



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ**

Mention : Chimie Moléculaire

Par

**Stéphanie ETIENNE**

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

Soutenue le 28 octobre 2005 devant la commission d'examen

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

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

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

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

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

# REMERCIEMENTS

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

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

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

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

# SOMMAIRE

## PARTIE A

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

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

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| C. Caractérisation et étude photophysiques des complexes                              | 73 |
| 1. Spectroscopie $^1\text{H}$ RMN                                                     | 73 |
| 2. Spectroscopie de masse                                                             | 73 |
| 3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible                                              | 73 |
| 4. Spectroscopie d'émission                                                           | 75 |
| 5. Electrochimie                                                                      | 75 |
| 6. Performances des complexes $\text{C}_9$ et $\text{C}_{10}$ en photosensibilisation | 77 |
| IV. CONCLUSION                                                                        | 82 |
| V. PARTIE EXPERIMENTALE                                                               | 84 |

### **CHAPITRE 3 : PREPARATION DE COMPLEXES DE RUTHENIUM(II)**

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

## **PARTIE B**

### **CHAPITRE 1 : INTRODUCTION** 135

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 1. LES MOYENS DE DETECTION DES THIOLS | 138 |
| 2. LES QUINONES ET LES THIOLS         | 141 |
| 3. NOTRE TRAVAIL DE RECHERCHE         | 142 |

### **CHAPITRE 2 : MODIFICATION D'ELECTRODES POUR DETECTION DE THIOLS** 145

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

### **CHAPITRE 3 : PREPARATION ET ETUDE DE COMPLEXES DE RUTHENIUM PORTEURS DE GROUPEMENTS QUINONIQUES** 171

|                 |     |
|-----------------|-----|
| I. INTRODUCTION | 173 |
|-----------------|-----|

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



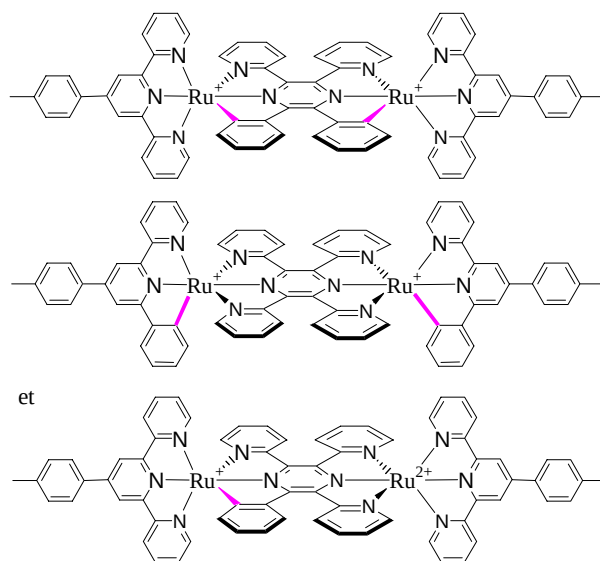
**PARTIE A :**  
**Complexes de Ruthénium (II) en tant que**  
**photosensibilisateurs**

## INTRODUCTION

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

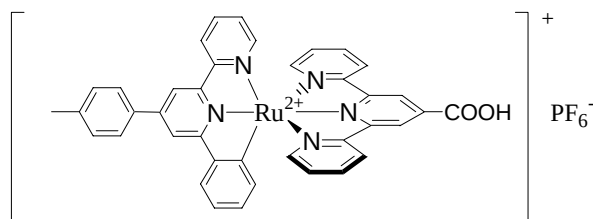
Dans ce contexte, l'objectif des recherches de la première partie de ce mémoire a été de chercher de nouveaux sensibilisateurs de  $\text{TiO}_2$ , dont la stabilité et/ou l'efficacité seraient accrues par rapport aux colorants actuels.

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



**Figure 1**

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



**Figure 2**

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

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

Partant de ces conclusions, nous avons cherché à éviter la délocalisation de l'électron excité sur le groupement thiényl en coupant la conjugaison électronique entre ce groupement et l'entité terpyridinique, tout en gardant ce précurseur d'électropolymérisation. Dans cette optique, nous avons préparé des complexes de ruthénium(II) homoleptiques d'une part, pour étudier l'effet d'un groupement  $O(CH_2)$ -thiophène et sa polymérisation, et hétéroleptiques d'autre part, présentant le ligand terpy-furanne précurseur du groupement carboxylique, pour la sensibilisation de  $TiO_2$  (figure 19).

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



3

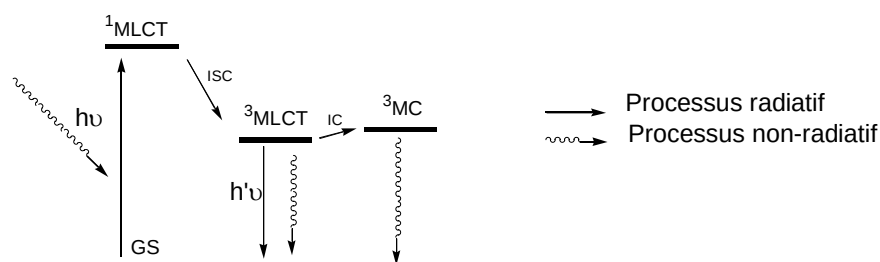


## **CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART**



## CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Les complexes polypyridiniques de ruthénium (II) ont été largement étudiés ces dernières décennies<sup>2</sup>. Leurs riches propriétés photophysiques en font des candidats très intéressants en tant que photosensibilisateurs dans les systèmes de capture d'énergie lumineuse (LHDs pour Light Harvesting Devices). Les complexes de Ruthénium (II) absorbent l'énergie dans la région visible du spectre, donnant naissance à un état excité singulet  $^1\text{MLCT}$  (Metal-to-Ligand Charge Transfer). L'état  $^1\text{MLCT}$  se désactive rapidement via un croisement intersystème (I.S.C.) à un état triplet excité  $^3\text{MLCT}$ , d'énergie plus basse (environ 0,7 eV) qui constitue un état émissif dans les complexes de métaux de transition oligopyridiniques (schéma 1). En plus du processus radiatif (phosphorescence) depuis l'état  $^3\text{MLCT}$ , deux chemins non-radiatifs sont possibles pour revenir à l'état fondamental (GS) : soit directement par croisement intersystème (I.S.C.), soit par conversion interne (I.C.) vers l'état  $^3\text{MC}$ . Ce dernier est un état non émissif et subit une désactivation rapide par production de chaleur. L'état excité triplet  $^3\text{MLCT}$  doit donc avoir une durée de vie suffisamment longue pour transférer un électron ou de l'énergie à un accepteur approprié.



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

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

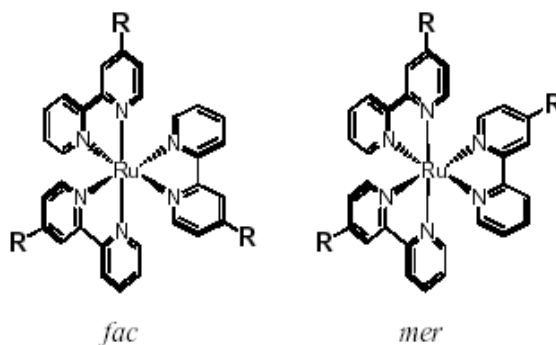
<sup>2</sup> A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85



Les durées de vie des états excités des complexes de ruthénium(II) polypyridiniques doivent être optimisées pour permettre un transfert d'énergie ou d'électron avant que la désactivation de cet état excité ait lieu<sup>3</sup>.

Pour permettre la séparation de charges qui va induire le stockage de l'énergie, les durées de vie de luminescence peuvent être ajustées en modifiant les propriétés des états excités qui sont intimement dépendantes des ligands coordonnant le ruthénium (II)<sup>4</sup>. Ainsi, la conception et la synthèse de nouveaux ligands et leur complexation au ruthénium (II) est d'une importance capitale<sup>5</sup>.

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



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

Bien que des méthodes pour séparer les isomères et obtenir des complexes énantio purs basés sur  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  ont été développées<sup>7</sup>, l'attention s'est tournée vers la synthèse de complexes plus facilement accessibles d'un point de vue synthétique, basés sur des ligands tridentates comme la 2,2':6',2''-terpyridine (tpy). Contrairement aux systèmes bipyridiniques,  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  a un temps de luminescence relativement long dans une matrice rigide à 77K ; par contre, à température ambiante, cet état excité est vite entièrement désactivé avec une durée de vie de seulement 250 ps<sup>8</sup>. Les ligands tridentates rigides créent une distorsion par rapport à la géométrie octaédrique idéale dans les complexes de ruthénium(II). En effet, les

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

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

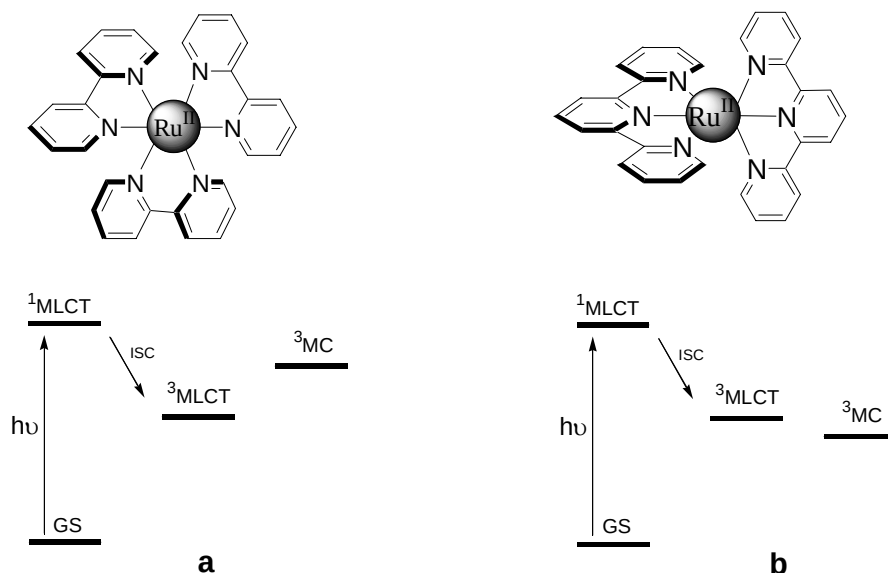
<sup>5</sup> C.J. Elsevier, J. Reedijk, P.H. Walton, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 242, 47

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

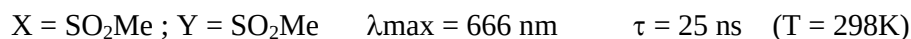
Une autre méthode consiste à introduire un chromophore avec une énergie triplet comparable à l'état excité  $^3\text{MLCT}$  du complexe, produisant ainsi un effet bichromophorique et une augmentation substantielle de la durée de vie de la luminescence à température ambiante.

## **I. Complexes de Ruthénium (II) mononucléaires**

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

#### **a. Incorporation directe d'un groupement électroattracteur ou électrodonneur**

Une large variété de complexes de type  $[\text{Ru}(\text{tpy-X})(\text{tpy-Y})]$  a été synthétisée dans lesquels X et Y sont des groupements électroattracteurs et/ou électrodonneurs, substituant l'hydrogène en position 4' du noyau pyridinique central<sup>12</sup>. Il a été démontré que les ligands portant des groupements électroattracteurs conduisent à des complexes qui absorbent à des énergies plus faibles en raison d'une plus grande stabilisation de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) basée sur le ligand par rapport à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), basée elle sur le métal. L'énergie de l'état  $^3\text{MLCT}$  est ainsi abaissée et l'occupation de l'état  $^3\text{MC}$  est alors réduite. Les durées de vie de luminescence sont augmentées. Ceci a lieu notamment avec des groupements fortement électroattracteurs<sup>1011,13</sup>; par exemple :



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

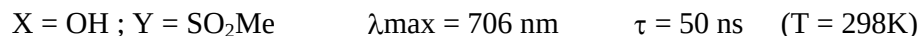
<sup>12</sup> M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2759

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

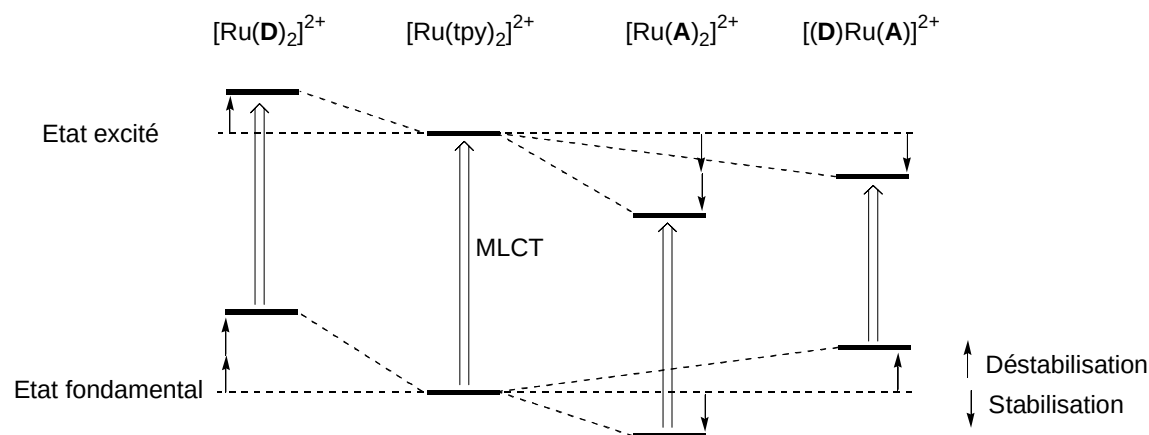
<sup>13</sup> E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 855

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

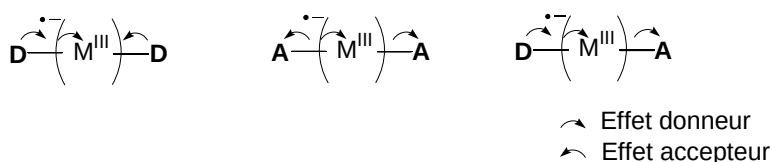
Les durées de vie les plus grandes ont été trouvées pour des complexes porteurs à la fois de groupements électroattracteurs et électrodonneurs :



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



Effet de stabilisation dans les états excités :



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

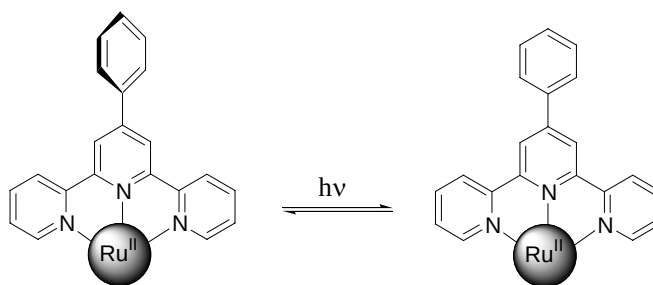
L'opposé est vrai pour les groupements donneurs. Dans l'état excité, le complexe est stabilisé de manière significative par les deux substituants donneurs.

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

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

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

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



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

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

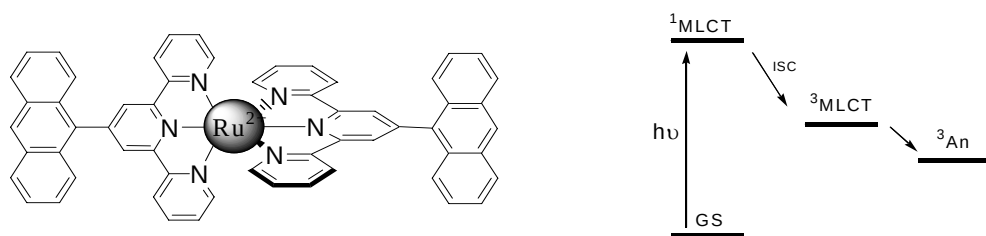
<sup>15</sup> G. F. Strousse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, Jr et T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 473

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

## 2. Les systèmes multichromophoriques

La stratégie pour améliorer la durée de vie de l'état excité qui a montré le plus de succès à ce jour est l'approche multichromophorique. Cette approche consiste en la combinaison de complexes polypyridiniques avec un chromophore organique ayant des états excités triplets (de longue durée de vie et non émissifs) à des états d'énergie proches de l'état  $^3\text{MLCT}$  du chromophore métallique<sup>16,17</sup>. Un transfert d'énergie entre les états  $^3\text{MLCT}$  et le plus bas état excité triplet organique peut avoir lieu<sup>18</sup>, le triplet organique peut alors jouer un rôle de site de stockage de l'énergie, avec comme résultat une plus longue durée de luminescence.

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



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

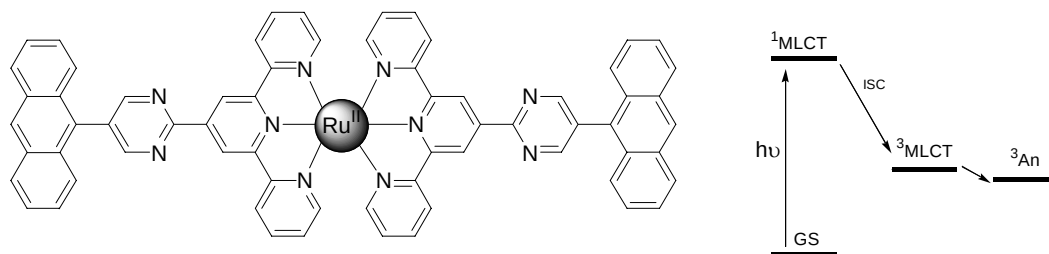
<sup>16</sup> W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2917

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

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

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

La substitution en position 4' des terpyridines par un groupement pyrimidyle peut être utilisée pour ajuster l'énergie de la  $^3\text{MLCT}$  et l'entité anthracène greffée directement en position 5 de la pyrimidine<sup>20</sup> (figure 6).



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

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

### 3. Modification du squelette tridentate

#### a. Caractère $\sigma$ -donneur

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

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

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

### Cyclométallation

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

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

Les ligands tridentates cyclométallants dans lesquels un cycle phényle remplace un cycle pyridinique, périphérique ou central, ont été développés pour induire une cyclométallation N,N,C ou N,C,N respectivement. Des travaux ont été réalisés sur la 6-phényl-2,2'-bipyridine (bpy-Ph) pour obtenir un motif de coordination N,N,C<sup>21</sup>.

La signature de ce type de complexes est le blindage particulier en RMN  $^1\text{H}$  des signaux des protons adjacents au carbone cyclométallé.

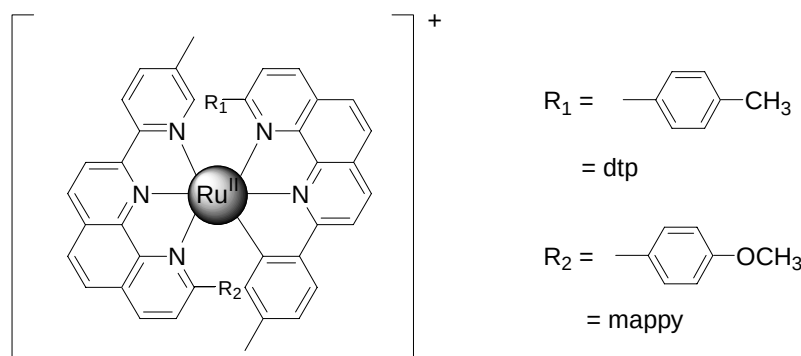
Dans les complexes à ligands tridentates, une *ortho*-substitution du noyau périphérique conduit à une plus grande tension de cycle et ainsi, une plus grande distorsion par rapport à la géométrie octaédrique idéale. La force du champ du ligand étant alors plus faible, ceci conduit à un état  $^3\text{MC}$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

---

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



La substitution avec des groupements aromatiques en position *ortho* de l'azote peut aussi stabiliser l'état  $^3\text{MLCT}$ . Une structure cristalline de  $[\text{Ru}(\text{mappy})(\text{dtp})]^+$  (figure 7) indique des interactions  $\pi$ - $\pi$  interligand qui intensifient la délocalisation de l'état  $^3\text{MLCT}$ , et ainsi augmentent la durée de vie de l'état excité à température ambiante à  $107 \text{ ns}^{21}$ .

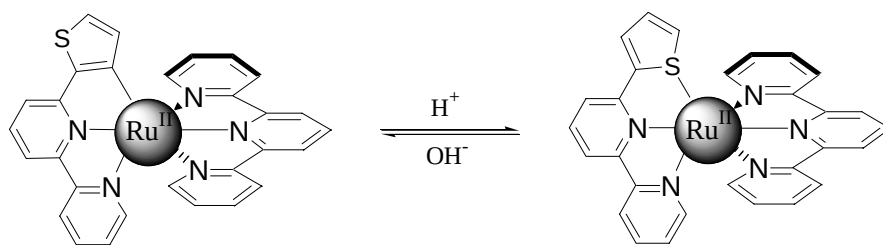


Le mode de coordination N,C,N est obtenu en utilisant le ligand di-1,3-(2-pyridyl)benzène (dpd) qui donne par réaction avec Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> le complexe hétéroleptique cyclométallé [Ru(tpy)(dpb)]<sup>+</sup><sup>23</sup>. Comme pour le système N,N,C, les transitions d'absorption et d'émission sont déplacées vers le rouge ( $\lambda_{\text{max,abs}} = 550 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 784 \text{ nm}$ ). La durée de vie de l'état excité est de 4,5 ns<sup>24</sup>, soit 18 fois supérieure à celle de [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Un nombre important d'analogues fonctionnalisés ont été synthétisés comme intermédiaires de synthèse dans la construction de complexes multinucléaires<sup>25</sup>.

En dehors de l'incorporation de cycles benzéniques dans le squelette terpyridinique, le thiophène a été introduit pour diriger la formation de complexes cyclométallés<sup>26</sup>. Le ligand 6-(2-thiényle)-2,2'-bipyridine peut être utilisé pour augmenter le caractère  $\sigma$ -donneur à travers la cyclométallation ou au contraire de diminuer le caractère  $\sigma$ -donneur à travers le mode de

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

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



**Figure 8** : Cyclométallation réversible du ligand thiophène-bipyridine

### Les N-hétérocycles alternatifs à la pyridine en tant que forts $\sigma$ -donneurs

Le caractère  $\sigma$ -donneur d'un ligand peut être augmenté tout en maintenant le mode de coordination N,N,N en modifiant l'hétérocycle dans le ligand tridentate. Le triazole déprotonné et les cycles tétrazoles ont été incorporés dans le squelette tridentate avec de très bons résultats car les ligands chargés négativement sont des  $\sigma$ -donneurs plus efficaces que des ligands basés sur des terpyridines non chargées<sup>28</sup>. La densité électronique est augmentée sur le centre métallique Ru(II), ce qui augmente le gap d'énergie entre les états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$ .

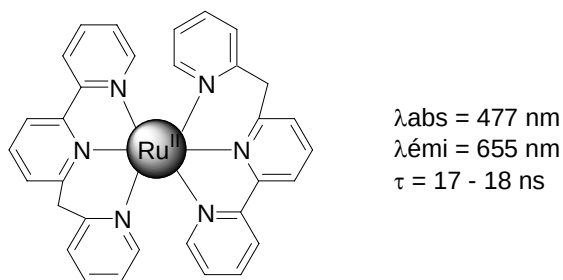
#### b. Diminution de la tension de cycle dans le ligand tridentate

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

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

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

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

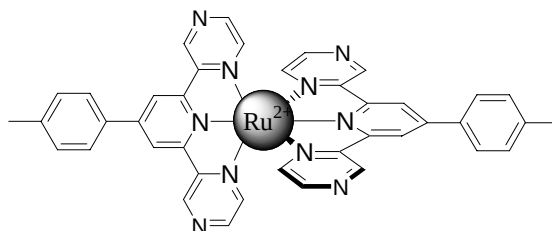


**Figure 9** : Diminution de la tension de cycle dans le ligand tridentate

c. Caractère  $\pi$ -accepteur

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

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



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

**Conclusion**

L'optimisation des propriétés photophysiques de complexes mononucléaires de Ru(II) à ligands tridentates est un sujet très étudié dans le domaine de la chimie des polypyridines. Les différentes approches couramment utilisées pour la synthèse de nouveaux ligands et de leurs complexes afin d'augmenter leur luminescence à température ambiante<sup>31</sup> ont été

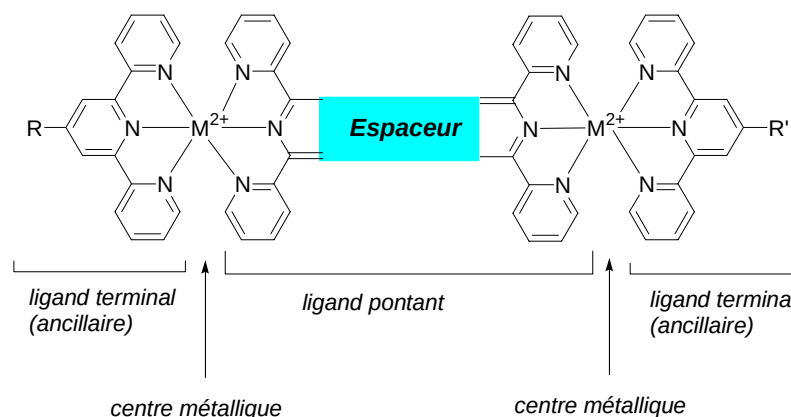
<sup>30</sup> G. R. Newkome, K. S. Koo, H. J. Kim, C. N. Moorefield, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3367 et réf citées

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

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

## II. Les complexes binucléaires terpyridiniques

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



**Figure 11 :** Exemple de complexe binucléaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

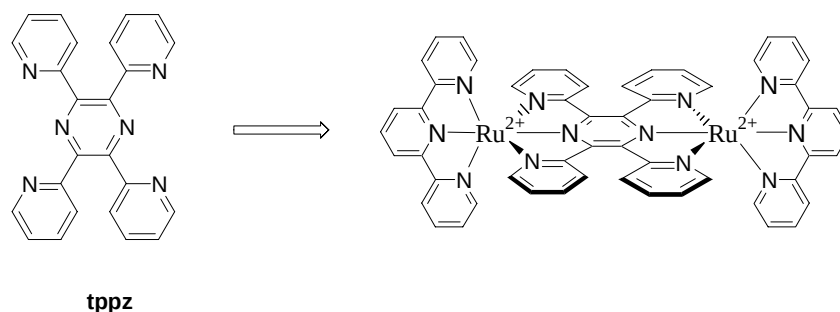
<sup>32</sup> "Tridentate Bridging Ligands in the Construction of Stereochemically Defined Supramolecular Complexes" Jones, S.W.; Jordan M.R.; Brewer, K.J. In *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; Ramamurthy, V., Schanze, K.S., Ed.; *Molecular and Supramolecular Photochemistry*;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

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

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

a. Systèmes pontés par le ligand tppz

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



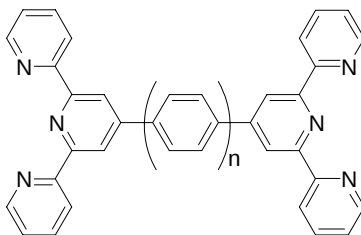
**Schéma 2**

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

<sup>34</sup> R. P. Thummel, S. Chirayil, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 154, 77

b. Systèmes pontés par tpy-(Ph)<sub>n</sub>-tpy

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



**Figure 12 :** Motif tpy-(Ph)<sub>n</sub>-tpy

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

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

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

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

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

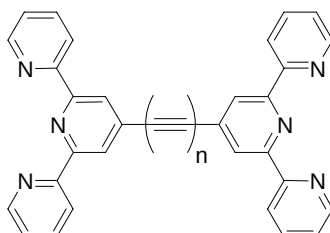
<sup>37</sup> F. Barigelleti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E.C. Constable, A.M.W. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7692

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

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

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

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



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

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

d. Systèmes pontés par dpb-(Ph)n-dpb

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

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

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

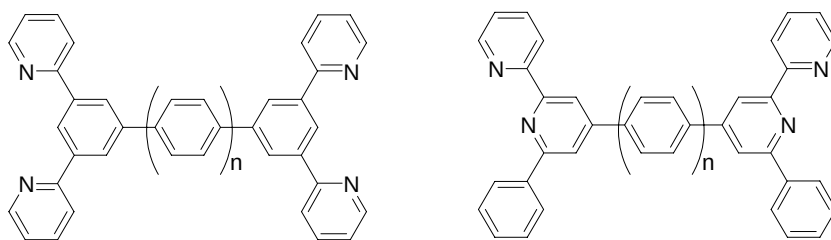
<sup>42</sup> V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1995**, 34, 1100

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

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

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





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

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

## 2. Classification des complexes à valence mixte et couplage électronique

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

La classification de Robin et Day<sup>46</sup> basée sur la force de l'interaction est largement utilisée. Dans cette classification, le type I indique qu'aucune interaction entre les centres métalliques n'a lieu. Dans les composées de classe III, les deux centres métalliques interagissent de manière importante et l'ensemble est vu comme une longue molécule et non comme un système multicomposant. Le type II montre une interaction importante entre les constituants qui conservent toutefois les propriétés individuelles de chaque entité. Meyer *et al.* ont ensuite introduit une nouvelle classification. Le type II/III, dans lequel l'interaction peut

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

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

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

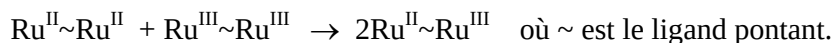
$$H_{AB} = \frac{[4,2 \cdot 10^{-4}) \cdot \epsilon \cdot \nu \Delta\nu_{1/2}]^{1/2}}{d}$$

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

### 3. Stabilité du complexe à valence mixte

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

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



La constante thermodynamique  $K_c$  est définie par la relation :

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

Cette valeur peut être calculée par la méthode électrochimique de Shain et Meyers<sup>47</sup>. Elle est alors déterminée par la différence  $\Delta E$  observée entre les potentiels redox  $E_1$  et  $E_2$   $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  des deux centres métalliques et est calculée selon la relation suivante :

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

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

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

<sup>47</sup> R.L. Meyers, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 980

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

### III. Les cellules solaires DSSC

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

Une nouvelle approche, les cellules solaires DSSC<sup>48</sup>, pour Dye-Sensitized Solar Cells, fournit une alternative intéressante d'un point de vue économique et technique.

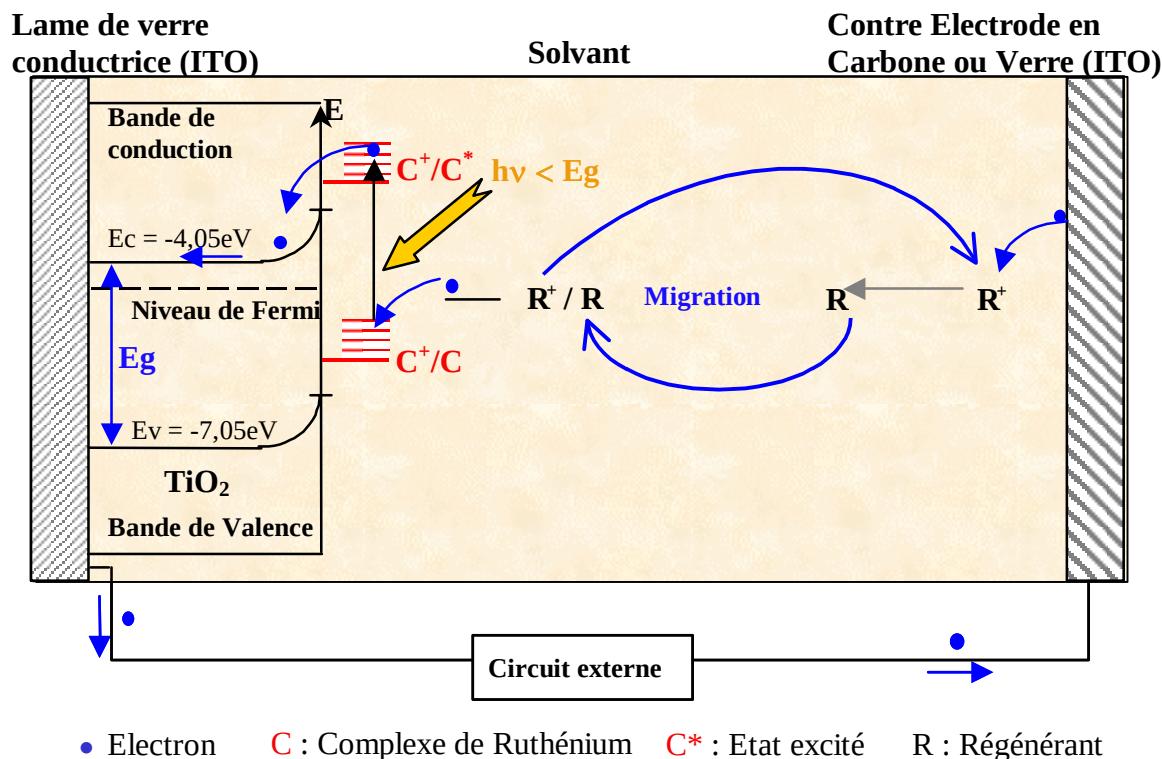
#### 1. Principe et fonctionnement d'une cellule DSSC

Contrairement aux systèmes conventionnels dans lesquels le semi-conducteur remplit à la fois la tâche d'absorber la lumière et celle de transporteur de charge, ces deux fonctions sont séparées dans les DSSC. La lumière est absorbée par un sensibilisateur fixé à un semi-conducteur à large gap de morphologie nanocristalline<sup>49</sup>. La séparation de charge se fait à l'interface de l'électrode *via* un transfert d'électron depuis le sensibilisateur dans la bande de conduction du semi-conducteur.

---

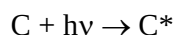
<sup>48</sup> (a) M. Grätzel, *J. PhotoChem. Photobiol. C : Photochemistry review*, **2003**, 4, 145 ; (b) K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 347

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

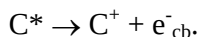


**Schéma 3 :** Principe de fonctionnement d'une DSSC

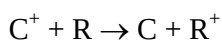
La cellule est constituée d'une électrode semi-conductrice sensibilisée par un colorant et d'une contre-électrode ; l'espace entre ces deux électrodes étant rempli d'un électrolyte contenant un couple rédox ( $R^+/R$ ) (schéma 2). Le sensibilisateur ou colorant  $C^*$ , excité par absorption d'un photon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



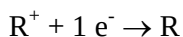
injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur :



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



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

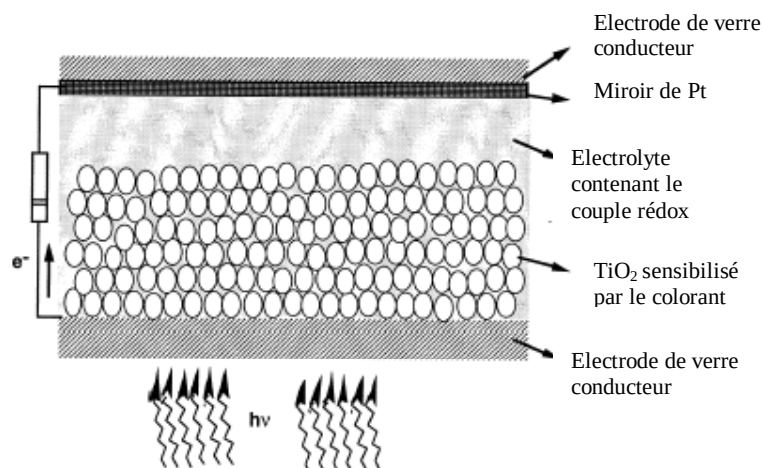


Ainsi, à la fois le sensibilisateur et le couple redox sont régénérés et le cycle peut recommencer : absorption d'un photon, injection d'un électron dans la bande de conduction

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

## 2. Composants d'une cellule DSSC

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



**Schéma 4** : Schéma d'une DSSC

### a. L'électrode semi-conductrice

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

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

Le dioxyde de titane<sup>50</sup> (anatase) est couramment utilisé comme matériau semi-conducteur dans les cellules solaires photoélectrochimiques car il présente de nombreux avantages : très grande stabilité, faible coût, largement disponible, non toxique, matériau bio-

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

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

D'autres semi-conducteurs à large gap peuvent toutefois être également envisagés, comme l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}^{51}$ , et  $\text{Nb}_2\text{O}_5^{52}$ .

#### b. Le photosensibilisateur

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

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

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

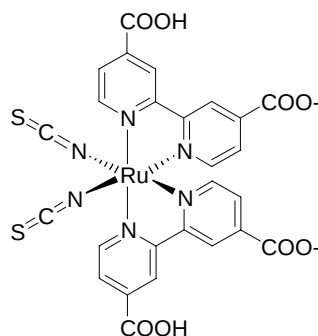
Les meilleures performances tant en terme de rendements de conversion qu'en terme de stabilité à long terme ont été obtenues en utilisant des complexes polypyridiniques de ruthénium(II) et d'osmium(II), composés présentant des bandes d'absorption qui couvrent une large fraction de la lumière visible.

---

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

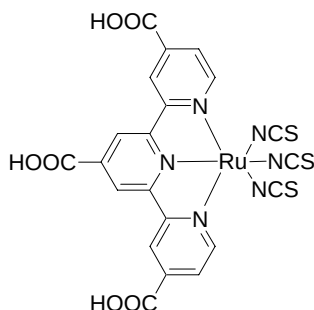
<sup>52</sup> K. Sayama, H. Suguhara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3825

Grätzel et son équipe sont parvenus à atteindre des efficacités de l'ordre de 10% en utilisant des complexes de ruthénium (II) polypyridiniques fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques. Le complexe de ruthénium *cis*-RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> où L est l'acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylique<sup>53</sup> (figure 15), connu sous le nom de colorant N3, demeure à ce jour parmi les complexes les plus étudiés et les plus efficaces.



**Figure 15 :** Structure du colorant N3

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



**Figure 16 :** Structure du « black-dye »

<sup>53</sup> Sundström et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 489

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

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

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

### c. L'électrolyte et le couple régénérateur

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

Les électrolytes liquides présentent tout de même de sérieux inconvénients dans la production et l'utilisation des cellules photovoltaïques, problèmes d'étanchéité et de pertes d'efficacité dues à la présence d'impuretés oxydables<sup>56</sup>. Des essais ont été réalisés en vue de le rendre plus visqueux par ajout de gels, ou encore de le remplacer par des solides inorganiques ou des conducteurs organiques<sup>57</sup>. Plusieurs types de matériaux ont été testés pour réaliser des cellules entièrement solides :

- ✓ Des polymères conducteurs d'ions<sup>58</sup>,
- ✓ Des matériaux inorganiques semi-conducteurs de type p tels que CuCN ou CuSCN<sup>59</sup>,
- ✓ Des conducteurs de trous organiques tels que les poly-arylamines<sup>60</sup>,

<sup>56</sup> M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 171

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

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

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



✓ Des polymères tels que les polypyrroles<sup>61</sup> ou polythiophènes<sup>62</sup>.

Les polymères d'hétérocycles tels que le pyrrole<sup>63</sup> et le thiophène présentent un intérêt particulier car l'électron serait transmis de manière directe au photosensibilisateur oxydé afin de le régénérer.

Les complexes de Ruthénium (II) présentés dans ce mémoire ont été utilisés dans deux applications différentes. Dans la première partie, nous avons cherché à préparer de nouveaux photosensibilisateurs de TiO<sub>2</sub> dans les cellules solaires de type DSSC. Dans une deuxième partie, des complexes de Ruthénium (II) fonctionnalisés sont envisagés en tant que capteurs chimiques.

---

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

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

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

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

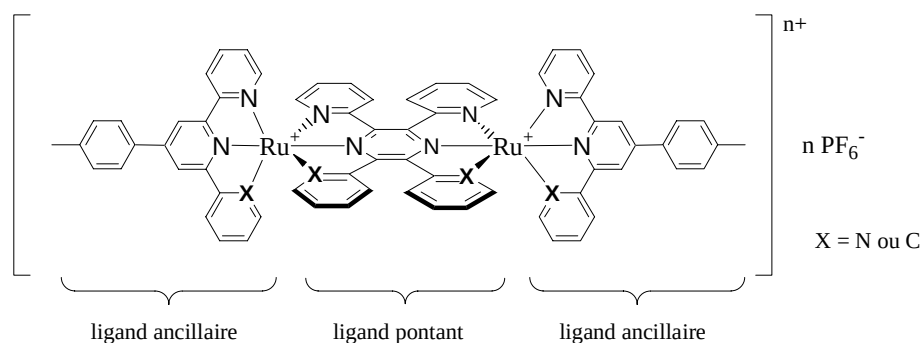
**CHAPITRE 2 : PREPARATION ET ETUDE DE  
COMPLEXES DE RUTHENIUM (II)  
CYCLOMETALLES**



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

### I. Introduction

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

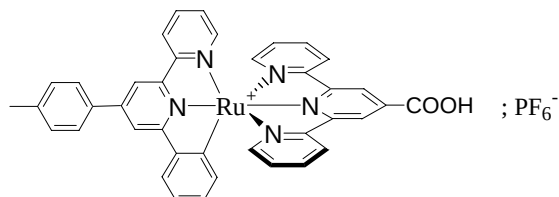


**Figure 20 :** Complexes binucléaires cibles

Un point important dans les complexes binucléaires est un bon transfert de l'électron et de l'énergie le long de la molécule, le choix du ligand pontant étant donc très important. C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier des complexes bisRuthénium présentant un ligand pontant à centre pyrazinique. En effet, le couplage électronique entre les centres métalliques augmente inversement avec la distance. Dans le complexe [(tpy)Ru(tppz)Ru(tpy)] où tppz est le ligand 2,3,4,5-tétrakispyridyl-pyrazine, le couplage électronique  $H_{AB}$  est de 0,4 eV<sup>64</sup>. D'autre part, le remplacement d'une liaison Ru-N par une liaison Ru-C augmentant la densité électronique autour du métal et la cyclométallation présentant un caractère fortement donneur, l'association de cette faible distance intermétallique et de la cyclométallation devrait favoriser le couplage électronique entre les deux métaux. Toutefois, la liaison Ru-C étant plus courte que la liaison Ru-N, des problèmes de stabilité des complexes binucléaires, dus à une distorsion trop importante du ligand tridentate et/ou à une oxydation du cation métallique, peuvent apparaître. La cyclométallation a été étudiée sur le ligand pontant d'une part, et sur les ligands ancillaires d'autre part (figure 20).

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

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

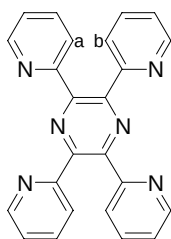


**Figure 21** : Complexe mononucléaire cible cycloméallé porteur d'une fonction carboxylique

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

### **A. Introduction**

En 1959, Goodwins et Lions<sup>65</sup> décrivent pour la première fois l'utilisation de la 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (figure 22) en tant que ligand tridentate. Pourtant, ils écrivent qu'une seule chélation est possible en raison des répulsions stériques existant entre les protons H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>.



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

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

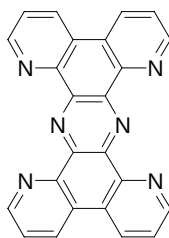
<sup>65</sup> H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 6415

En 1986, Thummel et Yahng<sup>66</sup> montrent que la complexation peut avoir lieu même si l'angle dièdre entre les deux centres pyridiniques adjacents est supérieur à 35°.

En 1988, Thummel et Chirayil<sup>67</sup> décrivent la synthèse du complexe binucléaire [(tpy)Ru(tppz)Ru(tpy)]<sup>4+</sup>. Limitant la distance intermétallique, le ligand tppz a alors été largement étudié<sup>68</sup>.

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

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



**Figure 23** : Ligand tphz

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

<sup>66</sup> R. P. Thummel, Y. Yahng, *Inorg.Chem.*, **1986**, 25, 2527

<sup>67</sup> R. P. Thummel, S. Chirayil, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 154, 77

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

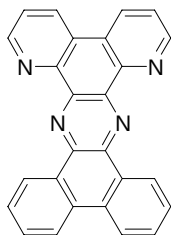
<sup>64</sup> J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

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

<sup>70</sup> A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

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

En 2003, ces mêmes auteurs<sup>71</sup> ont étendu ce travail en étudiant le ligand analogue potentiellement bis-cyclométallant, dibenzo[a :c](dipyrido[2,3-h :2',3'-j])phénazine noté dpdbphzH<sub>2</sub> (figure 24).



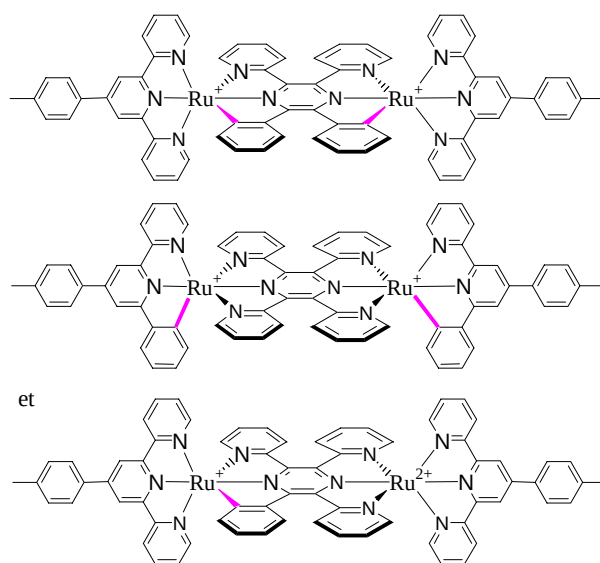
**Figure 24 :** Ligand dpdbphzH<sub>2</sub>

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

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

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

Ayant connaissance au début de notre travail d'une partie de ces résultats, nous avons cherché à combiner cette faible distance intermétallique induite par les ligands pontants à centre pyrazinique et la cycloméallation. Ils devraient tous deux entraîner un fort couplage électronique entre les centres métalliques. La combinaison de ces deux effets a été étudiée d'une part, par l'utilisation de ligands pontants à centre pyrazinique cyclométallants et d'autre part, par l'utilisation de ligands ancillaires cyclométallants tout en gardant le motif tppz pour le ligand pontant (figure 22). La faible rigidité des ligands pontants cyclométallants envisagés par rapport au ligand dpdbphzH<sub>2</sub> (figure 24) devrait rendre possible la bis-chélation tridentée. Les trois complexes cibles sont présentés dans la figure 25.



**Figure 25 :** Complexes cyclométallés binucléaires cibles

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

#### B. Synthèse des ligands ancillaires

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

<sup>72</sup> M. Heller, U. Schubert, *Eur.J. Org. Chem.*, **2003**, 947

<sup>73</sup> R.A. Fallahpour, *Synthesis*, **2003**, 2, 155



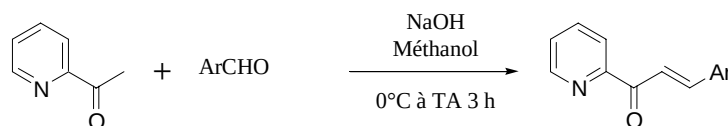
Kröhnke<sup>74</sup>, première méthode de synthèse des terpyridines, puis des variantes qui nous ont permis de préparer les ligands ancillaires recherchés :

- ✓ la 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L**<sub>1</sub>,
- ✓ et la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, **L**<sub>2</sub>.

### 1. Méthode de Kröhnke

Cette méthode<sup>76</sup> requiert trois étapes :

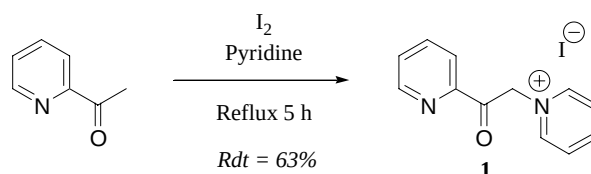
- ✓ La première est la formation d'une chalcone par condensation de Claisen de la 2-acétyl-pyridine sur un aldéhyde en présence de soude dans le méthanol :



**Schéma 5**

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

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

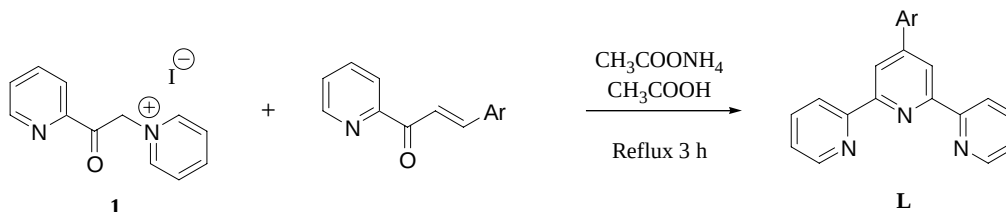


**Schéma 6**

<sup>74</sup> F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1, 1

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

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



**Schéma 7**

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

## 2. Méthode de Cave et Raston

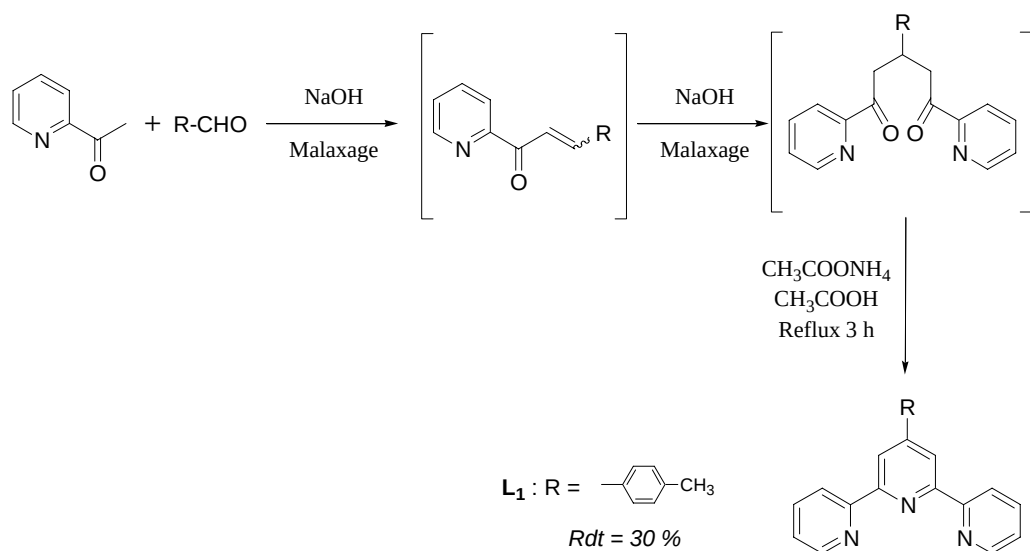
Une variante de la réaction de Kröhnke, dite sans solvant, a été publiée par Cave et Raston<sup>75</sup> assez récemment.

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

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

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

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



**Schéma 8**

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

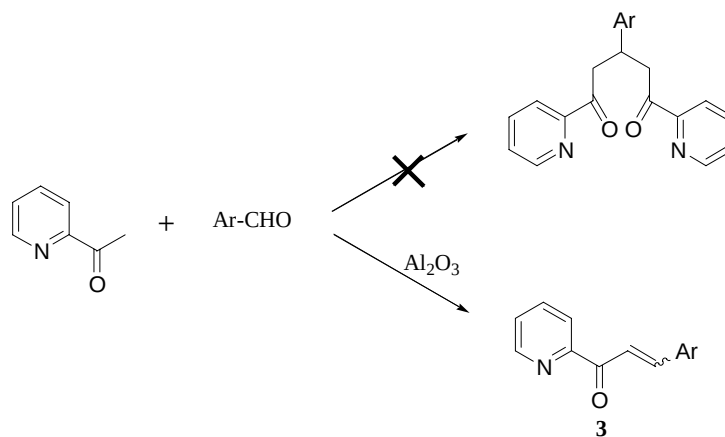
Cette méthode est intéressante car plus rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant pas l'isolement d'intermédiaires réactionnels. Par contre, la préparation des terpyridines selon cette méthode n'est pas répétable car le milieu réactionnel a tendance à coller aux parois du mortier et du pilon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

### 3. Méthode sur alumine

Les inconvénients de la méthode de Cave et Raston mais aussi ses avantages ont conduit à sa modification dans une autre méthode, dite aussi « sans solvant » a été développée au laboratoire<sup>76</sup>. Dans celle-ci, la base utilisée est l'alumine, de plus faible basicité que la soude ; cela permet donc d'éviter les réactions secondaires rencontrées par la mise en œuvre de la méthode de Cave et Raston. Par contre, l'utilisation de cette base ne permet pas de

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

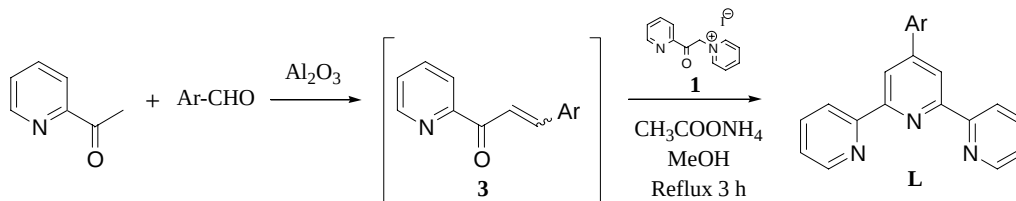
conduire à la 1,5-dicétone directement (schéma 9), et dans ce sens, elle constitue une combinaison de la méthode de Cave et Raston et de celle de Kröhnke.



**Schéma 9**

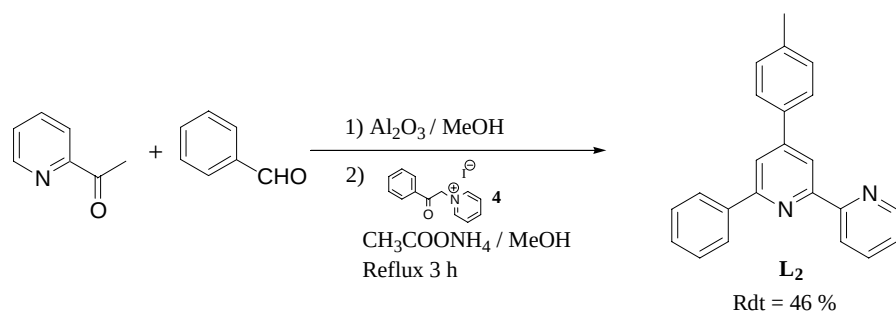
Comme présenté dans le schéma 10, cette méthode se déroule en deux étapes :

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



**Schéma 10**

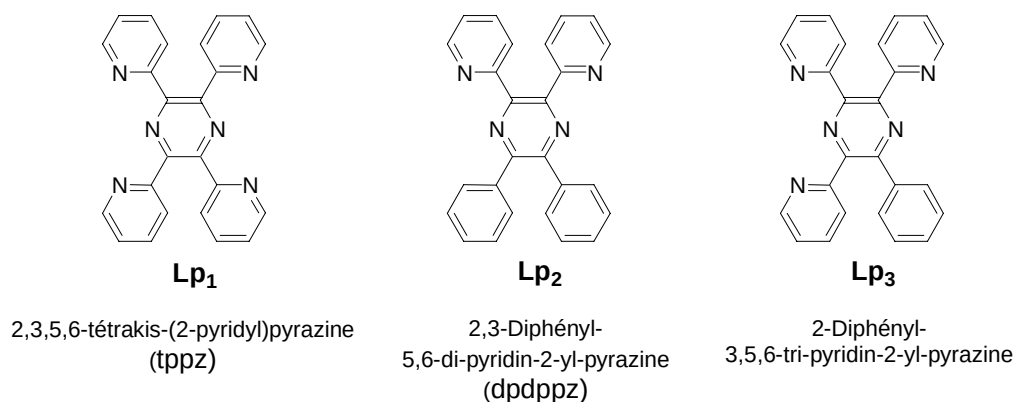
Cette méthode a été utilisée pour synthétiser le ligand **L**<sub>2</sub>, la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, avec un rendement de 46 % (schéma 11).



**Schéma 11**

### C. Synthèse des ligands pontants

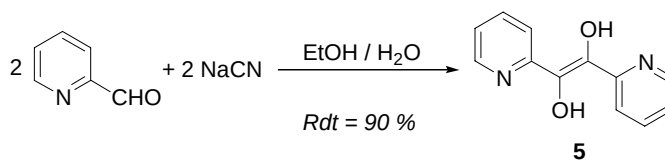
Les ligands pontants à synthétiser sont présentés figure 26.



**Figure 26 : Ligands pontants cibles**

#### 1. Synthèse du ligand Lp<sub>1</sub>

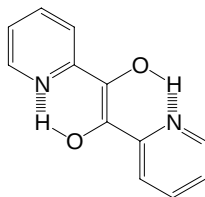
Le ligand pontant **Lp<sub>1</sub>** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions<sup>65</sup> en deux étapes. La première consiste en une réaction de condensation benzoïne, réaction catalysée par du cyanure de sodium (schéma 12).



**Schéma 12**

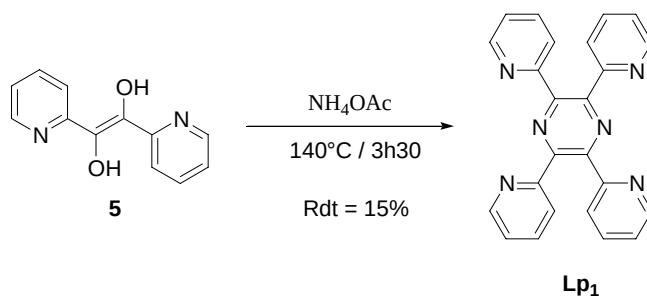
<sup>65</sup> H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 6415

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



**Figure 27** : Stabilisation de la pyridoïne par liaisons hydrogène

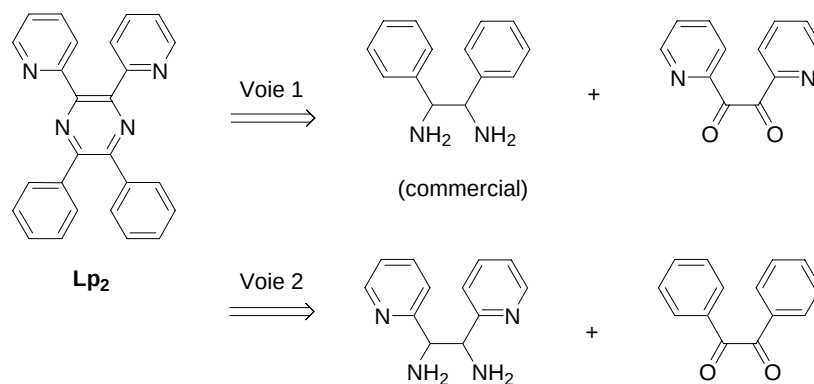
La deuxième étape est une étape de condensation de la pyridoïne **5** en présence d'acétate d'ammonium à 140°C (schéma 13). A température ambiante, la pyrazine précipite et est récupérée par simple filtration.



**Schéma 13**

## 2. Synthèse du ligand **Lp<sub>2</sub>**

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

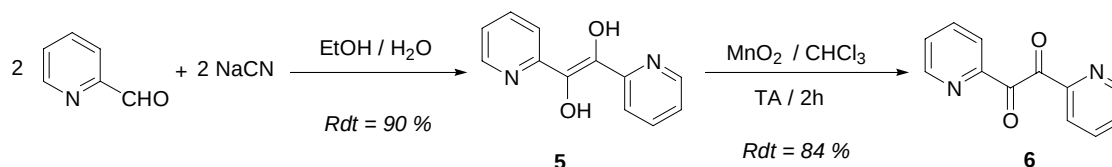


**Schéma 14**

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

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

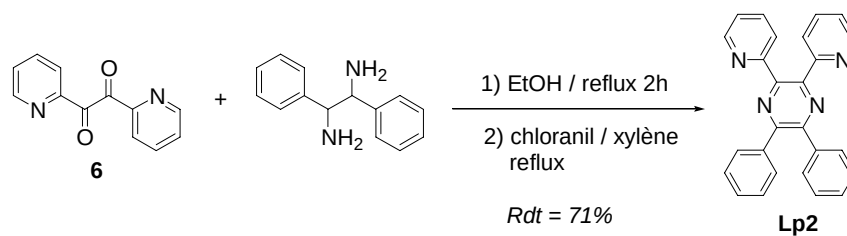
Comme nous l'avons vu dans la synthèse du ligand pontant **Lp<sub>1</sub>**, une réaction de condensation benzoïne à partir du 2-pyridylcarboxaldéhyde conduit au composé **5**. Une oxydation de ce dernier par réaction avec du dioxyde de manganèse dans le chloroforme à température ambiante, suivie d'une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



**Schéma 15**

#### Synthèse de la pyrazine

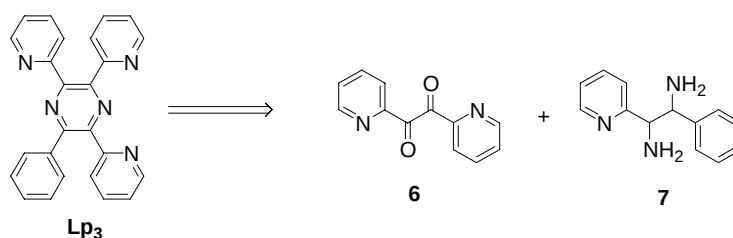
La condensation de la dicétone **6** avec la 1,2-diphényléthylènediamine, suivie d'une oxydation par le chloranil au reflux du xylène conduit à la pyrazine attendue **Lp<sub>2</sub>**. Celle-ci est ensuite purifiée par recristallisation dans le xylène et est obtenue avec un rendement global de 71 % (schéma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



**Schéma 16**

### 3. Synthèse du ligand **Lp<sub>3</sub>** monocyclométallant

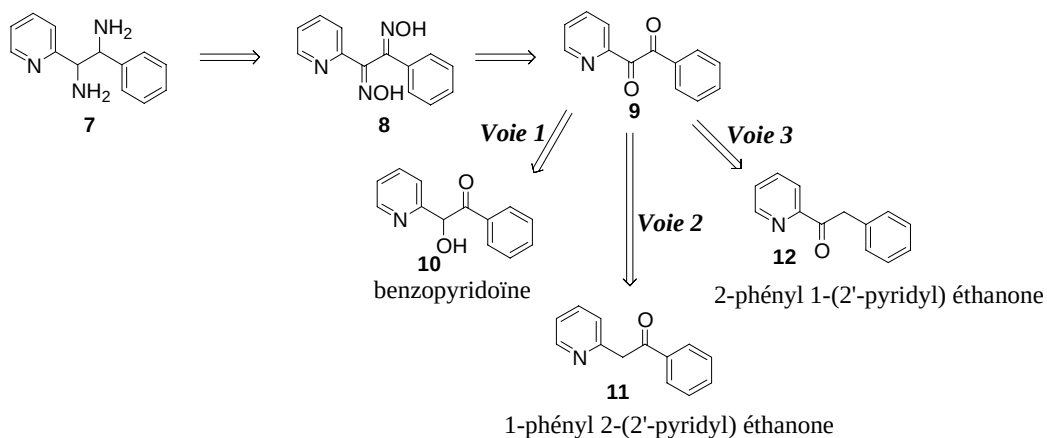
Se basant sur les synthèses déjà réalisées dans ce chapitre, nous avons choisi la voie de rétrosynthèse présentée dans le schéma 17 afin de conduire au ligand **Lp<sub>3</sub>**.



**Schéma 17**

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

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



**Schéma 18**



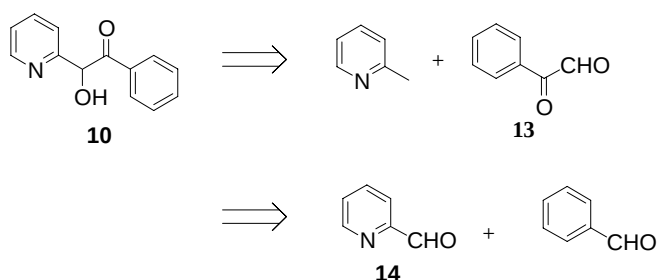
La préparation de la dicétone peut être envisagée de différentes manières et notamment à partir des trois composés proposés ici :

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

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

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

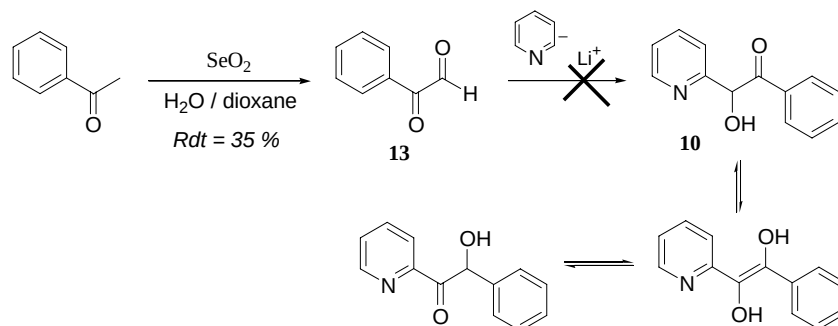
- ✓ par addition nucléophile du lithien de la picoline sur le phénylglyoxal **13**,
- ✓ par la réaction de condensation benzoïne.



**Schéma 19**

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

Le phénylglyoxal **13** est obtenu par oxydation grâce à  $\text{SeO}_2$  de l'acétophénone dans un mélange eau / dioxane<sup>77</sup> (schéma 20).



**Schéma 20**

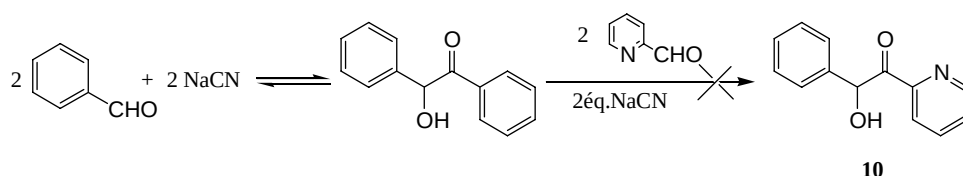
<sup>77</sup> *Organic Reactions*, 5, 331

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

## ii. Préparation de la benzopyridoïne par condensation benzoïne

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

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



**Schéma 21**

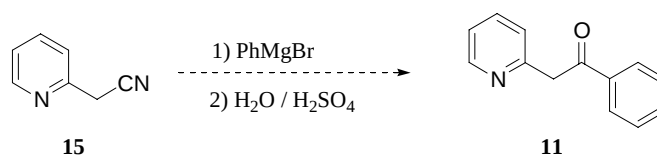
Lors des essais réalisés, nous avons obtenu un mélange des deux benzoïnes symétriques : la pyridoïne et la benzoïne mais non la benzopyridoïne attendue. Etant donnée la réversibilité de la réaction, la préparation de benzoïnes mixtes ne peut se faire qu'à condition qu'elles soient plus stables que les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

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

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

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

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



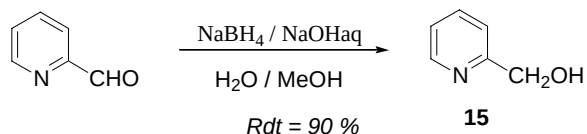
**Schéma 22**

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

### Synthèse du 2-pyridyl carbinol

Des essais de réduction de l'acide picolinique ont été réalisés avec différents réducteurs. L'utilisation de  $\text{LiAlH}_4$  n'a conduit à l'alcool qu'avec un très faible rendement (10%). D'autres hydrures ont été testés comme les complexes  $\text{BH}_3 / \text{THF}$  et  $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3 / \text{THF}$  et n'ont pas menés au produit désiré mais au 2-pyridinecarboxaldéhyde.

Le 2-pyridyl méthanol a finalement été obtenu avec un rendement de 90% par réduction du 2-pyridinecarboxaldéhyde avec  $\text{NaBH}_4$  (schéma 23).



**Schéma 23**

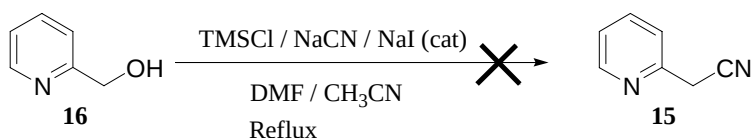
### Synthèse du 2-pyridylacétonitrile

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

#### ✓ par substitution nucléophile du 2-pyridyl carbinol

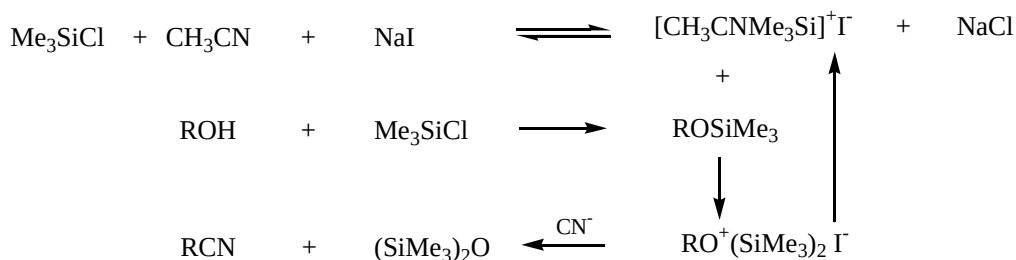
R. Davis et K.G. Untch<sup>78</sup> décrivent la préparation d'un nitrile à partir de l'alcool correspondant en une seule étape. Nous l'appliquons dans notre cas (schéma 24) :

<sup>78</sup> R. Davis, K. G. Untch, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2985



**Schéma 24**

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



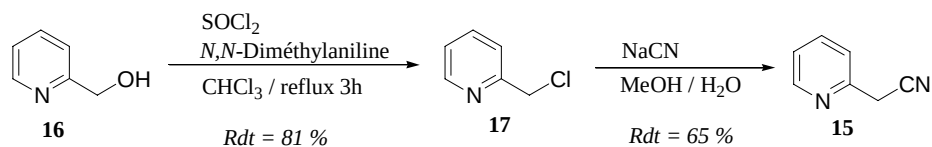
**Schéma 25**

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

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

✓ *Par l'intermédiaire du dérivé chloré :*

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

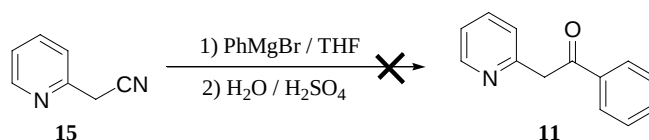


**Schéma 26**

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

Condensation du bromure de phénylmagnésium sur le 2-pyridyl acétonitrile

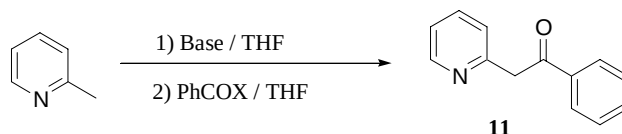
Des essais d'addition du bromure de phénylmagnésium sur le nitrile **15** n'ont pas conduit à la cétone **11** (schéma 27).



**Schéma 27**

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

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



**Schéma 28**

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

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

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

Cette voie a été testée suite au rendement encourageant de Katritzky *et al.*<sup>79</sup> (57 %) résultats publiés après Bergman et Rosenthal<sup>80</sup> qui n'avaient obtenu qu'un rendement de 7 %.

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

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

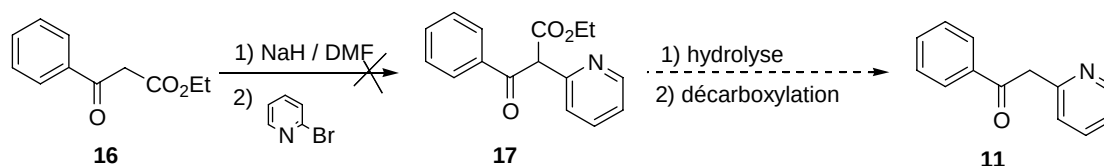


Schéma 29

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

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

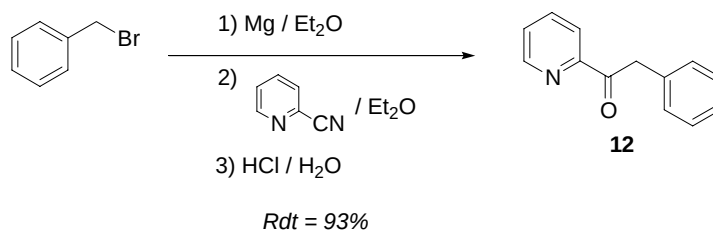
i. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthanone

Eistert et Endres<sup>81</sup> décrivent la synthèse de la cétone **12** par réaction du bromure de benzylmagnésium sur le 2-pyridylacétonitrile suivie d'une hydrolyse acide. Le composé **12** a été obtenu selon cette méthode, après purification sur colonne de silice, avec un rendement de 93 % (schéma 30).

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

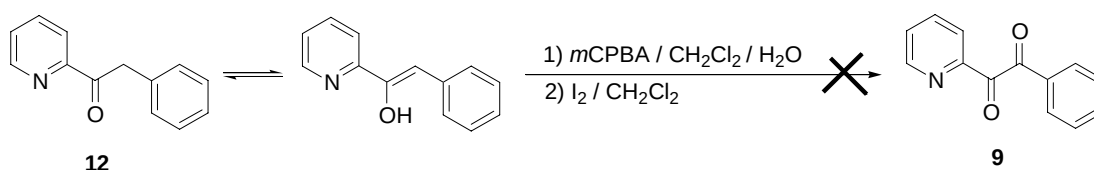
<sup>80</sup> E. Bergmann, W. Rosenthal, *J. Prakt. Chem.*, **1932**, 135, 267

<sup>81</sup> B. Eistert, E. Endres, *Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, 734, 56

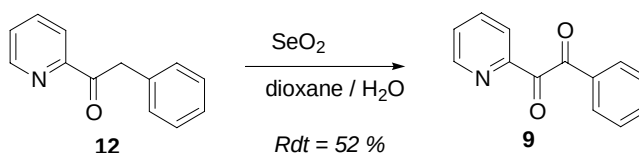


ii. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthane dione

Heirtzler<sup>82</sup> décrit l'oxydation de la cétone **12** par l'acide méta-chloro perbenzoïque, *m*CPBA, suivie d'un traitement au diiode. Cette voie n'a pas abouti à la dicétone désirée **9** (schéma 31).



De manière plus classique, l'oxydation de la cétone **12** par du dioxyde de sélénium dans un mélange dioxane / H<sub>2</sub>O a conduit à la dicétone avec un rendement satisfaisant (schéma 32).

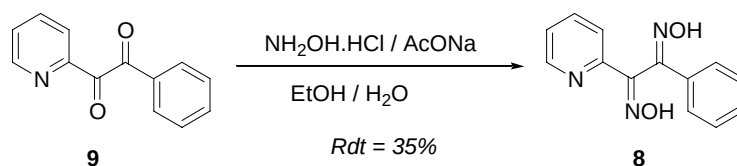


iii. Préparation de la 2-phényl 1-(2'-pyridyl) éthylène dioxime

La dioxime correspondante **8** a été ensuite préparée en présence d'un excès d'hydroxylamine dans un mélange éthanol / eau<sup>83</sup> et obtenue avec un rendement de 72 %.

<sup>82</sup> F. R. Heirtzler, *Synlett*, **1999**, 8, 1203

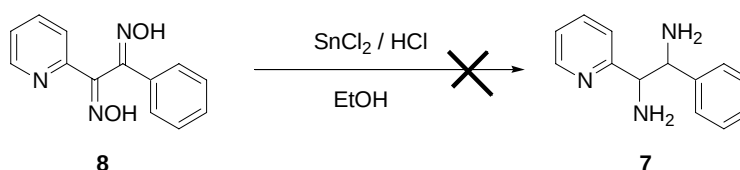
<sup>83</sup> M. Putala, N. Kastner-Pustet, A. Mannschreck, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2001**, 12, 3333



**Schéma 33**

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

Une réduction des fonctions oximes<sup>83</sup> par  $\text{SnCl}_2$  devrait conduire à la diamine correspondante **7** (schéma 34). A ce jour, un seul essai qui s'est révélé infructueux a été réalisé. D'autres essais ou méthodes sont à étudier.



**Schéma 34**

Disposant des ligands pontants **Lp<sub>1</sub>** et **Lp<sub>2</sub>**, des complexes binucléaires de ruthénium (II) ont été préparés puis leurs propriétés physico-chimiques étudiées.

**D. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)**

Les complexes hétéroleptiques de ruthénium(II) ont été préparés, classiquement, à partir des complexes de ruthénium  $\text{Ru(L)Cl}_3$ , les trois ligands chloro étant ensuite substitués par le deuxième ligand tridentate.

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

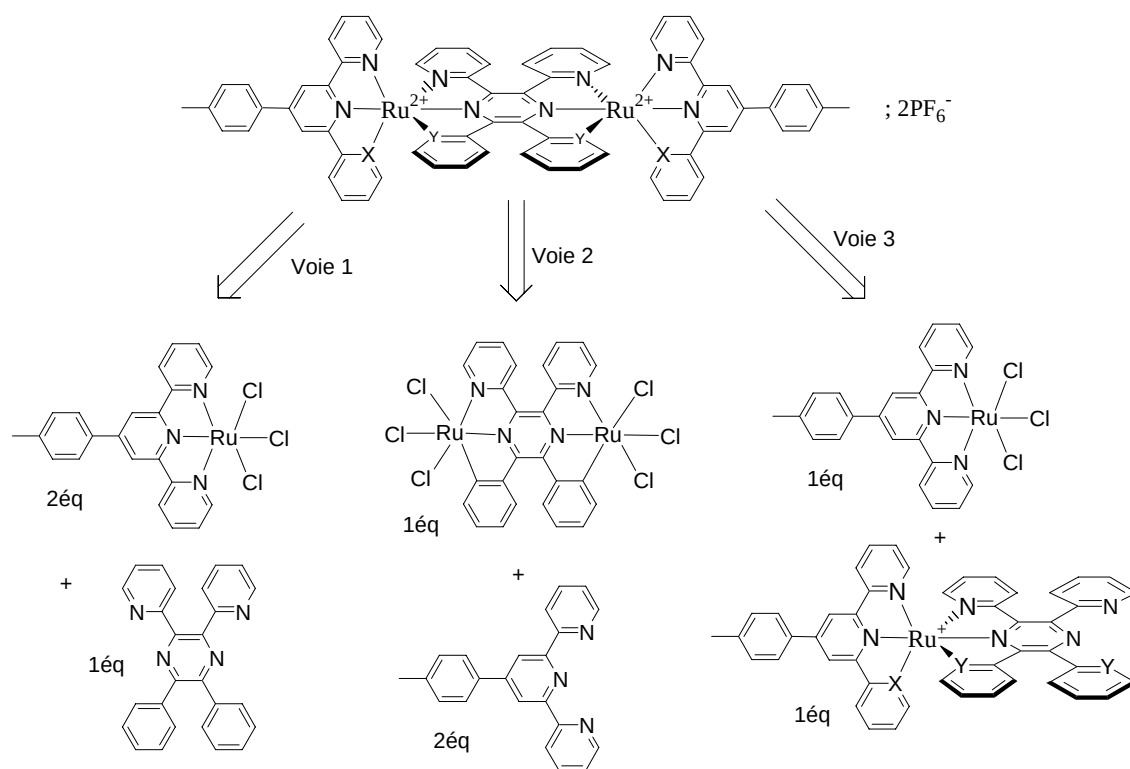
<sup>83</sup> M. Putala, N. Kastner-Pustet, A. Mannschreck, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2001**, 12, 3333



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

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

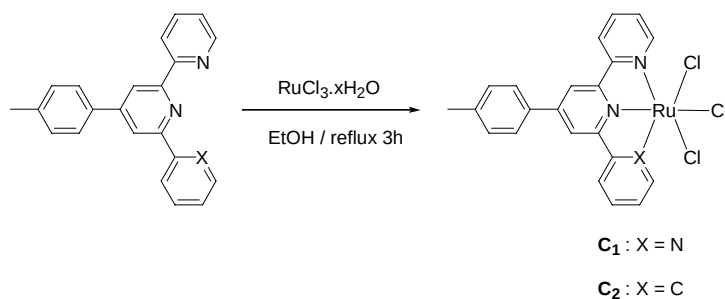
Aussi, notre stratégie de synthèse a été de préparer dans un premier temps les complexes mononucléaires puis de les remettre en réaction avec un équivalent de ligand ancillaire complexé au ruthénium (voie 3 schéma 35).



**Schéma 35**

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

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

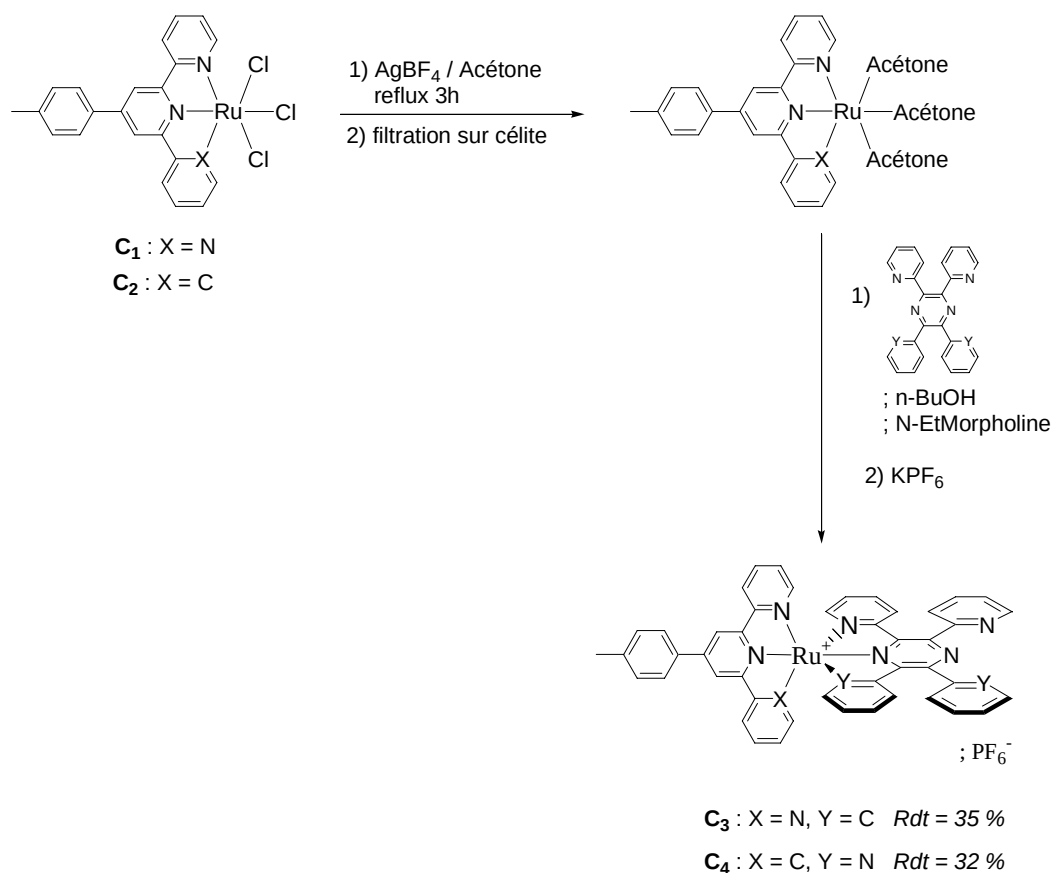


**Schéma 36**

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

## 2. Préparation des complexes mononucléaires

Les complexes  $\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_3$  précédemment préparés sont chauffés au reflux de l'acétone en présence d' $\text{AgBF}_4$  ; les ligands chloros sont ainsi substitués par des molécules de solvant, plus labiles, qui rendra plus facile la coordination par le deuxième ligand (schéma 37). Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur célite pour éliminer le chlorure d'argent. Après ajout de DMF afin de ne pas chauffer le composé à sec, l'acétone est évaporée sous vide et le deuxième ligand est ajouté en présence d'un réducteur, la N-éthylmorpholine dans notre cas. En effet, dans les complexes  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$ , le ruthénium est au degré d'oxydation (III).



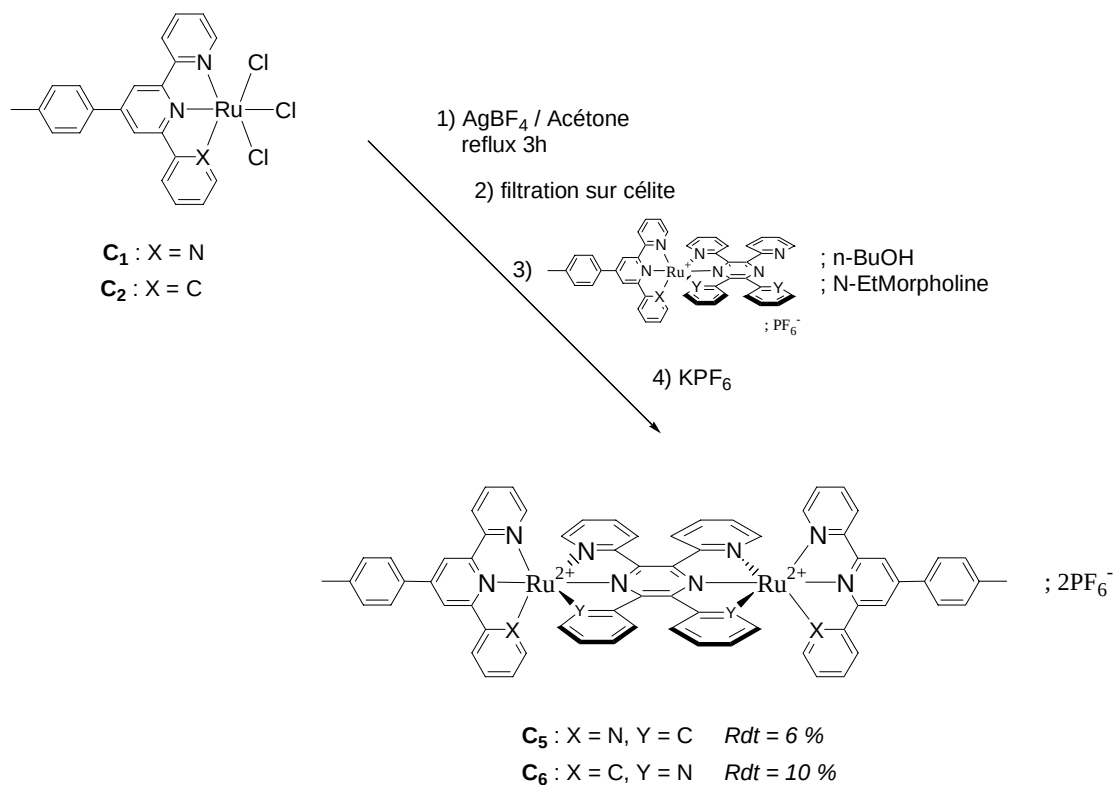
**Schéma 37**

Les complexes mononucléaires sont purifiés sur colonne de silice avec comme éluant un mélange acétone/eau/ $\text{KNO}_3$  saturée 9:1:0,1. Après précipitation sous forme de sels d'hexafluorophosphate, les complexes  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$  sont obtenus avec des rendements de 35 % et 32 % respectivement.

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

### 3. Préparation des complexes binucléaires

Un équivalent de ligand ancillaire complexé à  $\text{RuCl}_3$  est de la même manière que précédemment « déchloré » par  $\text{AgBF}_4$  puis mis en réaction avec un équivalent de complexe mononucléaire (schéma 38).



**Schéma 38**

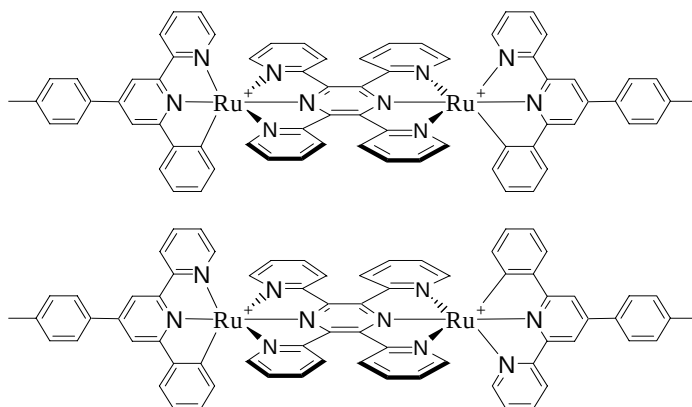
La synthèse de ces complexes a présenté de nombreux problèmes, notamment de faibles rendements dus à l'instabilité présumée des complexes bis-cyclométallés. En effet, nous avons observé que le complexe **C<sub>5</sub>** est instable après plusieurs heures en solution. L'un des sites cyclométallés se décomplexe vraisemblablement au profit d'une molécule de solvant. La purification sur colonne doit donc se faire très rapidement ainsi que la précipitation avec l'anion hexafluorophosphate comme contre ion. Une analyse des complexes par spectroscopie de masse selon la méthode électrospray est à exclure car elle semble provoquer une décomplexation suite à l'augmentation du degré d'oxydation du ruthénium. Dans le cas du complexe **C<sub>6</sub>**, le ligand semble trop court pour réaliser une bis-cyclométallation qui entraînerait une distorsion trop importante pour que le ligand bis-cyclométallé soit stable.

## E. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

### 1. Spectroscopie $^1\text{H}$ RMN

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

L'ajout d'un réducteur comme l'hydrosulfite de sodium dissout dans quelques gouttes de  $\text{D}_2\text{O}$  permet de réduire le ruthénium(II) éventuellement oxydé en Ru(III) qui pourrait empêcher une bonne résolution du spectre. Malgré ceci, l'analyse des spectres RMN s'est révélée très difficile pour les complexes préparés qu'il s'agisse des mononucléaires ou des dinucléaires (*cf* annexes). Davantage d'accumulations et une fréquence de résonance plus élevée semblent nécessaires. Remarquons aussi que pour le complexe  $\text{C}_6$ , deux isomères, présentés dans la figure 27, à priori non séparables sont probablement obtenus dans une proportion 50/50, ce qui rend l'identification encore plus compliquée.



**Figure 27 :** Deux isomères possibles

### 2. Spectroscopie de masse

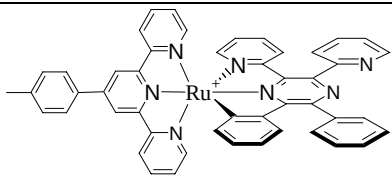
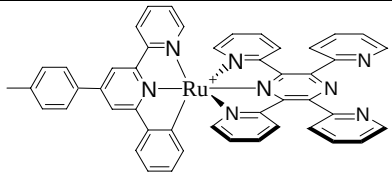
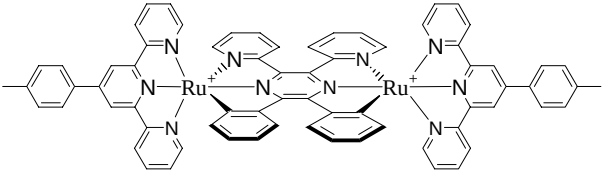
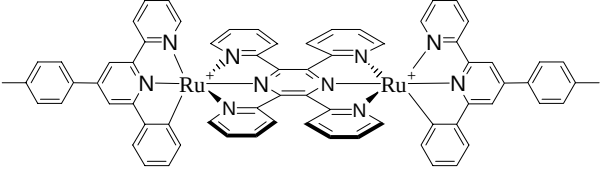
Les complexes mononucléaires ont été caractérisés par la méthode électrospray. Les pics caractéristiques observés sont alors  $[\text{M-PF}_6]^+$ .

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

selon la méthode MALDI-TOFF, méthode d'ailleurs émergente pour ce type de composés<sup>84</sup>. Les pics caractéristiques observés ont alors été  $[M-2PF_6]^+$  pour **C**<sub>5</sub> et  $[M-2PF_6-2H]^+$  pour **C**<sub>6</sub> ; le pic correspondant au complexe est également présent dans le spectre de masse des composés binucléaires.

### 3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible

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

| Complexe                                                                                                     | $\lambda_{\max}$ (nm)<br>[ CH <sub>3</sub> CN ] | $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$<br>( L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) | E <sub>MLCT</sub><br>(eV) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| <br><b>C</b> <sub>3</sub>   | 529<br>363<br>318<br>283                        | 6,5<br>11,4<br>19,5<br>24,1                                                  | 2,34                      |
| <br><b>C</b> <sub>4</sub>  | 509<br>338<br>313<br>285                        | 13,7<br>36,2<br>37,2<br>44,4                                                 | 2,44                      |
| <br><b>C</b> <sub>5</sub> | 565<br>378<br>315<br>286                        | 12<br>17<br>47<br>62                                                         | 2,19                      |
| <br><b>C</b> <sub>6</sub> | 530<br>365<br>314<br>287                        | 22<br>38<br>105<br>126                                                       | 2,34                      |

**Tableau 2** : Caractéristiques d'absorption des complexes **C**<sub>3</sub> à **C**<sub>6</sub>

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

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

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

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

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

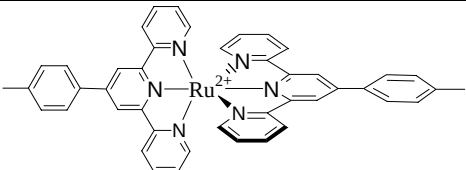
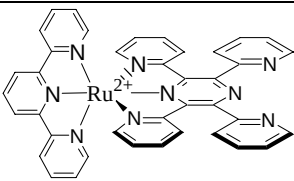
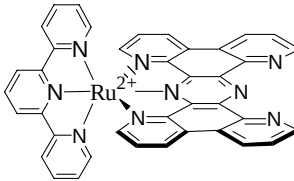
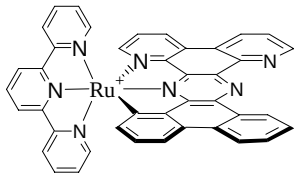
Dans le complexe non cyclométallé  $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})]^{2+}$ , l'énergie de transition est de 2,61 eV (tableau 3). Comme attendu dans les complexes mononucléaires cyclométallés, cette énergie est abaissée ; en effet, elle est respectivement de 2,34 et 2,44 eV pour les complexes **C<sub>3</sub>** et **C<sub>4</sub>**. On peut noter que la baisse de l'énergie de la transition  $^1\text{MLCT}$  est plus importante lorsque la cyclométallation est située sur le ligand pyrazinique. Ceci confirme que l'électron excité est situé sur ce ligand. Lors de la coordination du second centre métallique, l'énergie de la transition MLCT est encore plus abaissée en raison de la stabilisation de l'orbitale LUMO.

Dans le complexe  $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tpy})]^{4+}$ , complexe analogue à **C<sub>5</sub>** et **C<sub>6</sub>** non-cyclométallé, la transition  $^1\text{MLCT}$  est de 2,24 eV. Le complexe **C<sub>5</sub>** présente une énergie de transition MLCT de 2,19 eV ; ce qui reflète bien l'effet de la cyclométallation qui réduit le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO. Par contre, un phénomène étonnant est constaté pour le complexe **C<sub>6</sub>**. En effet, en dépit du caractère fortement donneur de la cyclométallation, l'énergie de la transition MLCT est de 2,34 eV, soit supérieure à l'analogue non-cyclométallé. Cette observation n'est à ce jour pas expliquée. Notons que les bandes d'absorption observées dans le visible sont des bandes très larges, sous forme de plateau dans les complexes binucléaires. Ce qui rend la détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  imprécise. De plus, notre résultat est comparé avec une valeur de la littérature dans le même solvant, l'acétonitrile, bien

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

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

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

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

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

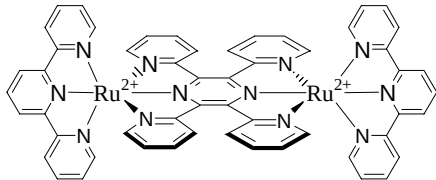
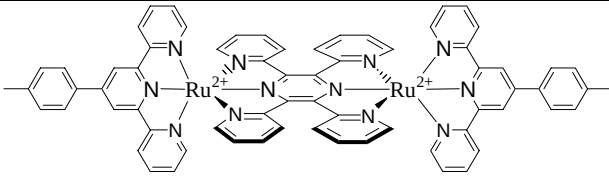
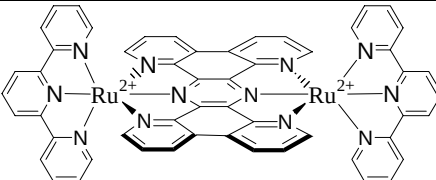
<sup>85</sup> J.- P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, V. Balzani, L. De Cola, L. Flamigni, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4230

<sup>68c</sup> L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

<sup>70</sup> A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

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



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

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

#### 4. Spectroscopie d'émission

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

Aucun des complexes cyclométallés **C**<sub>3</sub>, **C**<sub>4</sub>, **C**<sub>5</sub> et **C**<sub>6</sub> n'émet à température ambiante. Ceci peut être expliqué par la dissymétrie des complexes et par la distorsion engendrée par la cyclométallation. En effet, les distorsions dans les complexes tridentates ont pour effet de rapprocher les niveaux énergétiques <sup>3</sup>MLCT et <sup>3</sup>MC, entraînant ainsi une désactivation plus rapide de l'état excité<sup>86</sup>. Dans ces complexes, les effets de la cyclométallation ne semblent pas suffisants pour contrecarrer les effets de distorsion et de dissymétrie.

<sup>68c</sup> L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

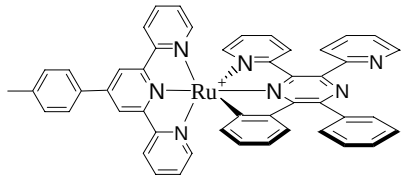
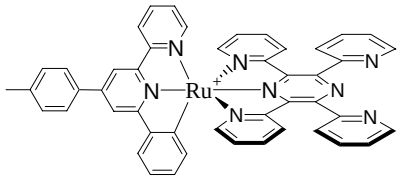
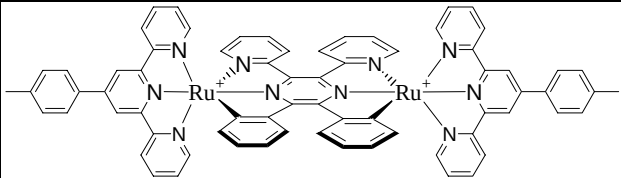
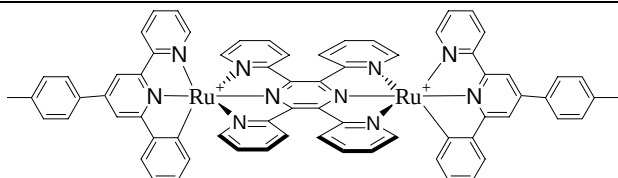
<sup>64</sup> J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

<sup>70</sup> A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

<sup>86</sup> V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Warwick, **1991**

## 5. Electrochimie

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

| Complexe                                                                                     | $E_p$<br>V/SCE                                          | $\Delta E_p$<br>( mV )         | Attribution                              | Kc         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|------------|
| <br>$C_3$   | 0,83<br>-1,19<br>-1,40<br>-1,56                         | 110<br>Irrév<br>Irrév<br>Irrév | $Ru^{II}/Ru^{III}$                       | /          |
| <br>$C_4$   | 0,86<br>-0,76<br>-1,19<br>-1,45                         | 70<br>Irrév<br>Irrév<br>Irrév  | $Ru^{II}/Ru^{III}$                       | /          |
| <br>$C_5$  | 0,65<br>0,48<br>aucun signal<br>détecté en<br>réduction | 70<br>60                       | $Ru^{II}/Ru^{III}$<br>$Ru^{II}/Ru^{III}$ | $7,5.10^2$ |
| <br>$C_6$ | 0,91<br>0,39<br>-0,98<br>-1,51                          | 80<br>70<br>Irrév<br>Irrév     | $Ru^{II}/Ru^{III}$<br>$Ru^{II}/Ru^{III}$ | $6,2.10^8$ |

**Tableau 4 :** Caractéristiques électrochimiques des complexes caractéristiques  $C_3$  à  $C_6$

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

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

### Domaine des potentiels négatifs

En réduction, trois vagues irréversibles sont observées. La première vague de réduction établit le niveau de l'énergie de l'orbitale LUMO  $\pi^*$  centrée sur un ligand. On constate qu'elle se situe à des énergies bien plus hautes dans le complexe **C<sub>3</sub>** (-1,19 V) que dans le complexe **C<sub>4</sub>** (-0,76 V). Ceci est en accord avec l'addition d'un électron dans l'orbitale de plus basse énergie LUMO que nous avons vue localisée sur les ligands pyraziniques pontant. La cyclométallation augmentant la densité électronique, le ligand cyclométallant central est plus difficile à réduire d'où une déstabilisation de cette orbitale.

Toutefois, par rapport à **C<sub>4</sub>**, le complexe dinucléaire **C<sub>6</sub>**, présente un premier potentiel de réduction plus négatif de 0,2V ; ceci confirme le fait que la réduction ne se fait pas sur le ligand ancillaire puisqu'ils sont identiques dans **C<sub>4</sub>** et **C<sub>6</sub>**. Le ligand central pyrazinique est plus riche en électrons en raison du composé à valence mixte que nous allons mettre en évidence en oxydation. L'électron échangé entre les deux métaux étant momentanément situé sur le ligand central. Des mesures RPE seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

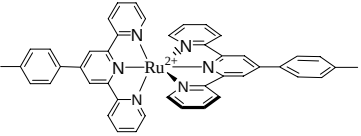
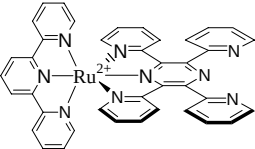
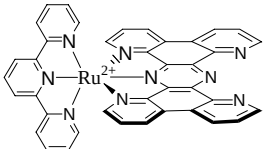
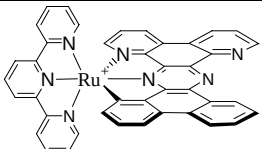
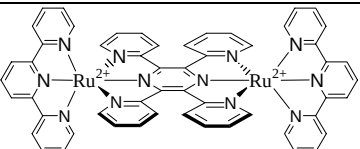
### Domaine des potentiels positifs

L'oxydation des complexes mononucléaires s'effectue à des potentiels légèrement plus bas dans le complexe **C<sub>3</sub>** (0,83 V) que dans le complexe **C<sub>4</sub>** (0,86 V). Ces valeurs reflètent la cyclométallation du ruthénium qui abaisse le potentiel redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  d'environ 0,7 V par substitution de N par C. L'énergie de l'orbitale HOMO est un peu plus déstabilisée dans le complexe présentant la cyclométallation sur le ligand pyrazinique.

Les complexes binucléaires **C<sub>5</sub>** (0,65 / 0,48 V) et **C<sub>6</sub>** (0,91 / 0,39 V) montrent deux vagues réversibles. Nous sommes bien en présence de complexes à valences mixtes. Ces valeurs nettement plus basses que celles du complexe analogue (distances intermétalliques pratiquement identiques) non-cyclométallé  $[(\text{tpp})\text{Ru}(\text{tpp})\text{Ru}(\text{tpp})]^{4+}$  (1,70/ 1,40V) reflètent là encore l'effet de la cyclométallation et de la deuxième chélation qui rendent la première oxydation plus facile.

Les constantes de comproportionation, **Kc**, reflètent la stabilité du complexe à valence mixte et ont été calculées, comme expliqué dans le chapitre 1, selon la méthode électrochimique<sup>87</sup> en utilisant la relation suivante :  $Kc = e^{(F \cdot \Delta E / RT)} = 10^{\Delta E / 59,16}$

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

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

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

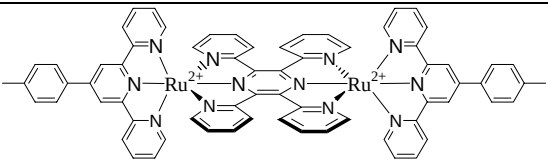
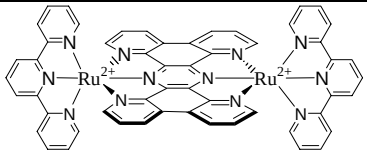
<sup>87</sup> R.L. Meyers, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 980

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

<sup>68c</sup> L.M. Vogler, B. Scott, K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 898

<sup>70</sup> A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

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

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

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

Dans le complexe  $C_5$ , la différence entre le premier et le second potentiel d'oxydation est de 170 mV ; elle est significativement moins importante que dans le complexe non-cyclométallé ( $\Delta E = 300$  mV). Les liaisons Ru-C étant plus courtes que les liaisons Ru-N, la distorsion induite par la bis-cyclométallation sur le ligand pontant dans  $C_5$  doit diminuer la conjugaison électronique et ainsi  $\Delta E_{1/2}$ , entraînant une valeur de la constante Kc plus faible. Remarquons que des complexes binucléaires bis-cyclométallés ont déjà été préparés<sup>68</sup> et n'ont pas posé ce problème d'instabilité. Le problème ici peut être lié à la petite taille du ligand pontant qui semble ne pas pouvoir subir une déformation angulaire suffisamment importante, pour assurer une bonne coordination. Des cations légèrement plus gros tels que Os(II) sont à envisager.

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

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

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

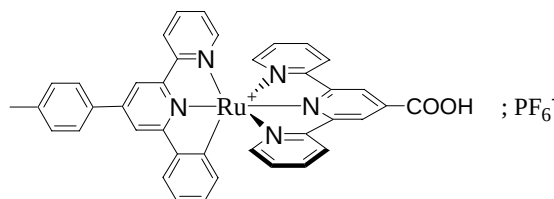
<sup>70</sup> A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5336

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

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

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

A notre connaissance, aucun complexe de ruthénium(II) cyclométallé n'a été étudié en tant que photosensibilisateur de  $\text{TiO}_2$ . Aussi, nous avons voulu étudier l'effet de la cyclométallation dans un complexe mononucléaire de ruthénium(II) à ligand tridentate, utilisé en tant que photosensibilisateur de  $\text{TiO}_2$  dans une cellule solaire de type DSSC. Pour cela, le complexe envisagé est constitué d'une part d'un ligand tridentate cyclométallant et d'autre part, d'un ligand terpyridinique porteur d'une fonction carboxylique qui permettra l'accrochage sur  $\text{TiO}_2$  (figure 28).



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

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

- ✓ oxydation de la 4'-méthyl-2,2':6',2''-terpyridine<sup>88</sup>,
- ✓ carbéthoxylation de la 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine en présence de CO et d'éthanol<sup>89</sup>,
- ✓ couplage de Stille entre la 2-(tributylstannyl)pyridine et le 2,6-dibromopyridine-4-carboxylate d'éthyle<sup>90</sup>.

Pour notre part, nous avons choisi d'appliquer une méthode récemment développée au laboratoire à partir des complexes correspondants porteurs d'un groupement furanne précurseur de la fonction carboxylique par oxydation par le permanganate de potassium<sup>91</sup>.

<sup>88</sup> 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

<sup>89</sup> A. El-ghayouri, R. Ziessel, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 4473

<sup>90</sup> R. A. Fallahpour, *Synthesis*, **2000**, 8, 1138

<sup>91</sup> J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1767

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

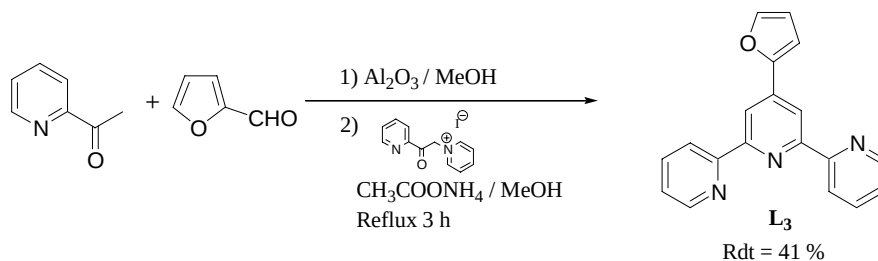
### A. Synthèse des ligands

Les ligands nécessaires à la synthèse des complexes envisagés sont :

- ✓ la 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L<sub>1</sub>**,
- ✓ la 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine, **L<sub>2</sub>**,
- ✓ et la 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine, **L<sub>3</sub>**, qui à partir du complexe de ruthénium(II) mènera, par oxydation au KMnO<sub>4</sub>, au complexe porteur de la fonction COOH.

La synthèse des ligands **L<sub>1</sub>** et **L<sub>2</sub>** ayant été abordée dans le premier paragraphe, voyons à présent la synthèse de la 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine.

Le ligand **L<sub>3</sub>** a été préparé selon la méthode sur alumine<sup>80</sup>, expliquée dans le paragraphe précédent et a été obtenu avec un rendement de 41% (schéma 39).



**Schéma 39**

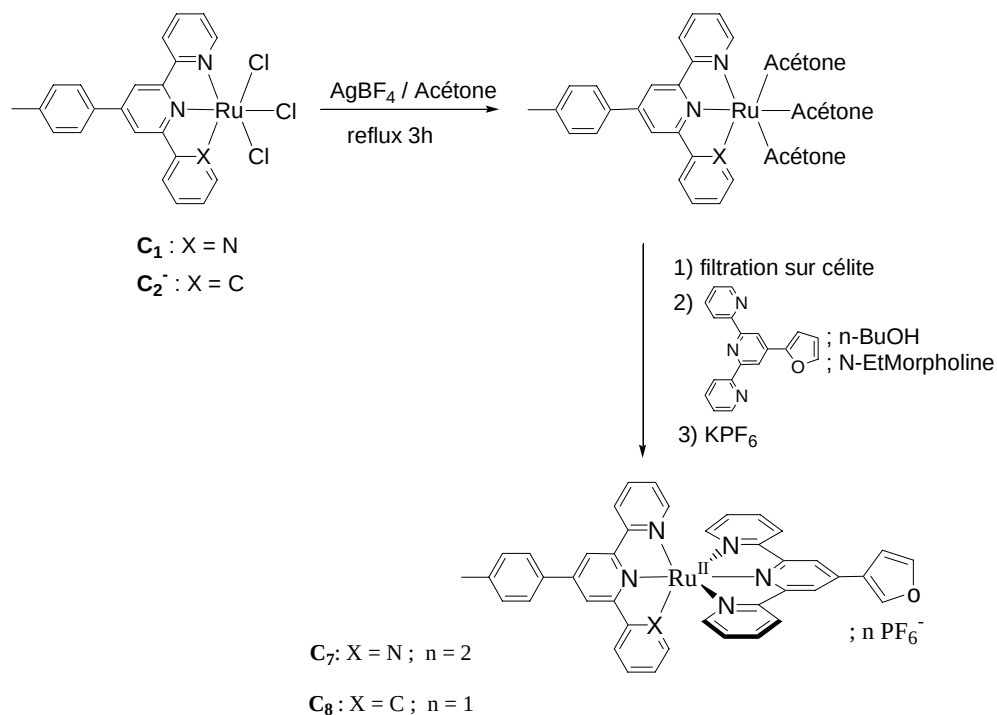
### B. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)

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

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

## 1. Préparation des complexes porteurs d'un furanne

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



**Schéma 40**

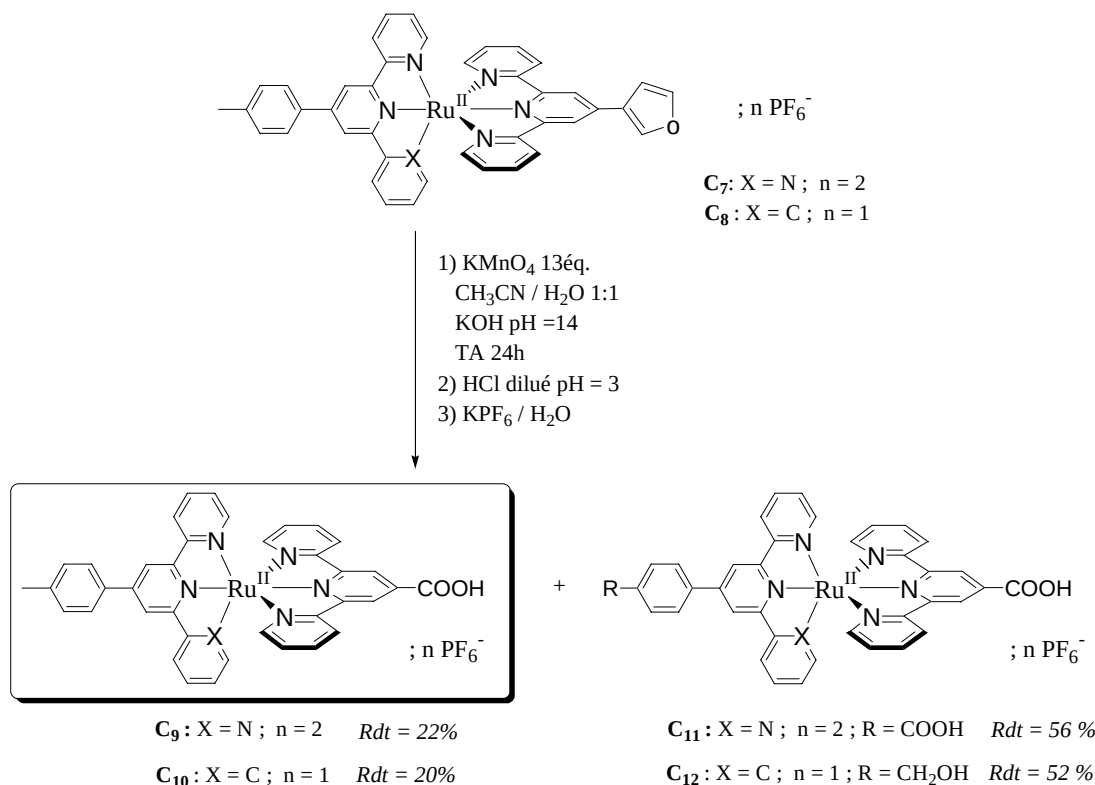
Les complexes  $\text{C}_7$  et  $\text{C}_8$  ont été directement engagés dans l'étape d'oxydation, sans purification préalable.

## 2. Oxydation du groupement furanne directement sur les complexes

L'oxydation du furanne a été réalisée à température ambiante par réaction d'un large excès de permanganate de potassium dans un mélange eau/acétonitrile 1:1 en milieu basique<sup>91</sup> (schéma 41).

<sup>91</sup> J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1767





**Schéma 41**

Le traitement de la réaction consiste à neutraliser l'excès de permanganate et régénérer le ruthénium sous son degré d'oxydation II par utilisation de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , à filtrer sur Célite le dioxyde de manganèse formé, à acidifier le milieu par ajout d' $\text{HCl}$  dilué et enfin à précipiter le complexe par addition d'un excès de  $\text{KPF}_6$  dissous dans de l'eau distillée et à évaporer l'acétonitrile. Le complexe est récupéré par filtration sur fritté. Un point important dans le traitement de la réaction est l'étape d'acidification. Le pH doit être ajusté à 3 afin d'éviter une éventuelle décomplexation par protonation du carbanion impliqué dans la cyclométallation.

Les complexes  $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{10}$  ont été obtenus avec des rendements de 22 % et 20 % respectivement.

Comme on pouvait le prévoir, deux produits sont obtenus pour chaque complexe mis en réaction : le produit attendu, porteur de la fonction acide ( $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{10}$ ), et celui dans lequel le  $\text{CH}_3$  du groupement tolyle est oxydé en acide carboxylique pour le complexe non-cyclométallé ( $\text{C}_{11}$ ) et en alcool pour le complexe cyclométallé ( $\text{C}_{12}$ ) (schéma 41).

## C. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

### 1. Spectroscopie $^1\text{H}$ RMN

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

Comme mentionné précédemment, afin d'avoir une résolution suffisante pour l'interprétation du spectre du complexe cyclométallé, il est souvent nécessaire d'ajouter dans le tube RMN contenant le complexe dissous dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 2-3 gouttes d'une solution d'hydrosulfite de sodium dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 2. Spectroscopie de masse

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

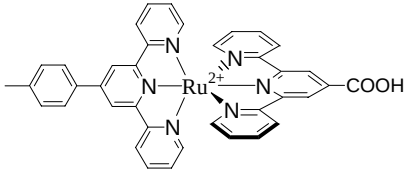
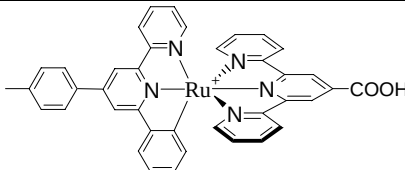
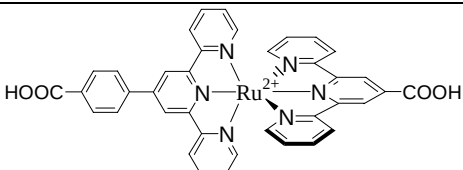
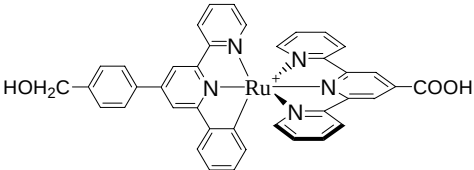
Plusieurs fragments sont observés, dont les pics caractéristiques  $[\text{M}-2\text{PF}_6^-]/2$  pour les complexes chargés deux fois positivement, et  $[\text{M}-\text{PF}_6^-]$  pour les complexes chargés une seule fois comme c'est le cas des complexes mononucléaires cyclométallés.

### 3. Spectroscopie d'absorption UV/Visible

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

Les spectres d'absorption des complexes **C<sub>9</sub>** et **C<sub>10</sub>** sont caractérisés par deux transitions dans l'UV et une plus faible dans la région du visible (tableau 6). Les transitions de plus grandes énergies, donc de plus faibles longueurs d'ondes sont centrées sur les ligands ( $^1\text{LC}$ ).

La transition MLCT est observée à 486 nm pour le complexe non-cyclométallé **C<sub>9</sub>**, et à 517 nm pour le complexe cyclométallé **C<sub>10</sub>**. Comme attendu, cette transition est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde dans les complexes cyclométallés. Le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est alors réduit en raison du caractère fortement donneur de la cyclométallation comme expliqué dans le chapitre 1.

| Complexe                                                                                                    | $\lambda_{\text{max}}$ (nm)<br>[ CH <sub>3</sub> CN ] | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$<br>( L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) | E <sub>MLCT</sub><br>(eV) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| <br><b>C<sub>9</sub></b>   | <b>486</b><br>310<br>274                              | <b>9.4</b><br>26.6<br>22.0                                                         | 2,55                      |
| <br><b>C<sub>10</sub></b>  | <b>517</b><br>321<br>283                              | <b>6.9</b><br>18.2<br>28.0                                                         | 2,40                      |
| <br><b>C<sub>11</sub></b>  | <b>484</b><br>313<br>333<br>275                       | Non déterminé<br>car produit que<br>partiellement<br>soluble                       | 2,56                      |
| <br><b>C<sub>12</sub></b> | <b>531</b><br>347<br>326<br>313<br>278                | <b>7,6</b><br>13,0<br>18,9<br>20,2<br>31,7                                         | 2,34                      |

**Tableau 6 :** Caractéristiques d'absorption des complexes **C<sub>9</sub>** à **C<sub>12</sub>**

En comparant les deux complexes non-cyclométallés obtenus **C<sub>9</sub>** et **C<sub>11</sub>**, nous pouvons noter que la transition MLCT est observée à des longueurs d'onde très proches. La substitution du groupement tolyle par le groupement  $\phi$ -COOH a donc peu d'effets sur l'énergie de la transition MLCT. Par contre, en comparant les complexes cyclométallés **C<sub>10</sub>** et **C<sub>12</sub>**, la substitution du groupement tolyle par un groupement  $\phi$ -CH<sub>2</sub>OH dans le complexe **C<sub>10</sub>** diminue considérablement le gap d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO. En effet, celui-ci est plus donneur que le groupement tolyle ; comme vu en introduction, l'ajout de groupements donneurs abaisse l'énergie de la transition MLCT.

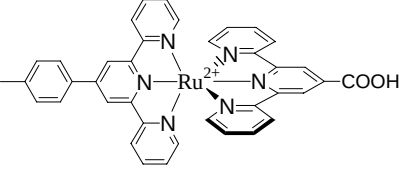
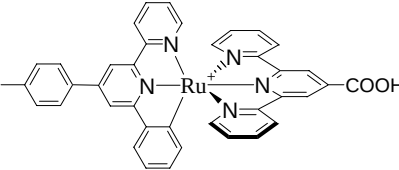
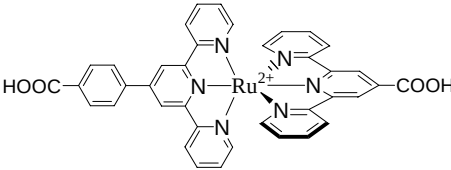
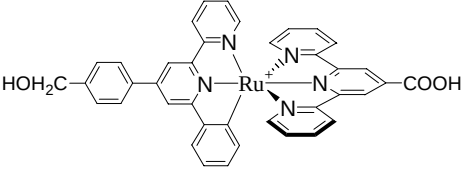
#### 4. Spectroscopie d'émission

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

Seul le complexe **C<sub>10</sub>** émet à température ambiante à 760 nm avec un faible rendement quantique ( $<5.10^{-5}$ ). De la même manière que dans le paragraphe 1, cette faible valeur de rendement quantique ainsi que l'absence de luminescence des autres complexes peuvent être expliquées d'une part par la dissymétrie des complexes qui désactive l'état excité.

#### 5. Electrochimie

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

| Complexe                                                                                                     | E <sub>p</sub><br>V/SCE                   | ΔE <sub>p</sub><br>( mV )             | Attribution                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>C<sub>9</sub></b>   | +0,97<br>-1,14<br>-1,44<br>-1,58          | 60<br>100<br>Irrév<br>Irrév           | Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup>                                        |
| <br><b>C<sub>10</sub></b> | +1,15<br>+0,56<br>-0,99<br>-1,32<br>-1,65 | 160<br>100<br>Irrév<br>Irrév<br>Irrév | Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>IV</sup><br>Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup> |
| <br><b>C<sub>11</sub></b> | +1,04<br>-1,30<br>-1,54                   | 60<br>Irrév<br>Irrév                  | Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup>                                        |
| <br><b>C<sub>12</sub></b> | +1,03<br>+0,35<br>-1,16<br>-1,47          | Irrév<br>60<br>Irrév<br>Irrév         | Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>IV</sup><br>Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup> |

**Tableau 7 :** Caractéristiques électrochimiques des complexes **C<sub>9</sub>** à **C<sub>12</sub>**

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

La vague d'oxydation correspondant à l'oxydation du Ru(II) en Ru(III) permet de comparer la position des orbitales HOMO des deux complexes **C<sub>9</sub>** et **C<sub>10</sub>** et donc l'effet de la cyclométallation. La valeur de  $E_{1/2}$  pour le couple  $\text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}}$  est de 0,97 V et de 0,56 V respectivement pour les complexes non-cyclométallé, **C<sub>9</sub>**, et cyclométallé, **C<sub>10</sub>**. La cyclométallation a donc pour conséquence une déstabilisation de 0,41 V de l'énergie de l'orbitale HOMO. La substitution du groupement tolyle par le groupement  $\phi$ -COOH dans le complexe **C<sub>11</sub>** n'augmente que très légèrement le potentiel d'oxydation du couple  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ . Dans le complexe cyclométallé, le groupement  $\phi$ -CH<sub>2</sub>OH obtenu a pour effet de diminuer encore davantage ce potentiel (0,35 V) par rapport à la cyclométallation seule (0,56 V).

Une deuxième vague d'oxydation irréversible est observée pour les complexes **C<sub>10</sub>** et **C<sub>12</sub>**, et semble correspondre à l'oxydation du couple  $\text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{IV}}$ . Le courant qui y correspond augmente avec la teneur en eau de l'électrolyte ; nous pensons donc l'attribuer à un phénomène d'électrocatalyse de l'eau en O<sub>2</sub> grâce au  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ . Cette hypothèse est toutefois à confirmer.

Dans le domaine des potentiels négatifs, les complexes **C<sub>9</sub>** et **C<sub>10</sub>** présentent chacun trois vagues, centrées sur les ligands. La première vague de réduction est située à -1,14 V pour le complexe non-cyclométallé **C<sub>9</sub>** et -0,99 V pour le complexe cyclométallé **C<sub>10</sub>**. L'orbitale LUMO est donc déstabilisée de 0,15 V dans le complexe cyclométallé en raison du caractère fortement donneur de la cyclométallation.

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

Dans les complexes **C<sub>11</sub>**, la substitution du groupement tolyle par le groupement  $\phi$ -COOH abaisse le premier potentiel de réduction ; on passe de -1,14 V dans **C<sub>9</sub>** à -1,30 V dans **C<sub>11</sub>**. Dans le complexe **C<sub>12</sub>**, le groupement -CH<sub>2</sub>OH par son effet donneur déplace le premier potentiel de réduction vers des potentiels plus négatifs (-1,16 V contre -0,95 V dans **C<sub>10</sub>**). L'effet plus surprenant du groupement  $\phi$  - COOH est à confirmer, nous sommes peut être en présence de l'espèce déprotonée.

## 6. Performances des complexes $C_9$ et $C_{10}$ en photosensibilisation

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

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

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

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

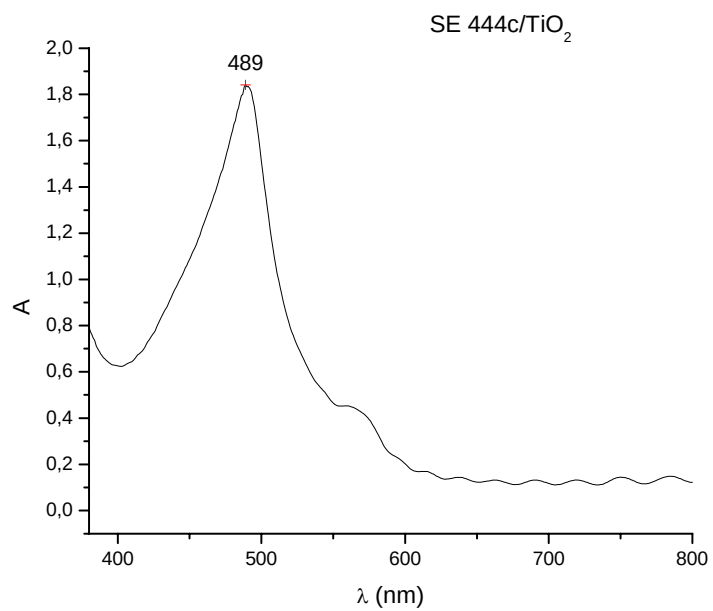
- ✓ L'efficacité de la capture de la lumière LHE, qui dépend des propriétés spectrales et photophysiques du sensibilisateur,
- ✓ Le rendement de l'injection de charge  $\phi_{inj}$ , qui dépend du potentiel redox de l'état excité et de sa durée de vie,
- ✓ L'efficacité de la collecte de charge  $\eta_{el}$ , qui dépend de la structure et de la morphologie de  $TiO_2$  :

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

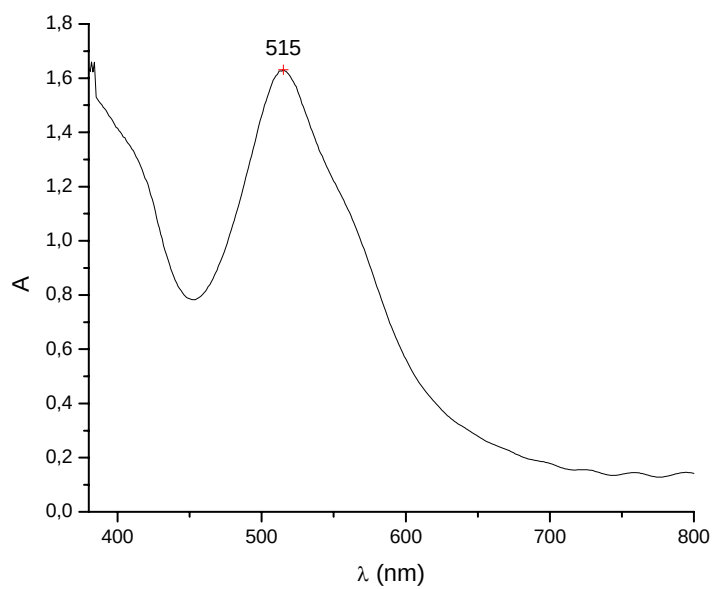
Des électrodes semi-conductrices de  $TiO_2$  ont été sensibilisées et étudiées par le Pr Bignozzi à l'Université de Ferrara.

Les figures 29 et 30 représentent les spectres d'absorption des complexes  $C_9$  et  $C_{10}$  absorbés à la surface de  $TiO_2$ .

On constate que les spectres d'absorption sont similaires à ceux des complexes en solution et présentent une MLCT à 489 et 515 nm pour les complexes  $C_9$  et  $C_{10}$  respectivement.

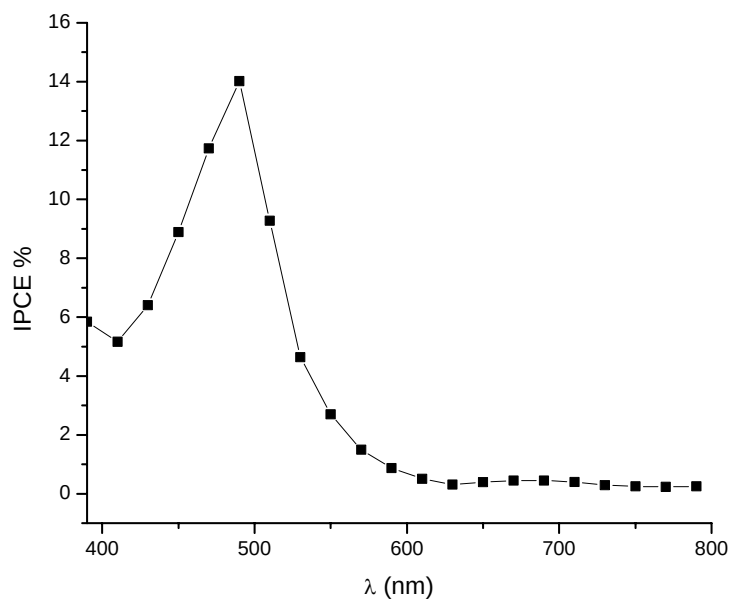


**Figure 29 :** Spectre d'absorption du complexe non-cyclométallé **C<sub>9</sub>** adsorbé sur TiO<sub>2</sub>.

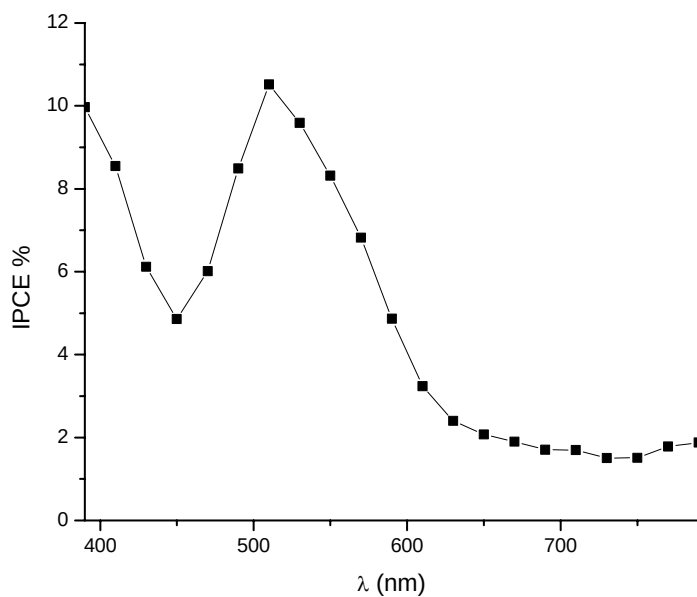


**Figure 30 :** Spectre d'absorption du complexe non-cyclométallé **C<sub>10</sub>** adsorbé sur TiO<sub>2</sub>.

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

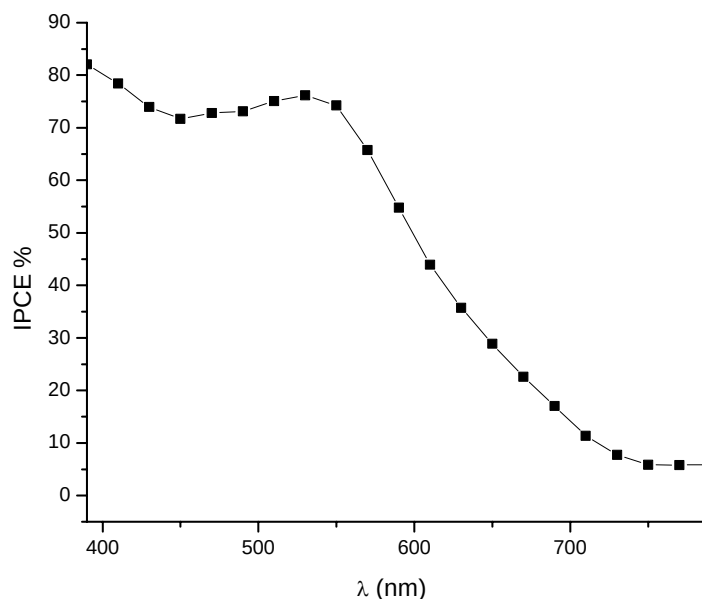


**Figure 31** : Spectre de photoaction de **C<sub>9</sub>**, mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple  $I_3^-/I^-$  0,5/0,05 M dans l'acétonitrile



**Figure 32** : Spectre de photoaction de **C<sub>10</sub>**, mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple  $I_3^-/I^-$  0,5/0,05 M dans l'acétonitrile





**Figure 33** : Spectre de photoaction de N3 ( $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{DCB})_2(\text{NCS})_2]$ ), mesuré dans une cellule solaire type DSSC en présence du couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  0,5/0,05 M dans l'acétonitrile

Les spectres de photoaction des complexes  $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{10}$  montrent une valeur d'IPCE maximale de l'ordre de 15 et 10 % respectivement, aux longueurs d'onde d'absorption maximales, 489 et 515 nm respectivement. Les spectres de photoaction sont très proches des spectres d'absorption observés une fois les complexes adsorbés à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Ceci montre bien que l'état excité du sensibilisateur est responsable du photocourant.

La faible efficacité de conversion observée par rapport au standard N3 (figure 34) ne peut être expliquée par une faible efficacité de capture de la lumière puisque pour les deux complexes  $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{10}$  les photoélectrodes sensibilisées montrent dans le visible une densité optique (1,8 et 1,6 respectivement) suffisamment élevée pour permettre une quasi-totale absorption des photons de ce domaine spectral. D'autre part, les potentiels redox des colorants sont assez positifs pour subir une réduction par le couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  qui agit comme transporteur de l'électron dans les cellules DSSC. Aussi, cette faible valeur d'IPCE ne peut pas être due à une régénération lente du colorant du moins si on se base sur les valeurs des potentiels redox des colorants et du couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ .

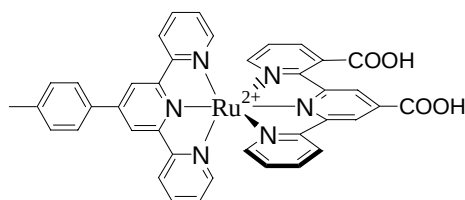
Une autre explication envisageable est le fait que l'efficacité d'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur dépend du couplage électronique, du type de liaison formée avec  $\text{TiO}_2$  et du potentiel d'oxydation de l'état excité. Les deux complexes  $\text{C}_9$

et **C**<sub>10</sub> montrent un potentiel d'oxydation de l'état excité de l'ordre de -1,0 V/SCE, ce qui est environ 400-500mV plus négatif que le niveau de la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> en présence de cations du lithium dans l'acétonitrile. Ainsi, le potentiel de l'état excité ne peut pas être responsable de la faible valeur de l'IPCE. En se basant sur les  $\lambda_{\text{max}}$  d'absorption dans le visible, la position du couple Ru/Ru\* est :

✓ pour **C**<sub>9</sub> :  $0,97 - 1240/486 = -1,58\text{V/SCE}$

✓ pour **C**<sub>10</sub> :  $1,15 - 1240/515 = -1,24\text{V/SCE}$

Enfin, le couplage électronique entre les états excités et la bande de conduction du dioxyde de titane peut être un facteur limitant de l'injection de charge : il est possible qu'un seul groupement carboxylique ne permette pas un recouvrement satisfaisant entre les orbitales moléculaires anti-liantes de la terpyridine impliquée dans la transition MLCT et les états accepteur du semi-conducteur. En effet, le complexe analogue à **C**<sub>9</sub>, (préparé dans un travail précédent du laboratoire thèse de J.C. Raboin) porteur de deux fonctions carboxyliques (figure 34), montre une valeur d'IPCE maximale de l'ordre de 70% pour  $\lambda = 500\text{ nm}$ <sup>92</sup> (valeur comparable au résultat obtenu avec N3).



**Figure 34** : Complexe analogue à **C**<sub>9</sub> porteur de deux fonctions carboxyliques

Il est également possible que l'orbitale LUMO soit centrée sur le ligand porteur du groupement toyle et que l'électron excité soit alors localisé sur ce ligand tridentate plutôt que sur la terpyridine accrochée au TiO<sub>2</sub>. En effet, dans le complexe analogue à **C**<sub>9</sub> portant deux groupements carboxyliques (figure 34), le premier potentiel de réduction est observé à -1,38 V. L'orbitale LUMO est donc plus haute en énergie dans ce complexe que dans **C**<sub>9</sub>.

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

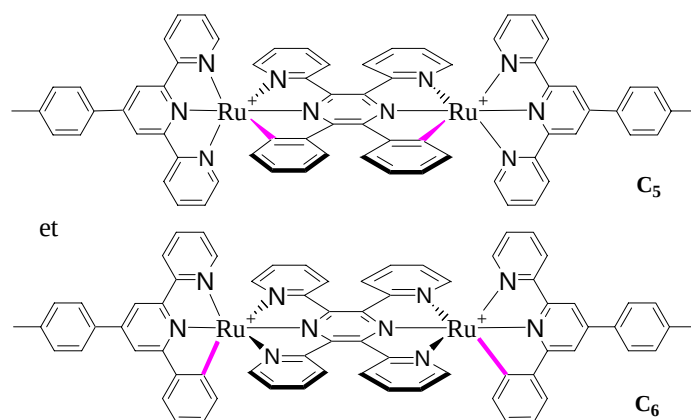
<sup>92</sup> M. Beley, C.- A. Bignozzi, G. Kirsch, M. Alebbi, J.-C. Raboin, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 318, 197

pas compensé dans **C<sub>10</sub>**. La présence d'une seule fonction carboxylique sur une terpyridine semble un facteur défavorable à la sensibilisation de TiO<sub>2</sub>.

#### IV. Conclusion

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

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



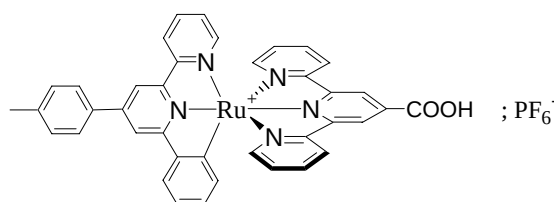
**Figure 35 :** Complexes cyclométallés préparés puis étudiés

En raison de son caractère fortement donneur, la cycloméallation abaisse l'énergie de la transition MLCT. Par étude des propriétés électrochimiques, on constate que les deux orbitales HOMO et LUMO sont déstabilisées suite à la cycloméallation et à la bis-chélation ; l'orbitale LUMO est notamment augmentée d'environ 0,7 eV. Les potentiels redox des couples Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> sont bien distincts, ce qui montre une interaction entre les deux centres métalliques. Le complexe **C<sub>5</sub>** montre toutefois une faible stabilité de son complexe à valence mixte ; la valeur de Kc étant seulement de 750. Par contre, le complexe **C<sub>6</sub>** présente une valeur de la constante de médiamutation  $4.10^3$  supérieure à l'analogue non-cyclométallé. Des mesures de couplage électronique  $H_{AB}$  sont à réaliser pour évaluer le degré d'interaction entre les deux centres métalliques.

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

Il serait également intéressant de poursuivre la synthèse du ligand pontant monocyclométallant **Lp<sub>3</sub>** envisagé. En effet, celui-ci devrait conduire à un ligand pontant moins tendu dans le complexe binucléaire que le ligand pontant bis-cyclométallant **Lp<sub>2</sub>**.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques d'un complexe mononucléaire cyclométallé porteur d'une fonction carboxylique (figure 36). Cette fonction permet l'accrochage à TiO<sub>2</sub> et donc une application en tant que photosensibilisateur dans une cellule solaire de type DSSC.



**Figure 36 :** Complexe mononucléaire cyclométallé préparé et étudié

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

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

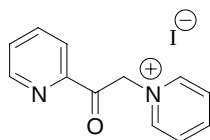
Des mesures d'IPCE, déterminant la capacité d'injection des électrons collectés dans la bande de conduction du semi-conducteur, ont montré de faibles résultats. Pour les deux complexes préparés, cyclométallé ou non, des valeurs d'IPCE de l'ordre de 12-14 % ont été enregistrées. Notons que le complexe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

La présence d'au moins deux fonctions carboxyliques semble nécessaire pour permettre l'injection d'un électron dans la bande de conduction de TiO<sub>2</sub>. Le type de liaison entre TiO<sub>2</sub> et le sensibilisateur, c'est-à-dire son caractère plus ou moins covalent est en cours

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

## V. Partie expérimentale

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



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

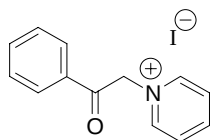
Rendement 62 %

Solide noir Pf = 176,0-177,2°C

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

---

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



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

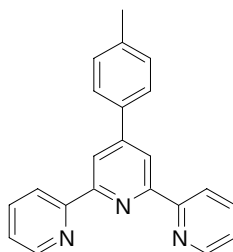
Rendement 57 %

Solide noir -  $P_f = 206,6\text{ }^{\circ}\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 8,99$  (d ;  $J = 6,38\text{ Hz}$  ; 2H) ;  $8,76$  (ddd ; 1H) ;  $8,29$  (td ; 2H) ;  $8,09$  (dd ;  $J = 7,66$  ;  $1,48\text{ Hz}$  ; 2H) ;  $7,84\text{--}7,79$  (m ; 1H) ;  $7,69$  (ddd ; 2H) ;  $6,49$  (s ; 2H).

---

**4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine ( $\text{L}_1$ ) :**



Dans un mortier est écrasé un mélange de 2-acétylpyridine (2,3 g ; 19,6 mmol ; 2 éq), du *p*-tolylaldéhyde (1,18 g ; 9,8 mmol ; 1 éq) et de soude (0,86 g ; 21,5 mmol ; 2,2 éq). Le mélange liquide prend progressivement l'aspect d'une colle puis d'une poudre. La poudre ainsi obtenue est placée dans un ballon de 50 mL en présence d'acétate d'ammonium (5,5 g ; excès) et d'acide acétique (25 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 2h. Une fois revenu à température ambiante, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés, et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée en NaCl, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (éluant :  $\text{CHCl}_3$ ).

Rendement = 31%

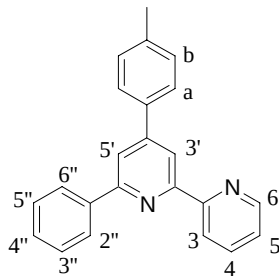
Solide écru -  $P_f = 166,8 - 167,8^{\circ}\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,73$  (d ;  $J = 0,90\text{ Hz}$  ; 4H) ;  $8,69$  (d ;  $J = 7,95\text{ Hz}$  ; 2H) ;  $7,89\text{--}7,81$  (m ; 4H) ;  $7,31\text{--}7,34$  (m ; 4H) ;  $2,44$  (s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,6$  ;  $137,3$  ;  $129,6$  ;  $127,1$  ;  $123,8$  ;  $121,6$  ;  $118,7$  ;  $21,2$ .

---

#### 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine (L<sub>2</sub>) :



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

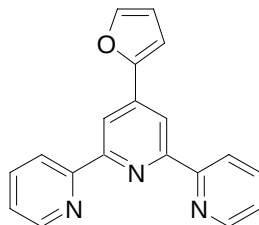
Rendement = 46 %

Cristaux jaune pâle - Pf= 125,4 °C

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,74 (dd ; J = 5,0 Hz ; 1H ; H<sup>6</sup>) ; 8,68 (d ; J = 8,0 Hz ; 1H ; H<sup>3</sup>) ; 8,64 (d ; J = 1,4 Hz ; 1H ; H<sup>3'</sup>) ; 8,21 (dd ; J = 1,2 et 8,0 Hz ; 2H ; H<sup>2''</sup> + H<sup>6''</sup>) ; 7,99 (d ; J = 1,6 Hz ; 1H ; H<sup>5'</sup>) ; 7,86 (ddd ; J = 8,0 ; 7,5 ; 1,7 Hz ; 1H ; H<sup>b</sup>) ; 7,80 (d ; J = 8,0 Hz ; 2H ; H<sup>4''</sup> + H<sup>5''</sup>) ; 7,57 – 7,46 (m ; 3H ; H<sup>3''</sup> + H<sup>4''</sup> + H<sup>5''</sup>) ; 7,35 (dd ; J = 1,1 et 7,8 Hz ; 3H ; H<sup>a</sup> + H<sup>5</sup>) ; 2,44 (s ; 3H ; CH<sub>3</sub>).

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

#### 4'-(Furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L<sub>3</sub>**) :



Dans un ballon de 100 mL, sont placés 8 g d'alumine. Un mélange de 2-furfural (790 mg ; 8,2 mmol ; 1éq) et de 2-acétylpyridine (1,02 g ; 8,2 mmol ; 1éq) est ajouté goutte à goutte au moyen d'une pipette pasteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes. 20 mL de méthanol sont alors additionnés, puis le sel de pyridinium **1** (2,8 g ; 8,6 mmol ; 1,05éq) et 10 g d'acétate d'ammonium. Le milieu est porté à reflux pendant 3h. Une fois revenu à température ambiante, l'alumine est filtrée et lavée avec 3x40 mL de CHCl<sub>3</sub>. La phase organique est lavée avec 3x50 mL d'eau distillée et 50 mL de NaCl<sub>aq</sub> saturée. Elle est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (CHCl<sub>3</sub>).

Rendement = 41%

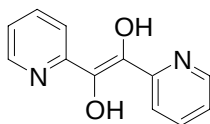
Solide jaune - Pf= 219,6°C

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

RMN <sup>13</sup>C (62,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 156,13 ; 155,97 ; 149,13 ; 143,68 ; 139,56 ; 136,85 ; 123,85 ; 121,27 ; 115,15 ; 112,09 ; 109,13.

---

#### Pyridoïne (**5**) :





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

Rendement 93%

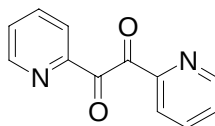
Cristaux oranges -  $pF = 158^{\circ}C$

RMN  $^1H$  (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8,47 - 8,45$  (m; 2H) ;  $7,88 - 7,85$  (m; 4H) ;  $7,20$  (ddd ; 2H ;  $J = 1,60$  ;  $5,20$  ;  $6,1$  Hz).

RMN  $^{13}C$  (62,5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 156,5$  ;  $145,5$  ;  $137,4$  ;  $137,1$  ;  $121,0$  ;  $119,4$ .

---

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



Dans un ballon de 250 mL, du dioxyde de manganèse (25 g ; 0,288 mol ; 3,2 équ) est ajouté à une solution de pyridoïne **4** (20 g ; 0,09 mol) dissoute dans 100 mL de chloroforme. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 17h. L'excès de  $MnO_2$  est filtré et le chloroforme évaporé sous vide. L'extrait est recristallisé dans l'éthanol.

Rendement 90%

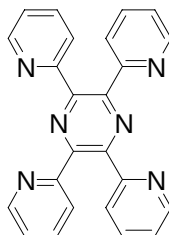
Solide jaune pâle -  $Pf = 152,9^{\circ}C$

RMN  $^1H$  (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8,59$  (d ;  $J = 4,77$  Hz ; 1H) ;  $8,21$  (d ;  $J = 7,86$  Hz ; 1H) ;  $7,93$  (td,  $J = 1,62$  ;  $8,13$  ;  $8,11$  Hz ; 1H) ;  $7,49$  (td,  $J = 1,02$  ;  $4,78$  ;  $4,78$  Hz ; 1H)

RMN  $^{13}C$  (62,5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 196,8$  ;  $151,7$  ;  $149,4$  ;  $137,1$  ;  $127,8$  ;  $122,3$

---

### 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (Lp<sub>1</sub>) :



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

Rendement 15 %

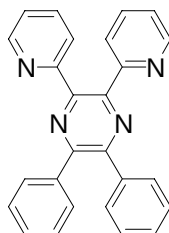
Cristaux jaunes - pF = 294,5 °C

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,38 (4H ; dd ; J = 4,85 Hz) ; 8,0 (4H ; dd ; J = 1,0 et 7,4 Hz) ; 7,49 (4H ; ddd ; J = 1,75 ; 7,68 et 7,92 Hz) ; 7,23 (4H ; ddd ; J = 1,13 ; 4,92 et 4,63Hz).

RMN <sup>13</sup>C (62,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 156,7 ; 149,3 ; 148,4 ; 136,4 ; 124,4 ; 122,9.

---

### 2,3-Diphényl-5,6-di-(2'-pyridyl)-pyrazine (Lp<sub>2</sub>) :



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

température ambiante, le milieu réactionnel est acidifié par ajout d'HCl. Le milieu réactionnel est alors extrait pour éliminer le chloranil, puis basifié par ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme. Les phases organiques sont réunies séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées puis concentrées sous vide. Le produit attendu est recristallisé dans du toluène.

Rendement 58 %

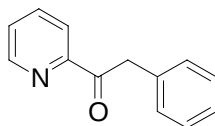
Cristaux jaunes - pF = 227 – 229 °C (se décompose)

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,36 (dd ; J = 4,75 Hz ; 2H ) ; 8,09 (d ; J = 7,88 Hz ; 2H) ; 7,80 (td ; J = 1,68 ; 7,70 Hz ; 4H) ; 7,63-7,59 (m ; 4H) ; 7,35 – 7,32 (m ; 6H) ; 7,20 (td ; J = 4,87 ; 7,41 Hz ; 2H).

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

---

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



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

Rendement 92%

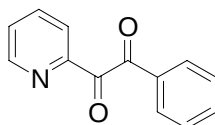
Huile brune (à conserver au frigo)

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8,72 (d ; 1H ;  $J$  = 4,8 Hz) ; 8,06 (d ; 1H ;  $J$ = 7,6 Hz) ; 7,81 (td ; 1H) ; 7,50 (td ; 1H ;  $J$  = 1,6 et 7,6 Hz) ; 7,34 – 7,22 (m ; 5H) ; 4,57 (s ; 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 198,6 ; 152,7 ; 148,6 ; 136,5 ; 134,6 ; 129,6 ; 127,7 ; 126,8 ; 126,0 ; 121,9 ; 43,6.

---

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



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

Rendement 33 %

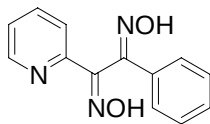
Solide blanc

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8,66 (d ;  $J$  = 4,79 Hz ;1H) ; 8,21 (dd ;  $J$ = 0,89 ; 7,86 Hz ; 1H) ; 7,96 – 7,92 (m ; 3H) ; 7,64 (td ; 1H) ; 7,53 – 7,47 (m ; 3H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 197,4 ; 196,9 ; 149,8 ; 148,0 ; 145,0 ; 140,9 ; 135,6 ; 130,7 ; 128,1 ; 124,0 ; 123,2.

---

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



Un mélange de 1-phényl-2-pyridyléthanedione (1,61 g ; 0,076 mol), de chlorhydrate d'hydroxylamine (5,3 g ; 0,076 mol ; 10 éq), d'acétate de sodium trihydraté (10,3 g ; 0,076 mol ; 10 éq) dissous dans 50 mL d'éthanol et 50 mL d'eau sont chauffés à reflux 20h. Après évaporation de l'éthanol, la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organique sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées sur coton puis concentrées sous vide. Purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 1 : 1).

Rendement 72%

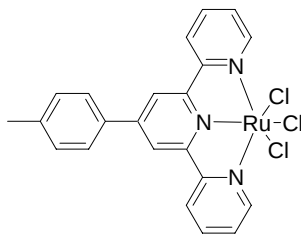
Solide blanc -  $P_f = 220,9^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, DMSO):  $\delta = 11,78$  (s ; 1H ; OH) ;  $11,23$  (s ; 1H ; OH) ;  $8,44$  (d ; 1H) ;  $7,95$  (d ;  $J = 7,8$  Hz ; 1H) ;  $7,86$  (td ; 1H) ;  $7,48$  (d ; 2H) ;  $7,35$  (d ; 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,8$  ;  $151,9$  ;  $150,9$  ;  $149,2$  ;  $136,9$  ;  $133,7$  ;  $129,0$  ;  $128,6$  ;  $125,8$  ;  $124,0$  ;  $119,9$ .

---

### Trichlorure de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine ( $\text{C}_1$ ) :



Dans un ballon, sont placés le ligand  $\text{L}_1$  (64,9 mg ; 0,200 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (35-40% Ru, 50 mg ;  $\approx 0,24$  mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (7 mL). Le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

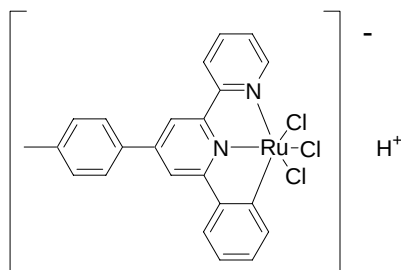
Rendement 89 %

Poudre brun foncé

Produit non caractérisé.

---

**Trichlorure de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine (C<sub>2</sub>) :**



Le complexe C<sub>2</sub> est préparé selon le même mode opératoire que C<sub>1</sub>.

Rendement 92 %

Poudre brun foncé

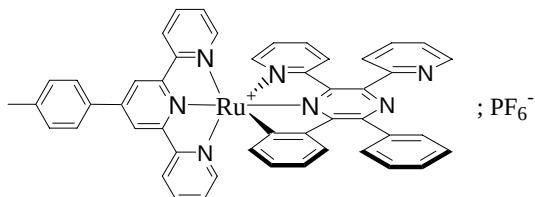
Produit non caractérisé.

---

**Préparation de complexes hétéroleptiques binucléaires :**

*1) Préparation de complexes hétéroleptiques mononucléaires*

**Mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,3-diphényl-5,6-di-(2'-pyridyl)-pyrazine (C<sub>3</sub>):**



Dans un ballon, sont placés **C**<sub>1</sub> (40 mg ; 0,075 mmol), AgBF<sub>4</sub> (48 mg ; 0,249 mmol ; 3,3éq) et 15 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer AgCl, la Célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone du filtrat est ensuite évaporée au rotavapor et 80 mL de *n*-BuOH sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **Lp**<sub>2</sub> (30 mg ; 0,075 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF<sub>6</sub> dissous dans l'eau est ajouté. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessiccateur. Le complexe est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétone / eau distillée / KNO<sub>3</sub> aq saturée 9 : 1 : 0,1).

Rendement 35 %

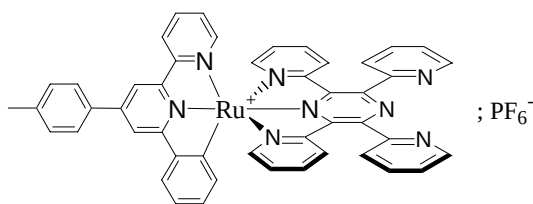
Poudre rose

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN) : cf annexe

ES/MS : 810,19 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> <sup>2+</sup>

---

**Mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine (**C**<sub>4</sub>):**



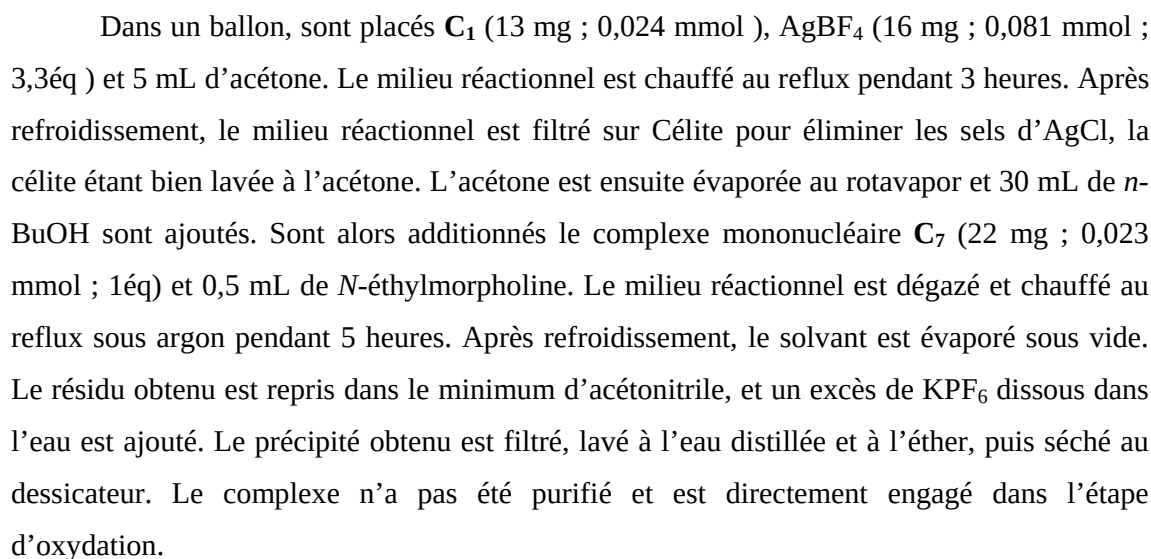
Le complexe **C**<sub>4</sub> a été préparé selon le même mode opératoire que **C**<sub>3</sub> à partir des complexes **C**<sub>2</sub> et du ligand pontant **Lp**<sub>2</sub>.

Rendement 32 %

Poudre rose

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN) : cf annexe

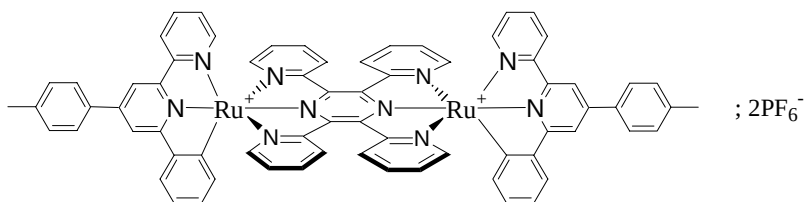
**Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 2,3-diphényl-5,6-di-(2'pyridyl)-pyrazine (C<sub>5</sub>) :**



RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) : cf annexe

95





Le complexe **C<sub>6</sub>** a été préparé de la même manière que **C<sub>5</sub>** à partir du complexe **C<sub>2</sub>** et du ligand pontant **Lp<sub>2</sub>** en partant du même nombres de moles.

Rendement 10 %

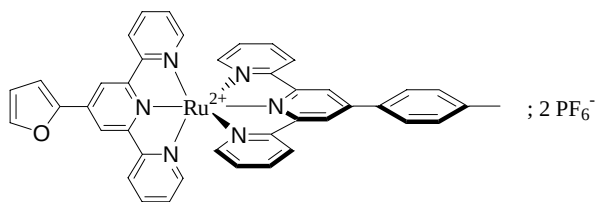
RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN) : cf annexe

ES/MS : 810,2 (fragment mononucléaire) ; 1232,2 [M-2H-2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>2+</sup>

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

1) *Préparation des complexes hétéroleptiques précurseurs **C<sub>9</sub>** et **C<sub>10</sub>** :*

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (**C<sub>7</sub>**):**

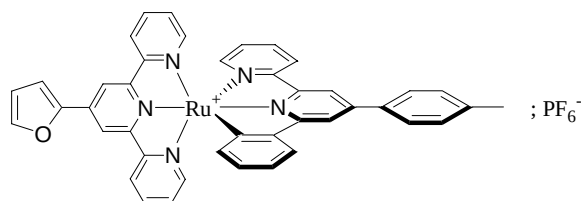


Dans un ballon, sont placés **C<sub>1</sub>** (167 mg ; 0,315 mmol), AgBF<sub>4</sub> ( 172 mg ; 0,945 mmol ; 3éq) et 100 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer les sels d'AgCl, la célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone est ensuite évaporée au rotavapor et 150 mL de *n*-BuOH sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **L<sub>3</sub>** (94 mg ; 0,315 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de KPF<sub>6</sub> dissous dans l'eau est ajouté.

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

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (C<sub>8</sub>):**



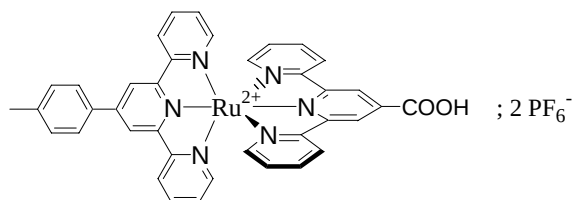
Le complexe C<sub>8</sub> a été préparé de la même manière que C<sub>7</sub> à partir du complexe C<sub>2</sub> puis engagé dans l'étape d'oxydation.

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

Dans un Erlenmeyer, sont placés le complexe C<sub>x</sub> (0,173 mmol) et du permanganate de potassium (356 mg ; 2,25 mmol). Est ajoutée une solution acétonitrile (40 mL) / eau distillée (40 mL) dont le pH est ajusté à 14 par addition de potasse. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. L'excès de KMnO<sub>4</sub> est ensuite neutralisé avec une solution de thiosulfate de sodium à 10%. La solution est filtrée sur Célite pour éliminer le dioxyde de manganèse qui est lavé avec de l'acétonitrile. Le filtrat est acidifié avec HCl dilué jusqu'à pH=3, et une solution aqueuse de KPF<sub>6</sub> (1,50 g) est ajoutée. Après évaporation de l'acétonitrile, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché.

Le complexe est purification par chromatographie sur colonne de silice ( éluant : acétone / eau / solution aqueuse saturée en NaNO<sub>3</sub> 70 : 30 : 1).

**Acide bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine 2,2':6',2''-terpyridine-4'-carboxylique (C<sub>9</sub>):**



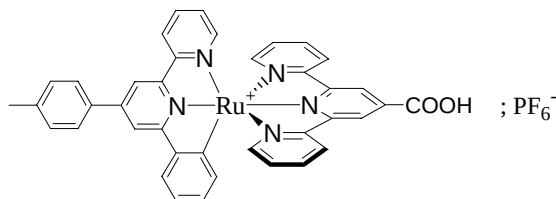
Rendement 20 %

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

ES/MS : 351,06 [M]<sup>2+</sup>

---

**Acide mono hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(4-tolyl)-6'-phényl-2,2'-bipyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (C<sub>10</sub>):**



Rendement 22 %

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

ES/MS : 700,1 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>

---

**Matériel et conditions expérimentales pour l'étude des complexes** (identiques tout au long de ce manuscrit)

*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  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , 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

Concentration type en complexe :  $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

Sel de fond : perchlorate de lithium  $0,1\text{ M}$

Electrolyte dégazé par un courant d'argon.



## CHAPITRE 3 :

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



## **CHAPITRE 3 :**

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

#### **I. Introduction**

Pour une bonne capture de la lumière, les cellules solaires DSSC doivent être sensibilisées par un colorant dont le spectre d'absorption couvre au maximum le spectre solaire. Après l'injection photoinduite d'un électron depuis le photosensibilisateur dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ , l'efficacité de la DSSC dépend d'un bon transport de charge à travers l'électrolyte responsable de la régénération du colorant oxydé. L'électrolyte le plus efficace à ce jour est le couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  dans un solvant comme l'acétonitrile ou le 3-méthoxypropionitrile. Les électrolytes liquides présentent toutefois des inconvénients dans la production et l'utilisation des cellules photovoltaïques :

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

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

---

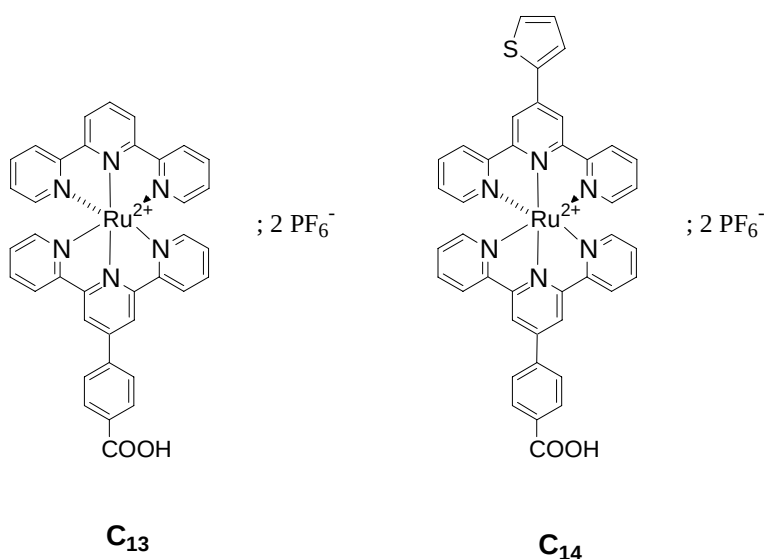
<sup>63</sup> K. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Cells*, **1998**, 55, 113

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

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



les propriétés photophysiques des complexes. Constable *et al.*<sup>1</sup> ont publié en 2004 la préparation et l'étude d'un complexe de Ru(II) terpyridinique **C<sub>14</sub>** porteur à la fois d'une fonction d'ancrage sur TiO<sub>2</sub> et d'un groupement thiényle, précurseur de polythiophène (figure 37). L'étude de ce colorant dans une cellule DSSC a été réalisée par comparaison avec le complexe **C<sub>13</sub>** analogue ne présentant pas le groupement thiényle.



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

Après accrochage sur TiO<sub>2</sub>, ils ont constaté que l'efficacité à convertir l'énergie solaire en énergie électrique de la cellule réalisée à partir de **C<sub>14</sub>** était cinq fois inférieure à celle de **C<sub>13</sub>**. Pourtant, ces deux colorants présentent un spectre d'absorption similaire (483 et 495 nm pour **C<sub>13</sub>** et **C<sub>14</sub>** respectivement). Ils démontrent alors qu'il y a baisse de la valeur de l'IPCE en raison d'une injection inefficace de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

En effet, les faibles capacités à convertir la lumière en énergie peuvent être dues à des molécules inactives en tant que sensibilisateurs n'étant pas capable d'injecter leurs électrons après excitation<sup>95</sup>. La localisation de l'orbitale depuis laquelle l'électron est injecté est décisive. Admettons que les orbitales redox sont équivalentes à celles spectroscopiques. L'énergie de l'orbitale LUMO est établie par le ligand sur lequel se situe l'électron excité.

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

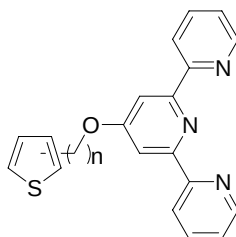
<sup>95</sup> K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L. Pratap Singh, H. Suguhira, K. Sayama, S. Murata, M. Tachiya, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.B*, **2002**, 106, 374

Pour une bonne injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, l'orbitale LUMO doit être localisée sur le ligand porteur de la fonction du groupement carboxylique, fixé à  $\text{TiO}_2$ .

Le substituant thiényle, directement fixé en 4' sur la terpyridine abaisse l'énergie de la LUMO, beaucoup plus que le groupement  $\text{Ph-COOH}$ . Ils ont donc conclu que la LUMO dans  $\text{C}_{14}$  n'est plus dominée par le ligand porteur du groupement  $\text{Ph-COOH}$  mais au contraire par le ligand porteur du groupement thiényle. L'électron excité semble donc localisé sur la terpyridine porteuse du groupement thiényle et non plus celle fixée sur  $\text{TiO}_2$ .

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

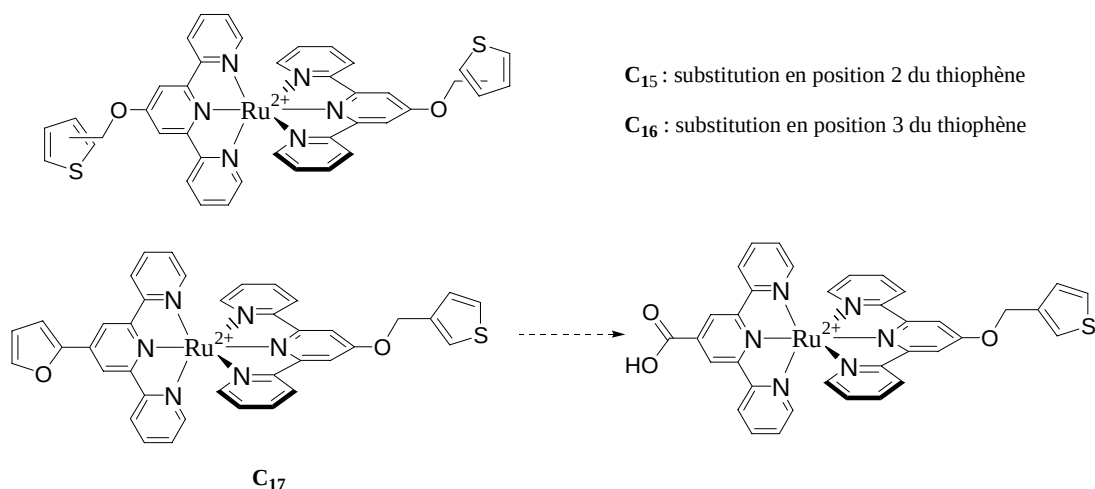
Dans ce but, nous avons synthétisé des ligands tridentates porteurs d'un groupement O-alkylthiophène :



**Figure 38 :** Ligands tridentates cibles

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

A partir des ligands obtenus, nous avons préparé des complexes de ruthénium(II) homoleptiques d'une part, pour étudier l'effet d'un groupement  $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Thio}$  et son électropolymérisation, et hétéroleptiques d'autre part, pour la sensibilisation de  $\text{TiO}_2$  (figure 39). Le complexe  $\text{C}_{17}$  a été envisagé pour conduire au complexe porteur d'un groupement carboxylique, la fonction furanne étant un précurseur de cette fonction.

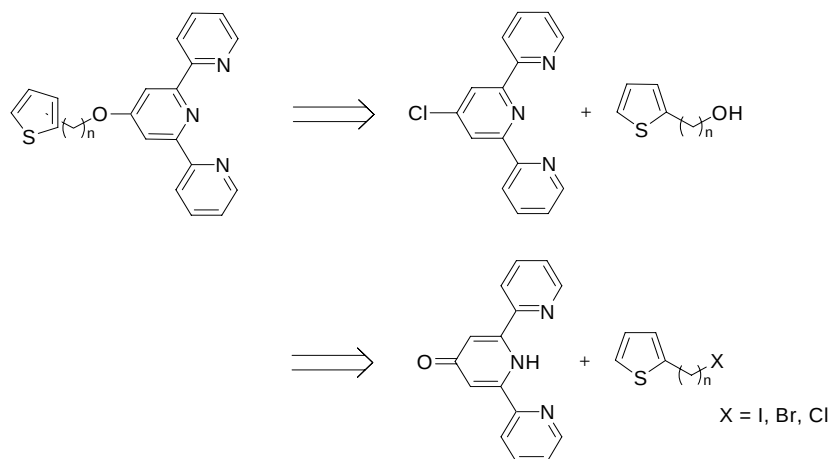


**Figure 39 : Complexes cibles**

## II. Synthèse des ligands

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

La O-fonctionnalisation en position 4' d'une terpyridine se fait généralement à partir de deux intermédiaires : la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine et de son précurseur la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone<sup>96</sup> (schéma 42).

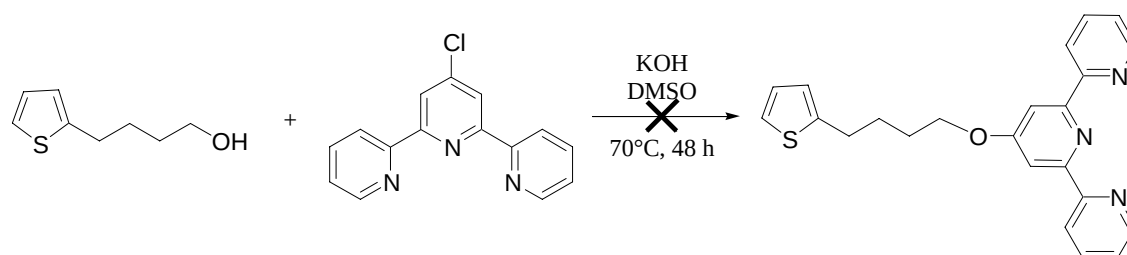


**Schéma 42**

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

La méthode de Newkome et He<sup>97</sup>, largement utilisée, consiste en une réaction de substitution nucléophile aromatique du groupement chlorure dans la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine avec différents alcools ou thiols en présence d'un excès de potasse dans le DMSO. Cette réaction permet d'obtenir les dérivés éthers avec de très bons rendements, par contre, la température élevée de réaction et l'excès nécessaire d'alcool limitent les chaînes alkyles pouvant être ajoutées.

C'est cette méthode qui a d'abord été testée au laboratoire<sup>98</sup>, le choix s'étant alors porté sur une chaîne alkyle à 4 carbones (schéma 43). Malheureusement, en utilisant ces conditions, la chaîne alkyle n'a pas pu être introduite, et ce, même après des temps de réaction longs (>48 heures). Les produits de départ sont alors récupérés quantitativement.



**Schéma 43**

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

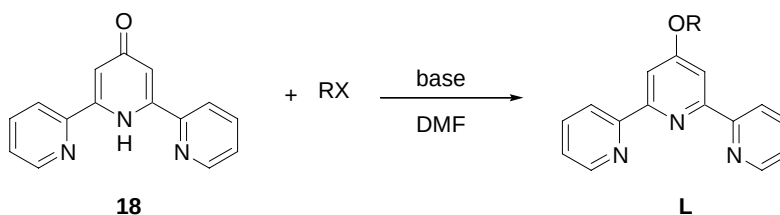
## 2. A partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone

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

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

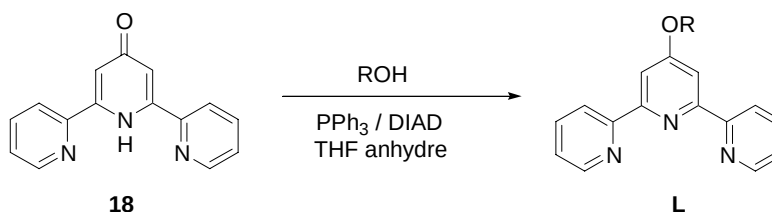
<sup>98</sup> Thèse J. HUSSON, Université de Metz, 2004

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



**Schéma 44**

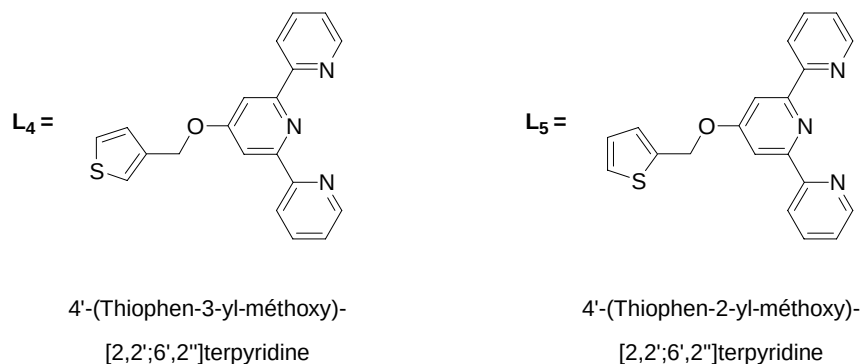
Une autre méthode récemment publiée, celle de Hovinen<sup>100</sup> consiste en une réaction de Mitsunobu (schéma 45), réaction couramment utilisée pour la synthèse d'arylalkyl éthers<sup>101</sup>.



**Schéma 45**

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

Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de synthétiser les ligands présentant un seul groupement CH<sub>2</sub> entre le thiophène et la partie « O-terpyridine » :

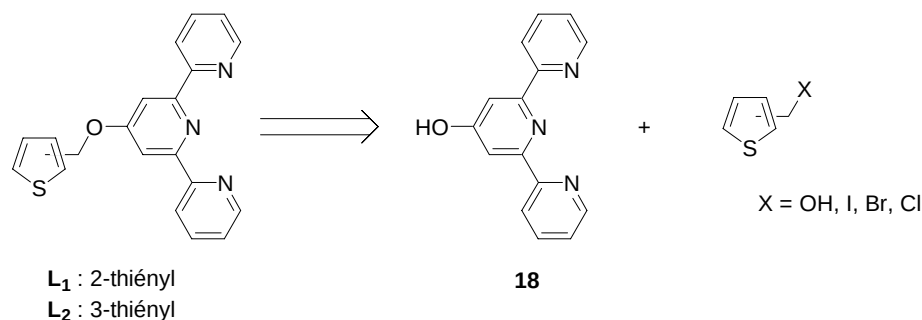


**Figure 40 : Ligands cibles**

<sup>100</sup> J. Hovinen, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 5707

<sup>101</sup> D.L. Hughes, *Org. react.*, **1992**, 42, 335

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

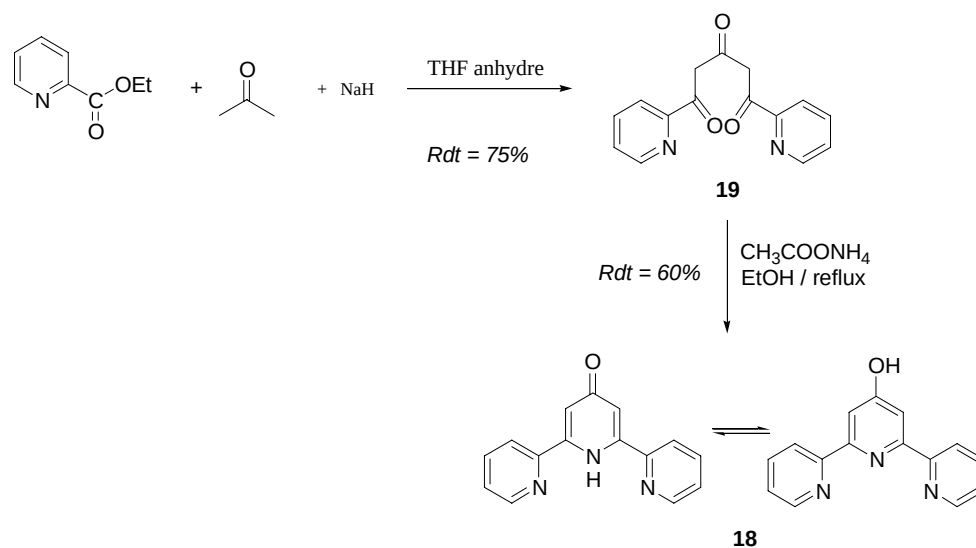


**Schéma 46**

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

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

La pyridone **18** est préparée en deux étapes<sup>102</sup>. La première, introduite dans le schéma 47, consiste en une condensation de Claisen de l'acétone en présence d'un excès de 2-picolinate d'éthyle pour conduire à la 1,5-di-pyridylpentane-1,3,5-trione **19**. La fermeture du cycle se fait par réaction avec de l'acétate d'ammonium pour conduire au tautomère pyridone, 2,2';6',2''terpyridin-4'(1'H)-one.

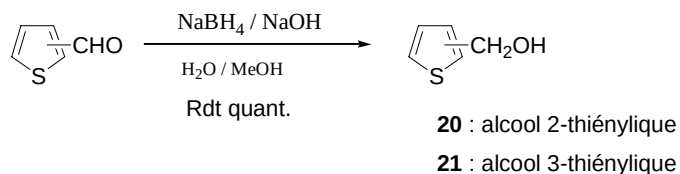


**Schéma 47**

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

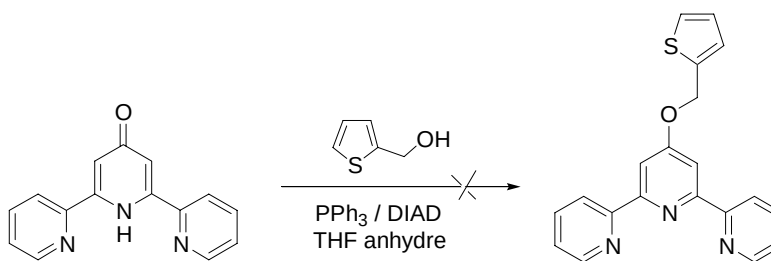
b. Synthèse des dérivés thiophéniques

Disposant des deux aldéhydes théniques, nous avons tout d'abord préparé les alcools théniques par réduction par  $\text{NaBH}_4$  des aldéhydes correspondants. Les alcools thiényliques dans les positions 2 et 3 ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (schéma 48).



**Schéma 48**

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



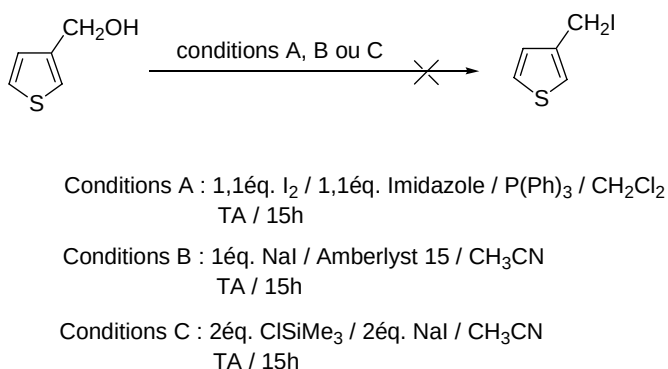
**Schéma 49**

Nous nous sommes donc reportés à la méthode de Constable à partir de la 2,6-bis-(pyrid-2-yl)-4-pyridone et des halogénométhylthiophènes appropriés pour conduire aux ligands finaux souhaités : 4'-(3-thényloxy)-2,2';6',2"-terpyridine,  $\text{L}_4$  et 4'-(2-thényloxy)-2,2';6',2"-terpyridine,  $\text{L}_5$ .

Il nous faut donc à présent préparer les dérivés halogénés.

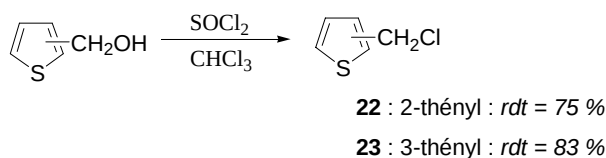
Des essais ont été réalisés afin d'obtenir le dérivé iodé à partir de l'alcool 3-thiénylique (schéma 50). Les premières conditions classiques ont consisté à dissoudre l'alcool dans du dichlorométhane en présence de 1,1 équivalents d'imidazole et de triphénylphosphine. 1,1 équivalents de diode sont ensuite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

maintenant la température à 20°C à l'aide d'un bain de glace. Après agitation pendant 15h et traitement de la réaction, le produit iodé n'a pas été obtenu. D'autres conditions récemment publiées<sup>103</sup> ont également été testées en mettant en réaction uniquement de l'iodure de sodium et l'alcool thénique dans de l'acétonitrile en présence d'amberlyst 15. Cet essai n'a pas non plus abouti. Enfin, dans un dernier essai qui a été tout aussi infructueux, nous avons fait réagir l'alcool en présence de chlorotriméthylsilane, d'iodure de sodium dans l'acétonitrile à température ambiante<sup>104</sup>.



**Schéma 50**

Par contre, les chlorométhylthiophènes ont été obtenus avec de très bons rendements en substituant classiquement le groupement alcool par un chlore par réaction avec SOCl<sub>2</sub> (schéma 51).



**Schéma 51**

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

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

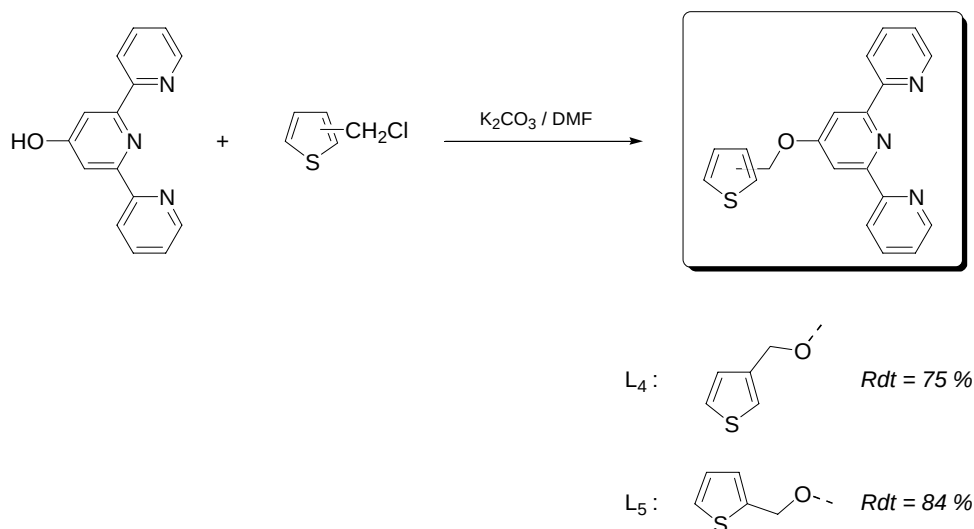
<sup>103</sup> T. Mahmood, H. Rahman, L. Zahra, *Synlett*, **2004**, 4, 635

<sup>104</sup> W.C. Groutas, D. Felker, *Synthesis*, **1980**, 861



sodium dans de la DMF et agit alors comme nucléophile dans une réaction<sup>105</sup> de substitution nucléophile aromatique de type  $S_N^2$ .

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

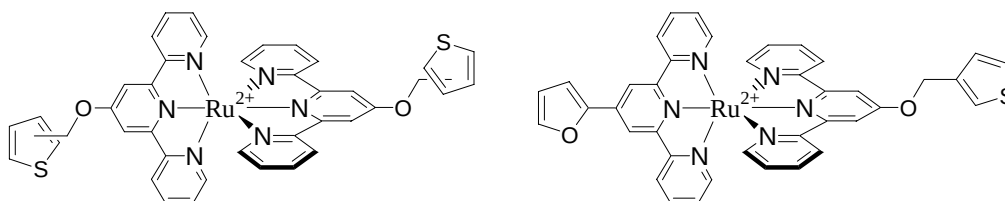


**Schéma 52**

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

### III. Préparation des complexes terpyridiniques de ruthénium

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



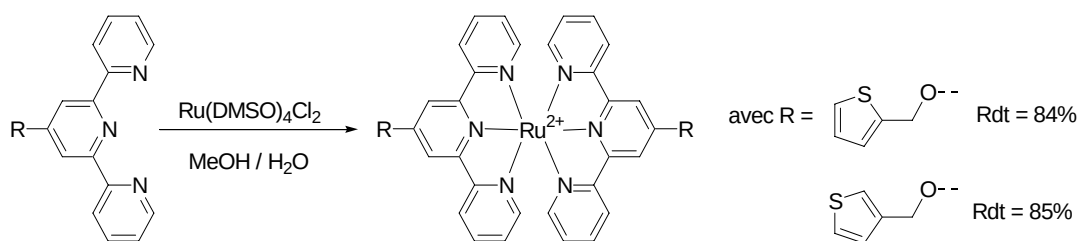
**Figure 41** : Complexes préparés présentant un groupement thényloxy

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

## 1. Préparation des complexes homoleptiques de Ruthénium (II)

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

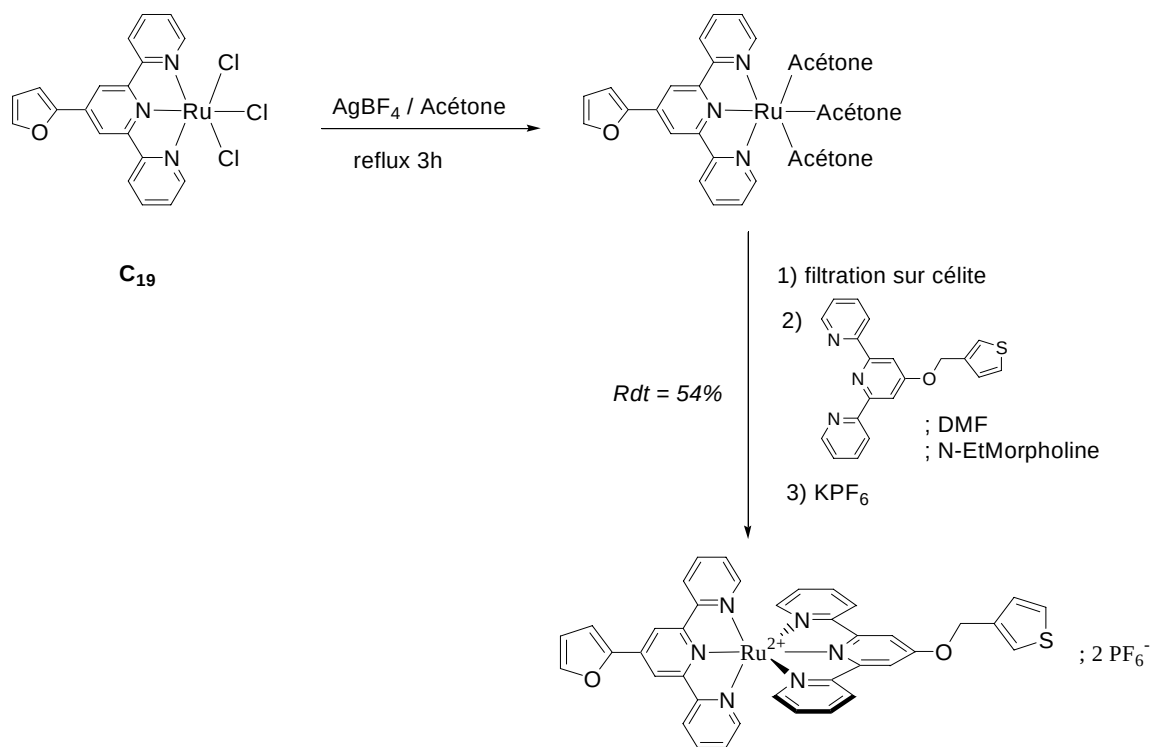
Le complexe de  $\text{Ru}(\text{II})$ ,  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ , est préparé de manière très rapide à partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans du DMSO, le milieu réactionnel est chauffé sous argon dix minutes au bec Bunsen<sup>106</sup>. Une fois revenu à température ambiante, l'addition d'acétone fait précipiter le complexe qu'il suffit alors de filtrer et de laver à l'acétone.



## 2. Préparation des complexes hétéroleptiques de Ruthénium (II)

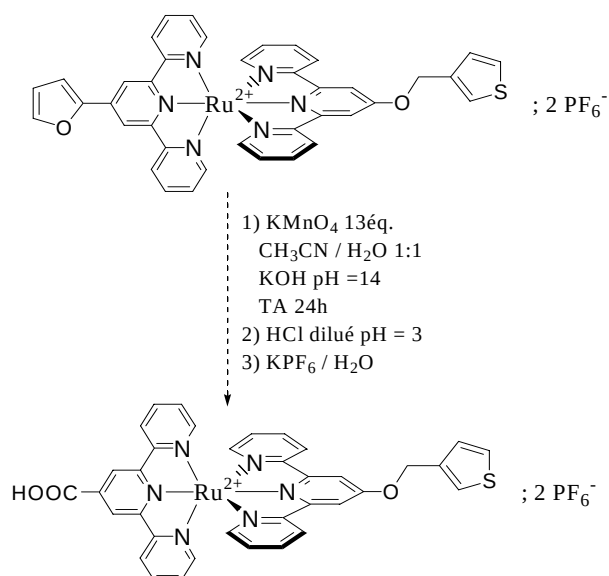
Le complexe hétéroleptique de ruthénium(II) **C**<sub>17</sub> a été préparé, comme décrit dans le précédent chapitre, en deux étapes à partir du complexe neutre de ruthénium(III) **C**<sub>19</sub> (schéma 54).

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



**Schéma 54**

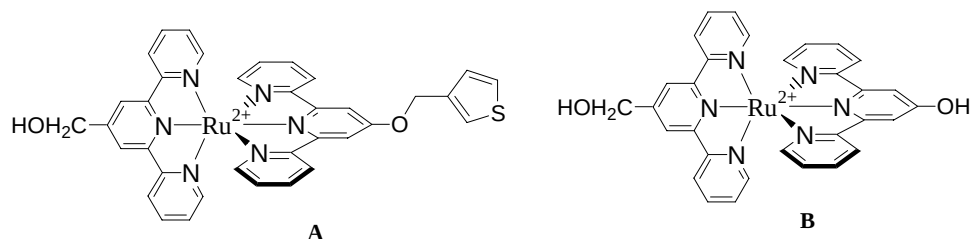
Le groupement furanne de ce complexe devrait ensuite être oxydé en acide carboxylique par une solution de KMnO<sub>4</sub> (13 équivalents) en milieu basique<sup>91</sup> (schéma 55).



**Schéma 55**

<sup>91</sup> J. Husson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1767

Cette réaction n'a pas conduit au composé souhaité mais au contraire aux composés A et B présentés dans la figure 42. Le composé A correspond à l'oxydation du groupement furanne qui s'est arrêtée au stade de l'alcool. Le second produit obtenu est le produit d'oxydation du furanne en alcool d'un côté et de la coupure de la liaison O-CH<sub>2</sub> sur l'autre terpyridine. Ceci peut s'expliquer par le fait que les protons du groupement méthyle du thiophène sont acides ; ainsi, il y a coupure de la liaison pour former un aldéhyde d'une part, et libérer une fonction alcool d'autre part.



**Figure 42 :** Produits d'oxydation du complexe C<sub>17</sub>

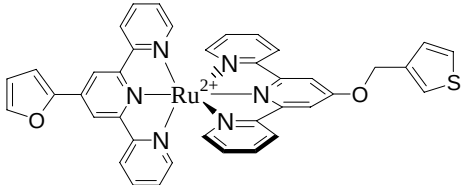
D'autres méthodes sont donc à envisager pour la synthèse du complexe correspondant porteur de la fonction carboxylique.

#### IV. Caractérisation et étude photophysiques des complexes

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

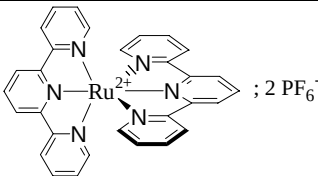
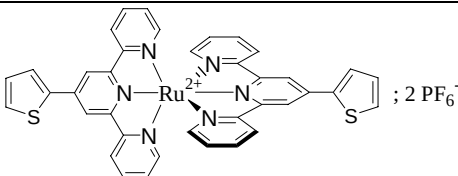
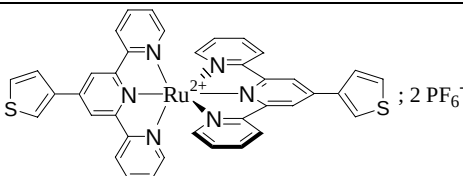
| Complexe                                                 | $\lambda_{\text{max}}$ (nm)<br>[ CH <sub>3</sub> CN ] | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$<br>( L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;"><b>C<sub>15</sub></b></p> | <b>484</b><br>304<br>268<br>241                       | <b>14</b><br>48<br>47<br>52                                                        |
| <p style="text-align: center;"><b>C<sub>16</sub></b></p> | <b>485</b><br>303<br>268<br>242                       | <b>18</b><br>70<br>86<br>69                                                        |

**Tableau 8 :** Caractéristiques d'absorption des complexes C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>

| Complexe                                                                                                   | $\lambda_{\max}$ (nm)<br>[ CH <sub>3</sub> CN ] | $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$<br>( L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>C<sub>17</sub></b> | <b>495</b>                                      | <b>16</b>                                                                    |
|                                                                                                            | 331                                             | 20                                                                           |
|                                                                                                            | 304                                             | 41                                                                           |
|                                                                                                            | 272                                             | 32                                                                           |
|                                                                                                            | 240                                             | 30                                                                           |

**Tableau 8 suite:** Caractéristiques d'absorption des complexes C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>

Rappelons les caractéristiques des complexes analogues porteurs d'un groupement thiényl directement substitué sur la terpyridine<sup>98,107</sup> :

| Complexe                                                                                                                                              | $\lambda_{\max}$ (nm)<br>[ CH <sub>3</sub> CN ] | $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$<br>( L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>C<sub>0</sub></b>                                            | <b>474<sup>12</sup></b><br>307<br>270           | <b>10</b><br>52<br>32                                                        |
| <br><b>[Ru(2-thiotpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> C<sub>20</sub></b> | <b>499<sup>98</sup></b><br>330<br>315<br>283    | <b>26</b><br>55<br>60<br>51                                                  |
| <br><b>[Ru(3-thiotpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> C<sub>21</sub></b> | <b>502<sup>98</sup></b><br>333<br>315<br>280    | <b>24</b><br>54<br>57<br>51                                                  |

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

<sup>98</sup> J. Husson, *Thèse de l'université de Metz*, **2004**

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

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

Les spectres électroniques des complexes **C<sub>15</sub>**, **C<sub>16</sub>** et **C<sub>17</sub>** préparés dans ce travail présentent trois bandes d'absorption intenses dans l'UV et une bande plus faible dans le domaine du visible. Les bandes de grandes énergies observées vers 240 nm correspondent à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement thiényle, proche de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du thiophène (231nm). Remarquons tout de suite que pour les composés **C<sub>20</sub>** et **C<sub>21</sub>** où l'hétérocycle soufré est directement fixé en position 4' de la terpyridine, cette transition est moins énergétique puisqu'elle se situe vers 280 nm. En effet, dans ce cas la conjugaison des orbitales entre la terpyridine et le groupement thiényle entraîne la délocalisation de l'électron excité dans l'orbitale  $\pi^*$  conjuguée, donc sa stabilisation.

Pour **C<sub>15</sub>**, et **C<sub>16</sub>** les deux autres transitions dans l'UV respectivement à 304, 268 nm et 303, 268 nm sont des transitions centrées sur le ligand terpyridine (<sup>1</sup>LC). D'après notre analyse, elles apparaissent bien à des longueurs d'ondes très proches de celles du complexe parent, **C<sub>0</sub>** [Ru(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (307, 270nm). Pour **C<sub>20</sub>** et **C<sub>21</sub>** notons l'effet bathochrome attendu par rapport à **C<sub>0</sub>**, **C<sub>15</sub>**, et **C<sub>16</sub>** compte tenu de la meilleure délocalisation de l'électron excité sur l'ensemble du ligand. Pour le complexe hétéroleptique **C<sub>17</sub>** porteur d'une part du groupement 2-furyle directement fixé sur la terpyridine et d'autre part du -O -CH<sub>2</sub>-thiényle le spectre électronique montre les transitions de chacun des chélatants, le ligand conjugué terpyridinique (331 nm) et non conjugué (304, 272 nm) plus le groupement thiényle à 240nm.

Ainsi, l'espaceur O-CH<sub>2</sub> présent en position 4' entre la terpyridine et le groupement thiényle empêche bien la conjugaison des orbitales  $\pi^*$  entre les entités terpyridiniques et thiophéniques comme nous le désirions.

Pour ces nouveaux complexes, **C<sub>15</sub>**, **C<sub>16</sub>** et **C<sub>17</sub>**, les bandes d'absorption observées dans le visible correspondent à la transition <sup>1</sup>MLCT. La fonctionnalisation d'une terpyridine entraîne un déplacement de cette transition vers le rouge qui dépend du groupement introduit. Elle est observée aux alentours de 484 nm pour **C<sub>15</sub>** et **C<sub>16</sub>**, ce qui est plus haut en énergie par rapport aux complexes **C<sub>17</sub>**, **C<sub>20</sub>** et **C<sub>21</sub>** où le groupement thiényle est directement fixé sur la terpyridine (environ 500 nm). Pour ces trois derniers complexes, le déplacement bathochrome par rapport au complexe parent **C<sub>0</sub>** est dû à la fois à l'effet donneur de l'hétérocycle et à la stabilisation de l'orbitale LUMO ( $\pi^*$ ), grâce à la polyaromaticité du ligand comme nous venons de le montrer.

Le thiophène étant déconjugué de la terpyridine dans les complexes **C**<sub>15</sub> et **C**<sub>16</sub> comme nous venons de le voir un plus faible déplacement (10 nm) de la longueur d'onde d'absorption par rapport à **C**<sub>0</sub> est observé. La transition <sup>1</sup>MLCT pour ces complexes est observée à la même longueur d'onde que dans le complexe homoleptique de Ru(II) avec le ligand 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine<sup>12</sup>.

## 2. Spectres d'émission :

Comme décrit dans la littérature, l'introduction d'un groupement thiényle ou furyle dans les complexes **C**<sub>20</sub> et **C**<sub>21</sub> conduit à une émission par phosphorescence à partir de l'état <sup>3</sup>MLCT à température ambiante<sup>93b,94</sup>. Dans les mêmes conditions, aucune luminescence n'est observée pour les complexes **C**<sub>15</sub> et **C**<sub>16</sub>, comme pour le complexe parent **C**<sub>0</sub>. Ce comportement confirme que dans ces deux composés, il n'y a pas de conjugaison électronique entre les deux entités terpyridine et thiophène. Par contre, **C**<sub>17</sub>, une faible émission est observée à température ambiante ( $\lambda_{\text{max}} = 690\text{nm}$ ,  $\Phi = 5.10^{-5}$ ).

## 3. Etude électrochimique

Les résultats obtenus pour les complexes **C**<sub>15</sub>, **C**<sub>16</sub> et **C**<sub>17</sub> sont présentés dans le tableau 10.

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

<sup>93b</sup> 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

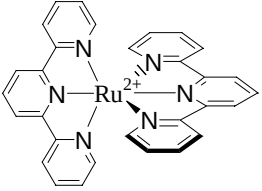
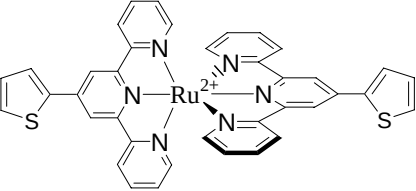
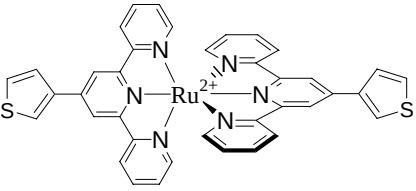
<sup>94</sup> M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 3075

| Complexe                  | $E_p$<br>V/SCE                                           | $\Delta E_p$<br>( mV )             | Attribution                                                 |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <br><b>C<sub>15</sub></b> | 1,73<br>1,02<br>-1,39<br>-1,58                           | Irréversible<br>60<br>120<br>100   | Thiophène<br>Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup>            |
| <br><b>C<sub>16</sub></b> | 1,90<br>1,02<br>-1,41<br>-1,53                           | Irrév<br>60<br>120<br>80           | Thiophène<br>Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup>            |
| <br><b>C<sub>17</sub></b> | 1,67<br>1,12<br>1,10<br>-1,30<br>-1,40<br>-1,55<br>-1,65 | Irréversible<br>Irréversible<br>80 | Thiophène<br>Furanne<br>Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup> |

**Tableau 10 :** Caractéristiques électrochimiques des complexes **C<sub>15</sub>**, **C<sub>16</sub>**, **C<sub>17</sub>**

Pour comparaison et discussion, les propriétés électrochimiques du complexe parent **C<sub>0</sub>** et des complexes correspondants où les thiophènes sont directement liés à la terpyridine, **C<sub>20</sub>** et **C<sub>21</sub>** sont rassemblées au tableau 11.



| Complexe                                                                                                                                          | $E_p$<br>V/SCE                  | $\Delta E_p$<br>( mV )         | Attribution                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|
| <br>C <sub>0</sub>                                               | 1.30<br>-1.28<br>-1.52          | 80<br>80<br>80                 | Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup>                |
| <br>[Ru(2-thiotpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> C <sub>20</sub>  | 1,50<br>1,25<br>-1,22<br>-1,43  | Irréversible<br>80<br>80<br>80 | Hétérocycle<br>Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup> |
| <br>[Ru(3-thiotpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> C <sub>21</sub> | 1,58<br>1,27<br>-1,2 0<br>-1,40 | Irréversible<br>80<br>80<br>80 | Hétérocycle<br>Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II</sup> |

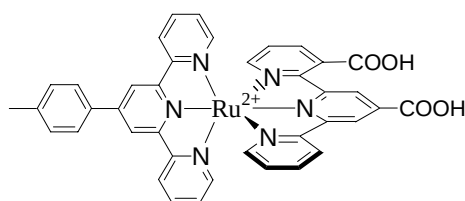
**Tableau 11** : Caractéristiques électrochimiques des complexes thiényliques

L'effet donneur relativement important des groupements 2-thényle, C<sub>15</sub>, et 3-thényle, C<sub>16</sub> déstabilise l'orbitale HOMO centrée sur le métal. En conséquence ces groupements induisent un déplacement cathodique de l'ordre de 300mV du transfert de charge quasi-réversible Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> par rapport au complexe parent C<sub>0</sub>. Cet effet donneur est comparable à celui du groupement éthoxy<sup>1011</sup>. L'oxydation irréversible du groupement soufré est observée à des potentiels élevés 1,73V (C<sub>15</sub>) et 1,95 V (C<sub>16</sub>). Ceci caractérise une faible densité électronique sur le groupement thiényle particulièrement lorsque le lien –O-CH<sub>2</sub>- est attaché en position 3.

Pour le complexe C<sub>17</sub>, la vague irréversible à 1,12V est attribuée à l'oxydation du furanne dont le processus apparaît monoélectronique dans l'acétonitrile anhydre et conduit à la formation du cation radical. Rappelons qu'en milieu aqueux ce radical est instable et l'oxydation se poursuit jusqu'à la formation de la fonction carboxylique.

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

Dans le domaine de balayage négatif (0 à -2V), les potentiels de réduction pour **C**<sub>15</sub> et **C**<sub>16</sub> sont déplacés vers des valeurs négatives par rapport à **C**<sub>0</sub> d'une part et par rapport à **C**<sub>20</sub> et **C**<sub>21</sub> d'autre part. La déstabilisation correspondante de la LUMO ( $\pi^*$ ) centrée sur le ligand traduit un effet donneur important du groupement pendant -CH<sub>2</sub>-Thio. L'étude électrochimique confirme les résultats des spectres électroniques l'électron excité n'est plus délocalisé sur le groupement thiényl comme dans le cas de **C**<sub>20</sub> et **C**<sub>21</sub>. Ces ligands électropolymérisable **C**<sub>16</sub> ou électrocopolymérisable **C**<sub>15</sub> ne deviennent plus des puits énergétiques pour l'électron excité ; son injection dans la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> via un ligand porteur de deux fonctions carboxyliques devient envisageable. Par exemple dans le complexe analogue à **C**<sub>9</sub> décrit au chapitre précédent le premier potentiel de réduction est observé à un potentiel analogue (-1,38V). Remarquons que la courbure de bande à l'interface semiconduteur de type n / électrolyte vers les potentiels positifs facilite le drainage des électrons vers le cœur du matériaux.



**Figure 43** : Complexe analogue à **C**<sub>9</sub> porteur de deux fonctions carboxyliques

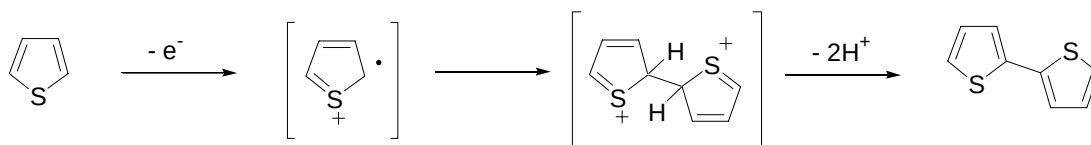
## V. Electropolymérisation du complexe **C**<sub>15</sub>

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

Le mécanisme d'électropolymérisation<sup>109</sup> proposé pour les hétérocycles à cinq chaînons (pyrrole et thiophène) est le suivant :

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

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

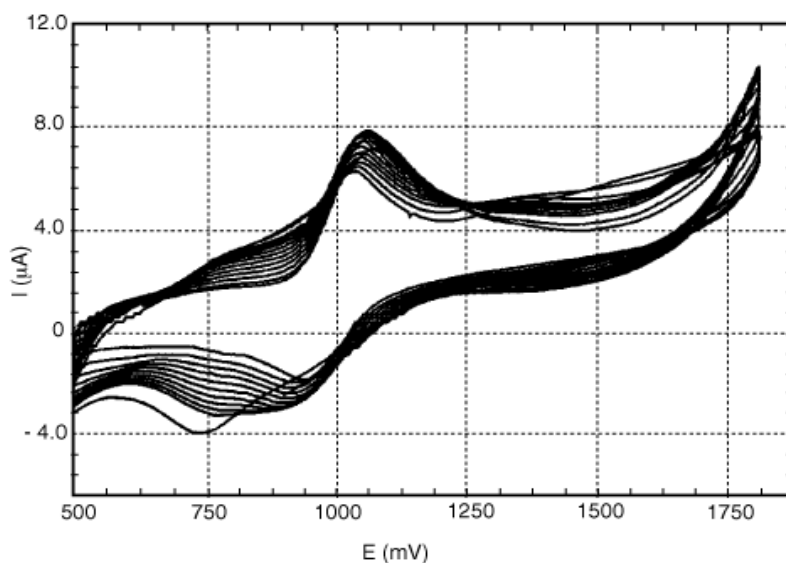


**Schéma 56**

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

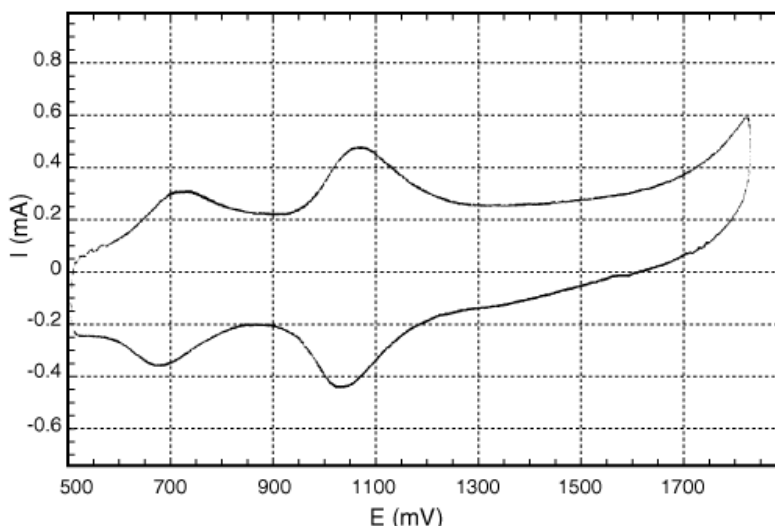
Un montage à trois électrodes est utilisé : une électrode de platine comme électrode de travail, une électrode de carbone vitreux comme contre-électrode et une électrode au calomel comme référence. Le complexe homoleptique est placé dans un électrolyte formé de  $\text{LiClO}_4$  dans de l'acétonitrile, et plusieurs balayages successifs sont appliqués entre 0 et 1,8V pour provoquer l'électropolymérisation.

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



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

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



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

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

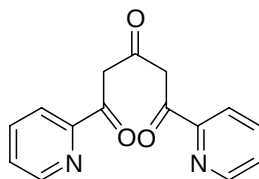
## VI. Conclusion

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

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

## VII. Partie expérimentale

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



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

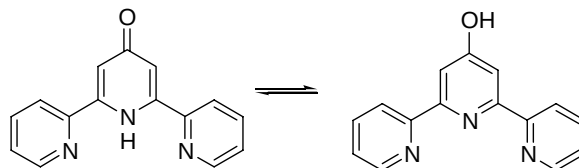
Rendement 75 %

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,67$  (d ;  $J = 3,80$  Hz ; 2H,  $\text{H}_6$  Py) ;  $8,01$  (dd ;  $J = 7,90$  Hz ; 2H ;  $\text{H}_4$  Py) ;  $7,83$  (td ; 2H ;  $\text{H}_3$  Py) ;  $7,40 - 7,38$  (m ; 2H ;  $\text{H}_5$  Py) ;  $4,19$  (s ; 4H ;  $\text{CH}_2$ )

---

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



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

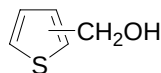
Rendement 60 %

Solide blanc

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9,26 (s ; 1H; OH) ; 8,80 (d ; 2H) ; 7,96 (dd ; 2H) ; 7,91 (td ; 2H) ; 7,46 (td ; 2H) ; 7,30 (s ; 2H).

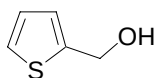
---

**Mode Opératoire général de réduction des aldéhydes thiényliques :**



Dans un tricol muni d'un thermomètre, à l'aldéhyde thiénylique correspondant (5 g ; 4,4 mmol) dissous dans 10 mL de méthanol, sont ajoutés goutte à goutte 2,0 g de  $\text{NaBH}_4$  (0,052 mol ; 1,2éq) dissous dans 2 mL d'eau et stabilisés par 2,2 mL d'une solution de soude 0,02 M. Le milieu réactionnel est chauffé 12h. Le méthanol est évaporé sous vide, l'extrait est repris dans de l'eau et extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées sous vide.

**2-(Hydroxyméthyl)thiophène :**

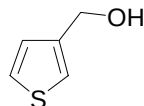


Rendement quantitatif

Huile incolore

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,29 (td ; 1H) ; 7,01 – 6,99 (m ; 2H) ; 4,83 (s ; 2H) ; 1,83 (s, 1H).

**3-(Hydroxyméthyl)thiophène :**



Rendement quantitatif

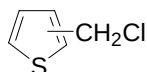
Huile incolore

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,34 – 7,32 (m ; 1H) ; 7,22 (d ;  $J$  = 1,7 Hz ; 1H) ; 7,09 (d ;  $J$  = 4,9 Hz ; 1H) ; 4,7 (s ; 2H) ; 1,85 (s ; 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 141,97 ; 126,60 ; 125,78 ; 125,02 ; 59,76.

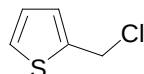
---

**Mode Opératoire général de préparation des dérivés chlorés :**



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

**2-(Chlorométhyl)thiophène**



Rendement = 75%

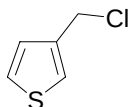
Huile orange



RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7,33 (d ;  $J$  = 1,0 Hz ; 1H) ; 7,09 (d ; 1H) ; 6,96 (td ; 1H) ; 4,82 (s ; 2H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 140,11 ; 126,90 ; 126,86 ; 40,34.

### 3-(Chlorométhyl)thiophène



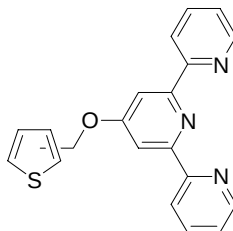
Rendement = 83%

Huile orange

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7,32 (td ;  $J$  = 4,9 ; 1,5 Hz ; 1H) ; 7,09 (dd ;  $J$  = 8,0 ; 1,0 Hz ; 1H ; H-6') ; 6,98 (td ; 1H ; H-6) ; 4,82 (s ; 2H ;  $\text{CH}_2$ )

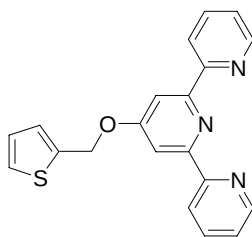
---

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



A une solution de 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine (500 mg ; 2,00 mmol) et de carbonate de potassium (840 mg ; 6,08 mmol ; 3 éq) dans 30 mL de DMF est ajoutée à 50°C goutte à goutte une solution de 2-chlorométhylthiophène (144 mg ; 1,08 mmol) dissous dans 10 mL de DMF. Le milieu réactionnel est chauffé à cette température une nuit. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé dans 100mL d'eau, et extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées sous vide. Le produit attendu est obtenu après purification sur chromatographie sur colonne d'alumine (éluant :  $\text{CHCl}_3$ ).

#### 4'-(2-thényloxy)-2,2';6',2''terpyridine (L<sub>1</sub>)



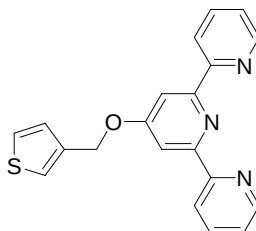
Rendement = 84 %

Cristaux blancs - pF = 149,8°C

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

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

#### 4'-(3-thényloxy)-2,2';6',2''terpyridine (L<sub>2</sub>)



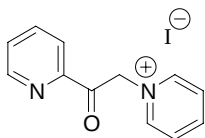
Rendement = 75%

Solide jaune pâle - pF = 120,9°C

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

RMN <sup>13</sup>C (62,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 166,9 ; 157,0 ; 155,9 ; 148,9 ; 136,9 ; 126,9 ; 123,9 ; 121,4 ; 107,7 ; 65,7.

---

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

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

Rendement 63 %

Solide noir - Pf = 176,0-177,2°C

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ = 8,95-9,10 (m ; 3H) ; 8,72 (m ; 1H) ; 8,55 – 8,52 (m ; 1H) ; 8,39 – 8,37 (m ; 1H) ; 8,28-8,30 (m ; 2H) ; 8,22 – 8,20 (m ; 1H) ; 6,54 (s ; 2H).

---

**Préparation de Ru(DMSO) $_4$ Cl $_2$  :**

Une solution désaérée de RuCl $_3$ .3H $_2$ O (1,0 g ; 38 mmol) dans du DMSO (5 mL ; 70 mmol ; 18,5 éq) est chauffée à reflux à l'aide d'un bec bunsen pendant 5 minutes. Après refroidissement, le complexe est précipité par ajout d'acétone (20 mL), filtré et lavé à l'acétone.

Poudre jaune vif

Rendement = 67 %

Produit non caractérisé

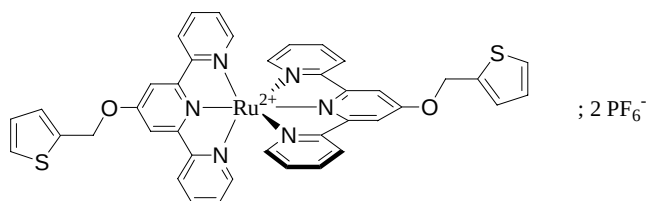
---

Mode opératoire général de préparation des complexes homoleptiques

Dans un ballon, le ligand (35 mg ; 100 mmol ; 2éq) dissous dans 15 mL de méthanol est ajouté une solution de Ru(DMSO) $_4$ Cl $_2$  (24 mg ; 0,050 mmol ; 1éq) dissous dans 6 mL d'eau distillée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une heure. Une fois revenu à

température ambiante, les solvants sont éliminés par évaporation sous vide. L'extrait est dissous dans un minimum d'acétonitrile et précipité sous forme de  $\text{PF}_6^-$  par ajout d'un excès de  $\text{KPF}_6$  dissous dans de l'eau et par ajout d'eau. Les complexes sont ensuite purifiés sur colonne de silice (éluant acétone/eau/solution saturée en  $\text{NaNO}_3$  90 :10 :1)

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine ( $\text{C}_1$ ) :**



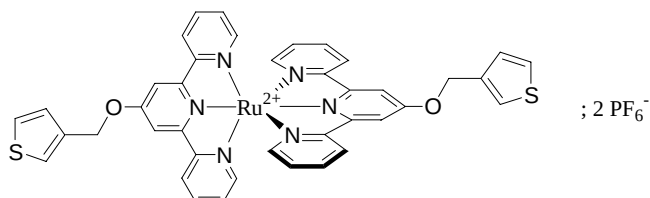
Rendement = 84%

Poudre rouge

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8,45 (d ;  $J$  = 7,97 Hz ; 4H) ; 8,38 (s ; 4H) ; 7,90 (td ; 4H) ; 7,60 (dd ; 2H) ; 7,45 (m ; 4H) ; 7,37 (m ; 4H) ; 7,16 (m ; 4H) ; 5,61 (s ; 4H ;  $\text{CH}_2$ ).

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

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(3-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine ( $\text{C}_2$ ) :**



Rendement = 85%

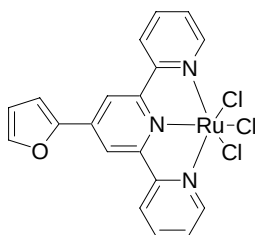
Poudre rouge

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8,44 (d ;  $J$  = 7,96 Hz ; 4H) ; 8,37 (s ; 4H) ; 7,88 (td ; 4H) ; 7,91 – 7,85 (m ; 2H ; thiophène) ; 7,71 (s ; 2H ; thiophène) ; 7,57 – 7,56 (m ; 2H ; thiophène) ; 7,36 (d ;  $J$  = 4,14 Hz ; 4H) ; 7,16 – 7,11 (td ; 4H) ; 5,61 (s ; 4H ;  $\text{CH}_2$ ).

ES/MS : 937,1  $[M-PF_6^-]^+$  ; 395,9  $[M-2PF_6^-]^{2+}$

---

**Trichlorure de ruthénium 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (C<sub>3</sub>) :**



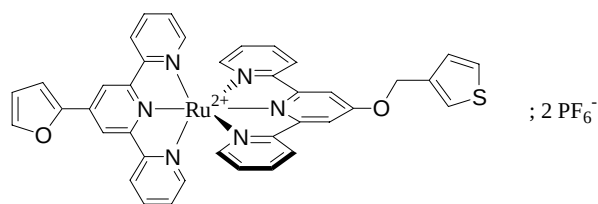
Dans un ballon, sont placés le ligand **L<sub>4</sub>** (0,33 mmol ), RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (35-40% Ru ; 0,097 g ; 0,3-0,4 mmol de Ru ) et de l'éthanol absolu (20 mL). Le mélange est porté au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

Rendement 66%

Produit non caractérisé.

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(3-thénoxy)-2,2';6',2''terpyridine 4'-(furan-2-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C<sub>4</sub>):**



Dans un ballon, sont placés **C<sub>3</sub>** (64 mg ; 0,126 mmol), AgBF<sub>4</sub> (74 mg ; 378 mmol ; 3éq) et 25 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Célite pour éliminer les sels d'AgCl, la célite étant bien lavée à l'acétone. L'acétone est ensuite évaporée au rotavapor et 120 mL de DMF sont ajoutés. Sont alors additionnés le ligand **L<sub>1</sub>** (44mg ; 0,126 mmol ; 1éq) et 0,5 mL de *N*-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est dégazé et chauffé au reflux sous argon

pendant 5 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile, et un excès de  $\text{KPF}_6$  dissous dans l'eau est ajouté. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis séché au dessicateur. Le complexe est purifié par colonne chromatographique sur silice (éluant acétone/eau/solution saturée en  $\text{NaNO}_3$ ).

Rendement 54%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8,94 (s ; 2H) ; 8,59 (d ;  $J$  = 7,9 Hz ; 2H) ; 8,45 (d ;  $J$  = 7,9 Hz ; 2H) ; 8,37 (s ; 2H) ; 7,96 – 7,89 (m ; 5H) ; 7,72 (s ; 1H) ; 7,59 (d ;  $J$  = 4,9 Hz ; 2H) ; 7,39 – 7,37 (m ; 4H) ; 7,18 – 7,11 (m ; 5H) ; 6,86 – 6,85 (m ; 1H), 5,62 (s; 2H;  $\text{CH}_2$ ).

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

---

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

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



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



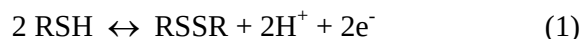
## **CHAPITRE 1 : INTRODUCTION**



## CHAPITRE 1 : Introduction

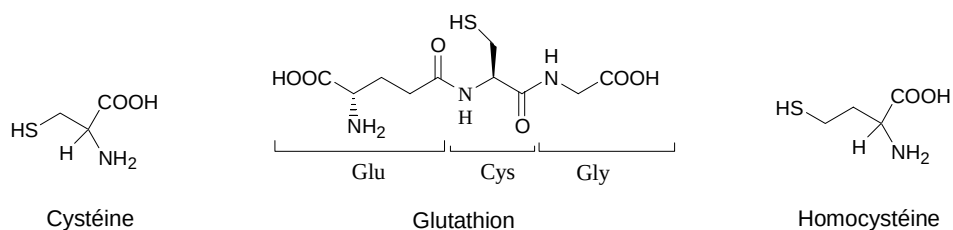
Les thiols sont des groupements importants dans les systèmes biologiques en raison de leur présence dans la plupart des protéines et dans les composés naturels.

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



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

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



**Figure 46** : Principaux thiols rencontrés dans les cellules

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

Des variations des taux de ces thiols sont constatées dans de nombreuses maladies. Ainsi, un faible taux en cystéine et en glutathion est observé dans le cas de nombreuses maladies comme la leucémie, le cancer, les diabètes, les maladies du foie, la cataracte<sup>110</sup>. Au contraire, des niveaux anormalement élevés de ces agents ont été observés chez des malades atteints du SIDA avec démence, d'Alzheimer, de Parkinson<sup>111</sup>. Quant à l'homocystéine, elle est associée aux maladies cardiovasculaires et présente également des propriétés antioxydantes.

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

<sup>111</sup> W.A. Kleinmann, J.P. Richie, *Biochem. Pharm.*, **2000**, 60, 19

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

### 1. Les moyens de détection des thiols

Compte tenu de l'implication étendue des thiols et de leurs disulfures correspondants dans de nombreuses fonctions biologiques essentielles, des efforts considérables ont été fournis pour développer des méthodes de détection sensibles et sélectives. Les différentes techniques électrochimiques de détection des thiols ont fait récemment l'objet d'un article de revue<sup>112</sup>. De nombreuses techniques chimiques et instrumentales pour la détection de la L-Cystéine et du glutathion ont été décrites. Pourtant, beaucoup d'entre elles souffrent de difficultés de préparation de l'échantillon, d'un besoin de dérivés ou d'un manque de sensibilité ; tout cela limitant leur utilisation<sup>113</sup>.

#### L'oxydation directe

L'oxydation directe des thiols à des électrodes nues est, en théorie, l'approche la plus simple pour leur mesure. Pourtant, en pratique, de hauts potentiels, supérieurs à 1,0V<sup>114,115</sup>, sont généralement requis avant qu'une sensibilité suffisante puisse être atteinte ; ceci conduisant à une perte de sélectivité dans un milieu complexe. De nombreux matériaux ont été utilisés comme le carbone vitreux, le graphite, le platine, l'or ou encore l'argent. De faibles réponses sont obtenues avec toutes ces électrodes. De meilleures réponses ont été enregistrées en utilisant des systèmes plus complexes comme du dioxyde de titane dopé au bismuth<sup>116</sup>.

#### L'utilisation d'électrodes de mercure

Le mercure a été l'un des matériaux rencontrant le plus de succès dans la détermination des thiols<sup>117</sup>. Les thiols interagissent avec l'électrode de mercure pour former des complexes

---

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

<sup>113</sup> G. Chwatko, E. Bold, *Talanta*, **2000**, 52, 509

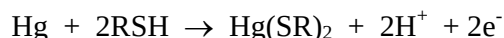
<sup>114</sup> I. Mfford, R. N. Adams, *Life Sci.*, **1978**, 23, 1167

<sup>115</sup> F. Kreuzig, J. Frank, *J. Chromatogr.*, **1981**, 218, 615

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

<sup>117</sup> D. Rabenstein, R. Saetre, *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1036

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

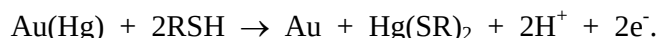


La détection vers 0,1V par rapport à  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  est alors possible par l'oxydation de  $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg}^{2+}$ .

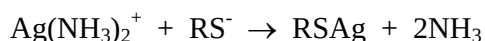
Après une période de déposition, le potentiel de l'électrode est abaissé vers des potentiels plus négatifs, potentiels permettant la réduction de l'ion métallique. Le courant du pic résultant est alors corrélé à la quantité de thiols présents.

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

Une variante des électrodes de mercure est l'utilisation d'amalgames  $\text{Hg-Au}$ <sup>119</sup>. L'électrode à amalgame est typiquement utilisée dans un mode oxydant dans lequel le thiol catalyse l'oxydation du mercure dissout selon le processus :



Une procédure analogue, utilisant l'ion  $\text{Ag}^+$  à la place des ions mercuriques toxiques, a également été décrite<sup>120</sup>. Les thiols sont connus pour réagir avec les ions  $\text{Ag}^+$  pour former des mercaptides stables et non dissociés :



Une électrode de platine est utilisée pour réduire l'ion  $\text{Ag}^+$ .

La viabilité de ces protocoles via une détection ampérométrique est dépendante d'un couplage à une méthode de séparation des thiols comme la chromatographie en phase liquide<sup>121</sup> ou l'électrophorèse capillaire<sup>122</sup>.

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

<sup>119</sup> W. Jin, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 343, 231.

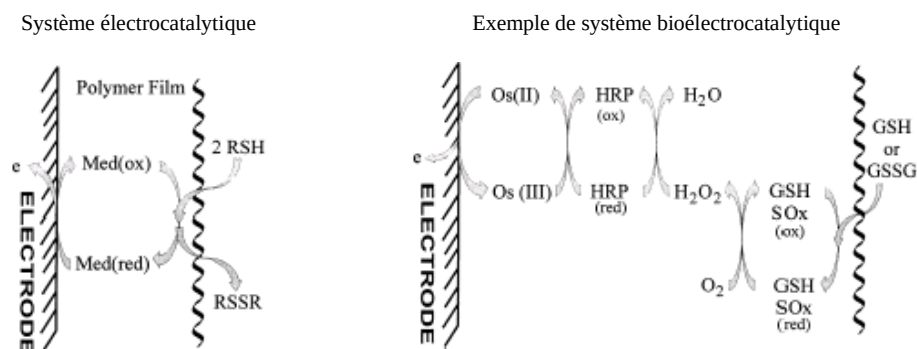
<sup>120</sup> T. Kuninro, J. Nishiyama, *Anal. Biochem.*, **1991**, 197, 1 9

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

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

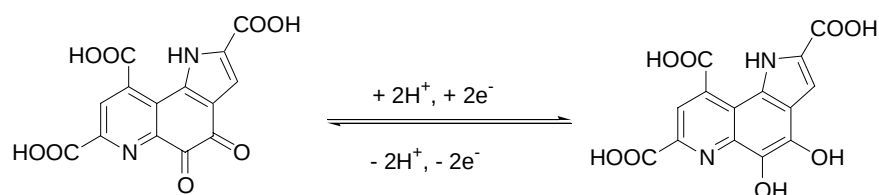
## Méthodes indirectes

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



**Figure 47** : Méthodes indirectes de détection des thiols

Un exemple de détection bioélectrocatalytique est celui de la modification d'électrodes par le coenzyme pyrroloquinoline quinone<sup>123</sup> (PQQ) (schéma 57). Ce dernier est utilisé à la fois en tant que cofacteur redox et comme biocatalyseur de détection des thiols.



**Schéma 57** : Réaction redox de PQQ

La modification d'électrodes inertes par un film redox actif offre d'importants avantages dans la conception et le développement de capteurs électrochimiques. Plusieurs études récentes de détermination des thiols ont utilisé des électrodes modifiées par des catalyseurs inorganiques tels que la phtalocyanine de cobalt<sup>124</sup>, le bleu de Prusse<sup>125</sup>, le cyanure de

<sup>123</sup> T. Inoue, J.R. Kirchhoff, *Anal.Chem.*, **2000**, 72, 5755

<sup>124</sup> X. Qi, R.D. Baldwin, *J.Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1283

<sup>125</sup> W. How, E. Wang, *J.Electrochem. Soc.*, **1991**, 316, 155

ruthénium<sup>126</sup>, l'aquacobalamine<sup>127</sup>, l'hexacyanoferrate de cuivre<sup>128</sup>. Les porphyrines de Fe<sup>II</sup> et de Mn<sup>II</sup> ont été utilisées pour une oxydation électrocatalysée de la L-Cystéine<sup>129</sup>.

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

## 2. Les quinones et les thiols

Les quinones sont des composés largement répandus en tant que contaminants environnementaux et sont présents dans les gaz d'échappement automobiles, la fumée de cigarette et dans les particules de l'air. De plus, de nombreux aliments contiennent des quinones et de nombreux médicaments anticancéreux possèdent un noyau quinonique. Ainsi, les quinones montrent clairement diverses activités biologiques ; leur rôle en toxicologie a fait l'objet d'un article de revue<sup>130</sup>. La réactivité des quinones réside en leur capacité à subir un cycle redox et de générer un stress oxydant ou de réagir directement avec des nucléophiles cellulaires, en particulier avec des protéines ou molécules non-protéiques soufrées. Le glutathion sous sa forme GSH étant la molécule non-protéique soufrée la plus importante dans les cellules, la nucléophilie du glutathion apporte une protection contre une contamination électrophile que représente la présence de quinones.

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

En 1988, ces mêmes auteurs<sup>132</sup> ont étudié la réaction d'une quinone simple, la 1,4-benzoquinone avec le glutathion. Les produits formés sont la quinone mono-, di-, tri- et

---

<sup>126</sup> J.A. Cox, J.T. Gray, *Electroanalysis*, **1990**, 2, 107

<sup>127</sup> H. Li, T. Li, E. Wang, *Talanta*, **1995**, 42, 885

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

<sup>129</sup> S. M. Chen, *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 1663

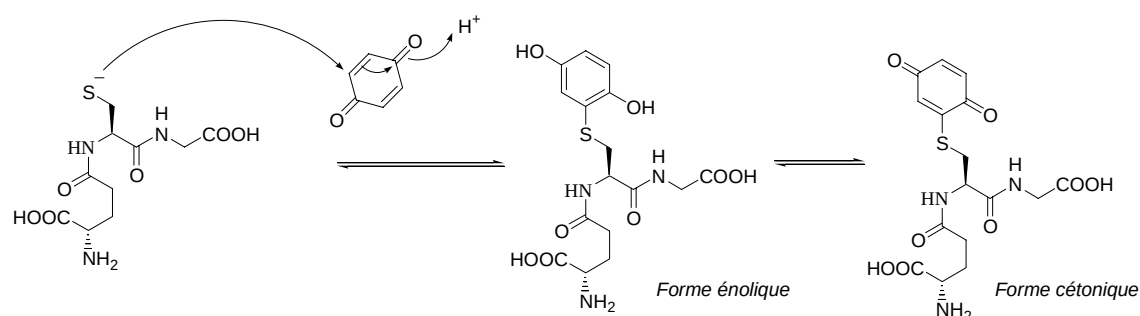
<sup>130</sup> J. L. Bolton, M.A. Trush, T.M. Penning, G. Dryhurst, T. J. Monks, *Chemical Research Toxicology*, **2000**, 13, 135

<sup>131</sup> T.J. Monks, S.S. Lau, R.J. Highet, J.R. Gillette, *Drug Metab. Dispos.*, **1985**, 13, 553

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

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

Le glutathion s'additionne sur la *p*-benzoquinone selon une réaction de Michaël réductive. Le mécanisme<sup>133</sup> implique une attaque nucléophile directe de l'anion thiolate du glutathion sur l'atome de carbone en position 3 de la quinone, qui réagit alors comme une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée et conduit à une hydroxydiènone intermédiaire qui s'énolise en un composé aromatique (schéma58 ).

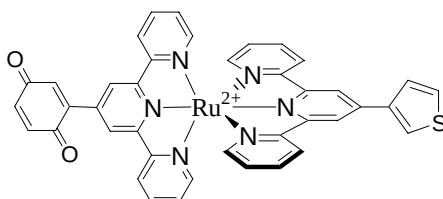


**Schéma 58**

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

### 3. Notre travail de recherche

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

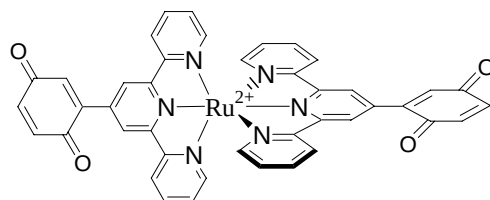


**Figure 48** : Complexe de Ru(II) électropolymérisable envisagé pour la détection des thiols

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



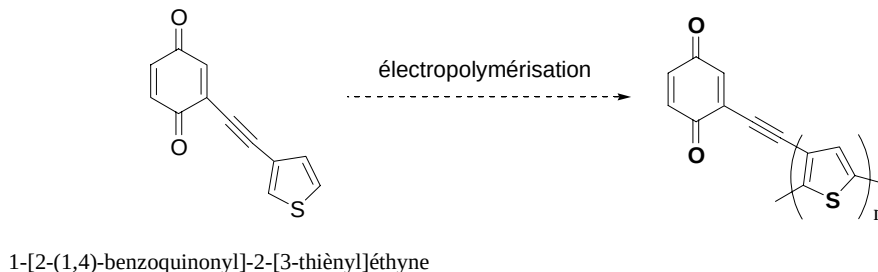
Le complexe homoleptique correspondant porteur de deux groupements quinones (schéma 59) a été également préparé et étudié dans le cadre d'une détection des thiols en solution.



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

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

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



**Schéma 60** : Motif électropolymérisable non métallé

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

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



## **CHAPITRE 2 :**

Modification d'électrodes pour détection de thiols



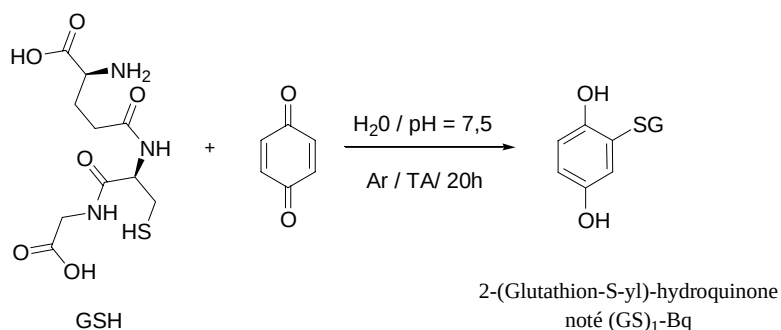
## **CHAPITRE 2 :**

### **Modification d'électrodes pour détection de thiols**

#### **I. Introduction**

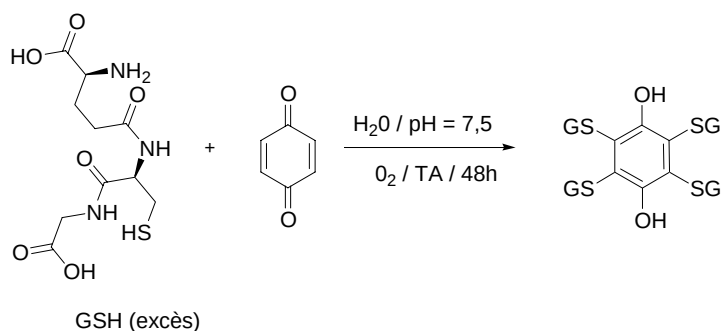
Dans le cas particulier du glutathion, il a été montré que sous sa forme réduite GSH, thiol majoritairement présent dans les cellules, s'additionne sur la 1,4-benzoquinone selon une réaction d'addition de Michaël réductive pour former différents dérivés selon les conditions opératoires mises en oeuvre<sup>132</sup>.

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



**Schéma 61**

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



**Schéma 62**

<sup>132</sup> Serrine S. Lau, Barbara A. Hill, Robert J. Highet and Terrence J. Monks, *Mol. Pharmacol.*, **1988**, 34, 829

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

Dans un travail de recherche<sup>134</sup> réalisé au LIMBP, une modification du comportement physico-chimique (spectres électroniques, potentiel redox) de la 1,4-benzoquinone est constatée en présence de GSH et de 1,4-benzoquinone (pBq).

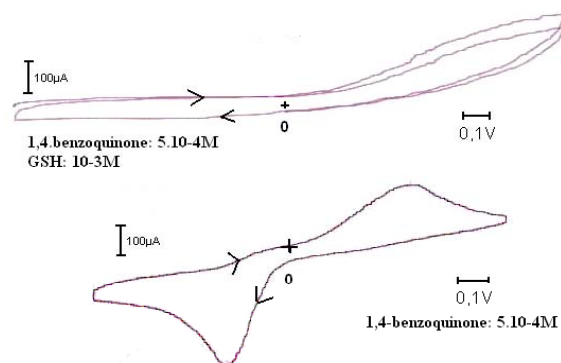
Après addition de GSH sur la quinone, qu'il s'agisse de l'hydroquinone mono ou tétrasubstituée, le spectre électronique des produits d'addition sont bien différents de celui de la *p*-benzoquinone; un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde est observé (tableau 12).

|                                                    | pBq                  | (GS) <sub>4</sub> -bq | (GS) <sub>1</sub> -bq |
|----------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\lambda_{\max}$                                   | 242                  | 332                   | 312                   |
| $\varepsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) | 1,6.10 <sup>-6</sup> | 4,3.10 <sup>-5</sup>  | 1,1.10 <sup>-6</sup>  |

**Tableau 12 :** Spectres UV-Visible de (GS)<sub>4</sub>-bq, (GS)<sub>1</sub>-bq et pBq

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

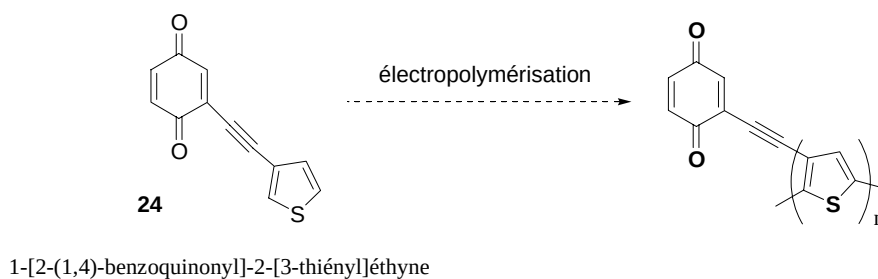
<sup>134</sup> R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », **juin 2003**, Metz



**Figure 49 :** Voltampérogrammes du couple pBq/hydroquinone et du produit de réaction entre le GSH et la pBq

En présence de *p*-benzoquinone seule, le voltampérogramme présente une vague d'oxydation relativement réversible 0,05 V/SCE et correspondant au couple mis en jeu, pBq / hydroquinone. Les voltampérogrammes sont différents en présence d'un équivalent de GSH ; les courants de pics sont plus petits, ce qui montre la présence de nouvelles espèces provenant de l'addition du GSH sur la *p*-benzoquinone. En effet, le produit d'addition du glutathion plus volumineux que la quinone présente un coefficient de diffusion  $D$  plus petit, les courants de potentiel, proportionnels à  $D^{1/2}$  diminuent. Notons également l'irréversibilité totale de ce couple.

C'est dans ce contexte que nous avons envisagé la détection du GSH par une électrode modifiée par un système quinonique, le composé **24**, le 1-[2-(1,4)-benzoquinonyl]-2-[3-thiényl]éthyne.



**Schéma 63**

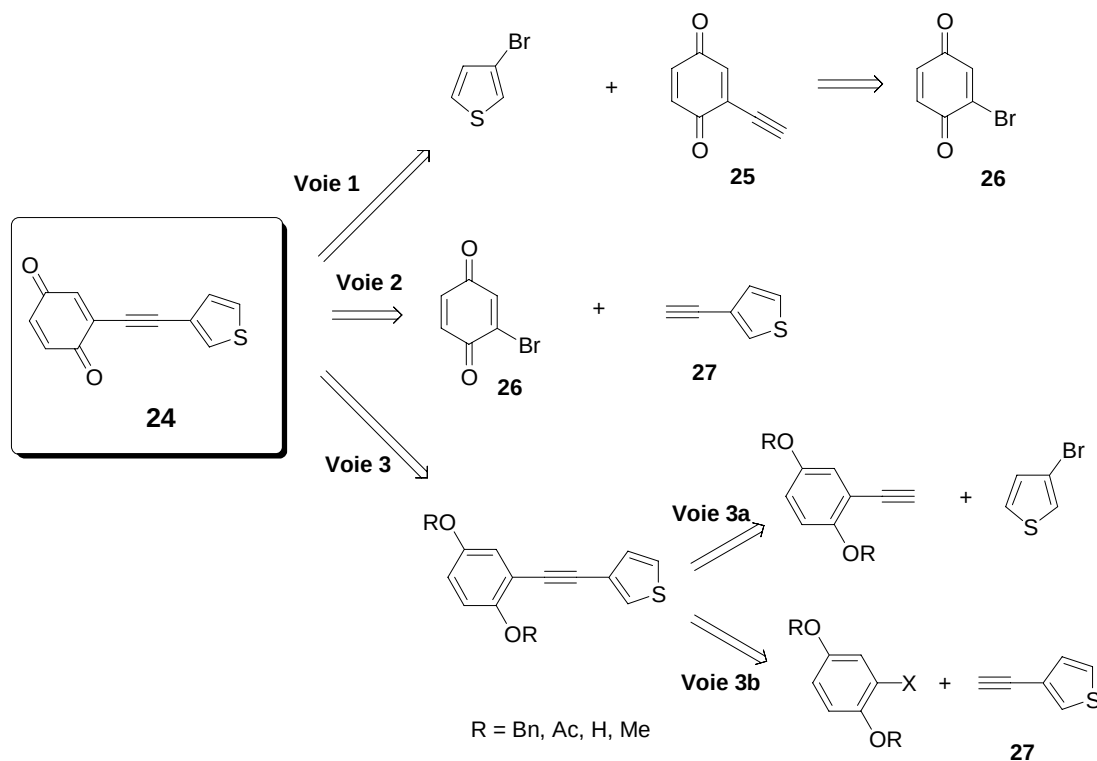
Ce système comporte trois parties :

- ✓ Un groupement quinone permettant l'addition du glutathion,

- ✓ Un groupement thiophénique permettant la modification d'électrodes *via* une électropolymérisation,
- ✓ Et enfin, un groupement espaceur offrant une forte conjugaison électronique entre les deux parties en vue d'une détection électrochimique de la modification de la quinone après addition du glutathion ou d'un autre thiol.

## II. Synthèse du 1-[2-(1,4-benzoquinonyl)]-2-[3-thiényl]éthyne **24**

La rétrosynthèse de ce composé peut être envisagée via de nombreuses voies dont celles présentées dans le schéma 64.



**Schéma 64**

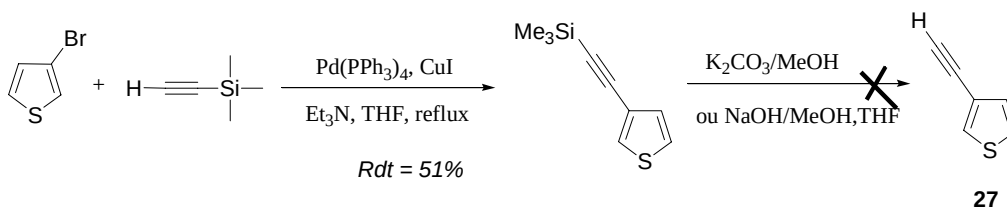
De précédents travaux réalisés au laboratoire<sup>135</sup> nous ont dissuadé d'utiliser la voie 1 qui consiste à coupler la bromoquinone **26** à un alcyne protégé. En effet, aucune des conditions opératoires testées lors de la réaction de couplage n'a mené au produit attendu **24**.

<sup>135</sup> I. Abdillahi, DEA « Synthèse de 1-[2-(1,4-benzoquinonyl)]-2-[3-thiényl]éthyne pour modification d'électrode en vue de détection du glutathion », **2002**, Metz



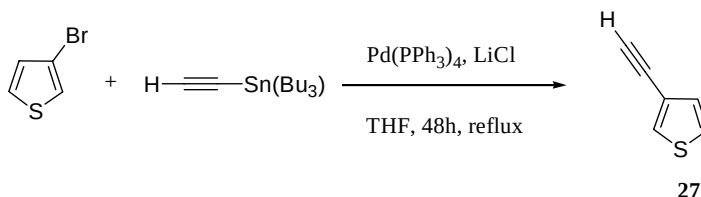
D'autres travaux du laboratoire<sup>134</sup> ont été effectués, utilisant comme intermédiaire le 3-éthynylthiophène **27**. Cependant, la synthèse de ce dernier s'est avérée délicate en raison de sa volatilité. Elle était alors envisagée par des couplages au palladium :

✓ dans les conditions de Sonogashira<sup>136</sup> (schéma 65)



Ces conditions ont conduit au produit de couplage avec un rendement de 51%, mais le produit de déprotection n'a pas été obtenu.

✓ dans les conditions de Stille (schéma 66) avec un stannane<sup>6</sup>



Dans ce cas, le produit de couplage a été obtenu mais impur car même après chromatographie sur colonne, les sels d'étain n'ont pu être complètement éliminés.

Mal'kina et ses collaborateurs<sup>137</sup> ont décrit la synthèse d'hétéroarylacétylènes très volatiles *via* les produits de couplage  $RC \equiv CC(CH_3)_2OH$ . L'étape de déprotection se fait selon une réaction de rétro-Favorski qui consiste en l'élimination d'acétone en présence d'une quantité catalytique de soude. Cette étape est très délicate pour ces composés volatiles car elle est réalisée soit à 90°C, soit dans des solvants comme le benzène ou le toluène. Dans les premières conditions, les acétylènes présentant une faible stabilité se décomposent ou polymérisent en raison du chauffage prolongé ; dans les secondes conditions, une distillation

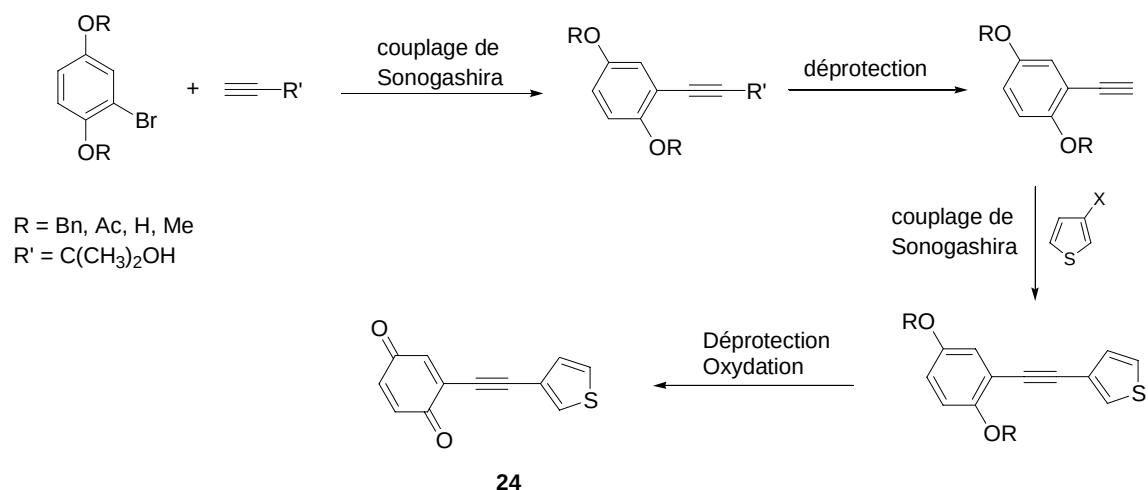
<sup>134</sup> R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », **juin 2003**, Metz

<sup>136</sup> P. Timmerman, H. L. Anderson, R. Faust, J.-F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diedrich, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 4925-4947

<sup>137</sup> A.G. Mal'kina, L. Brandsma, S.F. Vasilevsky, B.A. Trofimov, *Synthesis*, **1996**, 589-590

très délicate et très lente est nécessaire pour avoir une bonne séparation du solvant et de l'acétylène. Si aucun solvant n'est utilisé, l'élimination de l'acétone ne peut se faire assez rapidement en raison de la conduction inefficace de la chaleur et le produit se dégrade également. Pour résoudre ces problèmes, Mal'kina et al.<sup>143</sup> mélangent l'alcool et la soude dans de l'huile de paraffine, le milieu réactionnel étant ensuite chauffé sous vide. Afin de maintenir une basse pression efficace, l'acétylène et l'acétone sont collectés dans un récepteur au froid. L'acétone est ensuite chassée par distillation.

Face à ces difficultés, nous avons privilégié la voie 3 à partir de l'hydroquinone protégée ou non. La voie de synthèse alors envisagée est celle présentée dans le schéma 67.



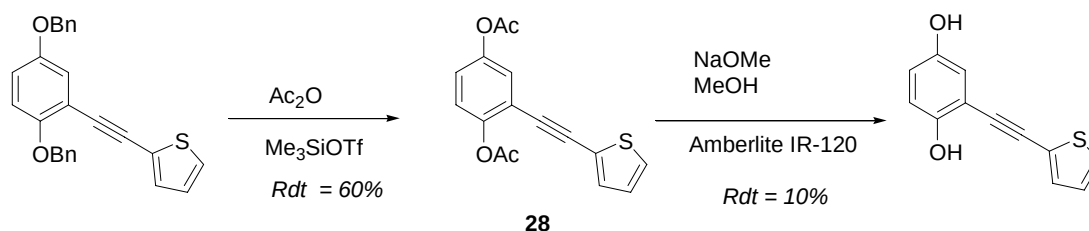
**Schéma 67**

Plusieurs groupements protecteurs de la 1,4-hydroquinone ont été testés.

Au cours du DEA d'El Hilali<sup>134</sup>, le groupement benzyle avait été utilisé, le problème étant alors sa déprotection sans affecter la triple liaison. Une hydrogénation catalytique n'étant pas possible, une méthode décrite par A. Ernst et al.<sup>138</sup> consiste en une débenzylation acétylytique suivie d'une trans-estérification (schéma 68).

<sup>134</sup> R. El Hilali, DEA "Vers une électrode à glutathion...", juin 2003, Metz

<sup>138</sup> A. Ernst, W. Bernd Schweiser et A. Vasella, *Helvetica Chimica Acta*, **1998**, 81, 2157-2188



**Schéma 68**

Le composé di-O-acétylé **28** est obtenu avec un rendement satisfaisant de 60%. Cependant, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit brut obtenu à l'étape de déacétylation montrait la présence du composé attendu avec un pourcentage d'environ 10% seulement.

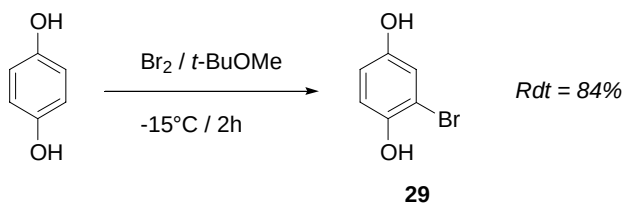
Aussi, nous avons choisi de modifier dès le début de la synthèse le groupement protecteur benzylique.

Dans un premier temps, nous avons tenté de faire la synthèse sans protection des fonctions OH, c'est-à-dire en partant directement de la 1,4-hydroquinone.

### 1. A partir de la 1,4-hydroquinone

#### a. Première étape : bromation de la 1,4-hydroquinone

La première étape consiste à réaliser une bromation de l'hydroquinone par réaction avec du dibrome dans du *tert*-butyl-méthyléther à  $-15^\circ\text{C}$  pendant deux heures, selon un mode opératoire initialement décrit par Barrero *et al.*<sup>139</sup>. L'hydroquinone bromée **29** a ainsi été obtenue avec un rendement très satisfaisant de 84% (schéma 69).



**Schéma 69**

<sup>139</sup> A. F. Barrero, E. J. Alvarez-Manzaneda, R. Chahboun, G. C. Díaz, *Synlett*, **2000**, 11, 1561

b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira

Bibliographie

La réaction de Sonogashira consiste en un couplage entre un alcyne vrai et un halogénure vinylique ou aromatique. Décrite pour la première fois en 1975<sup>140</sup>, cette réaction se fait dans des conditions très douces et tolère un grand nombre de groupes fonctionnels (alcool, cétone, amine, amide, ester...) rendant son domaine d'applications très vaste. De nombreuses revues ont fait le point sur les couplages de Sonogashira et notamment celles citées ici<sup>141,142</sup>.

Il est généralement mené en présence de quantité catalytique d'un complexe de palladium et de cuivre (I) dans des solvants organiques tels que des amines, le THF ou le DMF. Le cuivre (I) agit en tant que co-catalyseur et est omis dans certaines conditions<sup>143,144</sup>.

Mécanisme de la réaction :

Le mécanisme (schéma 70) préconisé par Sonogashira<sup>145</sup> et par d'autres<sup>146</sup> passe par les quatre étapes classiques des réactions catalysées par le palladium(0) :

- ✓ génération de l'espèce catalytique de degré (0),
- ✓ addition oxydante,
- ✓ transmétallation,
- ✓ et élimination réductrice.

---

<sup>140</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagahira, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 50, 4467

<sup>141</sup> K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Chemistry*, Trost, B.M. éd., Pergamon, **1991**, 3, 521

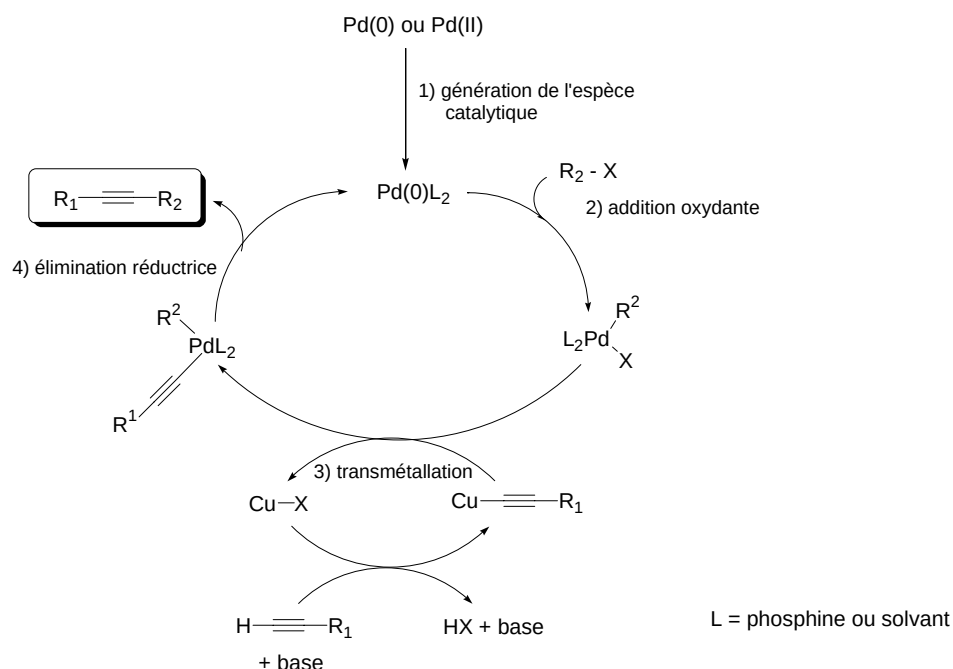
<sup>142</sup> P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2632

<sup>143</sup> A.L. Casanuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4324

<sup>144</sup> C. Amatoré, E. Blart, J.-P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6829

<sup>145</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 16, 4467

<sup>146</sup> Z. Yang, D.J. Buton, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31, 1369



**Schéma 70 : Mécanisme de Sonogashira**

Lors de la génération de l'espèce catalytique, deux sources de palladium peuvent être utilisées : soit directement de degré (0) (par exemple  $\text{Pd(TPP)}_4$  où TPP est la tétrakis-triphénylphosphine), soit générer l'espèce de degré (0) à partir d'une source de palladium (II) comme  $\text{PdCl}_2$  ou  $\text{Pd(OAc)}_2$  en présence de phosphine.

L'addition oxydante correspond à l'insertion du  $\text{Pd(0)}$  dans la liaison  $\text{C-X}$  (où X est un halogénure ou un triflate) avec oxydation concomitante du métal vers le degré d'oxydation (II).

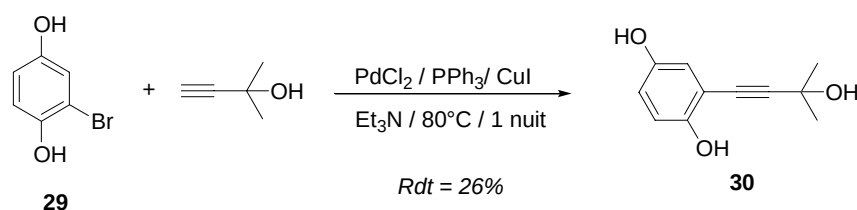
Dans l'étape de transmétallation, le cuivre agit en tant que co-catalyseur. Cette étape est particulière. En effet, l'espèce organométallique cuivrée est formée *in situ* de façon catalytique à partir de l'alcyne et d'une source de cuivre (catalytique), en présence d'une base (généralement une amine). Ce cuprate réagit ensuite avec l'espèce palladiée issue de l'addition oxydante, permettant ainsi la régénération du sel de cuivre (I) qui peut donc être utilisé en quantité catalytique.

L'élimination réductrice fournit le produit de couplage et permet la régénération de l'espèce catalytique  $\text{Pd(0)}$ .

## Nos essais de couplage

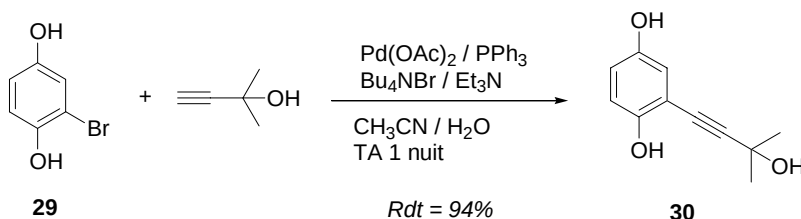
Disposant du 3-méthyl-1-butyn-3-ol en tant qu'alcyne protégé, une réaction de couplage de Sonogashira nous permet d'accéder à l'alcyne protégé. Deux conditions opératoires de couplage ont été testées.

Les premières conditions, dans la triéthylamine au reflux, n'ont mené au produit de couplage qu'avec un faible rendement de 26% (schéma 71).



**Schéma 71**

Les conditions de Jeffery<sup>147</sup>, plus douces, permettent d'obtenir un rendement très satisfaisant de 94% (schéma 72).

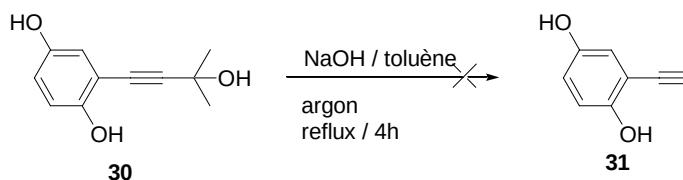


**Schéma 72**

### c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne

Une réaction de rétro-Favorskii en présence de soude en quantité catalytique devrait permettre de déprotéger l'alcyne. Malheureusement, celle-ci n'a pas abouti à partir de l'hydroquinone non protégée, la soude conduisant à une déprotonation des groupements phénols, car plus acides. Pour faire réagir le groupement hydroxyle du groupement protecteur, nous avons ajouté davantage de soude mais les sels obtenus sont alors insolubles dans le toluène (schéma 73).

<sup>147</sup> T. Jeffery, *Tetrahedon Letters*, **1994**, 35(19), 3051



**Schéma 73**

Nous avons donc choisi de protéger l'hydroquinone par une fonction acétyle avant de procéder au couplage. Un équivalent de 2-bromo-1,4-dihydroquinone dans du dichlorométhane a pour cela été mis en réaction avec quatre équivalents d'anhydride acétique et quatre équivalents de diméthylaminopyridine (DMAP). Le composé di-O-acétylé a été obtenu avec un rendement de 40%. Bien que la fonction acétyle soit déprotégée en milieu basique, nous espérons tout de même pouvoir déprotéger l'alcyne, dans la mesure où la réaction de rétro-Favorski nécessite seulement qu'une quantité catalytique de soude. Malheureusement, cette réaction de déprotection de l'alcyne n'a pas abouti dans ce cas non plus.

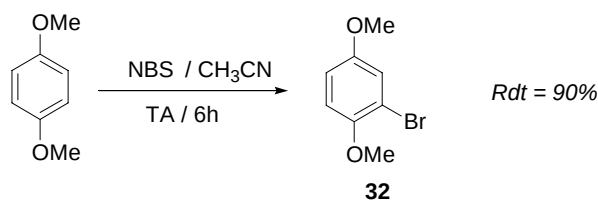
Un autre groupement protecteur, résistant aux milieux basiques, a alors été envisagé ; il s'agit du groupement méthoxyle. Ce groupement présente l'avantage de pouvoir être déprotégé et oxydé en une seule étape par oxydation déméthylante au CAN, le Nitrate d'Ammonium Cérique, pour conduire à la benzoquinone substituée correspondante.

## 2. A partir de la 1,4-(hydroxyméthyl)quinone

### a. Première étape : bromation du 1,4-diméthoxybenzène

Le 1,4-diméthoxybenzène<sup>148</sup> subit une bromation selon une réaction de substitution électrophile aromatique à l'aide de la *N*-bromosuccinimide dans l'acétonitrile à température ambiante. Le composé bromé a ainsi été obtenu avec un excellent rendement de 90% (schéma 74).

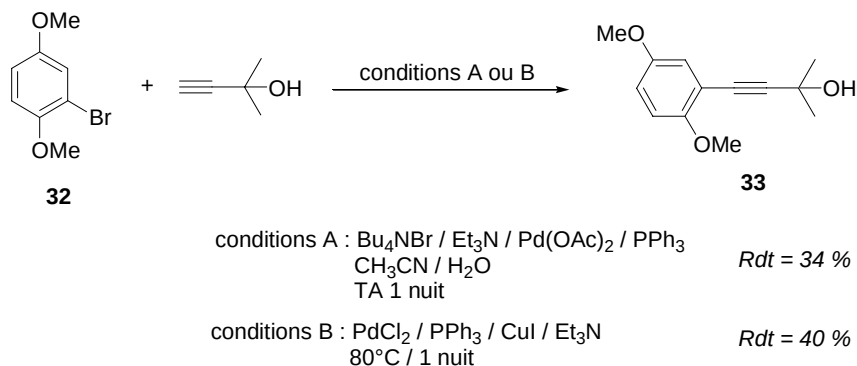
<sup>148</sup> C. Waterlot, D. Couturier, B. Hasiak, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80, 223



**Schéma 74**

*b. Deuxième étape : couplage de Sonogashira*

Deux types de conditions opératoires ont été testées. Les conditions douces de Jeffery<sup>147</sup> sont menées à température ambiante, en l'absence de CuI dans un mélange eau / acétonitrile (1 :10) ; l'addition d'un sel d'ammonium permet alors d'augmenter la vitesse de réaction. Toutefois, le produit de couplage n'a été obtenu qu'avec un rendement de 34 %. C'est pourquoi d'autres conditions ont été essayées, utilisant la triéthylamine sous chauffage à 80°C pendant une nuit. Le rendement augmente de 6% dans ces conditions (schéma 75).



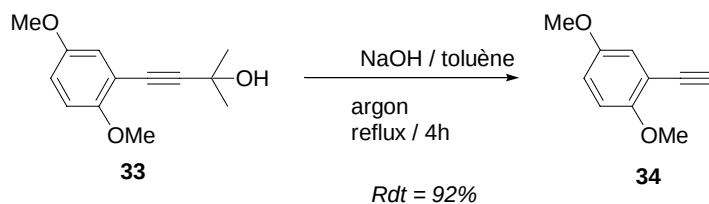
**Schéma 75**

*c. Troisième étape : déprotection de l'alcyne*

La déprotection de l'alcyne, obtenu par réaction de couplage entre le 1-bromo-2,5-diméthoxybenzène et le 3-méthyl-1-butyn-3-ol, consiste en l'élimination d'acétone par une réaction de rétro-Favorski, cette réaction étant catalysée par une base forte. La réaction a lieu à reflux du toluène en présence d'une petite quantité de soude ou de potasse, et conduit au produit attendu avec un excellent rendement de 92% (schéma 76).

<sup>147</sup> T. Jeffery, *Tetrahedon Letters*, **1994**, 35(19), 3051

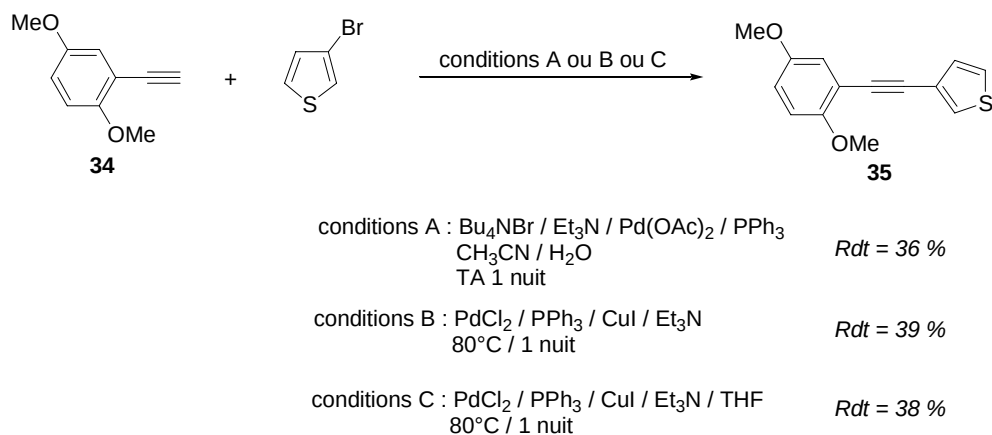




**Schéma 76**

*d. Quatrième étape : second couplage de Sonogashira*

Comme précédemment, les deux types de conditions ont été testées mais fournissent le produit attendu avec un rendement peu satisfaisant (schéma 77). Krause et al.<sup>149</sup> décrivent d'autres conditions qui permettraient d'augmenter le rendement de la réaction en ne mettant en réaction qu'un équivalent et demi de triéthylamine et en réalisant la réaction dans du THF anhydre. Malheureusement, ces conditions conduisent au même rendement que celles testées précédemment. Disposant toutefois de suffisamment de produit pour poursuivre cette voie, nous n'avons pas cherché davantage à optimiser ces conditions.

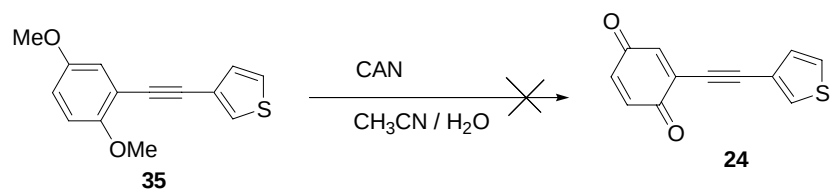


**Schéma 77**

<sup>149</sup> S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, 68, 8551

e. Cinquième étape : oxydation déméthylante par le CAN

Une réaction d'oxydation déméthylante par le nitrate d'ammonium cérique devrait permettre d'obtenir la quinone à partir du composé thiophénique synthétisé précédemment (schéma 78).



**Schéma 78**

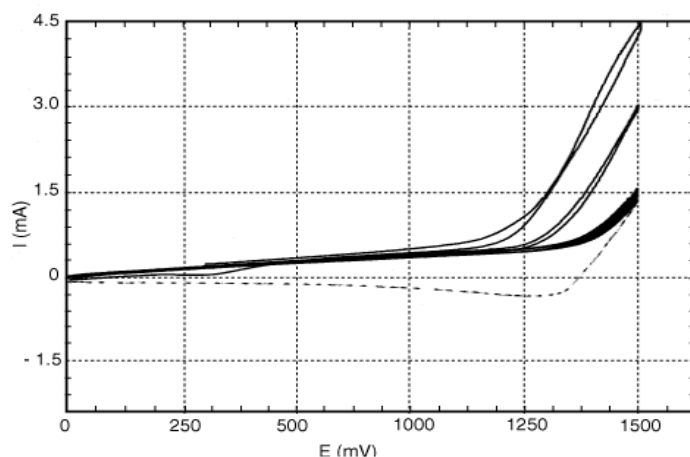
Ce composé quinonique étant très instable et se décomposant lors de la réaction avec le CAN, nous avons choisi d'essayer de ne l'oxyder qu'une fois électropolymérisé sur électrode. Aussi, notre synthèse s'est arrêtée à la préparation du composé 1-(3-(1,4-diméthoxyphényl)-2-(3-thiényle)éthyne.

Nous verrons dans le paragraphe suivant l'addition du glutathion sur ce composé et les modifications des spectres infra-rouge et du comportement redox éventuellement engendrées.

### III. Modification d'électrodes

#### 1. Electropolymérisation du composé 35

Nous avons utilisé un montage à trois électrodes plongées dans une solution d'acétonitrile contenant la molécule **35** et LiClO<sub>4</sub> comme sel de fond. Après plusieurs balayages successifs (figure 50), une évolution du courant est observée et un dépôt jaune-vert est obtenu à la surface de l'électrode de travail.



**Figure 50 :** voltampérogrammes 1, 10, 20 obtenus lors de l'électropolymérisation de **35**

Des essais ont été réalisés en utilisant une électrode de platine en tant qu'électrode de travail. Le dépôt obtenu par électropolymérisation est alors peu adhérent à la surface de l'électrode et est éliminé lors de l'étape de lavage de l'électrode. Ce problème est également rencontré lors de l'utilisation de carbone vitreux. L'utilisation du verre conducteur ITO en tant qu'électrode de travail semble limiter ces problèmes d'adhésion du polymère à l'électrode. De plus, ce matériau permet l'utilisation d'une électrode de travail de plus grande surface et une éventuelle analyse du dépôt par absorption UV-Visible.

## 2. Caractérisation du polymère

Le dépôt est rincé à l'acétone puis caractérisé par voie électrochimique et spectroscopie infra-rouge.

### Par absorption UV-Visible

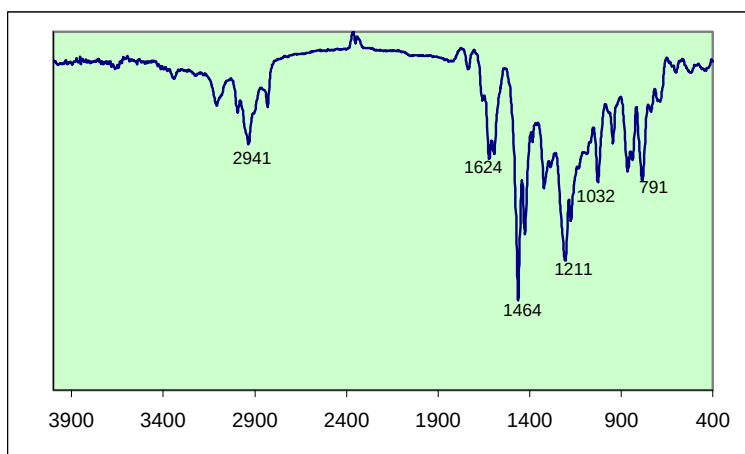
Le verre conducteur absorbant dans le domaine de l'UV, les mesures ont été réalisées dans le domaine du visible. Malheureusement, aucun pic caractéristique n'est observé.

### Par électrochimie

Comme pour le monomère **35**, la caractérisation du dépôt obtenu à la surface de l'ITO ne fournit aucun signal électrochimique dans le domaine des potentiels étudié (0,2 à 1,6 V/ECS).

### Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt obtenu est présenté dans la figure 51.



**Figure 51** : spectre infra-rouge du dépôt avant oxydation

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ vers 789 et 870  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et thiophéniques),
- ✓ vers 1452 et 1322  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-O dans OMe,
- ✓ autour de 1464  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,
- ✓ 1625  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} \equiv \text{C}$  (faible intensité), qui apparaît plus bas en raison de la conjugaison,
- ✓ aux alentours de 3000  $\text{cm}^{-1}$  : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques.

### 3. Oxydation du dépôt

Le groupement 2,5-diméthoxybenzène subit une oxydation déméthylante par réaction par le CAN. L'électrode portant le dépôt est plongée pendant 15 minutes dans une solution aqueuse concentrée en CAN (4g de CAN dans 20 mL d'acétonitrile). Cette étape est délicate car l'oxydation au CAN affecte l'adhésion du dépôt sur l'électrode.

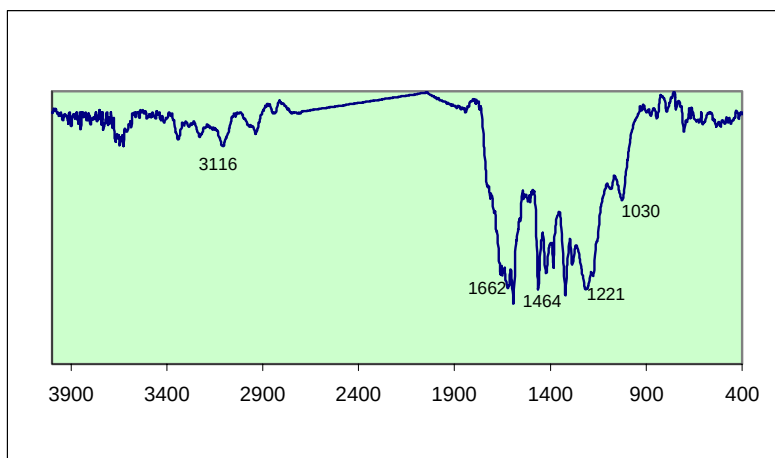
### 4. Caractérisation du dépôt oxydé

#### Par électrochimie

Le dépôt obtenu après réaction avec le CAN est rincé à l'acétone, et le voltampérogramme de l'électrode modifiée est enregistré. On constate alors l'apparition d'un pic irréversible à  $\sim 0,65\text{V/ECS}$  dont la valeur n'est pas significative. L'électrode semble relativement résistante et le potentiostat utilisé ne permet pas de corriger la chute ohmique.

#### Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt oxydé est présenté dans la figure 52.



**Figure 52** : spectre infra-rouge du dépôt après réaction avec le CAN

Par rapport au spectre infra-rouge obtenu avant réaction avec le CAN, on remarque plusieurs différences. Plusieurs signaux disparaissent, notamment certains correspondant à la déformation de liaisons C-H aromatiques autour de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$

sont de plus faible intensité. De nouvelles bandes apparaissent à  $1662\text{ cm}^{-1}$  et correspondent à des vibrations de liaisons C=O fortement conjuguées.

Au vu de ces caractérisations, le dépôt porteur du *p*-diméthoxybenzène a effectivement été oxydé par le CAN.

#### IV. Addition d'un thiol et caractérisation du dépôt

L'électrode portant le dépôt quinonique est plongée pendant 10 minutes dans une solution d'acétonitrile contenant du thiophénol (6 mL d'une solution  $6,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ). Comme précédemment, le dépôt a ensuite été caractérisé par électrochimie et par spectroscopie infra-rouge.

##### Par électrochimie

Le voltampérogramme, enregistré directement dans la solution contenant le thiophénol, montre la disparition du signal irréversible précédemment observé à 0,65V et l'apparition d'un pic irréversible à 1,35V.

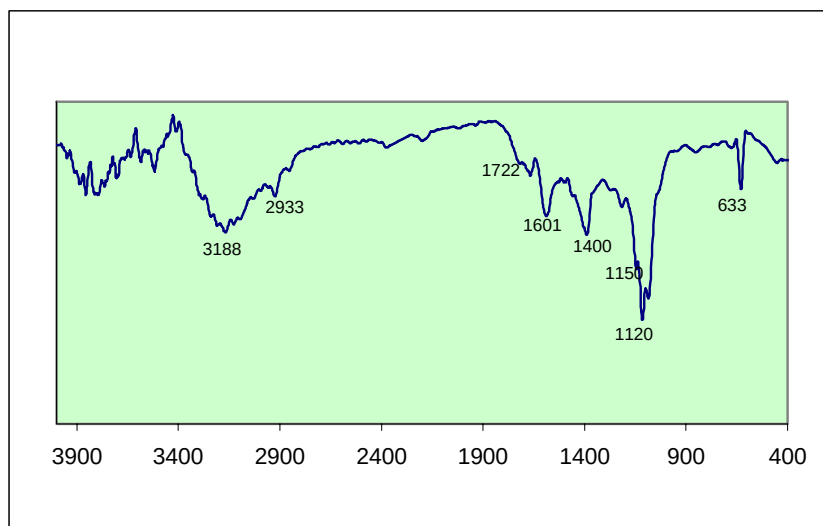
Une étude réalisée au laboratoire<sup>140</sup> avait montré que le comportement électrochimique de la 1,4-benzoquinone (pBq) est modifié en présence de glutathion. Le pic du couple pBq / hydroquinone vers 0,4 V n'est plus visible et un pic non réversible est observé à des potentiels supérieurs. Notons alors que le dépôt oxydé mis en présence de thiophénol réagit de manière analogue.

##### Par spectroscopie infra-rouge

Le spectre infra-rouge du dépôt après addition du thiophénol est représenté figure 53.

---

<sup>140</sup> R. El Hilali, DEA « Vers une électrode à glutathion... », juin 2003, Metz

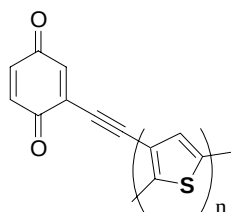


**Figure 53 :** Spectre infra-rouge du dépôt après addition du thiophénol

Ce spectre montre clairement la présence d'une fonction OH par apparition d'une bande très large aux alentours de  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Les groupements phénols apparaissent vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ , bande effectivement observée après addition du thiophénol. L'apparition de cette bande et la disparition des bandes correspondant aux fonctions C=O, observées précédemment à  $1662\text{ cm}^{-1}$ , vont dans le même sens que les autres caractérisations, c'est-à-dire dans le sens d'une addition réductive du thiophénol sur le dépôt quinonique.

## V. Conclusion

Dans le but de développer des polymères de complexes de ruthénium (II) en tant que capteurs potentiels de glutathion, un système simple non métallé a tout d'abord été étudié dans ce chapitre (figure 54).



**Figure 54 :** Polymère déposé après oxydation au CAN.

La préparation de ce polymère a été réalisée par l'intermédiaire du composé 35 dont la synthèse est rappelée dans le schéma 79.

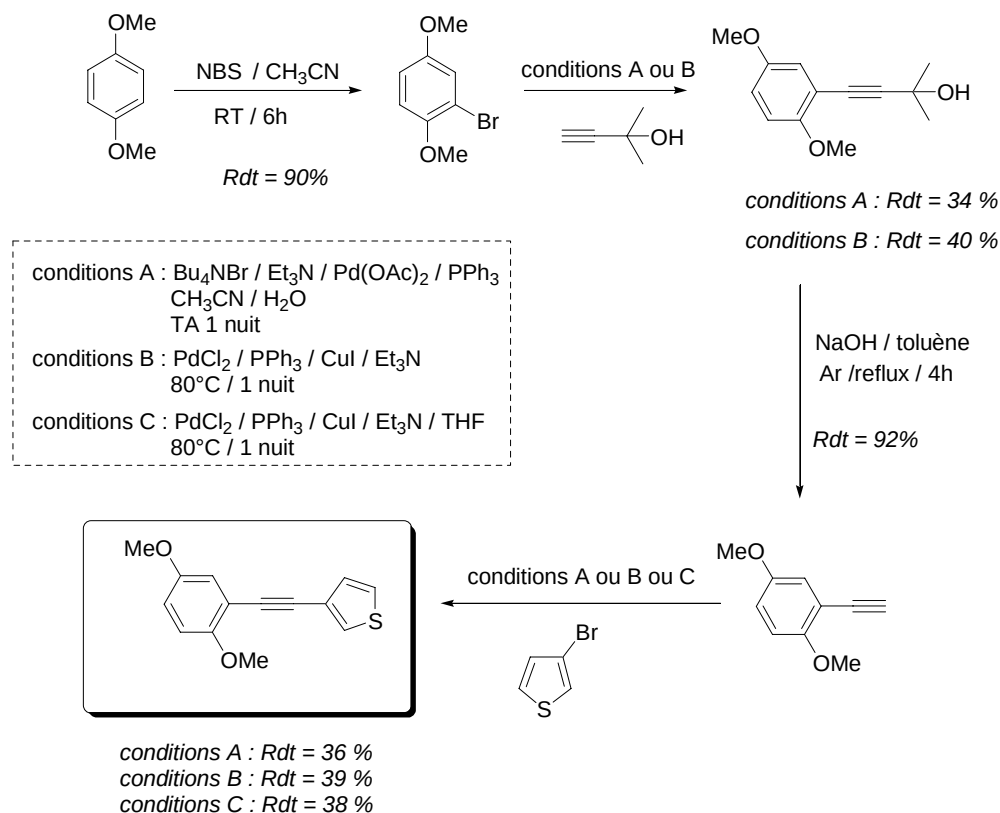


Schéma 79

Après électropolymérisation du monomère 35 sur verre conducteur d'ITO, le polymère est déméthylé et oxydé par réaction avec le CAN dans un mélange eau / acétonitrile (schéma 80).

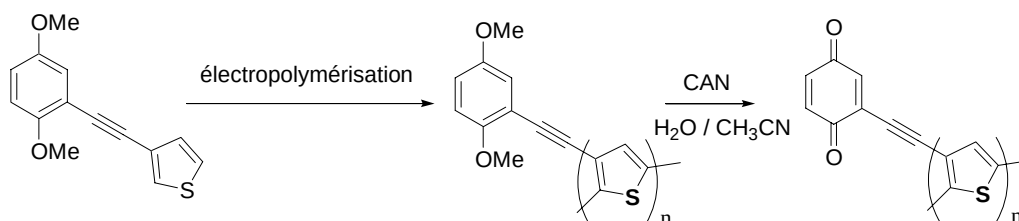


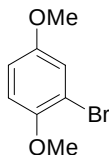
Schéma 80



La mise en réaction du dépôt quinonique obtenu dans une solution contenant du thiophénol suivie d'une caractérisation par voie électrochimique et spectroscopique a démontré l'addition du thiol sur le polymère. Ce système apparaît prometteur pour la détection des thiols. Des mesures complémentaires sont à réaliser avec d'autres thiols présents dans les cellules. L'association d'un groupement quinone et d'un groupement électropolymérisable paraît être un bon moyen de détection des thiols.

## VI. Partie expérimentale

### 1-Bromo-2,5-diméthoxybenzène (32):



A une solution de 1,4-diméthoxybenzène (5,0 g ; 36,2 mmol ; 1éq) dans 150 mL d'acétonitrile est additionnée de la *N*-bromosuccinimide (5,2g ; 36,2 mmol ; 1éq). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 6h puis l'acétonitrile est ensuite éliminé par concentration sous vide. Le résidu est repris dans 30 mL d'éther diéthylique et lavé à l'eau (50 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit attendu est purifié par distillation (100°C sous  $4.10^{-2}$  mbar)

Rendement 90%

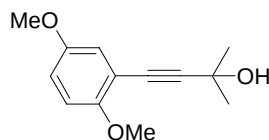
Aspect : Huile orange

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7,13 (d ;  $J$  = 2,2 Hz ; 1H) ; 6,84 – 6,82 (m ; 2H) ; 3,84 (s ; 3H) ; 3,77 (s ; 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 153,9 ; 150,1 ; 118,9 ; 112,8 ; 111,8 ; 56,8 ; 55,6.

---

### 2-Méthyl-4-(2,5-diméthoxyphényl)-3-butyn-2-ol (33):



**Conditions A :** A une solution de triphénylphosphine (73 mg ; 5 mol%) dans 25 mL de triéthylamine, l'acétate de palladium(II) (25 mg ; 4 mol%) est ajouté sous argon. Le dérivé bromé (1,23 g ; 5,6 mmol ; 1éq) est additionné puis l'iodure de cuivre (I) (32 mg ; 3 mol%). Le 2-Méthyl-3-butyn-2-ol (0,7 mL ; 6,7 mmol ; 1,2éq) dissous dans 20 mL de triéthylamine est enfin additionné. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 15h. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de triéthylamine est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

**Conditions B :** Dans un ballon de 100 mL, sont placés la triphénylphosphine (550 mg ; 8 mol%) et le solvant (30 mL d'acétonitrile et 3 mL d'eau). Le milieu réactionnel est purgé à l'argon, puis l'acétate de palladium (II) (234 mg ; 4 mol%) est ajouté ; laisser sous agitation pendant la préparation des autres réactifs. Dans un tricol de 25mL, sont placés le dérivé bromé (5,2 g ; 23,9 mmol ; 1éq) et le bromure de tétrabutylammonium (7,7 g ; 23,9 mmol ; 1éq). Sont additionnés ensuite le solvant (60 mL d'acétonitrile et 6 mL d'eau), la triéthylamine (90 mL), et le 2-Méthyl-3-butyn-2-ol (2,5 mL ; 25,1 mmol ; 1,05éq). Le catalyseur précédemment préparé est enfin ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant quelque heures (suivi par CCM). Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est extrait au diéthyléther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice.

Rendement 34 % (Conditions A)

40 % (Conditions B)

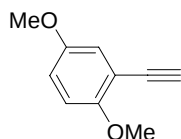
Aspect : Huile orange

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 6,92 (d ; J = 3,0 Hz ; 1H) ; 6,82 – 6,80 (m ; 2H) ; 3,83 (s ; 3H) ; 3,76 (s ; 3H) ; 1,64 (s ; 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 154,1 ; 152,9 ; 115,8 ; 112,4 ; 112,1 ; 83,9 ; 77,9 ; 65,2 ; 56,3 ; 55,5 ; 31,0 ; 30,8.

---

**2-Ethynyl-1,4-diméthoxy-benzène (34):**



A une solution du composé **33** (500 mg ; 2,34 mmol) dans 9 mL de toluène est ajoutée de la soude en poudre (80 mg ; 2mmol ; 0,85 éq). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 4h. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé dans 15 mL d'eau et extrait plusieurs fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées sous vide.

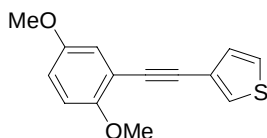
Rendement 90 %

Aspect : Huile brune

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7,0 (d ;  $J$  = 2,9 Hz ; 1H) ; 6,91 – 6,88 (m ; 2H) ; 3,85 (s ; 3H) ; 3,76 (s ; 3H) ; 3,30 (s ; 1H).

---

**1-(3-(1,4-diméthoxyphényl)-2-(3-thiényl)éthyne (35) :**



**Conditions A :** A une solution de triphénylphosphine (54 mg ; 0,205 mmol ; 5 mol%) dans 17 mL de triéthylamine, le chlorure de palladium(II) (18 mg ; 0,103 mmol ; 2,5 mol%) est ajouté sous argon. Le 3-bromo-thiophène (670 mg ; 4,1 mmol ; 1éq) est additionné puis l'iodure de cuivre (I) (23,4 mg ; 0,123 mmol ; 3 mol%). L'acétylène (0,8 g ; 4,9 mmol ; 1,2éq.) dissous dans 17 mL de triéthylamine est enfin additionné. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant une nuit. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de

triéthylamine formé est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

**Conditions B :** Dans un ballon de 100mL, sont placés la triphénylphosphine (95 mg ; 16 mol%) et le solvant (6 mL d'acétonitrile et 0,6 mL d'eau). Le milieu réactionnel est purgé à l'argon, puis l'acétate de palladium (II) (41 mg ; 8 mol%) est ajouté ; laisser sous agitation pendant la préparation des autres réactifs. Dans un tricol de 25 mL, sont placés Le 3-bromothiophène (369 mg ; 2,26 mmol ; 1éq) et le bromure de tétrabutylammonium (728 mg ; 2,26 mmol ; 1éq). Sont additionnés ensuite le solvant (6 mL d'acétonitrile et 0,6 mL d'eau), la triéthylamine (8 mL), et l'acétylène (380 mg ; 2,35 mmol ; 1,05éq). Le catalyseur précédemment préparé est enfin ajouté et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant quelque heures (suivi par CCM). Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est extrait au diéthyléther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice.

**Conditions C :** A une solution de triphénylphosphine (189 mg ; 0,72 mmol ; 4 mol%) dans 20 mL de THF distillé sur sodium, le chlorure de palladium(II) (64 mg ; 0,36 mmol ; 2 mol%) est ajouté sous argon. Puis sont ajoutés le chlorure de cuivre (I) (137 mg ; 0,72 mmol ; 4 mol%), le 3-bromothiophène (2,9 g ; 18 mmol ; 1éq) et la triéthylamine (3,6 g ; 27 mmol ; 1,5 éq). Une solution de l'alcyne (2,5 g ; 19 mmol ; 1,05 éq) dissous dans 5 mL de THF anhydre est additionnée sur une période d'une heure. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15h. Une fois revenu à température ambiante, le bromhydrate de triéthylamine formé est filtré, rincé plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est concentré sous vide et chromatographié sur colonne de silice.

Rendement : 36 % (conditions A)

39 % (conditions B)

38 % (conditions C)

Aspect : Huile marron

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,57 – 7,54 (m ; 1H) ; 7,24-7,33 (m ; 2H) ; 7,0 (m ; 1H) ; 6,86 – 6,84 (m ; 1H) ; 3,9 (s ; 3H) ; 3,8 (s ; 3H).

RMN <sup>13</sup>C (62,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 154,5 ; 153,3 ; 131,6 ; 128,2 ; 123,4 ; 118,1 ; 115,8 ; 113,0 ; 112,2 ; 112,1 ; 85,7 ; 85,1 ; 56,5 ; 55,8.

## **CHAPITRE 3 :**

Préparation et étude  
de complexes de ruthénium porteurs de groupements  
quinoniques

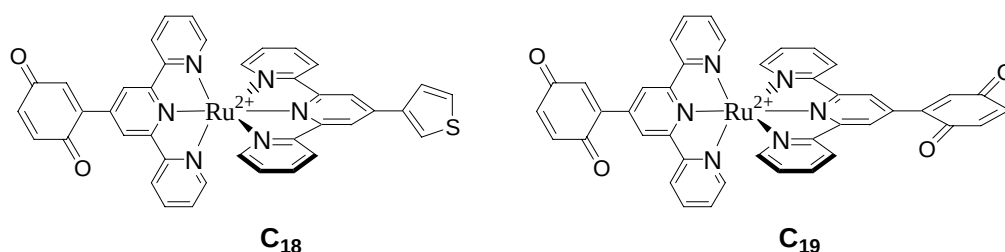


### CHAPITRE 3 : Préparation et étude

#### de complexes de ruthénium porteurs de groupements quinoniques

##### I. Introduction

Comme vu en introduction, les complexes de ruthénium (II) peuvent avoir une application en tant que capteurs électrochimiques. Suite aux résultats encourageants obtenus dans le chapitre 2, nous avons envisagé la détection de thiols par modification d'électrodes par le complexe **C<sub>18</sub>** (figure 55). Celui-ci présente un groupement quinone qui permettrait l'addition de thiols et un groupement 3-thiényle précurseur de polymères. Un comportement physico-chimique différent après addition d'un ou plusieurs thiols est à envisager. En effet, nous avons clairement vu dans la première partie que les potentiels redox des complexes tridentates de Ruthénium (II) sont largement influencés par la nature des substituants en position 4' des terpyridines.



**Figure 55 : Molécules cibles**

Le complexe homoleptique **C<sub>19</sub>** nous permettra d'étudier au préalable l'addition de thiols sur ce type de complexes et de déterminer quelles en sont les conséquences sur ses propriétés électrochimiques et spectrales. Une fois le thiol additionné, ces complexes devraient présenter des propriétés d'absorption UV-Visible, d'émission, et/ou électrochimiques différentes. Ils constitueraient ainsi des systèmes permettant la détection qualitative voire quantitative de thiols dans des solutions.

S'inspirant des synthèses réalisées par Colbran *et al.*<sup>156</sup>, le point de départ de la préparation des complexes **C**<sub>19</sub> et **C**<sub>18</sub> est la synthèse des ligands **L**<sub>7</sub>, la 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6':2''terpyridine, et **L**<sub>10</sub>, 4'-(Thiophène-3-yl)-2,2':6':2''-terpyridine (schéma 81).

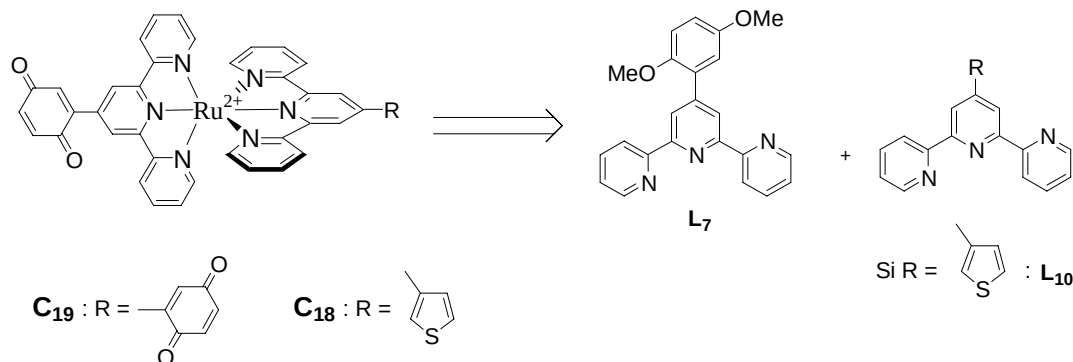


Schéma 81

## II. Synthèse des ligands

### 1. Synthèse du ligand **L**<sub>7</sub>, la 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6':2''terpyridine

Le ligand **L**<sub>7</sub> a été synthétisé de deux manières. La première a été réalisée selon la méthode de Case et Butte en condensant le 2,5-diméthoxybenzaldéhyde avec deux équivalents de 2-acétylpyridine en présence d'acétate d'ammonium et d'acétamide. La deuxième méthode sans solvant est réalisée sur alumine, méthode déjà utilisée dans la partie A.

#### Méthode de Case et Butte

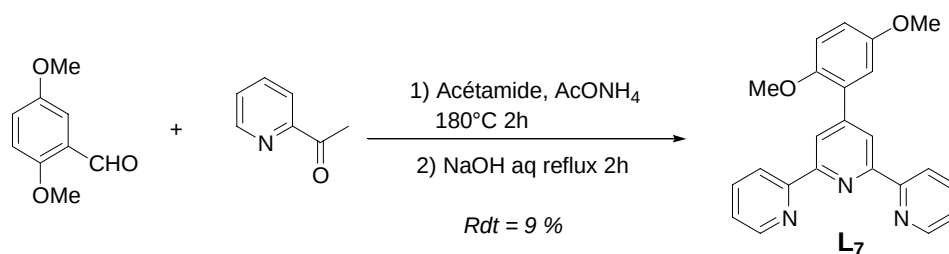
Cette méthode fut décrite pour la première fois en 1961 par Case et Butte<sup>157</sup> et permet de préparer en "deux étapes en un-pot" des terpyridines substituées en position 4'. La première étape consiste en une réaction entre deux équivalents de 2-acétylpyridine et un équivalent d'un aldéhyde aromatique ou hétéroaromatique en utilisant l'acétamide fondu comme solvant. Ceci permet d'obtenir la dicétone 1,5 qui n'est pas isolée. La seconde étape consiste à ajouter de la soude et à porter au reflux (schéma 82), ce qui conduit à la libération

<sup>156</sup> G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351

<sup>157</sup> F.H. Case, W. Butte, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4415-4418,



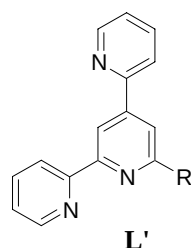
*in situ* de l'ammoniac permettant la cyclisation. Enfin, l'aromatisation s'effectue par oxydation avec l'oxygène de l'air.



**Schéma 82**

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

En contrepartie, les conditions drastiques employées limitent le rendement. De plus, la formation de l'isomère 2,2':4',2''-terpyridine substitué en position 6' est généralement observé<sup>158</sup> (figure 56).



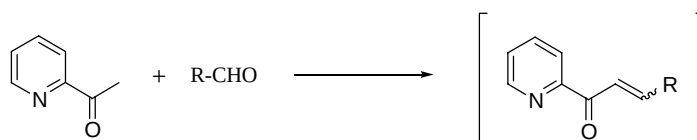
**Figure 56**

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

### Mécanisme de la réaction

Dans un premier temps, un équivalent d'anion de la 2-acétylpyridine réagit avec un équivalent d'aldéhyde pour former une cétone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée intermédiaire (schéma 83).

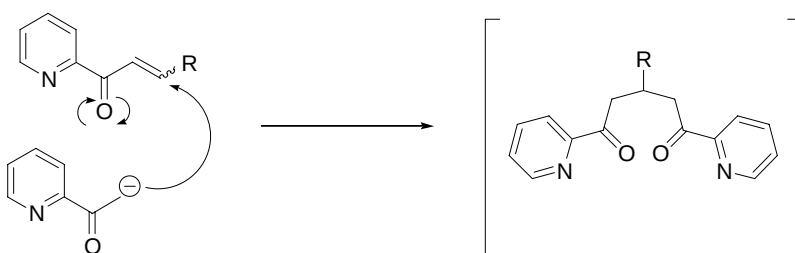
<sup>158</sup> S. Guillerez, *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg*, **1990**



**Schéma 83**

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

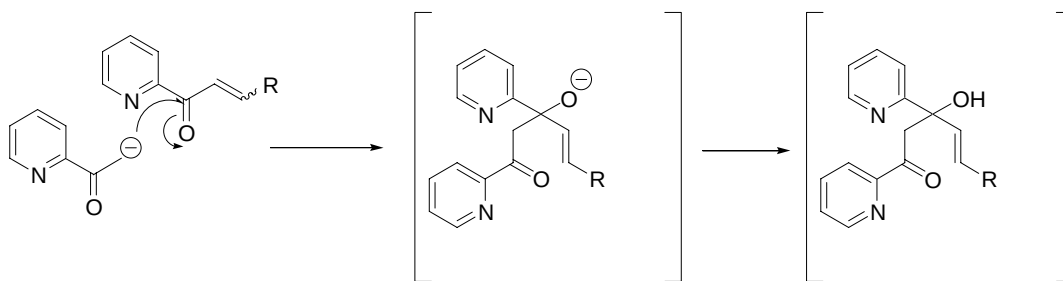
✓ Premier cas : Addition de Michaël (schéma 84)



**Schéma 84**

La dicétone 1,5 ainsi obtenue conduit en présence d'une source de  $\text{NH}_3$  alors après cyclisation et aromatisation à la terpyridine attendue.

✓ Deuxième cas : Addition en 1, 2 (schéma 85)



**Schéma 85**

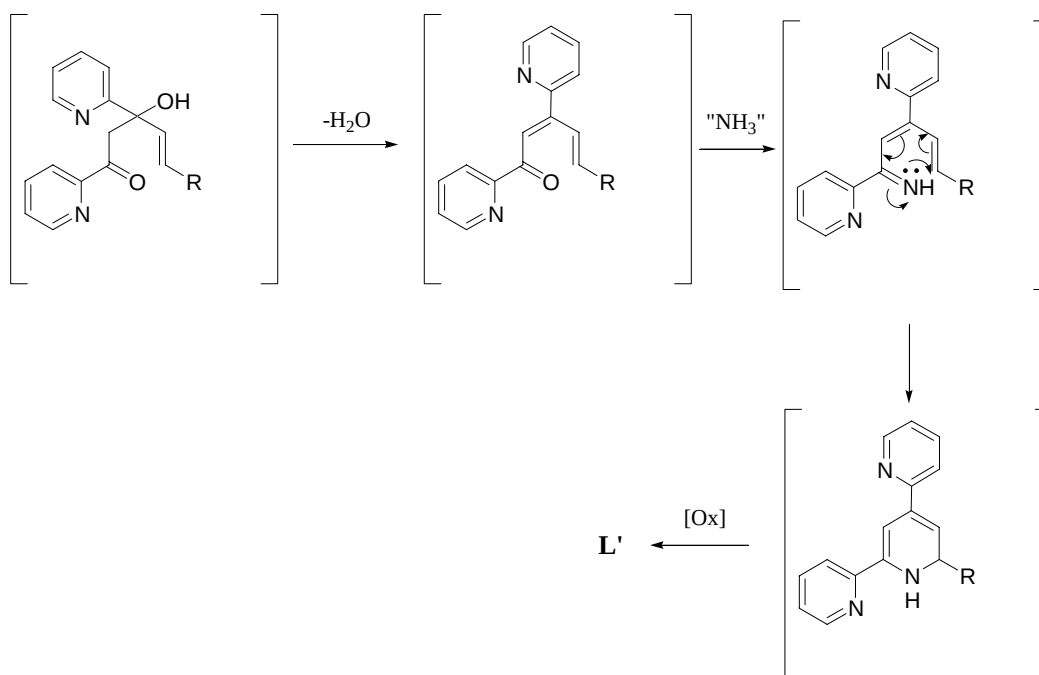


Schéma 85 (suite)

Dans notre cas, les deux isomères ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine. La méthode, dite sans solvant et réalisée sur alumine, permet d'accéder à la terpyridine souhaitée avec de meilleurs rendements.

### Méthode sur alumine

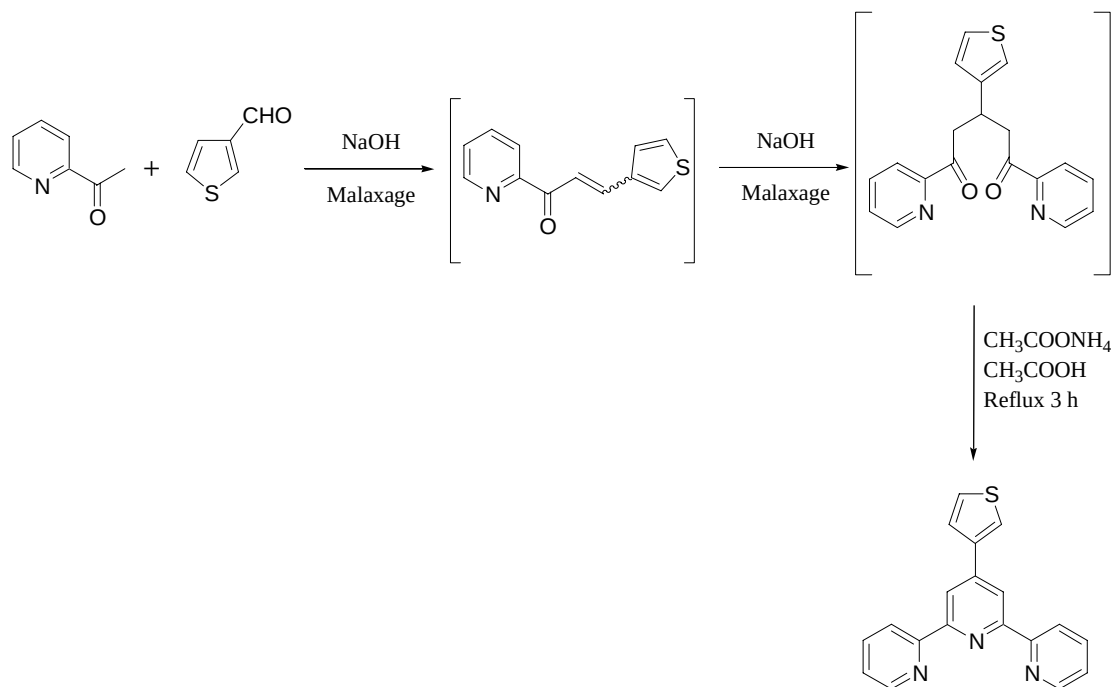
La terpyridine **L<sub>7</sub>** a également été préparée en utilisant la méthode sur alumine, développée récemment au laboratoire et déjà expliquée dans le chapitre 2. Elle a été obtenue cette fois avec un meilleur rendement de 35 % (schéma 86).



Schéma 86

## 2. Synthèse du ligand **L**<sub>7</sub>, la 4'-(thiophèn-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine

Ce ligand a été préparé selon la méthode de Cave et Raston, également expliquée dans le chapitre 2 de la première partie, à partir de 2-acétyl-pyridine et de thiophène-3-aldéhyde en présence de soude (schéma 87).



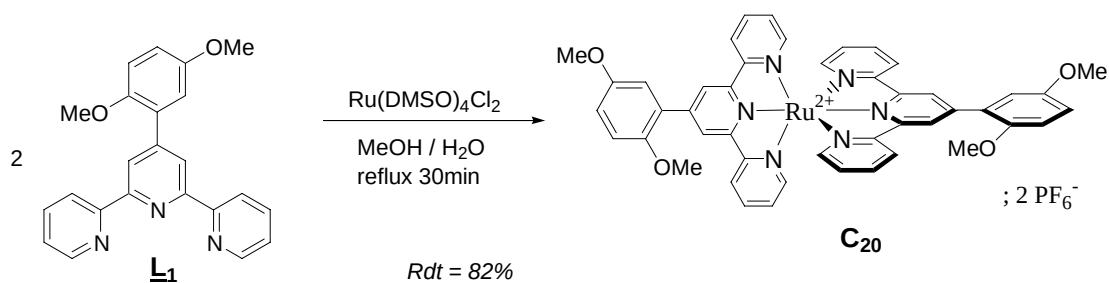
**Schéma 87**

Après purification sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme), la terpyridine désirée a été obtenue avec un rendement de 67%.

### III. Préparation des complexes

#### 1. Préparation du complexe homoleptique **C**<sub>20</sub>

Le complexe homoleptique **C**<sub>20</sub> a été préparé en faisant réagir deux équivalents de ligand **L**<sub>7</sub> en présence de Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> au reflux d'un mélange méthanol/eau (6:3) avec un rendement de 82% (schéma 88). Une fois les solvants évaporés sous vide, le complexe est dissous dans un minimum de méthanol puis précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF<sub>6</sub> dissous dans un minimum d'eau, et par ajout d'eau distillée. Le complexe est alors filtré puis chromatographié sur colonne de silice.



**Schéma 88**

## 2. Préparation du complexe homoleptique quinonique $\text{C}_{19}$

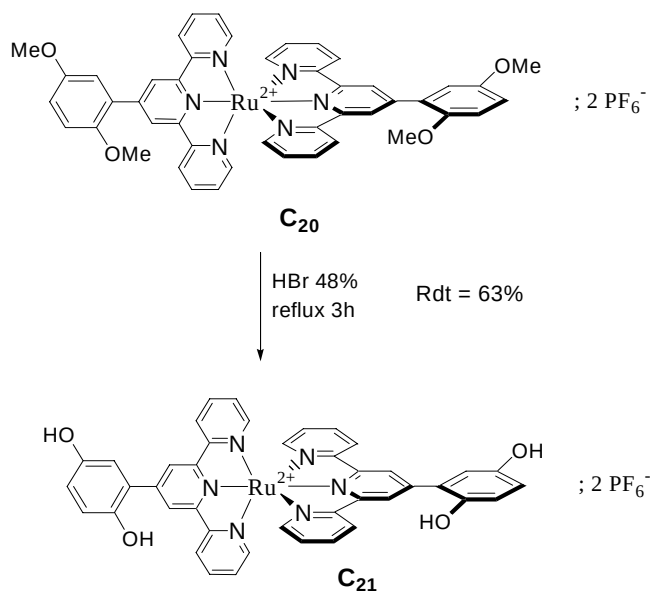
Le complexe  $\text{C}_{19}$  a été obtenu de deux manières :

- ✓ La première, décrite par Colbran *et al.*<sup>156</sup>, en deux étapes, une hydrolyse acide par une solution d'acide bromhydrique 48%, suivie d'une oxydation par la ddq ;
- ✓ La deuxième selon une oxydation déméthylante par réaction du CAN.

### Méthode de Colbran *et al.*

Le complexe hydroquinonique  $\text{C}_{21}$  a été préparé en chauffant le complexe  $\text{C}_{20}$  au reflux de l'acide bromhydrique à 48% pendant trois heures, suivie d'une neutralisation par  $\text{NaHCO}_3$  (schéma 89). Il faut bien entendu utiliser de l'acide bromhydrique ne contenant pas de fer(II) afin d'éviter tout échange possible entre le Ru(II) et le Fe(II).

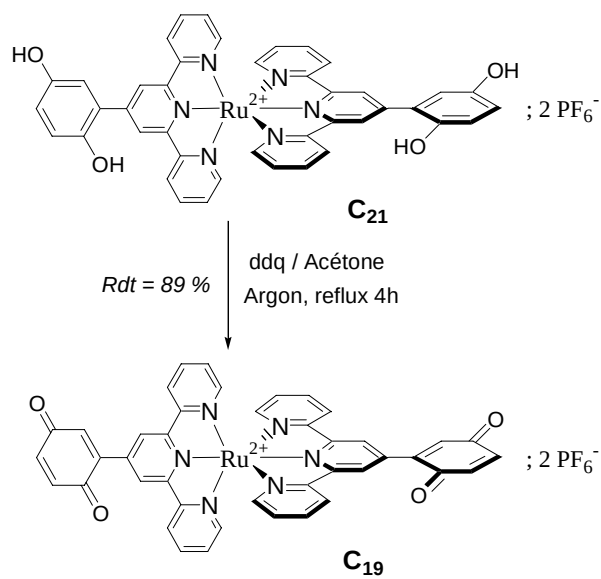
<sup>156</sup> G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351



**Schéma 89**

Le complexe est ensuite purifié sur colonne de silice et reprécipité sous forme d'hexafluorophosphate. Le complexe est obtenu avec un rendement de 63 %.

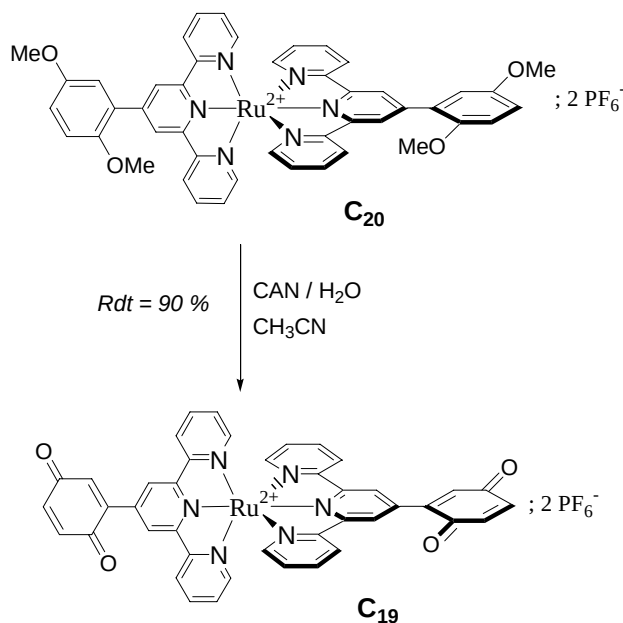
Le complexe hydroquinonique est ensuite oxydé en présence d'un léger excès (5%) de ddq dans l'acétone (schéma 90).



**Schéma 90**

### Méthode par le CAN

Comme déjà vu au chapitre 2, le nitrate d'ammonium et de cérium (IV) permet de déméthyliser les fonction diméthoxy et d'oxyder les fonctions hydroxyles obtenues en une seule étape. Le complexe quinonique correspondant **C<sub>19</sub>** est obtenu avec un excellent rendement (schéma 91).

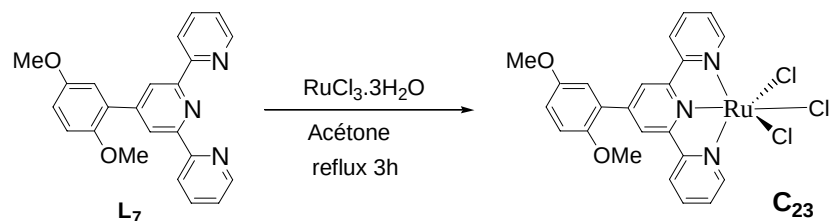


**Schéma 91**

Toutefois, cette méthode n'est pas reproductible et ne fournit pas, à chaque essai, au produit quinonique avec de bons rendements. Ceci représente un sérieux inconvénient dans la mesure où les groupements se réduisent lors d'une purification sur colonne de silice. Aussi, contrairement à ce que l'on pensait, la méthode de déprotection et d'oxydation en deux étapes, par réaction avec HBr puis la ddq, est la plus appropriée pour la préparation de ce type de composés.

### 3. Préparation du complexe hétéroleptique **C<sub>22</sub>**

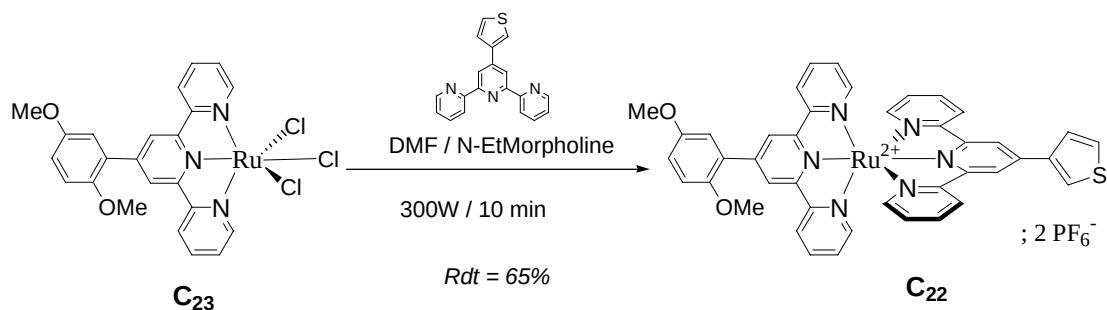
De la même manière que dans la première partie de ce manuscrit, le complexe hétéroleptique **C<sub>22</sub>** ont été préparés à partir du complexe de ruthénium neutre **C<sub>23</sub>** mais cette fois sous micro-ondes (schéma 92).



**Schéma 92**

La méthode de préparation des complexes homoleptiques à partir des complexes neutres par la voie des micro-ondes est décrite dans la littérature et est largement utilisée. Par contre, la préparation de complexes hétéroleptiques reste très peu publiée ; pour notre part, nous n'avons qu'une seule référence<sup>159</sup>.

Après plusieurs essais, nous avons réussi à synthétiser le complexe **C<sub>18</sub>** en appliquant une puissance fixe de 300W pendant 10min avec un rendement satisfaisant de 65% (schéma 93).



**Schéma 93**

Cette technique présente de sérieux avantages :

- ✓ Un gain de temps de plusieurs heures. Par la voie thermique, la complexation se déroule en deux étapes qui nécessitent à elles deux 8h en comptant uniquement le temps de chauffage,
- ✓ Elle se déroule en une seule étape. Il n'est plus nécessaire de passer par l'étape de déchloration par  $\text{AgBF}_4$ .

Notons que tous ces avantages n'entament pas le rendement de la réaction.

Une purification sur colonne de silice reste nécessaire.



#### 4. Préparation du complexe hétéroleptique C<sub>18</sub>

Nous avons ensuite fait réagir ce complexe C<sub>22</sub> avec du CAN dans un mélange CH<sub>3</sub>CN / eau pour générer la quinone (schéma 94).

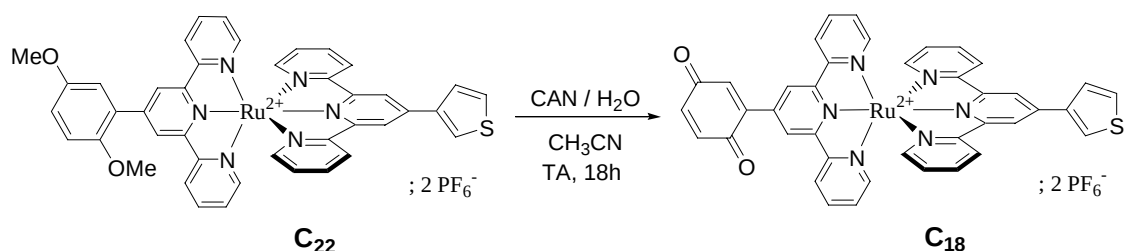


Schéma 94

Malheureusement, la réaction n'est pas totale. Le problème est que sur colonne de silice la quinone se réduit en hydroquinone, donc une purification sur colonne n'est pas envisageable.

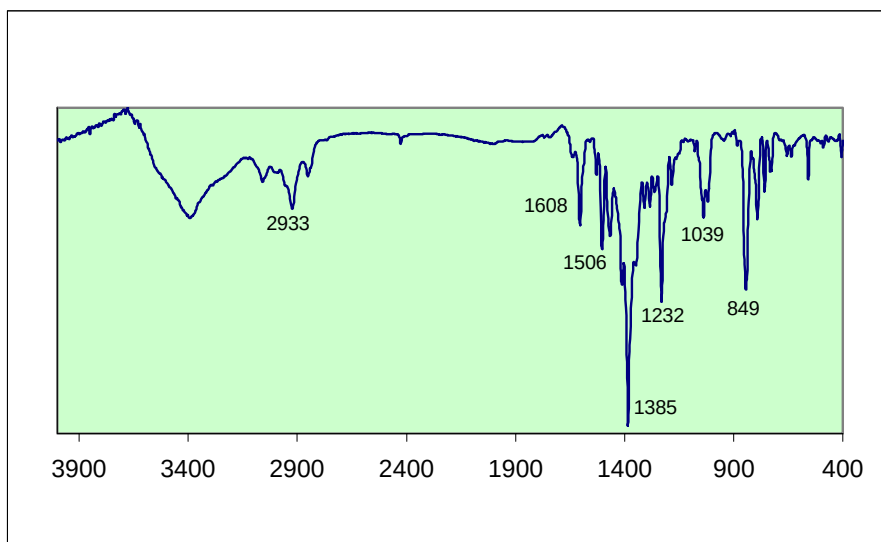
La voie envisagée a été de suivre la procédure mise en place dans le chapitre 1, c'est-à-dire d'électropolymériser sur verre conducteur le complexe C<sub>22</sub> puis de le faire réagir dans une solution concentrée en CAN. Le support verre conducteur permettra une étude à la fois du spectre électronique et du comportement électrochimique sur le même support.

#### IV. Caractérisation des complexes préparés

##### a. Spectres infra-rouge :

Le spectre infra-rouge du complexe C<sub>20</sub> (porteur des groupements diméthoxybenzène) est présenté dans la figure 57.

<sup>159</sup> M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli, A. Von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G.A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 667

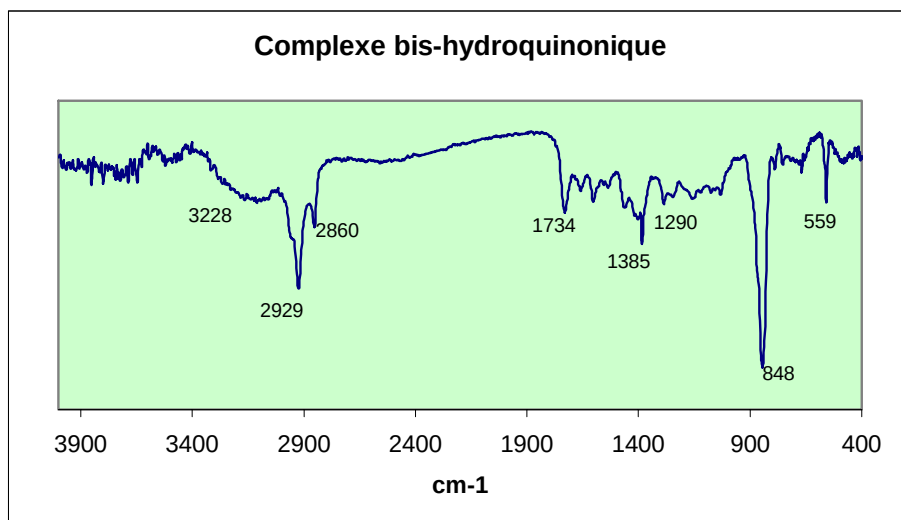


**Figure 57** : spectre infra-rouge du complexe C<sub>20</sub>

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ entre 700-900 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et pyridiniques),
- ✓ vers 1232 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation des liaisons C-O dans OMe,
- ✓ 1385 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation des liaisons C-H dans CH<sub>3</sub>,
- ✓ autour de 1500 cm<sup>-1</sup> : vibration de déformation des liaisons C-C aromatiques,
- ✓ aux alentours de 3000 cm<sup>-1</sup> : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques,
- ✓ 2933 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation C-H du groupement méthyle,
- ✓ 1039 cm<sup>-1</sup> élongation C-O éther

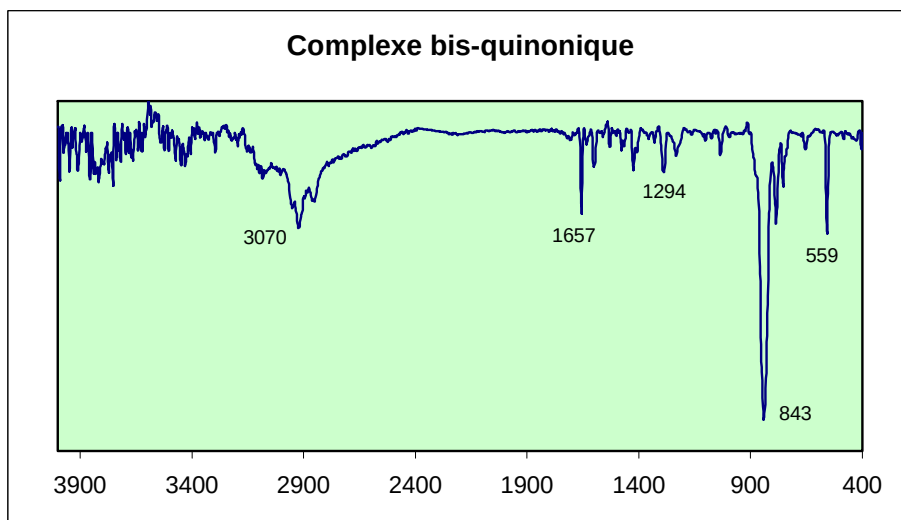
Le spectre infra-rouge du complexe C<sub>21</sub> est présenté dans la figure 58.



**Figure 58** : spectre infra-rouge du complexe **C<sub>21</sub>**

On remarque la disparition des vibrations de déformation des liaisons éthers, précédemment observées aux alentours de 1232 et 1385  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1385  $\text{cm}^{-1}$  devient très faible par rapport à la bande observée à 848  $\text{cm}^{-1}$  proportionnellement plus intense il s'agit toujours de C-H aliphatique confirmé par la bande à 2860  $\text{cm}^{-1}$  : la déprotection n'est pas totale. La bande large à 3228  $\text{cm}^{-1}$  montre également la présence de fonctions alcools.

Le spectre infra-rouge du complexe **C<sub>19</sub>** est présenté dans la figure 59.

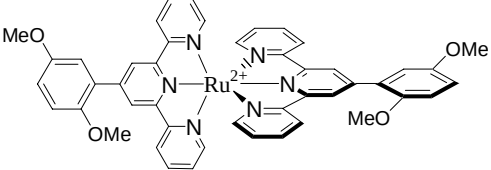
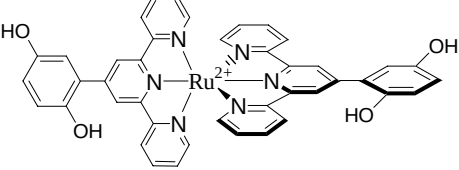
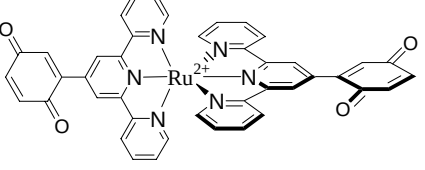
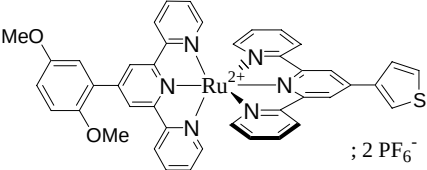


**Figure 59** : spectre infra-rouge du complexe **C<sub>19</sub>**

On peut observer l'apparition d'une bande à  $1657\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une cétone conjuguée  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$ . La bande à  $1294\text{ cm}^{-1}$  correspond à une cétone aromatique. Les bandes précédemment attribuées aux fonctions phénols disparaissent et seules les vibrations des liaisons C-H aromatiques sont visibles vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

*b. Spectres d'absorption UV/Visible :*

Les spectres d'UV-Visible ont été réalisés dans l'acétonitrile ; les résultats des mesures obtenus sont présentés dans le tableau 13.

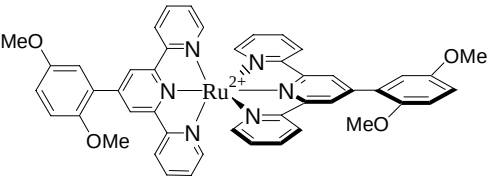
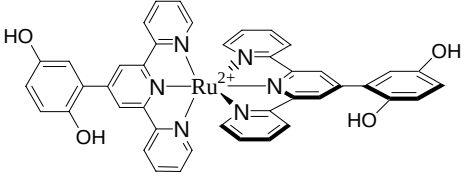
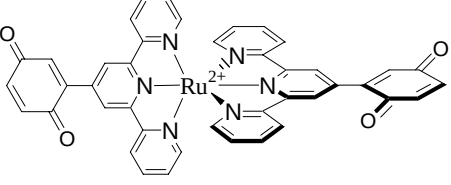
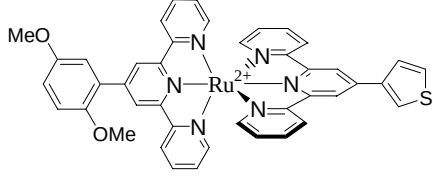
| Complexe                                                                                                     | $\lambda_{\text{max}}$ (nm)<br>[ $\text{CH}_3\text{CN}$ ] | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$<br>( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>C<sub>20</sub></b>   | <b>489</b><br>310<br>282<br>276                           | <b>35.4</b><br>83.2<br>78.3<br>80.1                                                                |
| <br><b>C<sub>21</sub></b> | <b>489</b><br>309<br>283<br>277                           | <b>36.8</b><br>92.3<br>82.8<br>78.1                                                                |
| <br><b>C<sub>19</sub></b> | <b>491</b><br>310<br>282<br>277                           | <b>31.8</b><br>76.6<br>74.4<br>76.4                                                                |
| <br><b>C<sub>18</sub></b> | <b>493</b><br>304<br>282<br>273                           | 12,2<br>31,2<br>24,0<br>24,9                                                                       |

**Tableau 13 :** Caractéristiques d'absorption des complexes **C<sub>18</sub>** à **C<sub>20</sub>**

Tous les complexes ont le même comportement en absorption UV-Visible. Ils présentent classiquement chacun trois bandes d'absorption dans l'UV et une bande correspondant à la transition MLCT à des longueurs d'onde similaires. La bande d'absorption  $^1\text{MLCT}$  dans la visible n'est que peu modifiée par rapport à celle du complexe parent  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ . Les groupements pendants sur la terpyridine sont donneurs dans le cas de  $\phi\text{-OMe}$ ,  $\phi\text{-OH}$  et thiényle, et accepteur dans le cas de la quinone. En plus de ces effets la coplanéité du groupement pendant avec la terpyridine est à prendre en considération, la conjugaison des orbitales  $\Pi^*$  donc la délocalisation de l'électron excité en dépend. L'étude du comportement électrochimique doit permettre de préciser ces différents facteurs.

c. Etude électrochimique :

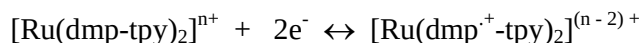
Les résultats électrochimiques dans le domaine des potentiels  $-0,5$  à  $+1,6$  V figurent dans le tableau 14.

| Complexe                                                                                                         | E<br>V/SCE                   | $\Delta E_p$<br>( mV )      | Attribution                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>C<sub>20</sub></b></p> | 1,42<br>1,29<br>1,14<br>1,00 | Irrév<br>Irrév<br>60<br>170 | OMe<br>OMe<br>$\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$                 |
|  <p><b>C<sub>21</sub></b></p> | 1,05                         | 120                         | $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$<br>+ $\text{Ph}(\text{OH})_2$ |
|  <p><b>C<sub>19</sub></b></p> | 1,35<br>0,9<br>0,0           | 140<br>Irrév<br>100         | $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$                               |
|  <p><b>C<sub>18</sub></b></p> | 1,60<br>1,14                 | Irrév<br>70                 | Thiophène<br>$\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$                  |

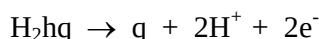
**Tableau 14 :** Résultats électrochimiques obtenus pour les complexes **C<sub>18</sub>** à **C<sub>20</sub>**

Le comportement électrochimique de chaque complexe est une combinaison des processus attendus et associés à l'oxydation du ruthénium(II), et de processus attribués à l'oxydation des groupements pendants, présents sur les terpyridines. L'interprétation de ces résultats s'avère difficile et a été réalisée en s'appuyant de la publication de Colbran *et al.*<sup>156</sup>.

Le complexe **C<sub>20</sub>** montre trois processus d'oxydation. Celui à 1,14 V correspond au couple Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>. Les processus à 1,42 et 1,29 V sont attribués au couple quasi-réversible (2 électrons) correspondant à l'oxydation des deux groupements diméthoxybenzène.

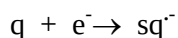


Le voltampérogramme du complexe **C<sub>21</sub>** montre un pic mal défini qui comprend deux processus d'oxydation. Ils correspondent à l'oxydation du ruthénium(II) en ruthénium (III) et à l'oxydation irréversible de l'hydroquinone (H<sub>2</sub>hq) en quinone (q) aux alentours de 1,0 V:



Notons que cette vague d'oxydation n'est pas réversible. En effet, il est bien connu que l'oxydation des hydroquinones sont irréversibles en raison d'une rapide disproportionnation et d'une perte d'un proton.

Le voltampérogramme du complexe **C<sub>19</sub>** présente le couple redox Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> à 1,35 V. le couple réversible quinone/semiquinone est également observé à 0 V. Il s'agit d'un processus à un électron :



Le pic observé à 0,9 V semble correspondre à la formation de la quinone, phénomène expliqué plus haut.

Le complexe **C<sub>18</sub>** montre un processus d'oxydation du Ru(II) à 1,14 V, suivi de l'oxydation du thiophène observée à 1,60V.

Les résultats électrochimiques obtenus pour ces complexes semblent dépendre de la teneur en eau du solvant. L'acétonitrile utilisé n'ayant pas été distillé, les enregistrements sont peu reproductibles d'où une interprétation difficile de ces voltampérogrammes.

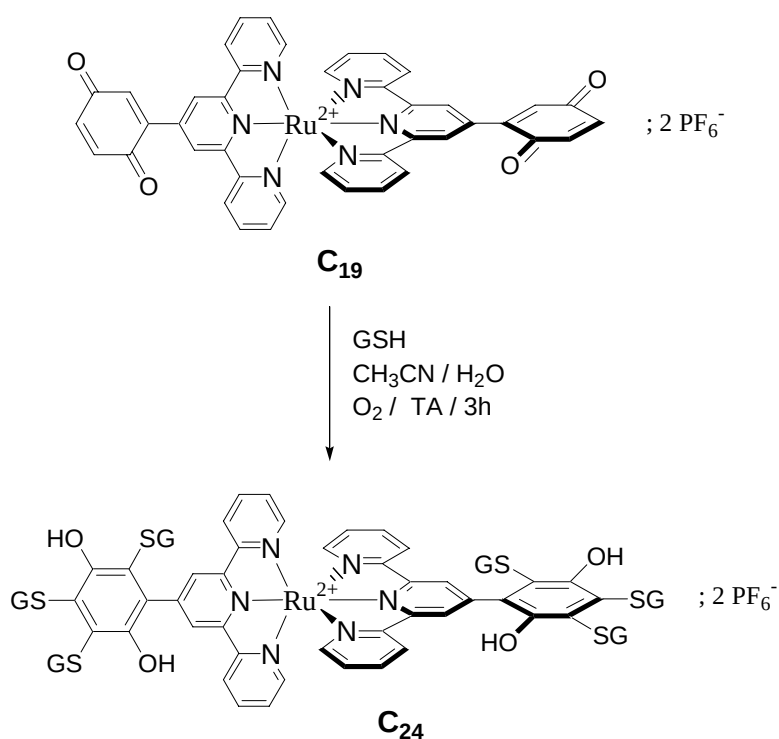
---

<sup>156</sup> G.D. Storrier, S. B. Colbran, D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1351

## V. Etude de l'addition du GSH sur le complexe homoleptique quinonique C<sub>19</sub>

### 1. Conditions opératoires

Une solution aqueuse contenant un excès de glutathion, sous sa forme réduite GSH, a été additionné à une solution d'acétonitrile basifiée par ajout de carbonate de potassium et contenant le complexe homoleptique quinonique C<sub>19</sub> (schéma 95). Après trois heures d'agitation sous oxygène, les solvants ont été évaporés et l'extrait caractérisé sans purification préalable.



**Schéma 95**

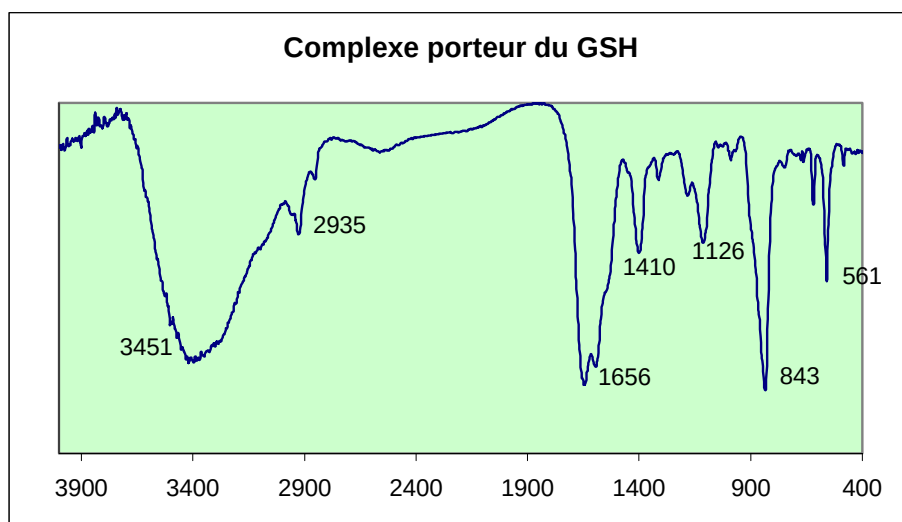
### 2. Analyses spectrales

#### Analyse par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

La RMN <sup>1</sup>H de l'extrait obtenu montre notamment la disparition des signaux des protons benzéniques ; ce qui laisse supposer que le complexe obtenu est le produit d'addition tri-substitué (schéma 95).

### Analyse par spectroscopie infra-rouge

L'analyse par spectroscopie infra-rouge montre la disparition des fonctions quinones et la présence de fonctions hydroquinones (figure 60).



**Figure 60** : spectre infra-rouge du complexe  $\text{C}_{24}$

Les bandes caractéristiques observées sont :

- ✓ entre 700-900  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C-H de type aromatique (benzéniques et pyridiniques),
- ✓ 1410  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation des liaisons C-H dans  $\text{CH}_3$ ,
- ✓ 1656  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des liaisons C=O,
- ✓ 2935  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation des CH aliphatiques du glutathion,
- ✓ aux alentours de 3000  $\text{cm}^{-1}$  : vibrations correspondant aux liaisons C-H aromatiques,
- ✓ 3450  $\text{cm}^{-1}$  : vibration des fonctions OH.

Le spectre montre des bandes propres au GSH (carbonyle) et au complexe homoleptique sous forme  $\Phi\text{-OH}$ . : une bande intense OH pouvant provenir du  $\Phi\text{-OH}$  ou du GSH.



### Analyse par spectroscopie UV-Visible

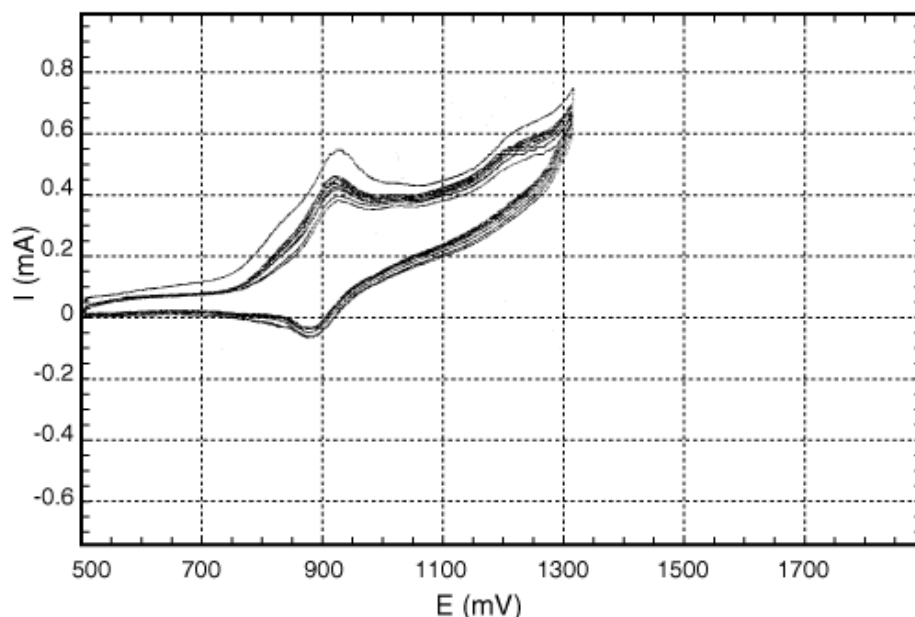
La mesure de son absorption dans l'UV-Visible a été réalisée dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}$  / DMF et n'indique aucune variation de la transition MLCT par rapport aux complexes homoleptiques quinoniques et hydroquinoniques. Notons qu'entre quinone et hydroquinone, aucune modification du spectre visible n'a été observée.

### 3. Analyse électrochimique

En raison de la présence des six molécules de glutathion, ce composé est quasiment insoluble dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide, ou encore le diméthylsulfoxyde. Aussi, il est difficile d'enregistrer son voltampérogramme. Etant soluble dans l'eau, nous avons tenté de détecter ses propriétés électrochimiques par voltampérométrie cyclique dans une solution tampon  $\text{pH} = 2$ . Malheureusement, le signal semble apparaître dans le mur du solvant (au-delà de 1,0 V) et n'est donc pas détectable. Dans l'eau à  $\text{pH} = 2$ , le couple hydroquinone/quinone apparaît à 0,3 V/S.C.E.. L'analyse électrochimique du complexe  $\text{C}_{24}$  ne montre aucun signal à ce potentiel. Ce qui permet de penser que la quinone a été réduite après l'addition du glutathion.

### VI. Essais d'électropolymérisation de $\text{C}_{23}$

L'électropolymérisation du complexe  $\text{C}_{23}$  a été réalisée dans une solution d'acétonitrile contenant comme sel de fond  $\text{LiClO}_4$ . Après plusieurs balayages successifs, nous observons une augmentation de la vague du couple  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ , semblant indiquer l'accumulation d'une espèce électroactive à la surface de l'électrode (figure 61). Pourtant, aucun dépôt n'est observé à la surface de l'électrode.



**Figure 61 :** Courbes d'électropolymérisation du complexe  $C_{23}$

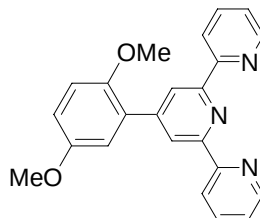
Des essais complémentaires d'électropolymérisation sont à réaliser.

## VII. Conclusion

Après synthèse d'un complexe de ruthénium(II) terpyridinique homoleptique porteur de fonctions quinones, il a été montré que le glutathion, thiol majoritaire présent dans les cellules, s'additionne effectivement sur ce type de composés. Seule une modification des propriétés électrochimiques est observée. C'est en ce sens que ce type de composés paraît prometteur dans la détection des thiols par modification d'électrodes. Aussi, un complexe hétéroleptique porteur à la fois d'un groupement 2,5-diméthoxybenzène, précurseur d'une fonction quinone et d'un groupement thiophène électropolymérisable a également été préparé. Des essais complémentaires sont à réaliser pour électrodéposer sur électrode ce complexe puis l'oxyder par mise en réaction avec du CAN pour conduire à la fonction quinone.

## VIII. Partie expérimentale

### **4'-(2,5-Diméthoxyphényl)-2,2':6',2''-Terpyridine (L<sub>7</sub>) :**



#### Préparation d'après la méthode de Case et Butte :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, un mélange de 2,5-diméthoxybenzaldéhyde (3,19 g ; 19,2 mmol), de 2-acétylpyridine (5,23 g ; 44,5 mmol), d'acétate d'ammonium (22,41 g ; excès) et d'acétamide est chauffé à 180°C pendant 2 heures. Une fois revenu à température ambiante, 17,2g de soude dissous dans 40 mL d'eau sont ajoutés par portions, et le mélange est porté à reflux pendant 2h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est décanté et la gomme obtenue est lavée à l'eau puis dissoute dans le minimum d'acide acétique glacial. 5 mL d'acide bromhydrique dans de l'acide acétique 33 % sont additionnés et la solution est laissée à température ambiante une nuit. Le précipité jaune est alors filtré, dissous dans 120 mL d'eau. Le pH est rendu basique par ajout de carbonate de sodium, le solide jaune est extrait au chloroforme. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous vide et chromatographié sur colonne de silice (éluant : chloroforme).

Rendement = 9 %

#### Préparation d'après la méthode sur alumine :

Dans un ballon de 100 mL, sont placés 4 g d'alumine. Un mélange de 2,5-diméthoxybenzaldéhyde (0,68 g ; 4,1 mmol ; 1éq) et de 2-acétylpyridine (0,5 g ; 4,1 mmol ; 1éq) est ajouté goutte à goutte au moyen d'une pipette pasteur. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 minutes. 5 mL de méthanol sont alors additionnés, puis le sel de pyridinium **4** (préparé dans le chapitre 2 partie A) (1,4 g ; 4,3 mmol ; 1,05éq) et 5 g d'acétate d'ammonium. Le milieu est porté à reflux pendant 3h. Une fois revenu à température ambiante, l'alumine est filtrée et lavée avec 3x20 mL de CHCl<sub>3</sub>. La phase organique est lavée avec 3x25 mL d'eau

distillée et 25 mL de NaCl<sub>aq</sub> saturée. Elle est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. La terpyridine est purifiée sur colonne d'alumine (CHCl<sub>3</sub>).

Rendement = 35%

Solide jaune pâle

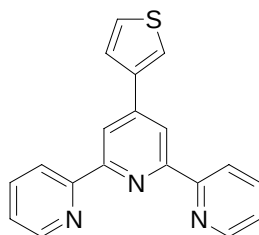
Pf = 107,1°C

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,75 (d ; 2H) ; 8,72 (d ; 2H) ; 8,67 (s ; 2H) ; 7,93 (t ; 2H) ; 7,38 (t ; 2H) ; 7,12 (s ; 1H) ; 6,95 (d ; 2H).

RMN <sup>13</sup>C (62,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 151,7 ; 150,4 ; 148,9 ; 146,2 ; 144,2 ; 143,6 ; 132,0 ; 124,4 ; 118,8 ; 116,9 ; 116,5 ; 111,4 ; 110,0 ; 107,9 ; 51,6 ; 51,1.

---

**4'-(Thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (L<sub>8</sub>) :**



Dans un creuset en porcelaine, de la soude en pastille (0,68 g ; 17 mmol) est réduite en poudre. Sur cette dernière est ajoutée de la 2-acétylpyridine (2,11 g ; 17 mmol) puis du thiophène-3-aldéhyde (0,98 g ; 8,3 mmol). Le tout est malaxé avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre jaune (environ 10 minutes de malaxage). Cette poudre est alors transférée dans un ballon avec de l'acétate d'ammonium (4,24 g ; excès) et de l'acide acétique (20 mL). Le tout est chauffé à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, de l'eau distillée est additionnée (20 mL) et le précipité filtré puis lavé à l'eau. Après séchage, le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : chloroforme 100%).

Rendement : 67%

Solide beige

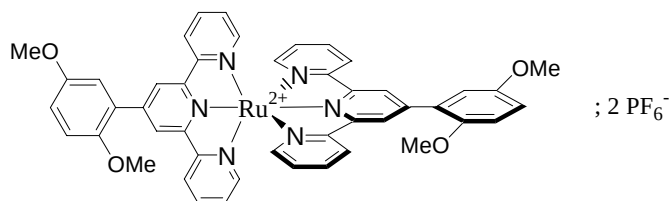
Pf = 230,4°C

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 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  $^{13}\text{C}$  (62,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 156,10 ; 155,93 ; 148,99 ; 143,67 ; 141,87 ; 137,10 ; 127,99 ; 126,97 ; 126,14 ; 123,54 ; 121,37 ; 116,84.

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine ( $\text{C}_{20}$ ) :**



Le ligand  $\text{L}_1$  (316mg ; 0,86mmol ; 2éq) dissous dans 120 mL de méthanol est ajouté à  $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$  (208mg ; 0,42mmol ; 1éq) dissous dans 50mL d'eau distillée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux 30 min. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le solide est repris dans le minimum de méthanol. 10éq d'hexafluorophosphate de potassium dissous dans le minimum d'eau sont ajoutés. Le précipité formé est alors filtré sur fritté, et séché au dessiccateur.

Complexe rouge foncé

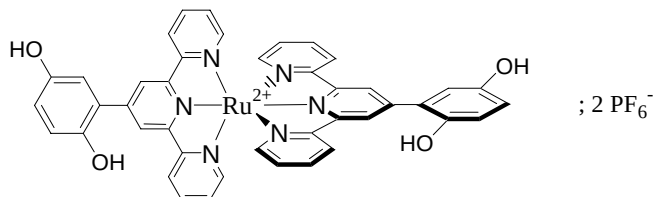
Rendement = 98%

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$ = 9,02 (s ; 4H) ; 8,56 (d ;  $J$  = 8,24 ; 0,55 Hz ; 4H) ; 7,94 (td ;  $J$  = 8,1 ; 7,7 ; 1,7 Hz ; 4H) ; 7,50 (d ; 2H) ; 7,32 (dd ;  $J$  = 2,7 Hz ; 4H) ; 7,28 (d ; 2H) ; 7,22-7,15 – 7,13 (m ; 6H) ; 4,01 (s ; 6H) ; 3,96 (s, 6H).

MS : 420,1 [ $\text{M}-2\text{PF}_6^-$ ]

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-dihydroxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (C<sub>21</sub>) :**



Le complexe **C<sub>20</sub>** (370mg ; 0,327mmol) est chauffé à reflux dans 70mL d'acide bromhydrique 48% pendant 3h sous argon. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé jusqu'à apparition d'un solide. Le milieu réactionnel est basifié par ajout de carbonate de potassium. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et à l'éther, dissous dans un minimum de méthanol et précipité sous forme de sel d'hexafluorophosphate par ajout d'un excès de KPF<sub>6</sub> dissous dans un minimum d'eau et par ajout d'eau. Le complexe est filtré, lavé à l'eau et séché au dessiccateur, puis chromatographié sur colonne de silice (éluant : acétone puis mélange acétone/eau/KNO<sub>3</sub>aq.sat 9:1:0,1).

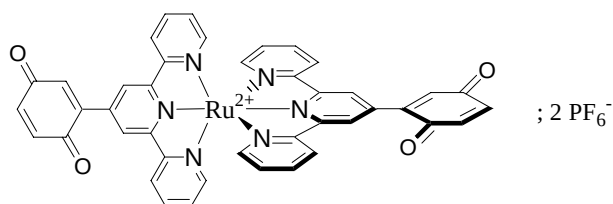
Poudre rouge vif

Rendement = 63%

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ= 8,99 (s ; 4H) ; 8,52 (dd ; J = 8,1 ; 2,3 Hz ; 4H) ; 7,90 (ddd ; J = 8,1 ; 7,9 ; 2,0 Hz ; 4H) ; 7,39-7,29 (m ; 4H) ; 7,29 (d ; J = 2,7 Hz ; 2H) ; 7,18 – 7,15 (m ; 4H) ; 7,02 (s ; 2H) ; 6,96 (dd ; 2H).

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium bis 4'-(2,5-quinonyl)-2,2':6',2''-terpyridine (C<sub>19</sub>) :**



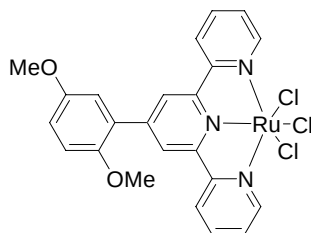
**Méthode A :** Un mélange de **C<sub>21</sub>** (20 mg ; 0,019 mmol) et de 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (10 mg ; 0,048 mmol ; 2,5éq) sont chauffés sous argon à reflux de 1,5 mL d'acétone préalablement distillée sur CaCl<sub>2</sub>. une fois revenu à température ambiante, 5 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éther et à l'eau distillée. Le complexe est précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF<sub>6</sub> dissous dans de l'eau distillée.

**Méthode B :** Une solution de CAN (163 mg ; 0,294 mmol, 4 éq) dissous dans 2 mL d'eau distillée est ajoutée à une solution du complexe **C<sub>20</sub>** (63 mg ; 0,074 mmol ; 1éq) dissous dans 12 mL d'acétonitrile. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. Les solvants sont éliminés sous pression réduite. L'extrait est dissous dans le minimum d'acétonitrile et le complexe précipité sous forme d'hexafluorophosphate par ajout de KPF<sub>6</sub> dissous dans de l'eau distillée.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ= 8,85 (s ; 4H) ; 8,52 (d ; J = 7,7 Hz ; 4H) ; 7,93 (ddd ; J = 7,7 ; 7,4 ; 1,22 Hz ; 4H) ; 7,68 (dd ; J = 6,9 ; 2,8 ; 4H) ; 7,46 (dd ; 2H) ; 7,37 (dd ; 4H) ; 7,18 (ddd ; J = 6,9 Hz ; 4H) ; 7,07 (dd ; 2H).

---

Trichlorure de ruthénium 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (**C<sub>23</sub>**) :



Dans un ballon, sont placés le ligand **L<sub>7</sub>** (106 mg ; 0,13 mmol), RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (35-40% Ru, 33 mg ; ≈ 0,17 mmol de Ru) et de l'éthanol absolu (10 mL). Une puissance de 150 W est portée au milieu réactionnel pendant 10 min. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré, lavé abondamment avec de l'éthanol, puis de l'éther.

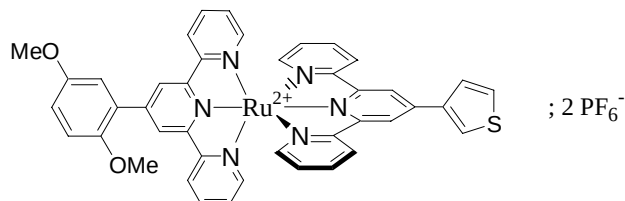
Poudre brun foncé

Rendement 90 %

Produit non caractérisé.

---

**Bis hexafluorophosphate de ruthénium 4'-(2,5-diméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine 4'-(thiophène-3-yl)-2,2' :6',2''-terpyridine (C<sub>22</sub>) :**



Une puissance de 300 W est appliquée à un mélange du complexe C<sub>23</sub> (40 mg ; 0,069 mmol ; 1éq), de ligand L<sub>10</sub> (22 mg ; 0,070 mmol) dans 15 mL de DMF en présence de 5 gouttes de N-éthylmorpholine pendant 10 min. Une fois revenu à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite. L'extrait est repris dans un minimum d'acétonitrile et précipité sous forme d'hexafluorophosphate. Le complexe est chromatographié sur colonne de silice (éluant : acétone puis mélange acétone/eau/KNO<sub>3</sub>aq.sat 9:1:0,1).

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,98 (s ; 4H) ; 8,63 (d ; J=8,2 Hz ; 3H) ; 8,53 (d ; J=8,0 Hz ; 2H) ; 8,42 (s ; 1H) ; 8,03-7,79 (m ; 7H) ; 7,40 (d ; J=5,4 Hz ; 4H) ; 7,17 – 7,15 (m ; 5H).



## Résumé

Les complexes de Ruthénium (II) présentent de riches propriétés photophysiques et constituent ainsi de bons candidats dans les systèmes de capture d'énergie lumineuse. Ils permettent notamment la photosensibilisation de  $\text{TiO}_2$  dans les cellules solaires de type Graetzel. Dans ce contexte, différents complexes de Ruthénium(II) à ligands tridentates oligopyridiniques ont été préparés et leurs propriétés physicochimiques étudiées. Dans des complexes binucléaires, il a été montré que la cyclométallation associée à une faible distance intermétallique permet d'améliorer la communication électronique entre ces deux centres métalliques. La cyclométallation a également été étudiée dans un complexe mononucléaire porteur d'une fonction carboxylique, fonction d'ancrage à  $\text{TiO}_2$ ; ce complexe a été testé dans une cellule solaire et son efficacité de conversion photovoltaïque mesurée. D'autre part, en vue d'une utilisation dans des cellules solaires tout solides, des complexes porteurs d'un groupement thiophénique ont été synthétisés, polymérisés et étudiés. Dans les complexes porteurs d'un polythiophène directement lié au motif terpyridinique, l'électron excité, suite à l'absorption d'un photon, est localisé sur le thiophène qui piège alors l'électron et empêche une bonne injection de celui-ci dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ . Dans notre étude, nous avons introduit un groupement espaceur entre ces deux entités ; il a été montré que l'électron ne se situe alors plus sur le thiophène, ce qui laisse présager une injection efficace de celui-ci dans le semi-conducteur.

Les complexes de Ruthénium (II) constituent également des capteurs électrochimiques de par le caractère redox du métal de transition. Cette application fait l'objet de la seconde partie du travail présenté dans ce mémoire. Des complexes terpyridiniques porteurs d'une fonction quinone ont ainsi été préparés dans le but d'une détection chimique du glutathion. L'addition du glutathion sur ces complexes a été mise en évidence ainsi que la modification alors engendrée du signal électrochimique.

## Summary

Ruthenium(II) complexes present rich photophysical properties and so constitute good candidates in the systems of catching of light energy. They notably allow the photosensitization of  $\text{TiO}_2$  in the Graetzel solar cells. In this context, various Ruthenium(II) complexes containing oligopyridinic tridentates ligands were prepared and their physicochemical properties studied. In binuclear complexes, it was shown that cyclometalation associated to a weak intermetal distance allows to improve the electronic communication between these two metal centres. The cyclometalation has also been studied in a mononuclear complex bearing a carboxylic group, allowing the anchoring to  $\text{TiO}_2$ ; this complex was tested in a solar cell and its efficiency of photovoltaic conversion measured. On the other hand, with the aim of an use in a quite solid solar cells, complexes bearing thienyl groups were synthesized, polymerized and studied. In the complexes containing a polythiophene directly connected to the terpyridine moiety, the excited electron, further to absorption of a photon, is localized on the thienyl group which traps then the electron and prevents its good injection in the conduction band of  $\text{TiO}_2$ . In our study, we introduced a spacer between these two moieties ; it was shown that the electron is not then localized any more on the thiophene, what lets augur an effective injection of this one in the semiconductor.

Ruthenium(II) complexes also constitute electrochemical sensors due to the redox character of the transition metal. This application is the object of the second part of the work presented in this report. Terpyridine complexes bearing a quinone function were so prepared with the aim of a chemical detection of glutathione. The addition of the glutathione on these complexes was revealing as well as the modification then engendered by the electrochemical signal.