is removed on a rotary evaporator and acetone (40 ml) is added to the resulting paste followed by a saturated aqueous solution of KPF_6 (50 ml). Acetone is removed and the resulting precipitate is filtered, washed with water and diethyl ether. The crude product is purified by column chromatography on silica gel (acetone/water/saturated NaNO_3 solution 100:0:0 to 70:30:2). Collected fractions are treated with a KPF_6 solution and concentrated under vacuo until precipitation occurs. The precipitate is filtered, washed with water and diethyl ether and dried to afford **1** as a red solid in 6% yield. ^1H NMR: δ (ppm) CD_3CN 9.27 (s, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.60 (m, 4H), 8.42 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.86 (m, 4H), 7.80 (m, 1H), 7.37 (t, 4H), 7.12 (m, 4H). MS (ESI): 693.0 [$M-2\text{PF}_6$] $^+$, 649.1 [$M-\text{COOH}-2\text{PF}_6$] $^+$, 346.9 [$M-2\text{PF}_6$] $^{2+}$, 324.5 [$M-\text{COOH}-2\text{PF}_6$] $^{2+}$.
- Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- 6**: ^1H NMR: δ (ppm) CD_3CN 9.11 (s, 4H), 8.76 (d, 4H), 8.56 (m, 2H), 8.15 (d, 2H), 8.06 (t, 4H), 7.93 (m, 2H), 7.53 (d, 4H), 7.28 (t, 4H). MS (ESI): 877.1 [$M-\text{PF}_6$] $^+$, 733.1 [$M-2\text{PF}_6$] $^+$, 365.8 [$M-2\text{PF}_6$] $^{2+}$.

10. Beley, M.; Bignozzi, C. A.; Kirsch, G.; Alebbi, M.; Raboin, J. C. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 197–200.
11. **8**: ^1H NMR: δ (ppm) CD_3CN 9.18 (s, 2H), 8.99 (s, 2H), 8.62 (m, 4H), 8.44 (m, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.93 (t, 4H), 7.80 (m, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.12 (m, 4H), 4.60 (q, 2H), 1.56 (t, 3H), MS (ESI): 867.1 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 723.1 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$, 360.9 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 346.9 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5-2\text{PF}_6]^{2+}$, 324.9 $[\text{M}-\text{COOEt}-2\text{PF}_6]^{2+}$.
12. Raboin, J. C.; Kirsch, G.; Beley, M. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 1077–1080.
13. **10**: ^1H NMR: δ (ppm) CD_3CN 8.98 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 8.61 (t, 4H), 8.42 (m, 1H), 8.01 (m, 2H), 7.92 (t, 4H), 7.81 (m, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.40 (d, 4H), 7.15 (t, 4H), 6.84 (m, 1H) MS (ESI): 861.1 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 742.1 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$, 357.9 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$.
14. Oxidation of **10**: **10** (45 mg; 0.045 mmol; 1 equiv.) and potassium permanganate (93 mg; 0.58 mmol; 13 equiv.) are placed in an Erlenmeyer flask containing a mixture of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (10 ml each). The pH is adjusted to 13 by addition of solid KOH and the resulting solution is stirred at rt for 24 h. Excess KMnO_4 is neutralised by addition of a 10% sodium thiosulfate solution and formed MnO_2 is removed by filtration over a pad of Celite and the precipitate washed with CH_3CN . The filtrate is acidified (pH 3) by addition of diluted HCl and treated with KPF_6 (1 g). CH_3CN is removed and the resulting precipitate filtered, washed with water and diethyl ether. Purification of the crude product by column chromatography afforded **1** (28 mg, 64%).

Synthesis of New Terpyridines under Solventless Conditions Using Alumina

Jérôme Husson, Evelyne Migianu, Marc Beley,* Gilbert Kirsch

Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Biochimie Pharmacologique IPEM, Université de Metz, 1, Boulevard Arago Metz technopôle, 57078 METZ Cedex 3, France

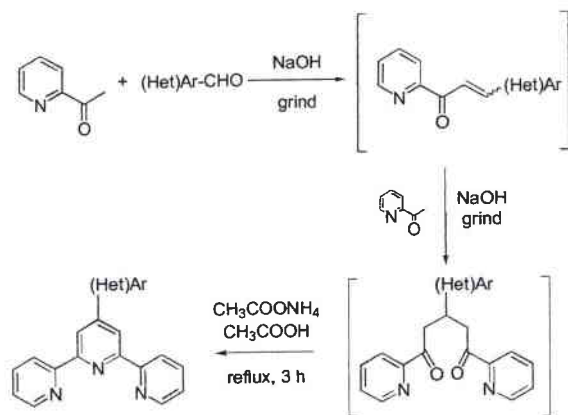
Fax +33(3)87315333; E-mail: beley@sciences.univ-metz.fr

Received 30 October 2003; revised 21 November 2003

Abstract: The preparation of terpyridine ligands under solventless conditions is presented. A new procedure using alumina as the base is described. This new procedure was applied to the preparation of new terpyridines.

Key words: aldol reactions, ligands, Michael additions, pyridines, solventless

4'-Substituted 2,2',6',2''-terpyridines (tpy) ligands have attracted widespread attention due to their ability to form complexes with transition metals. These complexes have found applications in various fields such as supramolecular chemistry,¹ asymmetric catalysis,² photosensitisation,³ or antitumor compounds.⁴ The preparation of tpy ligands has been recently reviewed⁵ and one useful method for the synthesis of such compounds is Kröhnke's method, which consists in the reaction between a chalcone and a pyridinium salt.⁶ An adaptation of this method under solventless conditions has been described.⁷ It is a combination of an aldol reaction between 2-acetylpyridine and an aromatic aldehyde to form a chalcone, followed by Michael addition of a second equivalent of 2-acetylpyridine using solid sodium hydroxide as the base. Finally, the obtained 1,5-diketone undergoes ring closure upon treatment with ammonium acetate in refluxing acetic acid to form the desired terpyridine (Scheme 1).



Scheme 1

This method is interesting because it is rapid and simple to perform. In addition, it should be pointed out that this procedure is environment friendly, as the steps without any solvent reduce the amount of waste generated during the process.

Since our work was partly directed toward the synthesis of new photoactive materials, we were particularly interested in the preparation of tpy ligands substituted with five-membered heterocycles such as thiophene, pyrrole or furan (Figure 1).

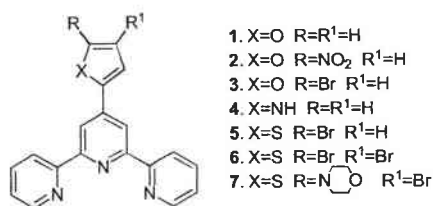


Figure 1

Such compounds can be used as ligands in the preparation of new complexes that are precursors of oligomers containing metallic centres such as ruthenium.⁸ We were also interested in their halogenated derivatives, which can be building blocks for cross-coupling reactions.⁹ Unfortunately, the preparation of such tpy ligands from the corresponding heteroaromatic aldehydes under solventless conditions using sodium hydroxide gave irreproducible and/or low yields. We therefore decided to study this reaction further in order to find conditions giving better results.

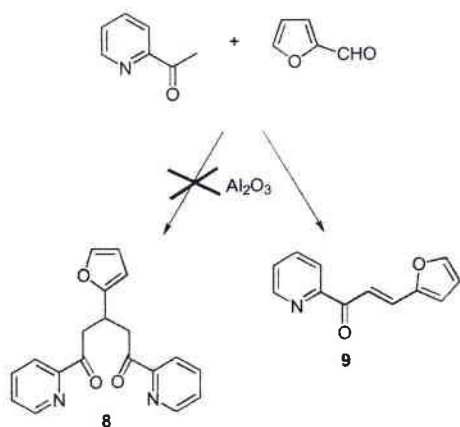
Furyl-substituted ligand 1 was chosen to study the reaction on account of its use in the preparation of acid-functionalised complexes.¹⁰

When using sodium hydroxide for the preparation of this particular compound from furfural according to Scheme 1, terpyridine yields ranging from 10% to 69% were obtained. Such results can be explained owing to different experimental facts. Firstly, it was observed that the reaction mixture had a tendency to stick to the pestle, thus rendering the reaction difficult to perform and leading to heterogeneous aggregates making the reaction difficult to reproduce. In addition, heat evolved during the course of the reaction, caused furfural side reactions in the strong basic media.¹¹ A TLC analysis of the reaction mixture before the cyclisation step showed that many polar com-

pounds were present together with the expected 1,5-diketone.

In order to limit side reactions of furfural, bases that can accelerate both formation of chalcone and Michael addition were required. Activated $\text{Ba}(\text{OH})_2$ was selected. It is known to catalyse Michael addition onto chalcones¹² and can be used for aldol reactions.¹³ With this base, the reaction between 2-acetylpyridine and furfural was not spontaneous but a 5 minutes mixing time was necessary before a very exothermic reaction occurred, leaving a black paste in the mortar. Again, a TLC analysis of the crude intermediate showed the presence of many different compounds but no aggregation of the reaction mixture to the pestle was noticed. As a consequence, the yields obtained were better and reproducible (from 37% to 43%).

Then, basic alumina was used. Alumina has been reported to be an efficient base for aldol reactions¹⁴ and Michael additions of malonate derivatives onto double bonds.¹⁵ Its relatively weak basicity (compared to previous strong bases) can help to avoid side reactions. The reaction was made by dispersing a mixture of 2-acetylpyridine and furfural onto alumina and by mixing it with a magnetic stirring bar. Different amounts of alumina were used. Unfortunately, whatever the quantity of alumina, no trace of diketone **8** was obtained even after prolonged reaction times and only chalcone **9** and unreacted 2-acetylpyridine were isolated (Scheme 2).

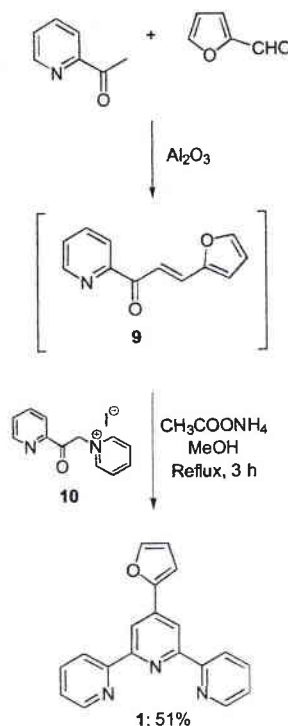


Scheme 2

The reaction was very clean and no trace of other by-products was noticed. In addition, formation of **9** readily took place since no residual furfural was found after 10 minutes of mixing. As chalcone **9** was an important intermediate in the preparation of terpyridine **1** with Kröhnke's method, we decided to combine the use of alumina with this method to prepare the desired ligand. Instead of reacting two equivalents of 2-acetylpyridine, only one equivalent was reacted with one equivalent of furfural onto alumina in order to afford **9**. The latter was not desorbed but heated directly in methanol in the presence of pyridin-

ium salt **10** and ammonium acetate to afford **1** in 51% yield (Scheme 3).

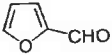
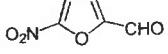
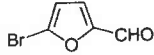
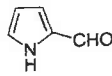
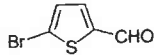
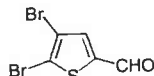
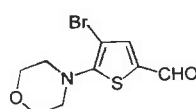
The use of a magnetic stirrer and the absence of the aggregation phenomenon resulted in a reproducible procedure (yields between 47% and 51%). Moreover, the mild reaction conditions resulted in a yield increase.



Scheme 3

This new procedure was extended to the preparation of terpyridines **2–7** by analogy to Scheme 3, from the corresponding aldehydes. With liquid reactants, the reaction was performed by simply dispersing a mixture of 2-acetylpyridine and the aldehyde onto alumina. With solid aldehydes, we modified the procedure in order to keep the reaction mixture homogeneous. Firstly, solid reactants were dispersed onto alumina and the resulting mixture was stirred for 5 min in order to distribute the aldehyde almost uniformly. 2-Acetylpyridine was added and the resulting mixture stirred. In all cases, the progress of the reaction was monitored by TLC. While the reaction proceeded rapidly (generally 10 min for complete consumption of the aldehyde) with liquid aldehydes, reaction times were longer (>12 h) with solid aldehydes. Moreover, even after this time, residual amounts of aldehyde were detected and no further progress of the reaction was noticed. Fortunately, treatment of the crude intermediates with **10** and ammonium acetate in refluxing methanol afforded the desired terpyridines. The results obtained with alumina were compared with those obtained using NaOH and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Table 1).

Table 1 Yields Obtained Using the Three Methods

Product	Starting aldehyde	Yields ^a (%) NaOH, Ba(OH) ₂ , alumina
1		10–69, 37–43, 47–51
2		0, 0, 7
3		0, 0, 4
4		5, 11, 23
5		7, 19, 25
6		0, 0, 7
7		0, 0, 14

^a Isolated yield after column chromatography

In all cases, yields were improved when the procedure was carried out with alumina. For example, preparation of compounds **2**, **3**, **6** and **7** was unsuccessful with NaOH and Ba(OH)₂. With alumina, these compounds could be obtained in low but significant yields.

Again, such results were attributed to the mild reaction conditions provided by alumina. In fact, starting aldehydes for compounds **5** and **6** are known to be sensitive to nucleophiles.¹⁷ The presence of OH[−] [with NaOH or Ba(OH)₂] could lead to the formation of by-products by nucleophilic substitution of the bromine. Unfortunately, we were unable to verify this hypothesis since crude products were complex mixtures from which it was impossible to isolate compounds for characterisation. Failure in the preparation of compounds **2** and **3** with NaOH or Ba(OH)₂ was attributed to the sensitivity of starting aldehydes to basic media. The absence of OH[−] in alumina avoided side reactions.

Interactions between the substrate and alumina could provide an explanation for the yield of terpyridine **7**. The lone pair of the nitrogen atom of the morpholino group could undergo delocalisation onto the thiophene ring thus making the aldehyde group less reactive. When using alumina, this phenomenon could be diminished. As a result, the reactivity of the aldehyde moiety could be enhanced.

In conclusion, we have developed a new methodology for the preparation of terpyridine derivatives. This is a combination of a solventless procedure using alumina as a base, and the well-established Kröhnke method. Our procedure has the advantages offered by previously reported solventless methods (simplicity, solvent economy). In addition, the mild reaction conditions allowed the prepara-

tion of new terpyridines that could not be obtained by the use of stronger bases. Future work will focus on the preparation of new transition metal complexes using these new terpyridines.

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC 250. ¹³C NMR spectrum could not be collected for compound **6**, even after prolonged experiment times (24 h), due to its relatively low solubility in common deuterated solvents. Mps were recorded with a Stuart SMP 3 mp apparatus and are uncorrected. Elemental analyses were recorded using a Carlo-Erba 1106 elemental analyser. Starting aldehydes were commercially available except aldehydes used for the synthesis of compounds **6** and **7**, which were prepared according to the literature.¹⁷ Liquid starting materials were purified by distillation prior to use while solid ones were used as received. Pyridinium salt **10** was prepared as described in the literature.⁶ Basic alumina (Aldrich type 5016A) was used for both synthesis and column chromatography.

Preparation of Terpyridines with Alumina

Procedure A: With Liquid Aldehydes

In a 25 mL round-bottomed flask fitted with a magnetic stirring bar was placed alumina (4 g). A mixture of 2-acetylpyridine (0.50 g, 4.1 mmol, 1 equiv) and the aldehyde (4.1 mmol, 1 equiv) was added dropwise by means of a Pasteur pipette with stirring. The resulting mixture was stirred for the times indicated below. Then MeOH (10 mL) was added, followed by **10** (1.36 g, 4.1 mmol, 1 equiv) and ammonium acetate (5 g, excess). The mixture was refluxed for 3 h. After cooling, the alumina was filtered off and washed with CHCl₃ (3 × 20 mL). The organic phase was washed with distilled water (3 × 50 mL), brine (50 mL) and dried (MgSO₄). Concentration on a rotary evaporator afforded the crude products, which were purified by column chromatography over alumina using CHCl₃ as eluent.

Procedure B: With Solid Aldehydes

In a 25 mL round-bottomed flask fitted with a magnetic stirring bar was placed alumina (4 g). The aldehyde (4.1 mmol, 1 equiv) was dispersed onto alumina and stirred for 5 min. Then 2-acetylpyridine (0.50 g, 4.1 mmol, 1 equiv) was added dropwise by means of a Pasteur pipette with stirring. The resulting mixture was stirred for the times indicated below. The rest of the procedure was identical to the one used with liquid aldehydes.

4'-(Furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**1**)

Mixing time: 10 min.

Yield: 51%; mp 219.6 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (dd, *J* = 5.0, 1.8 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.72 (s, 2 H, H-3',5'), 8.65 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, H-3,3''), 7.88 (ddd, *J* = 7.9, 7.8, 1.8 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.59 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H, H-5 furyl), 7.33–7.38 (m, 2 H, H-5,5''), 7.12 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H, H-3 furyl), 6.57 (dd, *J* = 3.6, 1.8 Hz, 1 H, H-4 furyl).

¹³C NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 156.13, 155.97, 149.13, 143.68, 139.56, 136.85, 123.85, 121.27, 115.15, 112.09, 109.13.

Anal. Calcd for C₁₉H₁₃N₃O: C, 76.24; H, 4.38; N, 14.04. Found: C, 76.15; H, 4.22; N, 13.93.

4'-(5-Nitrofuran-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**2**)

Mixing time: 15 h.

Yield: 7%; mp 200.1 °C (dec.)

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (s, 2 H, H-3',5'), 8.74 (dd, *J* = 4.9, 1.4 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.63 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, H-3,3''), 7.89 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.4 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.46 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H, H-4 furyl), 7.38 (ddd, *J* = 7.3, 4.9, 1.0 Hz, 2 H, H-5,5''), 7.25 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H, H-3 furyl).

^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.59, 155.25, 154.13, 149.23, 136.99, 125.08, 124.32, 121.32, 115.99, 111.08

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$: C, 66.28; H, 3.51; N, 16.27. Found: C, 66.02; H, 3.68; N, 16.44.

4'-(5-Bromofuran-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (3)

Mixing time: 15 h.

Yield: 4%; mp 194.9 °C (dec.)

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (dd, J = 4.8, 1.5 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.65 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,3''), 8.62 (s, 2 H, H-3',5'), 7.88 (ddd, J = 7.8, 7.8, 1.5 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.34–7.39 (m, 2 H, H-5,5''), 7.09 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H-3 furyl), 6.49 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H-4 furyl).

^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 155.68, 155.56, 153.63, 148.86, 138.60, 137.19, 124.41, 124.05, 121.47, 114.75, 113.99, 111.69.

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}$: C, 60.34; H, 3.20; N, 11.11. Found: C, 60.32; H, 3.35; N, 11.22.

4'-(Pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (4)

Mixing time: 15 h.

Yield: 23%; mp 225.0 °C.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 9.46 (br s, 1 H, NH pyrrole), 8.69 (dd, J = 3.6, 1.7 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.62 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H-3,3''), 8.56 (s, 2 H, H-3',5'), 7.85 (ddd, J = 7.9, 7.6, 1.7 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.30–7.35 (m, 2 H, H-5,5''), 6.94–6.97 (m, 2 H, H-4,5 pyrrole), 6.34 (d, J = 3.4 Hz, 1 H, H-3 pyrrole).

^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.15, 155.90, 149.12, 143.65, 140.73, 136.85, 130.16, 124.34, 123.91, 121.29, 116.63, 114.24.

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4$: C, 76.49; H, 4.73; N, 18.78. Found: C, 76.22; H, 4.92; N, 18.87.

4'-(5-Bromothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (5)

Mixing time: 1 h.

Yield: 25%; mp 224.3 °C (Lit.¹⁸ 224 °C).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (dd, J = 4.9, 1.5 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.62 (dd, J = 8.0, 1.0 Hz, 2 H, H-3,3''), 8.59 (s, 2 H, H-3',5'), 7.87 (ddd, J = 8.0, 7.5, 1.5 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.52 (d, J = 3.7 Hz, 1 H, H-3 thienyl), 7.36 (ddd, J = 8.0, 4.9, 1.0 Hz, 2 H, H-5,5''), 7.12 (d, J = 3.7 Hz, 1 H, H-4 thienyl).

^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.19, 155.80, 149.12, 143.63, 141.81, 136.86, 131.16, 125.94, 123.97, 121.30, 116.33, 113.32.

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{S}$: C, 57.88; H, 3.07; N, 10.66. Found: C, 57.67; H, 2.90; N, 10.43.

4'-(4,5-Dibromothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (6)

Mixing time: 15 h.

Yield: 7%; mp 277.2–279.6 °C (dec.).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (dd, J = 4.4, 1.7 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.63 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H-3,3''), 8.58 (s, 2 H, H-3',5'), 7.88 (ddd, J = 7.9, 7.8, 1.7 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.58 (s, 1 H, H-3 thienyl), 7.37 (dd, J = 7.8, 4.4 Hz, 2 H, H-5,5'').

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_3\text{S}$: C, 48.23; H, 2.34; N, 8.88. Found: C, 48.35; H, 2.44; N, 8.76.

4'-(4-Bromo-5-morpholinothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (7)

Mixing time: 24 h.

Yield: 14%; mp 203.4 °C.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (dd, J = 5.1, 1.8 Hz, 2 H, H-6,6''), 8.63 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H-3,3''), 8.57 (s, 2 H, H-3',5'), 7.86 (ddd, J = 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 2 H, H-4,4''), 7.58 (s, 1 H, H-3 thienyl), 7.35 (ddd, J = 7.7, 5.1, 1.2 Hz, 2 H, H-5,5''), 3.89 (t, J = 4.5 Hz, 4 H, 2 CH_2O), 3.17 (t, J = 4.5 Hz, 4 H, 2 CH_2N).

^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 156.10, 155.95, 152.92, 149.13, 142.68, 136.82, 132.29, 127.93, 123.91, 121.29, 115.87, 99.77, 66.66, 52.87.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{OS}$: C, 57.62; H, 3.99; N, 11.69. Found: C, 57.34; H, 3.83; N, 11.44.

References

- (1) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, 1995.
- (2) Chelucci, G.; Thummel, R. P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129.
- (3) (a) Islam, A.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *158*, 131. (b) Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, *8*, 171.
- (4) Clarke, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 209.
- (5) (a) Heller, M.; Schubert, U. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 947. (b) Fallahpour, R. A. *Synthesis* **2003**, 155.
- (6) Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 1.
- (7) (a) Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 3258. (b) Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *Chem. Commun.* **2001**, 2159. (c) Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *Chem. Commun.* **2000**, 2199.
- (8) Hjelm, J.; Constable, E. C.; Figgemeier, E.; Hagfeldt, A.; Handel, R.; Housecroft, C. E.; Mukhtar, E.; Schofield, E. *Chem. Commun.* **2002**, 284.
- (9) Aspley, C. J.; Williams, J. A. G. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1136.
- (10) Husson, J.; Beley, M.; Kirsch, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1767.
- (11) *The Merck Index*, 9th ed.; Merck: Rahway, 1976, 554.
- (12) Garcia-Raso, A.; Garcia-Raso, J.; Campaner, B.; Mestres, R.; Sinisterra, J. V. *Synthesis* **1982**, 1037.
- (13) Jeanmart, S. *Synlett* **2002**, 1739; and references cited therein.
- (14) Varma, R. S.; Kabalka, G. W.; Evans, L. T.; Pagni, R. M. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 279.
- (15) Ranu, B. C.; Bhar, S. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1327.
- (16) Raboin, J. C.; Kirsch, G.; Beley, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1077.
- (17) Migianu, E.; Prim, D.; Kirsch, G. *Synlett* **2000**, 459.
- (18) Schofield, E. *PhD Thesis*; University of Basel: Switzerland, 1999, 77.