

**Synthèses et études de complexes
de ruthénium à ligands
isothiocyanates et 2,2':6', 2''-
terpyridines trisubstituées**

Dans ce chapitre, de nouveaux complexes de ruthénium (II) similaires au *black dye* vont être étudiés. Les choix des routes synthétiques vont être définis selon les substituants souhaités en positions 4, 4' et 4'' sur le ligand terpyridine. Les études photophysiques et électrochimiques des nouveaux colorants permettront d'en établir les caractéristiques énergétiques pour définir leurs aptitudes à faire fonctionner les dispositifs photovoltaïques.

I. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines symétriques

La méthode de Hanan est idéale pour élaborer des terpyridines dites « symétriques », les fonctionnalisations seront au final identiques en position 4 et 4''. Ces ligands seront ainsi à l'origine des complexes de ruthénium possédant deux fonctions d'ancrages homologues. Une première étude sera faite sur les groupes acides carboxyliques puis une seconde approche sur les acides cyanoacryliques.

A. Élaboration des précurseurs aldéhydes et acétylpyridines

La première étape est la préparation des aldéhydes aromatiques. Ces intermédiaires ont été obtenus par *O*-alkylation avec un iodoalcane sur les substrats de départ préparés depuis la biomasse que nous avons privilégiés. 2 voies de synthèses ont été envisagées. La substitution nucléophile d'ordre 2 (SN₂) est d'abord possible grâce à la déprotonation de la fonction alcool par l'hydruure de sodium dans le DMF à 0°C (**Voie A, Figure 57**).

Voie A

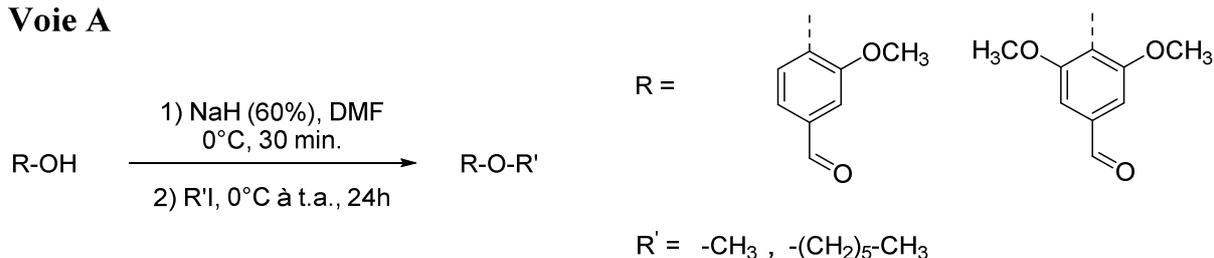


Figure 57 : Alkylation de la vanilline et du syringaldéhyde par la **voie A**.

De bons rendements ont été obtenus pour les molécules **4** à **7** (**Tableau 1**) en partant de la vanilline ou du syringaldéhyde, permettant l'accès à plusieurs grammes de chaque composé.

Des conditions différentes peuvent être utilisées pour la déprotonation des fonctions alcools par l'emploi de carbonate de potassium au reflux de la 2-butanone (**Voie B, Figure 58**). La 2-butanone est un solvant qui est plus facile à éliminer lors des traitements des différentes réactions.

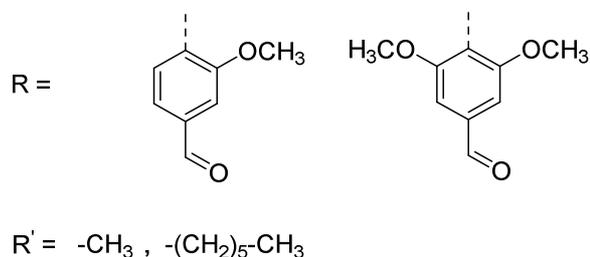
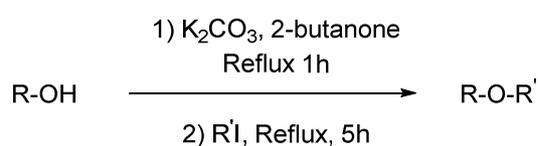
Voie B

Figure 58 : Alkylation de la vanilline et du syringaldéhyde par la **voie B**.

Tableau 1 : Rendements obtenus pour les réactions d'alkylation sur les substrats vanilline et syringaldéhyde.

	R-O-R'	Rdt (%) Voie A	Rdt (%) Voie B
4		55 %	50 %
5		52 %	5 %
6		93 %	82 %
7		73 %	13 %

À partir de la vanilline, les rendements de la réaction de *O*-alkylation en passant par la **Voie B** approchent ceux de la **Voie A** (**Tableau 1**). En revanche, en établissant la réaction depuis le syringaldéhyde, de faibles rendements sont obtenus lors de l'utilisation du carbonate de potassium (5 % pour la méthylation et 13 % pour l'hexylation). Cela est dû à une acidité plus faible de la fonction alcool du syringaldéhyde par rapport à la vanilline. Une base forte comme l'hydrure de sodium est donc nécessaire afin de déprotoner le dérivé phénol.

Les conditions réactionnelles utilisées à basse température (**Voie A**) sont donc privilégiées pour l'alkylation des dérivés de la biomasse. Les conditions ont été reproduites pour l'alkylation du 5-hydroxyméthylfurfural **3**, un autre aldéhyde aromatique que nous avons choisi comme précurseur pour la formation d'une terpyridine. Cependant, le rendement établi pour l'introduction d'une chaîne hexyle est de 17 % seulement. Ce rendement a été amélioré à 50 % pour l'obtention du 5-((hexyloxy)méthyl)furan-2-carbaldéhyde **8** en descendant la température du bain à -15°C lors de l'ajout de NaH (**Figure 59**).

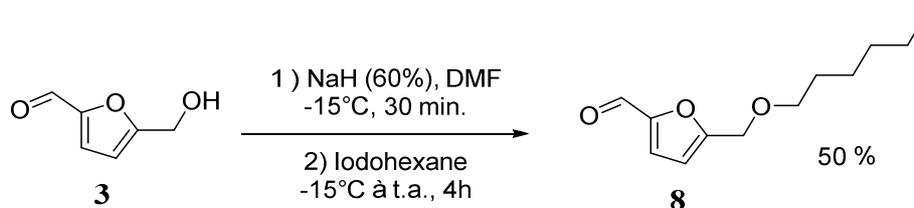


Figure 59 : Synthèse du 5-((hexyloxy)méthyl)furan-2-carbaldéhyde **8**.

Le second précurseur pour la formation des terpyridines est le 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9** (**Figure 60**).

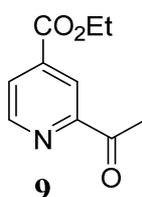


Figure 60 : Structure du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9**.

La fonction ester en position 4 est à l'origine des futures fonctions d'ancrages CO₂H des complexes de ruthénium (II) souhaités. Ce substrat de départ peut être accessible par acylation depuis le 4-isonicotinate d'éthyle. La méthode qui nous vient tout de suite à l'esprit est celle de Friedel et Craft, réaction catalysée le plus souvent par le trichlorure d'aluminium. Mais c'est sans compter sur le caractère π -déficient de la structure pyridinique qui empêche ce type de substitution électrophile aromatique de fonctionner (**Figure 61**).

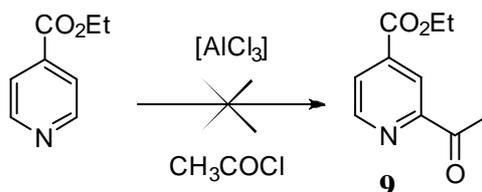


Figure 61 : Acylation de Friedel et Crafts impossible sur le 4-isonicotinate d'éthyle.

Des conditions semblables à celles de Caronna *et al.* sont alors utilisées. L'introduction du groupe acétyle est catalysée par le fer (II) en présence de paraldehyde, d'un acide et d'un peroxyde¹²⁰ (**Figure 62**). Ces conditions opératoires permettent d'aboutir à une grande quantité du dérivé acétylpyridine mais le point faible reste la quantité importante de déchets générés par rapport à une acylation de Friedel et Craft (introduction de larges excès de paraldehyde et d'hydroperoxyde de *tert*-butyle).

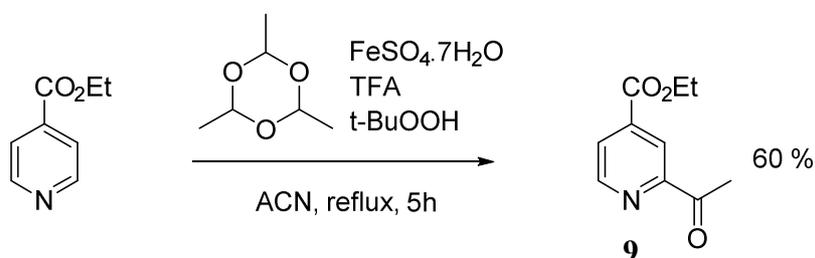


Figure 62 : Synthèse du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9**.

Le radical *tert*-butoxyde est obtenu par réduction de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle avec le fer (II). Cette étape entraîne par la même occasion la formation du fer (III). Il y a alors abstraction d'hydrogène sur le paraldehyde pour accéder aux radicaux acyles qui réagissent avec le noyau pyridinique protoné grâce à l'ajout initial de l'acide trifluoroacétique (TFA). L'aromaticité du cycle est régénérée par oxydation à partir du fer (III) sur les radicaux pyridiniques nouvellement formés (**Figure 63**). Ce cycle permet ainsi d'introduire une quantité catalytique du sulfate de fer (II) heptahydraté.

¹²⁰ Caronna, T., Fronza, G., Minisci, F. & Porta, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2035 (1972)

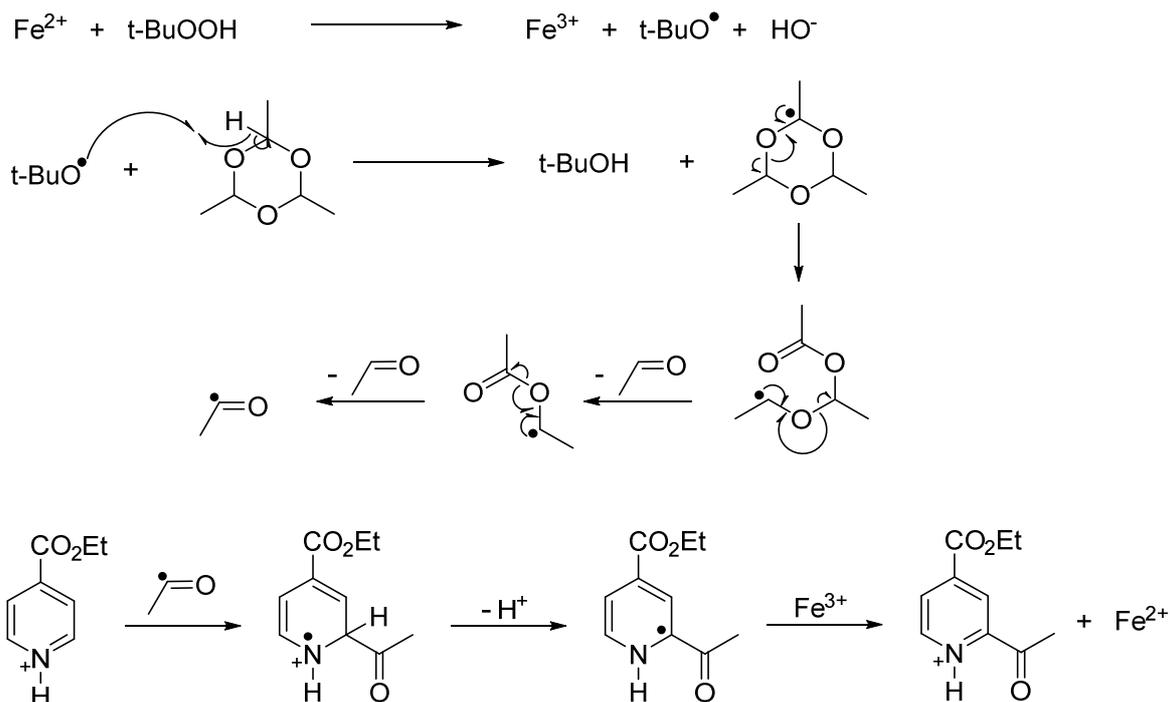


Figure 63 : Mécanisme radicalaire de la réaction d'acylation.

Les différents dérivés aldéhydes et l'acétylisonicotinate d'éthyle **9** vont permettre d'élaborer une première série de ligands terpyridines.

B. Synthèses des complexes à fonctions d'ancrages CO₂H en 4 et 4''

7 nouveaux ligands terpyridines **L1** à **L7** ont été préparés par la méthode de Hanan à partir des aldéhydes aromatiques qui ont été élaborés au laboratoire. Seul le 5-formyl-2-méthyl-3-furoate de méthyle **10** est commercial (**Figure 64**).

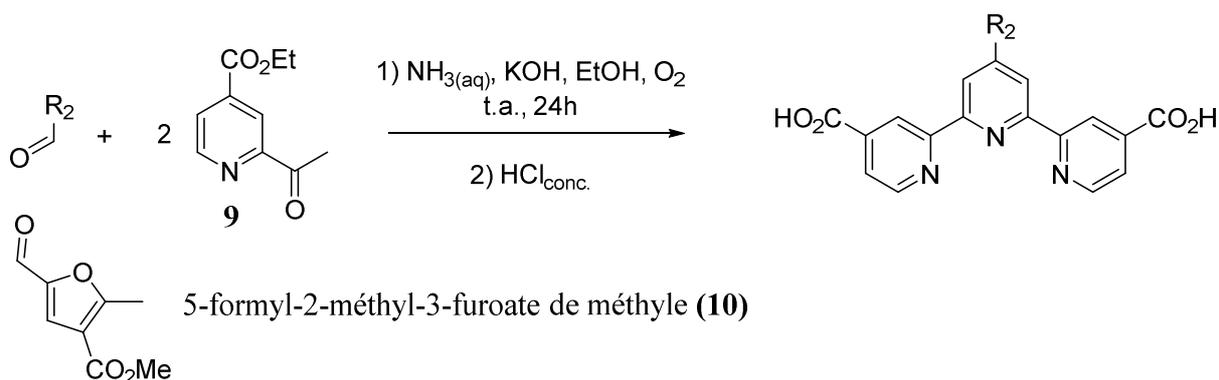
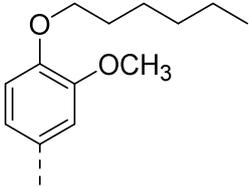
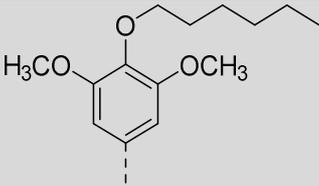
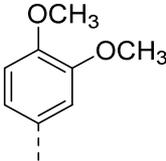
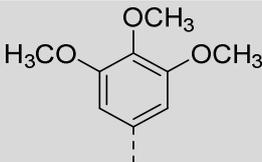
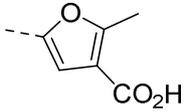
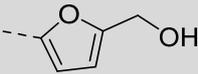
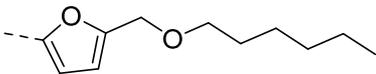


Figure 64 : Synthèses des dérivés acide [2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylique.

La réaction s'effectuant en milieu aqueux fortement basique, les fonctions esters sont hydrolysées¹²¹ et les nouveaux ligands obtenus sont sous forme de sels d'ammonium/potassium insolubles dans le milieu éthanol/ammoniac. L'ajout d'acide chlorhydrique à la fin de la réaction permet l'accès aux acides carboxyliques. Cela permet ainsi d'éviter les pertes lors de l'étape de filtration qui est suivie par des lavages successifs avec une solution d'éthanol à 50% à froid. Les terpyridines élaborées sont répertoriées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Ligands terpyridines **L1** à **L7** élaborés.

	R₂	Rdt_{brut} (%)
L1		54
L2		35
L3		41
L4		49
L5		30
L6		28
L7		18

¹²¹ Wehmeier, F., Mattay, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 54 (2010)

Les dérivés furanes, ayant des énergies de résonnances plus faibles par rapport aux phényles, se voient dotés de rendements de synthèses plus faibles. Cette tendance se vérifie surtout pour le ligand **L7**. La fonctionnalisation par une chaîne hexyloxyméthyle à caractère électro-donneur en position 5 sur l'aldéhyde hétéroaromatique de départ diminue l'électrophilie du carbonyle et par conséquent la réactivité du composé.

Du fait de leur insolubilité dans les solvants organiques usuels, ces nouveaux composés sont difficiles à purifier et à analyser. De plus, les fonctions acides peuvent se chélater au ruthénium lors de l'étape de complexation. Par conséquent, des réactions d'estérifications sont mises en places au reflux de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique (**Figure 65**). Ces diesters sont ainsi simples à purifier par chromatographie sur colonne ou par recristallisation dans l'éthanol.

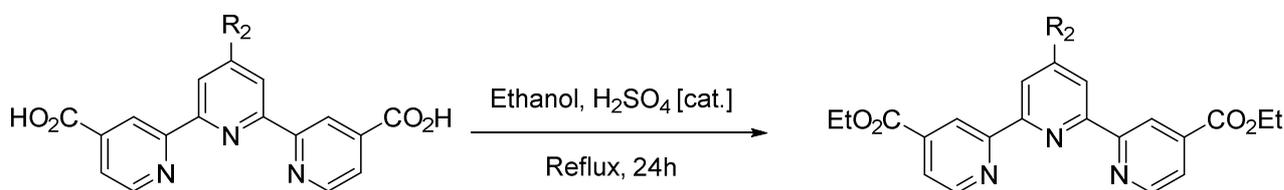


Figure 65 : Estérification des ligands terpyridines.

Cependant, nous avons rencontré des problèmes sur plusieurs composés à commencer par les ligands **L6** et **L7**. La fonction alcool d'un côté et hexyloxy de l'autre sur les cycles furanes ont été substituées lors de l'estérification pour aboutir à une chaîne éthoxyméthyle. Le ligand **L8** (**Figure 66**) a ainsi été obtenu avec des rendements de l'ordre de 20 à 30%.

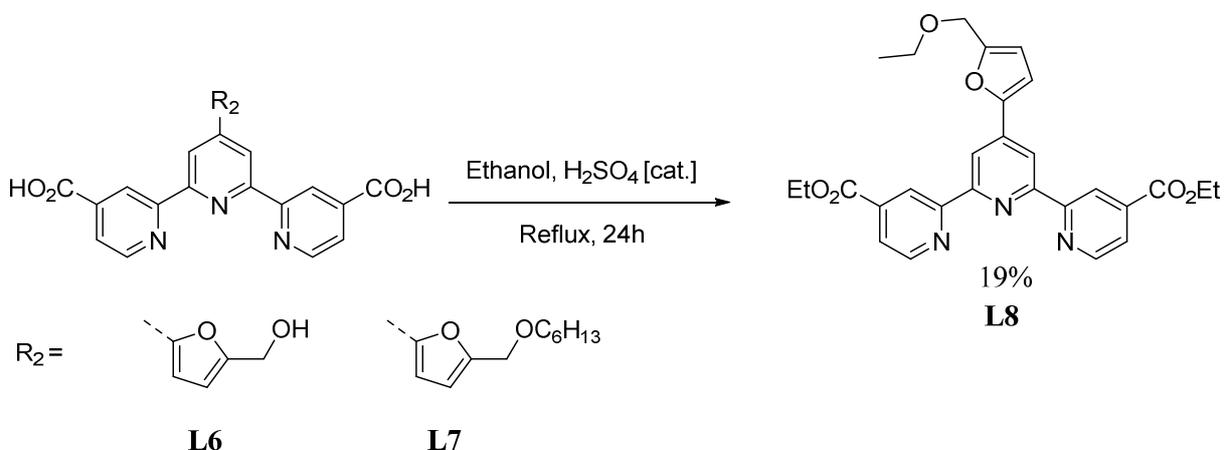


Figure 66 : Estérification des dérivés terpyridines substituées en 4' par des dérivés furanes.

L'explication peut être trouvée sur les recherches de plusieurs équipes qui ont synthétisé le 2-éthoxyméthylfurane à partir du 2-hydroxyméthylfurane au reflux de l'éthanol en milieu acide (**Figure 67**)¹²². L'oxygène est de ce fait protoné, ce qui donne lieu à de bons groupes partant que sont les oxoniums, la substitution est ensuite réalisée par l'éthanol.

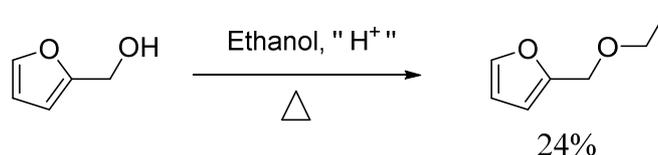


Figure 67 : Synthèse du 2-éthoxyméthylfurane.

Pour renforcer cette hypothèse, une terpyridine monosubstituée en position 4' (déjà disponible au laboratoire) par un cycle furane possédant une fonctionnalisation hydroxyméthyle est mis au reflux de l'éthanol sous conditions acides (**Figure 68**). Le produit majoritaire obtenu correspond à une substitution de la fonction alcool par l'éthanol.

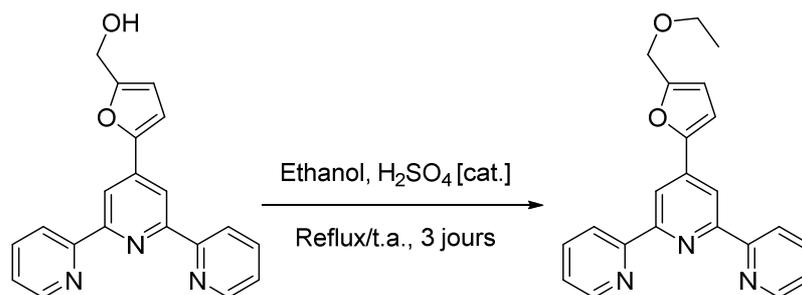


Figure 68 : Étude de la stabilité d'une terpyridine en conditions acides.

Un moyen de conclure sur le mécanisme de la réaction serait de répéter l'estérification des ligands **L6** et **L7** en recourant à l'éthanol possédant du ¹⁷O comme marqueur, l'analyse RMN du ¹⁷O sur le composé **L8** confirmerait notre explication. L'estérification des ligands **L6** et **L7** pourrait être effectué avec du *n*-hexanol. Si la substitution est encore observée, les complexes finaux obtenus seront ceux souhaités.

Un autre problème s'est manifesté lors de l'estérification des ligands **L3** et **L4** dans l'éthanol, concernant les terpys fonctionnalisées en 4' par des groupes phényles substitués uniquement par des chaînes méthoxy.

¹²² Nandiwale, K. Y., Pande, A. M. & Bokade, V. V. *RCS Adv.* **5**, 79224 (2015)

Un mélange de deux terpyridines est obtenu au final pour chaque réaction avec des déplacements chimiques très proches sur la RMN du proton, et un rapport d'environ 70/30 % en faveur des produits souhaités. Mais les molécules synthétisées sont très difficiles à séparer par chromatographie sur gel de silice ou par recristallisation. Pour chaque réaction, les produits secondaires n'ont pas pu être isolés et caractérisés. Nous ne connaissons donc pas leur structure à ce jour. En revanche, en choisissant le méthanol comme solvant pour les estérifications, les résultats montrent la présence d'une seule terpyridine pour chaque synthèse. Ces dernières peuvent facilement être isolées avec de bonnes puretés.

6 nouveaux ligands **L8** à **L13** sont donc disponibles (**Tableau 3**) pour les prochaines étapes de complexation afin d'obtenir de nouveaux colorants analogues au *black dye*.

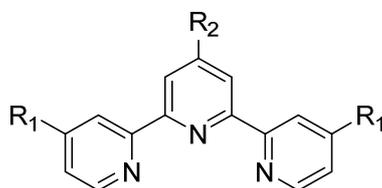


Tableau 3 : Résultats des synthèses d'estérifications.

	R₂	R₁	Solvant de la réaction	Rdt (%)
L8		-CO ₂ Et	Éthanol	22-30
L9		-CO ₂ Et	Éthanol	54
L10		-CO ₂ Et	Éthanol	46
L11		-CO ₂ Me	Méthanol	40

L12		-CO ₂ Me	Méthanol	49
L13		-CO ₂ Et	Éthanol	49

L'accès aux complexes se déroule en 2 étapes. En premier lieu, la terpyridine va complexer le trichlorure de ruthénium (III) au reflux de l'éthanol pendant plusieurs heures (**Figure 69**). Les composés obtenus sont facilement isolables par filtration sur verre fritté. Cependant étant des espèces paramagnétiques, ils ne sont pas caractérisables par RMN et sont utilisés sans purification dans la prochaine étape de synthèse.

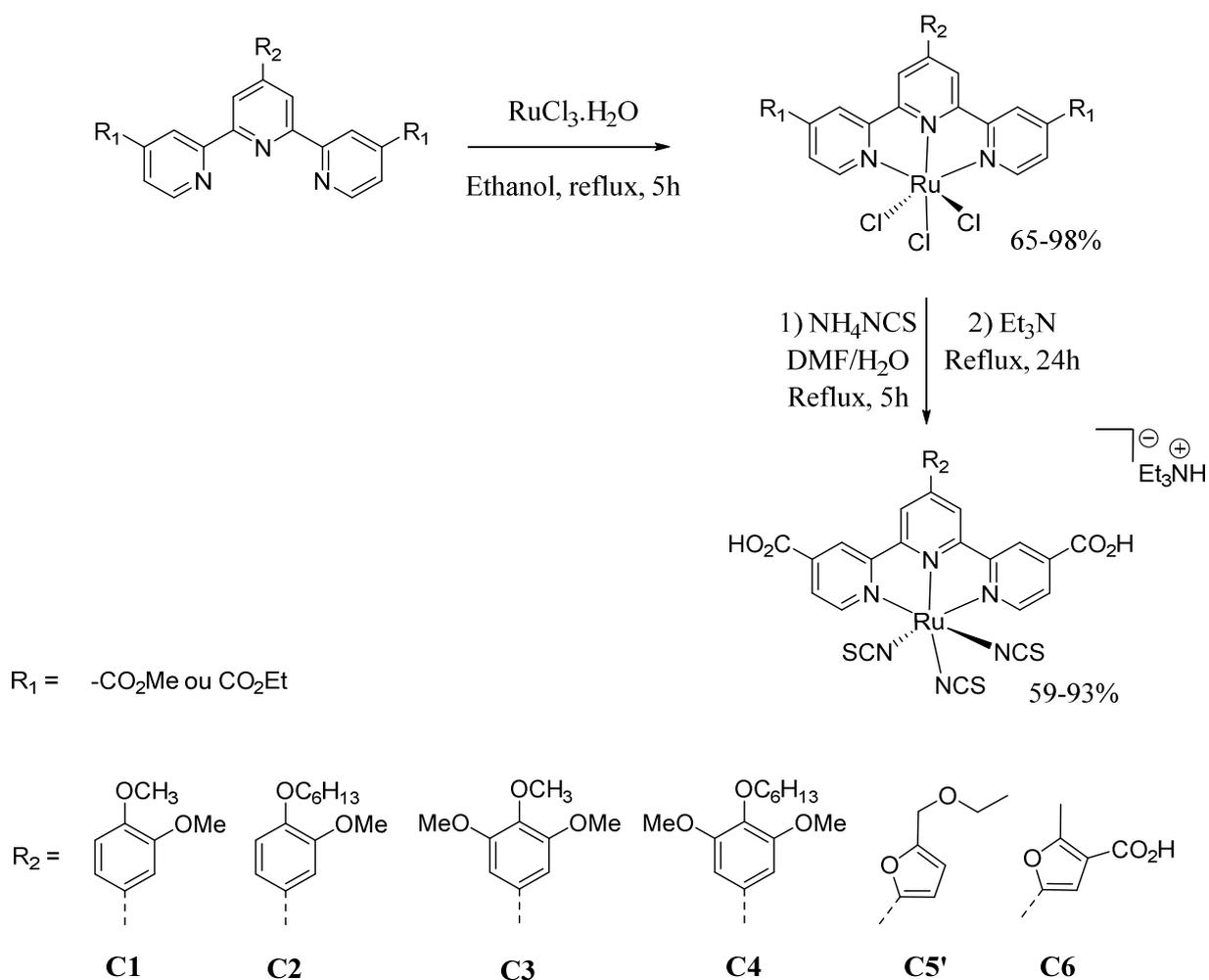


Figure 69 : Élaboration des complexes de ruthénium.

Cette deuxième et dernière étape consiste à échanger les ligands chlorés par les isothiocyanates en chauffant au reflux les complexes trichlorés dans un mélange DMF/eau en présence d'isothiocyanate d'ammonium. Enfin, l'ajout de la triéthylamine permet l'hydrolyse des fonctions esters pour voir apparaître les fonctions d'ancrages acides carboxyliques, donnant accès aux colorants **C1-C4**, **C5'** et **C6**. Industriellement, la diméthylformamide est préparée à partir d'acide formique et de la N,N-diméthylamine. Les traces résiduelles de cette amine dans le flacon de solvant sont à l'origine de la réduction du ruthénium de l'état (+III) à l'état (+II) lors de la dernière étape de complexation.

Le colorant **C5** initialement prévu avec le substituant hexyloxyfuryle n'a pas pu être synthétisé du fait que nous n'avons pas pu atteindre le ligand terpy lui correspondant. C'est donc le complexe **C5'** qui a été obtenu à partir du ligand **L8** (**Figure 69**). Cependant, il présente une faible solubilité dans les solvants usuels, y compris le DMSO. Les études photophysiques et électrochimiques, ainsi que les tests en cellules solaires sont donc peu envisageables. Ce nouveau composé ne sera donc pas pris en compte dans la suite de cette thèse.

Comme il a été énoncé précédemment, une multitude de fonctions d'ancrages existent. Nous avons d'ailleurs retenu la fonctionnalisation d'une terpyridine par des acides cyanoacryliques en positions 4 et 4''. Cette stratégie pourrait en effet permettre d'élaborer des colorants possédant de meilleures absorptions panchromatiques.

C. Synthèses des complexes à fonctions d'ancrages acides cyanoacryliques en 4 et 4''

La fonction cyanoacrylique peut être obtenue à partir d'un aldéhyde par condensation de Knoevenagel. L'idée est de partir des diesters **L8** à **L13** pour avoir accès aux composés dialdéhydes. Ces structures seront intéressantes puisqu'il sera alors possible d'étendre également les systèmes π -conjugués pour améliorer les valeurs des coefficients d'extinctions molaires.

Une première option est l'utilisation d'un seul équivalent de DIBAL-H pour réduire une fonction ester en s'arrêtant à l'aldéhyde¹²³ (**Figure 70**). L'ajout d'un deuxième équivalent de ce réducteur électrophile nous amènerait jusqu'à l'alcool. Il est donc nécessaire de réaliser la réaction à très basse température (-70°C) pour contrôler l'orientation de la réaction.

¹²³ Zakhardin, L. I. & Khorlina, I. M. *Tetrahedron Lett.* **3**, 619 (1962)

Cette technique est difficile à mettre en œuvre. Des essais avaient déjà été réalisés dans notre laboratoire sans succès.



Figure 70 : Conditions de réductions d'esters en aldéhydes par le DIBAL-H.

Nous avons donc préféré mettre en œuvre une voie de synthèse plus simple qui consiste tout d'abord à réduire les fonctions esters au reflux de l'éthanol en présence d'un excès de borohydrure de sodium. De bons rendements sont observés pour cette étape offrant 6 nouveaux ligands **L14** à **L19** sans qu'aucune purification ne soit nécessaire (**Figure 71**).

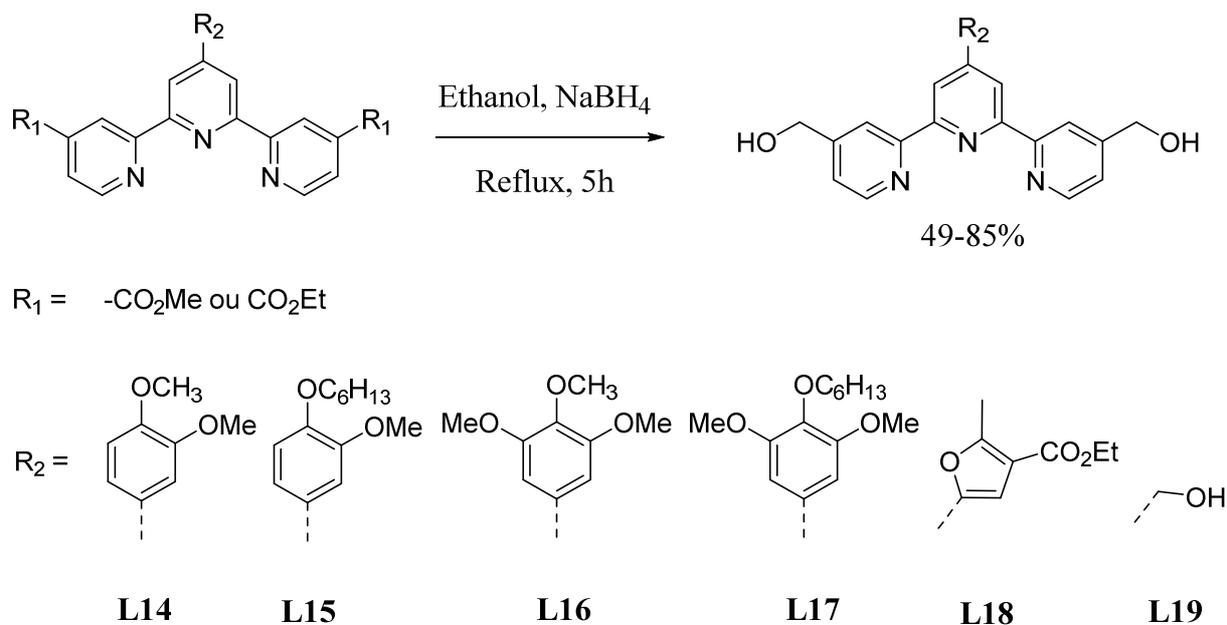


Figure 71 : Synthèse des dérivés 4,4''-dihydroxyméthyl-2,2':6',2''-terpyridines.

Pour le composé **L19**, il s'agit au du 4,4',4''-trihydroxyméthyl-2,2':6',2''-terpyridine, un triol accessible depuis un triester déjà disponible au laboratoire, utilisé pour la synthèse du *black dye*.

Les analyses RMN et IR révèlent que la fonction ester présente sur le cycle furane du ligand **L18** n'a pas été réduite. Cela est sans doute dû à une diminution de l'électrophilie du carbonyle situé en position β sur le cycle furane.

Il faut alors oxyder ces alcools pour accéder aux dialdéhydes. L'oxydation douce de ces diols avec un excès de dioxyde de manganèse (MnO₂) dans le dichlorométhane n'est pas permise car ces nouveaux composés sont insolubles dans les solvants organiques usuels. C'est d'ailleurs ce qui avait déjà posé problème pendant les travaux d'une thèse antérieure réalisée au laboratoire¹²⁴. Les études avaient montré que l'oxydation ménagée de Swern¹²⁵ qui consiste à oxyder un alcool primaire en aldéhyde en présence de DMSO, de chlorure d'oxalyle et de triéthylamine, n'était pas concevable.

Ces diols sont cependant solubles dans le dioxane à température ambiante. C'est d'ailleurs le solvant qui avait été privilégié par Zelewsky *et al.* pour oxyder la 4,4'-dihydroxyméthyl-2,2'-bipyridine par l'utilisation de dioxyde de sélénium¹²⁶. Nous avons repris ces conditions mais en utilisant le MnO₂ (oxydant moins toxique) en excès à température ambiante et au reflux en partant du ligand **L16** (**Figure 72**). Dans les deux cas, le dialdéhyde est obtenu mais subit une suroxydation jusqu'à l'acide dicarboxylique.

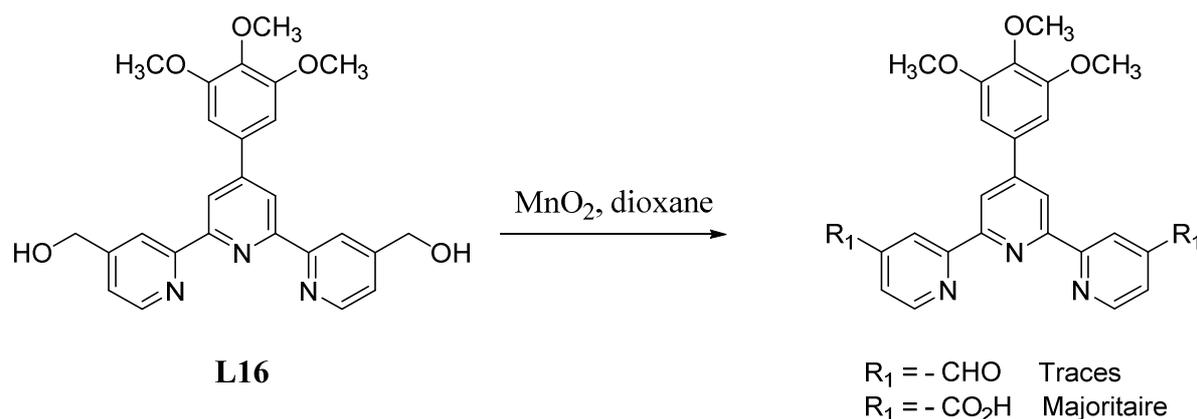


Figure 72 : Oxydation du diol par MnO₂ dans le dioxane.

Améliorer les conditions de réactions est donc primordial pour stopper l'oxydation au dialdéhyde, l'exercice s'est porté sur le choix du solvant. Nozaki *et al.* ont établi une étude sur l'oxydation de différents dérivés alcools benzyliques au reflux du toluène en présence de MnO₂. Les rendements des réactions ont même été augmentés en faisant buller du dioxygène directement dans les milieux réactionnels¹²⁷.

¹²⁴ Dehaudt, J. *Synthèse de complexes de ruthénium à ligands 2,2':6',2''-terpyridines trisubstituées pour la sensibilisation de cellules solaires à colorant*. Thèse de doctorat, Besançon, France (2012)

¹²⁵ Mancuso, A. J., Huang, S. L. & Swern, D. J. *Org. Chem.* **43**, 2480 (1978)

¹²⁶ Ciana, L. D., Dressick, W. J. & Von Zelewsky, A. J. *Heterocycl. Chem.* **27**, 163 (1990)

¹²⁷ Kamimura, A., Komatsu, H., Moriyama, T. & Nozaki, Y. *Tetrahedron* **69**, 5968 (2013)

Le mode opératoire a été reconduit sur le composé **L16** sous air pour aboutir au dialdéhyde **L20** avec un rendement de 62 %. De plus, une simple filtration sur célite suivie par l'évaporation du solvant suffisent à obtenir un composé de grande pureté (**Figure 73**).

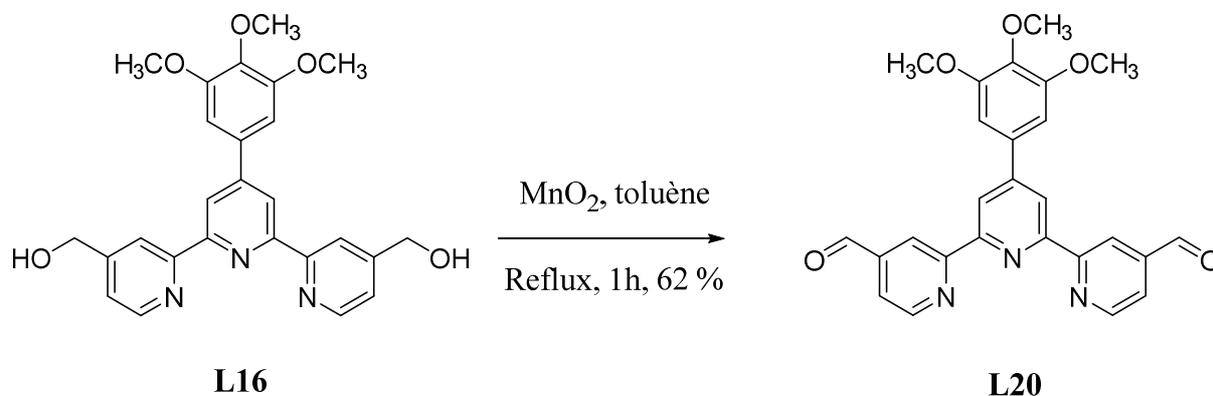


Figure 73 : Obtention du dérivé dialdéhyde **L20**.

Une autre voie possible pour essayer d'améliorer le rendement était de dissoudre le diol dans le minimum de DMSO (1 ou 2 mL) et de diluer ensuite le composé dans le dichlorométhane. L'ajout de MnO₂ et l'agitation à température ambiante pendant 24 heures permettent ainsi de reproduire les conditions d'une oxydation douce d'un alcool primaire. C'est alors un rendement de 37 % qui est obtenu (**Figure 74**).

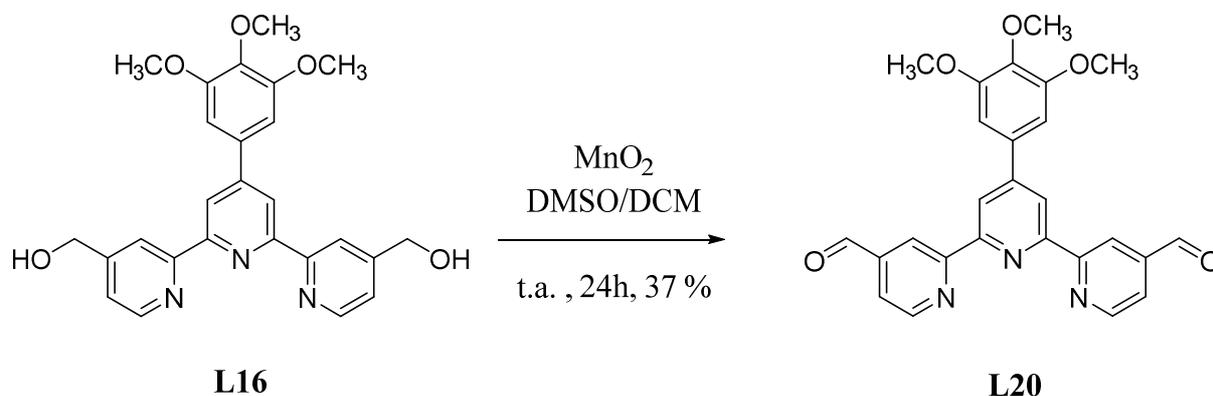


Figure 74 : Utilisation du mélange DMSO/DCM comme solvant pour l'oxydation de **L16**.

L'utilisation du toluène est privilégiée car dans le second cas, non seulement le rendement obtenu est inférieur. Mais également le traitement post-réactionnel nécessite un lavage aqueux de la phase organique, ce qui crée plus de déchets.

Le protocole expérimental mis en place avec l'utilisation du toluène a été reconduit sur les composés **L15** et **L18**. Le dérivé triol **L19** lui est insoluble dans le toluène même à chaud, la réaction a donc été effectuée dans le mélange DMSO/DCM. Cependant, les conditions opératoires sont à améliorer pour l'obtention des ligands **L21** à **L23** car les rendements obtenus sont plutôt faibles (**Tableau 4**). Cela est dû à une différence de solubilité de chaque diol dans le toluène à chaud.

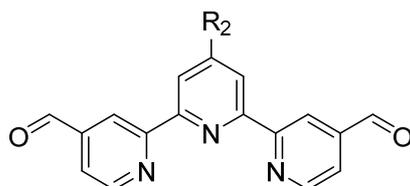


Tableau 4 : Récapitulatif des rendements obtenus pour les réactions d'oxydations.

	Solvant de la réaction	R ₂	Rdt (%)
L20	Toluène		62
L21	Toluène		32
L22	Toluène		16
L23	DMSO/DCM		22

La condensation de Knoevenagel est maintenant envisageable en utilisant le cyanoacétate d'éthyle dans les conditions de Heravi *et al.* où la réaction est catalysée par l'imidazole au reflux du dichlorométhane¹²⁸ (**Figure 75**). De très bons rendements sont observés (> 82 %) pour l'obtention des dérivés cyanoacrylates **L24** et **L25** à partir des ligands **L20** et **L21** respectivement. Une étude a démontré que seul l'isomère (*E*) est présent pour les oléfines nouvellement formées¹²⁹.

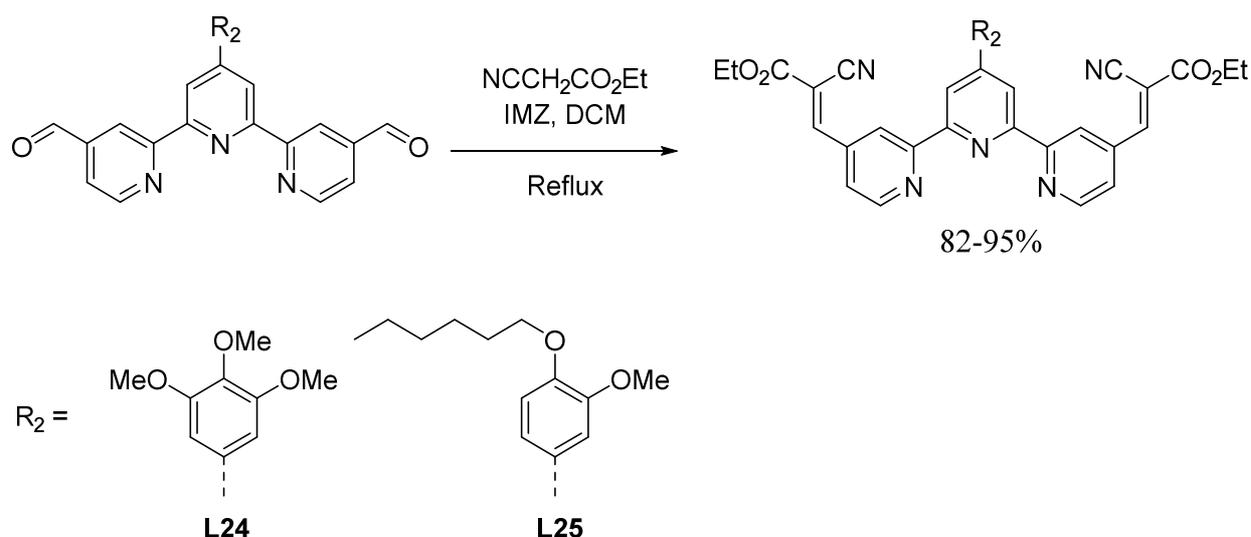


Figure 75 : Condensation de Knoevenagel sur les dérivés dialdéhydes.

La synthèse du complexe **C15** peut maintenant être mise en œuvre à partir du ligand **L25**. Ce dernier réagit tout d'abord avec le trichlorure de ruthénium (III) dans des conditions opératoires déjà vues précédemment. L'échange des atomes de chlores par les ligands NCS s'est effectué au reflux de l'éthanol en présence d'isothiocyanate d'ammonium et de N-éthylmorpholine. La N-éthylmorpholine permet de réduire le ruthénium depuis l'état d'oxydation (+III) à l'état (+II)¹³⁰. Le complexe **C15'** (précurseur de **C15**) a ainsi pu être obtenu (**Figure 76**).

¹²⁸ Heravi, M. M., Tehrani, M. H., Bakhtiari, K. & Oskooie, H. A. *J. Chem. Res.* N°9, 561 (2006)

¹²⁹ Texier-Boullet, F. & Foucaud, A. *Tetrahedron Lett.* **23**, 4927 (1982)

¹³⁰ Newkome, G. R., Cardullo, F., Constable, E. C., Moorefield, C. N. & Thompson, A. M. W. *C. J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 925 (1993)

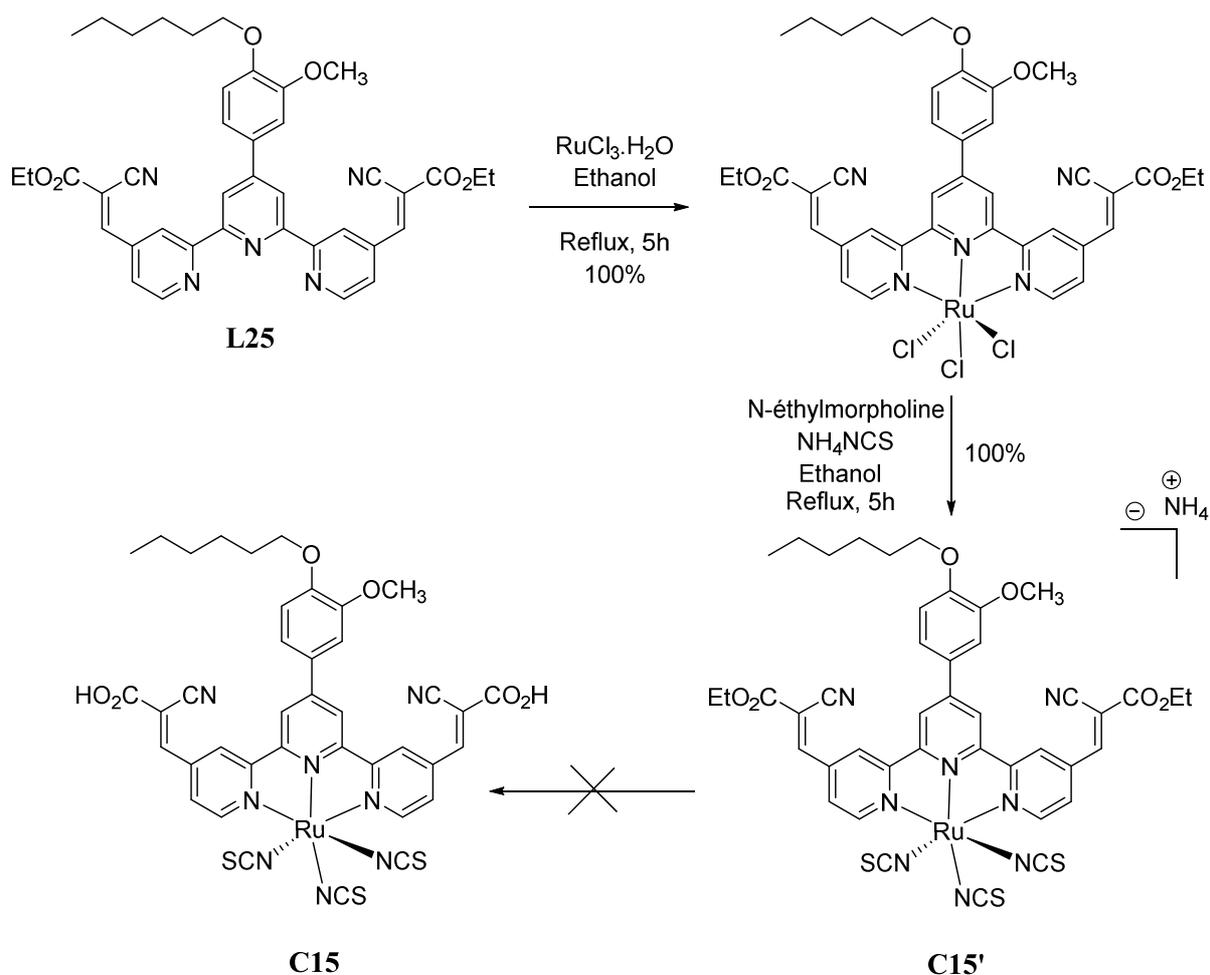


Figure 76 : Synthèse du complexe **C15'**.

Les paramètres réactionnels utilisés pour l'obtention du complexe **C15'** sont différents de ceux habituellement rencontrés avec l'emploi du DMF comme pour les colorants **C1** à **C4**. Cela est dû à une dégradation de la fonction acide cyanoacrylique au reflux du DMF empêchant donc l'utilisation de ce solvant durant les dernières étapes de synthèses. Des études plus complètes ont été réalisées sur cette dégradation et sont détaillées dans la partie **II-E** de ce chapitre. Il en est de même pour l'hydrolyse des fonctions esters, le complexe **C15** n'a pour l'instant pas été obtenu.

Pour éviter cette étape d'hydrolyse, le ligand **L26** a été synthétisé à partir du ligand **L20** (**Figure 77**). L'idée est d'avoir accès aux fonctions d'ancrage acide cyanoacrylique avant les étapes de complexation.

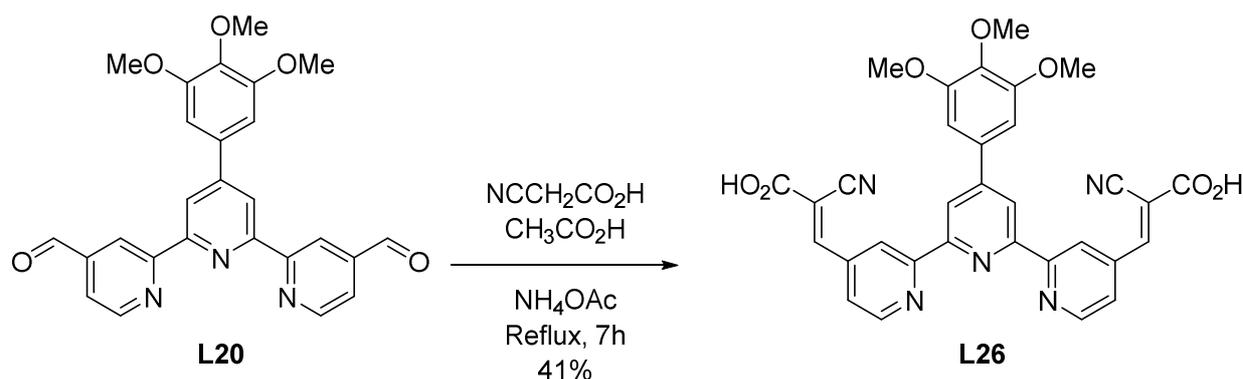


Figure 77 : Condensation de Knoevenagel sur le dérivé dialdéhyde **L20**.

La condensation de Knoevenagel est possible en présence d'acide cyanoacétique, d'acide acétique et de quelques cristaux d'acétate d'ammonium. Le protocole expérimental est peu différent de celui proposé par Vincent Joseph *et al.*²⁹ (**Figure 77**).

Puis, les étapes de complexation ont été réalisées en employant le ligand **L26**. Les conditions opératoires engagées sont les mêmes que celles employées pour aboutir au composé **C15'** car rappelons que l'utilisation du DMF n'est toujours pas permise. Après les étapes de complexation, un solide noir est obtenu. L'étude de ce solide en RMN et en absorption révèle la présence de plusieurs composés (**Figure 78**).

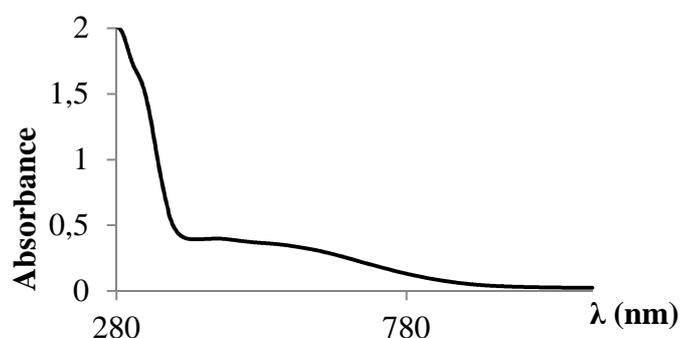


Figure 78 : Spectre d'absorption du solide obtenue après les étapes de complexation du ligand **L26**.

En absorption, une courbe linéaire en pente descendante a été obtenue à partir de 460 nm jusqu'à 1100 nm. Nous ne pouvons distinguer ni la bande LLCT ni la bande MLCT du complexe voulu. En vue d'une éventuelle purification par chromatographie sur colonne sur gel de silice, une CCM révèle que 4 complexes différents ont été obtenus.

²⁹ Vincent Joseph, K. L., Anthonysamy, A., Easwaramoorthi, R., Shinde, D. V., Ganapathy, V., Karthikeyan, S., Lee, J., Park T., Rhee, S. W., Kim, K. S. & Kim, J. K. *Dyes Pigments* **126**, 270 (2016)

En effet, comme nous l'avons déjà mentionné dans ce chapitre, la complexation entre le trichlorure de ruthénium et le ligand **L26** peut aussi se faire via les groupes CO₂H. Cela explique pourquoi nous avons tenté une première approche de synthèse des complexes à partir des ligands possédant des fonctions cyanoacrylates.

Au cours de cette première partie, les différentes synthèses proposées ont permis l'accès à plusieurs analogues du *black dye*. L'étude de différentes fonctions d'ancrages était un premier paramètre à définir. Les propriétés photophysiques et électrochimiques seront étudiées dans la troisième partie de ce chapitre. Un autre point à éclaircir est la localisation électronique de la LUMO des colorants. Celle-ci doit se positionner aussi proche que possible de la fonction d'ancrage pour permettre de meilleurs injections de charges vers la bande de conduction du TiO₂. Pour cela nous avons vu qu'insérer une chaîne hexyloxyméthyle en position 4'' sur les ligands terpyridines pouvait déplacer la LUMO à proximité des groupes d'ancrages.

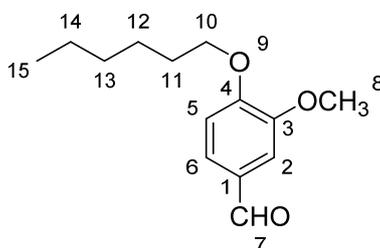
D. Partie expérimentale

Méthodes générales

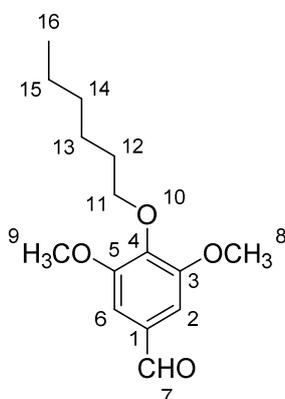
Tous les réactifs et solvants ont été achetés chez différents fournisseurs (Acros, VWR, Fischer Scientific) et utilisés sans purification supplémentaire. Les purifications par chromatographies flash ont été réalisées avec Combiflash Rf⁺ Lumen (Teledyne ISCO, Lincol, NE, USA) utilisant des colonnes de silice de 12, 24 et 80 g, et d'alumine de 8 et 80 g provenant de Macherey-Nagel (Düren, Allemagne). Les plaques CCM analytiques de silice et d'alumine Alugram® Xtra SIL utilisées proviennent du même fournisseur. Les différentes synthèses ont été élaborées à température ambiante ou par chauffage à l'aide d'un bain d'huile ou d'un système « dry bath ». Certaines analyses RMN ¹H, ¹³C, Jmod ont été réalisées à l'aide d'un Bruker AC 300 à 300 MHz et 75 MHz respectivement. D'autres analyses RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, Jmod, Cosy, HSQC et HMBC ont été réalisées à l'aide d'un Bruker AC 400 (Bruker, Wissembourg, France) à 400 MHz et 100 MHz respectivement. Les spectres d'absorbances ont été mesurés avec un spectromètre Analytik Jena 250, Specord (Allemagne). Les spectres d'émissions ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Horiba JOBIN-YVON Fluorologh (NJ, USA) à température ambiante. Les analyses IR ont été réalisées sur un spectromètre IRAffinity (Shimadzu, Kyoto, Japon). Les cyclovoltampérogrammes ont été réalisés à température ambiante avec un potentiostat Radiometer Analytical Voltalab PST006, Hach Company (Loveland, États-Unis).

Procédure générale pour la préparation des aldéhydes aromatiques

Le dérivé phénol (1 éq) est dissout dans le DMF (10 mL.g⁻¹). Le milieu est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. NaH (60 %, 1,1 éq) est ajouté par petites portions et le milieu est agité durant 30 minutes. L'iodohexane (1,1 éq) est ensuite ajouté à la seringue. Le milieu est agité en laissant le bain remonter à température ambiante durant 24 heures. De l'eau distillée est ajoutée (100 mL) et la phase aqueuse est extraite par du DCM (3x30 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3x30 mL), une solution saturée de chlorure de sodium (30 mL), séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt).

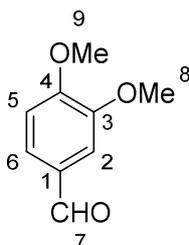
4-hexyloxy-3-méthoxybenzaldéhyde (4)

Obtenu à partir de 5,00 g de vanilline (**1**), (4,67 g, 55 %), solide blanc, pf = 38°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,82 (s, 1H₇), 7,40 (s, 1H₂), 7,39 (d, 1H₆, ³J = 8,1 Hz), 6,95 (d, 1H₅, ³J = 8,1 Hz), 4,08 (t, 2H₁₀, ³J = 6,9 Hz), 3,91 (s, 3H₈), 1,86 (quint., 2H₁₁, ³J = 7,4 Hz), 1,48-1,31 (m, 6H₁₂₋₁₄), 0,88 (t, 3H₁₅, ³J = 6,9 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 190,9 ; 154,2 ; 149,8 ; 129,8 ; 126,8 ; 111,3 ; 109,1 ; 69,1 ; 56,0 ; 31,5 ; 28,8 ; 25,5 ; 22,5 ; 14,0.

4-hexyloxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde (5)

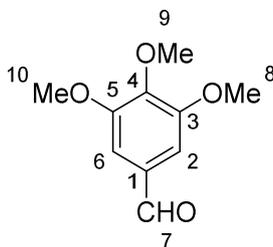
Obtenu à partir de 1,00 g de syringaldéhyde (**2**), (0,76 g, 52 %), huile incolore. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,85 (s, 1H₇), 7,11 (s, 2H_{2,6}), 4,06 (t, 2H₁₁, ³J = 6,7 Hz), 3,90 (s, 6H_{8,9}), 1,75 (quint, 2H₁₂, ³J = 5,6 Hz), 1,48-1,32 (m, 6H₁₃₋₁₅), 0,89 (t, 3H₁₆, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 191,1 ; 153,9 ; 143,0 ; 131,5 ; 106,7 ; 73,7 ; 56,2 ; 31,6 ; 30,1 ; 25,4 ; 22,6 ; 14,0.

3,4-diméthoxybenzaldéhyde (6)

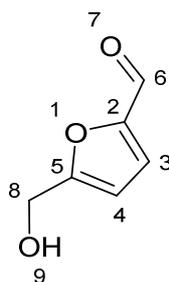


Obtenu à partir de 5,00 g de vanilline (**1**), (5,11 g, 93 %), solide blanc, pf = 44°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,85 (s, 1H₇), 7,46 (d, 1H₆, ³J = 8,3 Hz), 7,41 (s, 1H₂), 6,98 (d, 1H₅, ³J = 8,3 Hz), 3,97 (s, 3H₈), 3,94 (s, 3H₉). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 190,8 ; 154,4 ; 149,5 ; 130,0 ; 126,8 ; 110,3 ; 108,8 ; 56,1 ; 55,9.

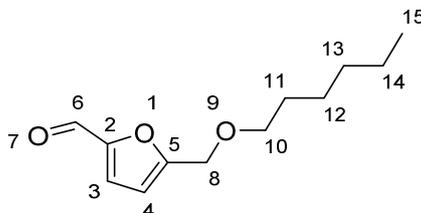
3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (7)



Obtenu à partir de 2,00 g de syringaldéhyde (**2**), (1,57 g, 73 %), solide blanc, pf = 75-76°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,86 (s, 1H₇), 7,12 (s, 2H_{2,6}), 3,92 (s, 9H₈₋₁₀). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 190,9 ; 153,4 ; 143,4 ; 131,5 ; 166,5 ; 60,8 ; 56,1.

5-hydroxyméthylfurfural (3)

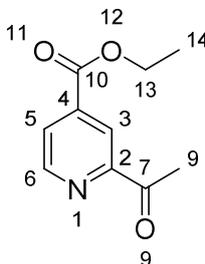
Le chlorure de tétraéthylammonium (10,1 g, 67 % en masse) est fondu à 120°C. Le fructose (4,90 g, 33 % en masse) est ajouté et le milieu est agité à 120°C durant 75 minutes. 30 mL de THF sont ajoutés et le milieu est agité au reflux durant 10 minutes. Une solution biphasique est obtenue une fois le milieu revenu à température ambiante. Le liquide ionique est extrait par 2x30 mL de THF. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt : 50/50) donne une huile transparente (2,05 g, 58 %). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,15 (s, 1H₆), 7,19 (d, 1H₃, ³J = 3,0 Hz), 6,48 (d, 1H₄, ³J = 3,0 Hz), 4,66 (s, 2H₈), 3,49 (s, 1H₉). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 177,9 ; 161,0 ; 152,1 ; 123,5 ; 110,0 ; 57,4.

5-(hexyloxyméthyl)furan-2-carbaldéhyde (8)

Le 5-HMF (**3**) (1,35 g, 10,7 mmol, 1 éq) est dissout dans 14 mL de DMF. Le milieu est placé dans un bain de glace salé à une température située entre -10 et -15°C. Le NaH 60% (0,45 g, 11,2 mmol, 1,05 éq) est ajouté. Puis, à l'aide d'une ampoule à brome, le mélange iodohexane (1,66 mL, 30,1 mmol, 1,05 éq) dans 5 mL de DMF est ajouté goutte-à-goutte. Le milieu est agité en laissant la température du bain remonter à température ambiante durant 4 heures. De l'eau distillée est ajoutée (100 mL) ainsi qu'une solution saturée de chlorure de sodium (100 mL). La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x50 mL). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : Hexane/AcOEt : 95/5) donne une huile jaune pâle (1,15 g, 50%). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,61 (s, 1H₆), 7,21 (d, 1H₄, ³J =

3,6 Hz), 6,52 (d, 1H₃, ³J = 3,6 Hz), 4,53 (s, 2H₈), 3,54 (t, 2H₁₀, ³J = 6,3 Hz), 1,61-1,29 (m, 8H₁₁₋₁₄), 0,88 (t, 3H₁₅, ³J = 7,1 Hz).

2-acétylisonicotinate d'éthyle (9)



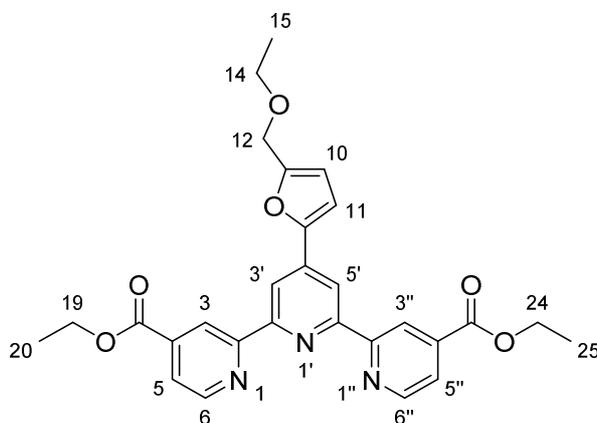
L'isonicotinate d'éthyle (7,00 g, 46,3 mmol, 1 éq) est dissout dans l'acétonitrile (90 mL). Le paraldéhyde (30 mL, 228 mmol, excès) est ensuite ajouté. Puis, FeSO₄·7H₂O (219 mg, 0,787 mmol, 1,7 % mol), l'acide trifluoroacétique (3,61 mL, 47,2 mmol, 1,02 éq) et *t*-BuOOH à 70% dans l'eau (11,9 g, 92,6 mmol, 2 éq) sont ajoutés dans cet ordre. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le solvant est évaporé et le milieu est neutralisé avec une solution saturée de carbonate de sodium. La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x50 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (2x50 mL), une solution saturée de chlorure de sodium (50 mL), séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt : 90/10) donne un solide jaune pâle (5,33 g, 60 %). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 8,81 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 8,53 (s, 1H₃), 8,01 (d, 1H₅, ³J = 5,0 Hz), 4,42 (q, 2H₁₃, ³J = 7,1 Hz), 2,73 (s, 3H₉), 1,41 (t, 3H₁₄, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 198,9 ; 164,5 ; 154,5 ; 150,0 ; 138,9 ; 126,0 ; 120,5 ; 62,3 ; 25,8 ; 14,1.

Procédure générale pour la préparation des terpyridines substituées en 4 et 4' par des groupes esters éthyliques.

Le 2-acétylisonicotinate d'éthyle (9) (4,00 g, 20,7 mmol, 2,05 éq) et le dérivé aldéhyde (10,1 mmol, 1 éq) sont ajoutés dans 60 mL d'éthanol. KOH 85 % (2,75 g, 49,0 mmol, 4,85 éq) est ajouté au milieu. 32 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 30% sont ajoutés. Le milieu est agité à température ambiante durant 3 jours. Une solution concentrée d'acide chlorhydrique est ensuite ajoutée goutte-à-goutte jusqu'à obtenir un pH d'environ 2. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec une solution d'éthanol à 50 % à froid. Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Le produit brut est ensuite ajouté dans le solvant approprié (éthanol ou méthanol, 100 mL/g), H₂SO₄ (1 mL pour 100 mL d'éthanol) est

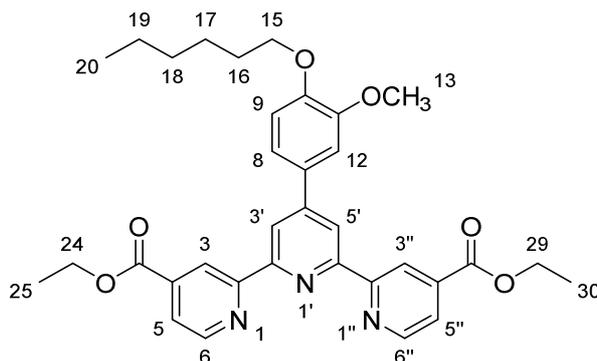
ajouté et le milieu réactionnel est agité au reflux durant 24 heures. Pour les esters éthyliques, après évaporation du solvant, une solution saturée de carbonate de sodium est ajoutée (50 mL) et la phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x60 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (2x50 mL), une solution saturée de chlorure de sodium (50 mL), séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel d'alumine (éluant : Hexane/AcOEt : 80/20 => 50/50) donne un solide blanc après précipitation dans du pentane. Pour les esters méthyliques, après refroidissement du milieu réactionnel, le solide obtenu est filtré sur fritté et lavé par de petites portions de méthanol à froid, puis le solide est séché sous vide.

4'-(5-éthoxyméthyl-furan-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (L8)



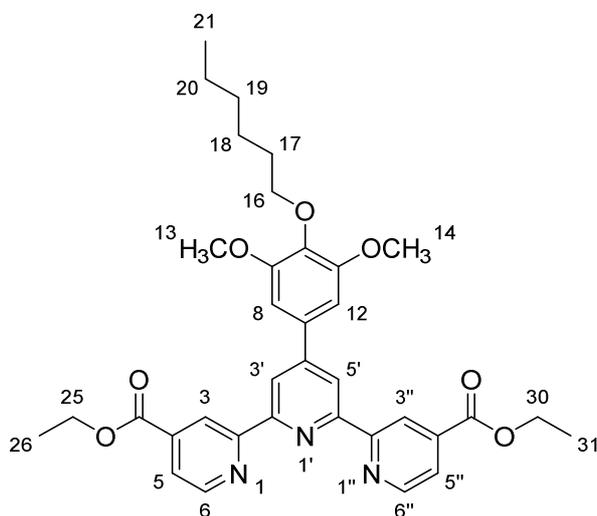
Obtenu à partir de 2,12 g du 5-(hexyloxyméthyl)furan-2-carbaldéhyde (**8**), utilisant l'éthanol pour l'estérification. (0,96 g, 19 %), pf = 118-119°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,19 (s, 2H_{3, 3''}), 8,89 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,75 (s, 2H_{3', 5'}), 7,93 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz), 7,10 (d, 1H₁₁, ³J = 3,1 Hz), 6,51 (d, 1H₁₀, ³J = 3,1 Hz), 4,57 (s, 2H₁₂), 4,50 (q, 4H_{19, 24}, ³J = 7,1 Hz), 3,63 (q, 2H₁₄, ³J = 7,9 Hz), 1,61-0,84 (m, 9H_{15, 20, 25}). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 165,2 ; 157,0 ; 155,3 ; 153,8 ; 151,5 ; 149,8 ; 139,6 ; 138,8 ; 122,9 ; 120,7 ; 115,6 ; 111,5 ; 110,2 ; 65,9 ; 64,7 ; 61,8 ; 15,1 ; 14,2.

4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (L9)



Obtenu à partir de 2,39 g du 4-(hexyloxy)-3-méthoxybenzaldéhyde (**4**), utilisant l'éthanol pour l'estérification. (1,72 g, 29 %), *pf* = 148 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,20 (s, 2H_{3, 3''}), 8,87 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,75 (s, 2H_{3', 5'}), 7,92 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz), 7,48 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 7,40 (s, 1H₁₂), 7,00 (d, 1H₈, ³J = 8,4 Hz), 4,50 (q, 4H_{24, 29}, ³J = 7,1 Hz), 4,10 (t, 2H₁₅, ³J = 7,4 Hz), 4,01 (s, 3H₁₃), 1,90 (m, 2H₁₆), 1,49 (t, 6H_{25, 30}, ³J = 7,4 Hz), 1,44-1,25 (m, 6H₁₇₋₁₉), 0,92 (t, 3H₂₀, ³J = 6,4 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 165,3 ; 157,3 ; 155,3 ; 150,3 ; 149,8 ; 149,7 ; 138,9 ; 130,7 ; 122,9 ; 120,8 ; 120,2 ; 119,0 ; 112,8 ; 110,6 ; 69,0 ; 61,8 ; 56,4 ; 45,8 ; 31,6 ; 29,1 ; 25,6 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,0.

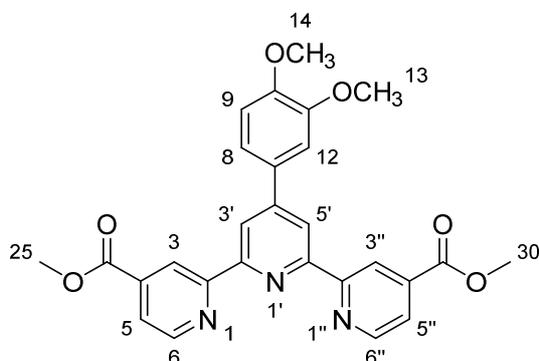
4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle
(**L10**)



Obtenu à partir de 2,69 g du 4-(hexyloxy)-3,5-diméthoxybenzaldéhyde (**5**), utilisant l'éthanol pour l'estérification. (1,60 g, 26 %), *pf* = 164 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,20 (s, 2H_{3, 3''}), 8,87 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,68 (s, 2H_{3', 5'}), 7,92 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz), 7,08 (s, 2H_{8, 12}), 4,49 (q, 4H_{25, 30}, ³J = 7,1 Hz), 4,04 (t, 2H₁₆, ³J = 6,8 Hz), 3,97 (s, 6H_{13, 14}), 1,78 (m, 2H₁₇), 1,48 (t, 6H_{26, 31}, ³J = 7,1 Hz), 1,50-1,23 (m, 6H₁₈₋₂₀), 0,89 (t, 3H₂₁, ³J

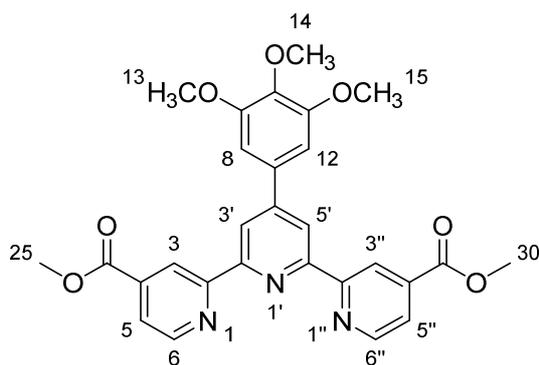
= 7,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 1652 ; 157,1 ; 155,3 ; 154,0 ; 150,9 ; 149,7 ; 139,0 ; 138,5 ; 133,8 ; 123,0 ; 120,9 ; 119,5 ; 104,8 ; 73,7 ; 61,9 ; 56,5 ; 31,7 ; 30,1 ; 25,5 ; 22,7 ; 14,2 ; 14,1.

4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (L11)



Obtenu à partir de 1,68 g du 3,4-diméthoxybenzaldehyde (**6**), utilisant le méthanol pour l'estérification. (1,77 g, 35 %), pf = 237-239°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,18 (s, 2H_{3, 3''}), 8,88 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,72 (s, 2H_{3', 5'}), 7,92 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz), 7,50 (d, 1H₉, ³J = 8,1 Hz), 7,38 (s, 1H₁₂), 7,01 (d, 1H₈, ³J = 8,1 Hz), 4,05 (s, 6H_{18, 22}), 4,03 (s, 3H₁₃), 3,97 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 157,4 ; 155,4 ; 150,3 ; 149,9 ; 149,4 ; 138,5 ; 130,9 ; 122,9 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,1 ; 111,4 ; 110,1 ; 56,0 ; 52,8 ; 38,1 ; 31,2.

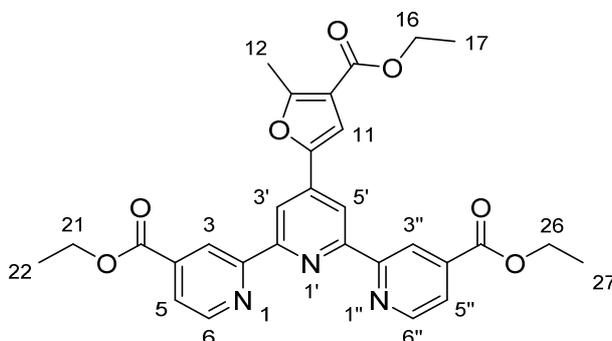
4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (L12)



Obtenu à partir de 1,98 g du 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (**7**), utilisant le méthanol pour l'estérification. (1,92 g, 36 %), pf = 223-225 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,18 (s, 2H_{3, 3''}), 8,88 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,70 (s, 2H_{3', 5'}), 7,93 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz), 7,06 (s, 2H_{8, 12}), 4,05 (s, 6H_{19, 23}), 4,00 (s, 6H_{13, 15}), 3,93 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 75

MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 127,3 ; 155,4 ; 153,7 ; 150,8 ; 149,9 ; 138,6 ; 139,2 ; 134,2 ; 123,0 ; 120,9 ; 119,5 ; 104,7 ; 61,0 ; 56,5 ; 52,8.

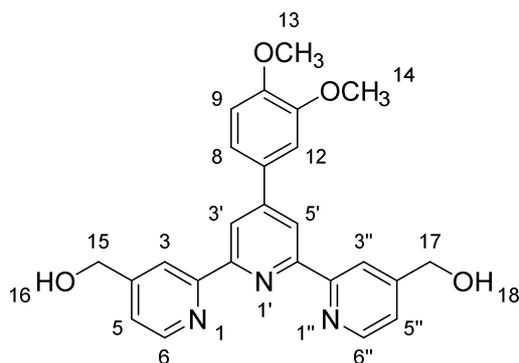
4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (**L13**)



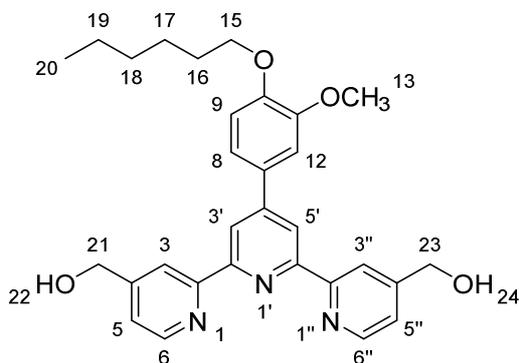
Obtenu à partir de 1,70 g du 5-formyl-2-méthyl-3-furoate de méthyle, utilisant l'éthanol pour l'estérification. (1,50 g, 24 %), pf = 153-154°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,15 (s, 2H_{3, 3''}), 8,87 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,67 (s, 2H_{3', 5'}), 7,92 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,8 Hz), 7,36 (s, 1H₁₁), 4,49 (q, 4H_{21, 26}, ³J = 7,1 Hz), 4,33 (q, 2H₁₆, ³J = 7,1 Hz), 2,72 (s, 3H₁₂), 1,49 (t, 6H_{22, 27}, ³J = 7,1 Hz), 1,39 (t, 3H₁₇, ³J = 7,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 165,2 ; 163,5 ; 160,5 ; 156,8 ; 155,4 ; 149,8 ; 149,3 ; 138,9 ; 138,8 ; 123,0 ; 120,7 ; 115,9 ; 115,2 ; 110,1 ; 61,8 ; 60,4 ; 14,4 ; 14,2 ; 14,0.

Procédure générale pour la synthèse des poly-diols.

100 mL d'éthanol sont versés sur le dérivé diester (1,00 g, 1 éq). Le borohydruure de sodium est ensuite ajouté (10 éq) et le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est évaporé et 50 mL d'eau distillée sont additionnés. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec l'eau distillée et séché sous P₂O₅. Un solide blanc est obtenu.

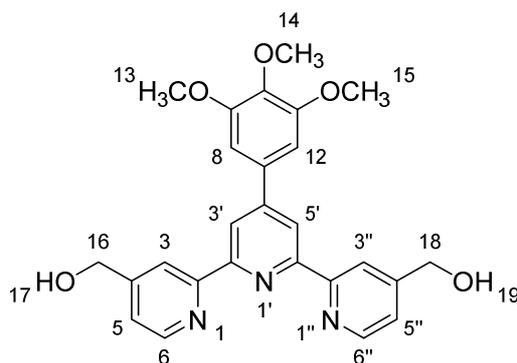
4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L14**)


(0,75 g, 85 %), pf = 227°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,67 (s, 2H_{3',5'}), 8,57 (s, 2H_{3,3''}), 7,46 (m, 4H_{5,5'',8,12}), 7,15 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 5,58 (t, 2H_{16,18}, ³J = 5,4 Hz), 3,78 (d, 4H_{15,17}, ³J = 5,4 Hz), 3,91 (s, 3H₁₄), 3,84 (s, 3H₁₃). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 155,8 ; 155,1 ; 153,0 ; 152,9 ; 150,1 ; 149,4 ; 149,2 ; 149,3 ; 130,1 ; 121,8 ; 119,7 ; 118,2 ; 117,9 ; 122,2 ; 110,1 ; 61,9 ; 55,8 ; 55,6.

 4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L15**)


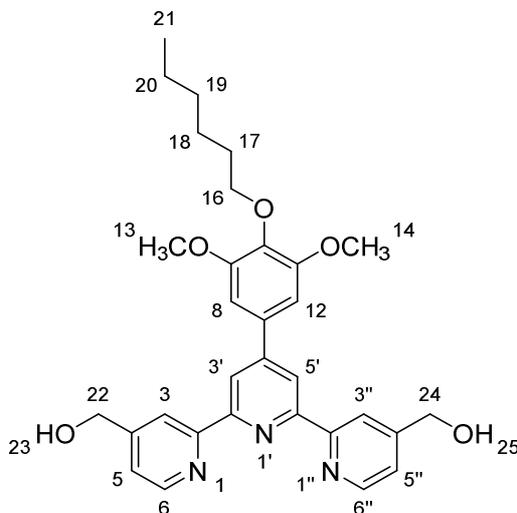
(0,62 g, 72 %), pf = 180-182 °C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,67 (s, 2H_{3',5'}), 8,58 (s, 2H_{3,3''}), 7,46 (m, 4H_{5,8,12,5''}), 7,13 (d, 1H₉, ³J = 8,1 Hz), 5,65 (t, 2H_{22,24}, ³J = 5,3 Hz), 4,72 (d, 4H_{21,23}, ³J = 5,3 Hz), 4,02 (t, 2H₁₅, ³J = 6,5 Hz), 3,91 (s, 3H₁₃), 1,74 (m, 2H₁₆), 1,45-1,31 (m, 6H₁₇₋₁₉), 0,88 (t, 3H₂₀, ³J = 6,6 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 156,2 ; 155,5 ; 153,4 ; 150,0 ; 149,9 ; 149,8 ; 149,6 ; 130,4 ; 122,2 ; 120,1 ; 118,6 ; 118,3 ; 113,7 ; 110,7 ; 68,7 ; 62,3 ; 56,2 ; 31,5 ; 29,2 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,4.

4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L16**)



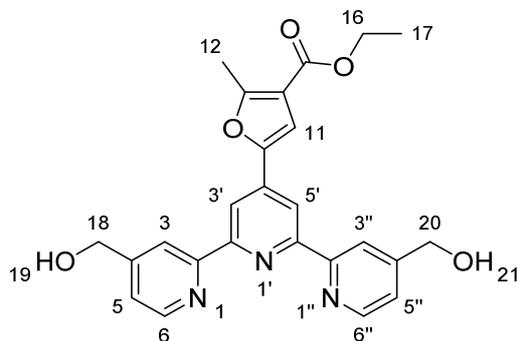
(0,61 g, 68 %), pf = 117-125°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,70 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,65 (s, 2H_{3,5'}), 8,57 (s, 2H_{3,3''}), 7,46 (d, 2H_{5,5''}, ³J = 5,1 Hz), 7,11 (s, 2H_{8,12}), 5,62 (t, 2H_{17,19}, ³J = 5,4 Hz), 4,71 (d, 4H_{16,18}, ³J = 5,4 Hz), 3,92 (s, 6H_{13,15}), 3,75 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 156,2 ; 155,4 ; 154,0 ; 153,4 ; 150,2 ; 149,6 ; 139,1 ; 134,1 ; 122,3 ; 118,9 ; 104,9 ; 62,3 ; 60,6 ; 56,6.

4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-hexyloxy-3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L17**)



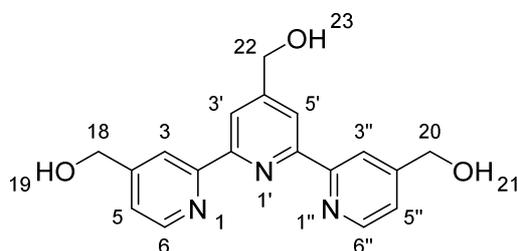
(0,61 g, 70 %), pf = 150-155°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,65 (m, 6H_{6,6''}, 3,3'', 3', 5'), 7,46 (m, 2H_{5,5''}), 7,10 (m, 2H_{8,12}), 5,67 (m, 2H_{23,25}), 4,72 (m, 4H_{22,24}), 3,90 (m, 8H_{13,14,16}), 1,63 (m, 2H₁₇), 1,42-1,30 (m, 6H₁₈₋₂₀), 0,88 (m, 3H₂₁). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 156,2 ; 155,4 ; 154,1 ; 153,4 ; 150,3 ; 149,6 ; 138,2 ; 133,8 ; 122,3 ; 118,9 ; 118,7 ; 104,8 ; 72,9 ; 62,3 ; 56,2 ; 31,5 ; 30,1 ; 25,5 ; 22,6 ; 14,4.

4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]
(L18)



(0,41 g, 49 %), pf = 134-138°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,64 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,58 (s, 2H_{3',5'}), 8,50 (s, 2H_{3,3''}), 7,49 (s, 1H₁₁), 7,44 (d, 2H_{5,5''}, ³J = 4,8 Hz), 5,64 (m, 2H_{19,21}), 4,70 (m, 4H_{18,20}), 4,24 (q, 2H₁₆, 3J = 7,0 Hz), 2,65 (s, 3H₁₂), 1,31 (t, 3H₁₇, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz) δ (ppm) = 163,0 ; 160,5 ; 156,2 ; 154,9 ; 153,3 ; 149,4 ; 149,3 ; 138,2 ; 122,3 ; 118,4 ; 115,9 ; 114,5 ; 110,3 ; 62,3 ; 60,6 ; 14,6 ; 14,0.

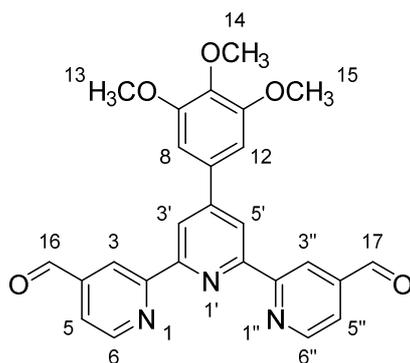
4,4',4''-trihydroxyméthyl-[2,2':6',2''-terpyridine] (L19)



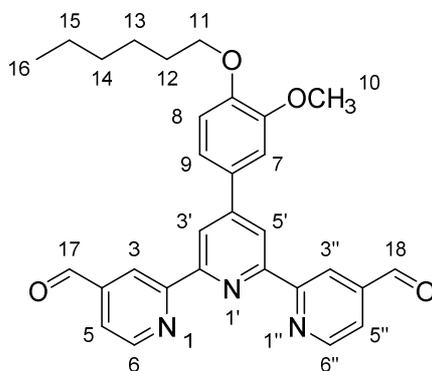
(0,47 g, 59 %), pf = 208-210°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,65 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,54 (s, 2H_{3',5'}), 8,44 (s, 2H_{3,3''}), 7,44 (d, 2H_{5,5''}, ³J = 4,8 Hz), 5,06 (s, 3H_{19,21,23}), 4,73 (s, 2H₂₂), 4,70 (s, 4H_{18,20}). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 155,6 ; 155,4 ; 154,5 ; 153,3 ; 149,5 ; 122,1 ; 118,7 ; 118,4 ; 62,4 ; 62,3.

Procédure générale pour la préparation des dialdéhydes

Le diol est versé dans du toluène distillé (50 mL.g⁻¹) et le dioxyde de manganèse activé est ajouté par petites portions (88%, 40 éq). Le milieu est agité au reflux jusqu'à complète conversion du réactif. La réaction est suivie par CCM (éluant : acétate d'éthyle). Le milieu est filtré sur célite puis rincé avec du dichlorométhane, le solvant est ensuite évaporé. Le solide est analysé et peut être utilisé sans aucune autre purification.

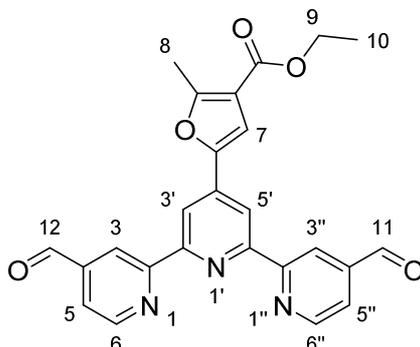
4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L20**)


Obtenu à partir de 1,30 g du 4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L16**), solide blanc, (795 mg, 62 %), *pf* = 221-222°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,30 (s, 2H_{16, 17}), 9,05 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 1,5 Hz), 8,98 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,75 (s, 2H_{3', 5'}), 7,81 (dd, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 7,06 (s, 2H_{8, 12}), 4,01 (s, 6H_{13, 15}), 3,94 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,8 ; 157,9 ; 155,2 ; 153,8 ; 151,0 ; 150,5 ; 142,7 ; 139,3 ; 134,0 ; 121,5 ; 120,9 ; 119,8 ; 104,7 ; 61,0 ; 56,5.

 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L21**)


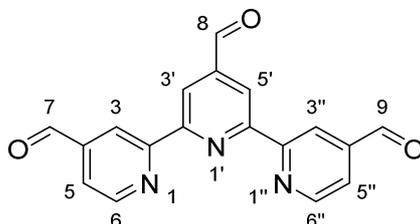
Obtenu à partir de 500 mg de 4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L15**), solide jaune pâle, (153 mg, 32 %), *pf* = 148-151°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,27 (s, 2H_{17, 18}), 9,01 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 1,3 Hz), 8,95 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,73 (s, 2H_{3', 5'}), 7,77 (dd, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz), 7,46 (dd, 1H₉, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,37 (d, 1H₇, ⁴J = 2,1 Hz), 6,99 (d, 1H₈, ³J = 8,4 Hz), 4,09 (t, 2H₁₁, ³J = 6,9 Hz), 4,01 (s, 3H₁₀), 1,89 (quint, 2H₁₂, ³J = 7,5 Hz), 1,52-1,34 (m, 6H₁₃₋₁₅), 0,92 (t, 3H₁₆, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,8 ; 158,0 ; 155,0 ; 150,4 ; 150,4 ; 150,0 ; 149,8 ; 142,6 ; 130,4 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,3 ; 112,9 ; 110,6 ; 69,1 ; 56,4 ; 31,6 ; 29,1 ; 25,6 ; 22,6 ; 14,0.

4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde
(L22)



Obtenu à partir de 470 mg de 4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L18**), solide jaune pâle, (74 mg, 16 %), *pf* = 206-207°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,25 (s, 2H_{11, 12}), 8,94 (m, 4H_{3, 3'', 6, 6''}), 8,66 (s, 2H_{3', 5'}), 7,76 (m, 2H_{5, 5''}), 7,33 (s, 1H₇), 4,33 (q, 2H₉, ³J = 7,1 Hz), 2,71 (s, 3H₈), 1,40 (t, 3H₁₀, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,7 ; 163,4 ; 160,6 ; 157,5 ; 155,1 ; 150,4 ; 149,0 ; 142,6 ; 139,1 ; 121,5 ; 120,7 ; 116,0 ; 115,6 ; 110,3 ; 60,4 ; 14,4 ; 14,0.

[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4',4''-tricarbaldéhyde (**L23**)

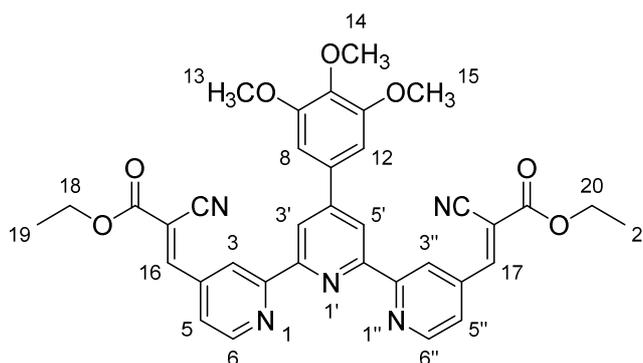


Le dérivé triol (**L19**) (250 mg, 0,773 mmol, 1 éq) est dissout dans le minimum de DMSO (5 mL) et 20 mL de DCM sont ajoutés. MnO₂ activé 88% (4,58 g, 46,4 mmol, 60 éq) est ajouté et le milieu est agité au reflux du DCM durant une heure. Le milieu est filtré sur célite et rincé avec un mélange DMSO/DCM (10/20 mL). 30 mL de DCM sont ajoutés. La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (3x40 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Un solide blanc est obtenu (55 mg, 22 %). *pf* > 300°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz, 70°C), δ (ppm) = 10,32 (s, 1H₈), 10,29 (s, 2H_{7, 9}), 9,04 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,96 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 1,5 Hz), 8,87 (s, 2H_{3', 5'}), 7,94 (dd, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,5 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz, 70°C), δ (ppm) = 192,5 ; 192,5 ; 155,7 ; 155,4 ; 150,7 ; 144,0 ; 142,7 ; 122,5 ; 119,6 ; 119,0.

Procédure générale pour la préparation des dérivés 2-dicyano-(terpyridin-4-yl)diacrylate d'éthyle

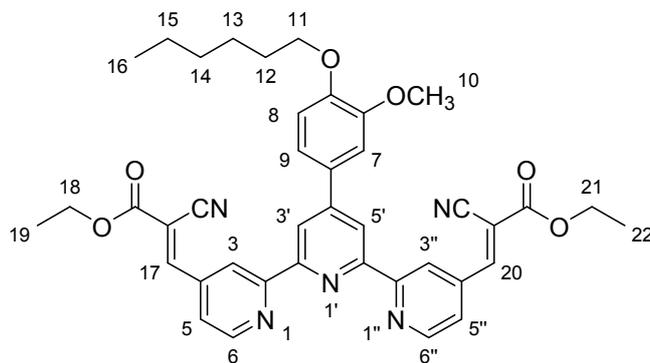
Le dérivé dialdéhyde (1 éq), l'imidazole (30 % mol) et le cyanoacétate d'éthyle (1 éq) sont dissouts dans du DCM (20 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 3 heures. De l'eau distillée est ajoutée (25 mL) ainsi qu'une solution saturée de chlorure de sodium (25 mL). La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x30 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Dans le cas où le taux de conversion est total, le solide est purifié par recristallisation dans l'éthanol. Sinon, une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt : 70/30 => 50/50) donne un solide blanc.

3,3'-(4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-diyl)(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) de diéthyle (L24)



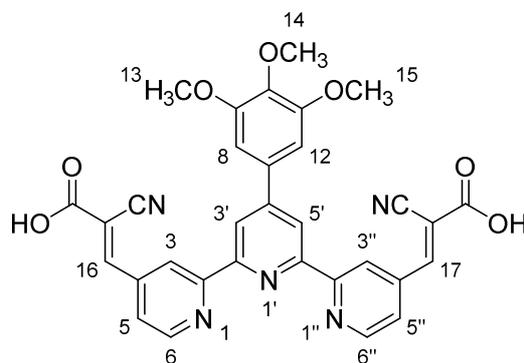
Obtenu à partir de 60 mg de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2' :6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L20**), (78 mg, 95 %), *pf* = 233-235°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,39 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 0,8 Hz), 8,89 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,72 (s, 2H_{3', 5'}), 8,45 (s, 2H_{16, 17}), 7,85 (dd, 2H_{5, 5''}, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 0,8 Hz), 7,06 (s, 2H_{8, 12}), 4,45 (q, 4H_{18, 20}, ³J = 7,1 Hz), 4,01 (s, 6H_{13, 15}), 3,94 (s, 3H₁₄), 1,47 (t, 6H_{19, 21}, ³J = 7.1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,5 ; 157,4 ; 154,7 ; 153,7 ; 152,6 ; 151,0 ; 150,3 ; 139,3 ; 139,2 ; 133,4 ; 123,2 ; 121,8 ; 119,3 ; 114,6 ; 108,0 ; 104,7 ; 63,1 ; 61,0 ; 56,5 ; 14,1.

3,3'-(4'-(4-(hexyloxy)-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-diyl)(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) de diéthyle (**L25**)



Obtenu à partir de 60 mg de 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L21**), (68 mg, 82 %), pf = 180-181°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,37 (d, 2H_{3,3''}, ³J = 1,6 Hz), 8,89 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,74 (s, 2H_{3',5'}), 8,44 (s, 2H_{17,20}), 7,85 (dd, 2H_{5,5''}, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,48 (dd, 1H₉, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,0 Hz), 7,40 (d, 1H₇, ⁴J = 2,0 Hz), 7,01 (d, 1H₈, ³J = 8,4 Hz), 4,46 (q, 4H_{18,21}, ³J = 7,1 Hz), 4,11 (t, 2H₁₁, ³J = 6,9 Hz), 4,03 (s, 3H₁₀), 1,91 (quint, 2H₁₂, ³J = 7,2 Hz), 1,54-1,37 (m, 6H₁₃₋₁₅), 1,47 (t, 6H_{19,22}, ³J = 7,1 Hz), 0,93 (t, 3H₁₆, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,5 ; 157,5 ; 154,6 ; 152,7 ; 150,6 ; 150,3 ; 149,9 ; 149,8 ; 139,2 ; 130,5 ; 123,1 ; 121,8 ; 120,2 ; 118,8 ; 114,6 ; 112,9 ; 110,6 ; 107,9 ; 69,1 ; 63,1 ; 56,4 ; 31,6 ; 29,1 ; 25,6 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,0.

Acide 3,3'-(4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-diyl)(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylique) (**L26**)



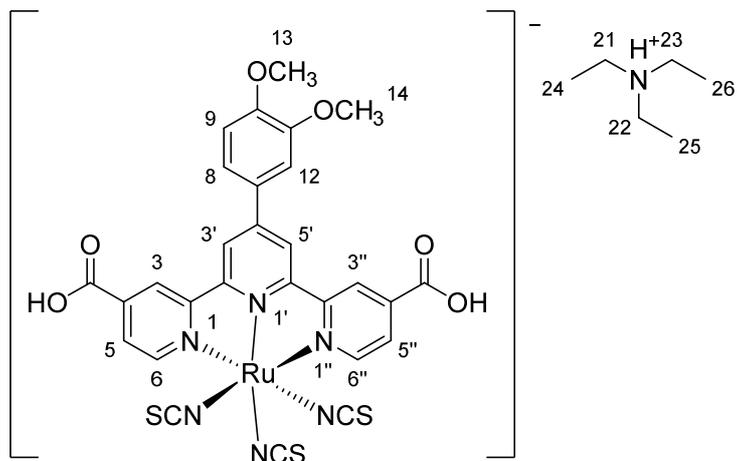
Dans un tube de schlenk sous atmosphère inerte, le dialdéhyde (**L20**) (200 mg, 0,439 mmol, 1 éq) est mis avec 3 cristaux d'acétate d'ammonium et l'acide cyanoacétique (3 éq). Le milieu subit des cycles vide/argon durant 15 minutes. Puis l'acide acétique glacial est ajouté

(100 mL/g, préalablement bullé pendant 10 minutes à l'argon). Le milieu est agité au reflux durant 7 heures. Après refroidissement, de l'eau distillée est ajoutée (30 mL). Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'acide acétique glacial à froid jusqu'à ce que le filtrat passant soit incolore. Après séchage, un solide beige est obtenu, il peut être utilisé sans aucune autre purification. (106 mg, 41 %), dégradation à 255-257°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,26 (s, 2H_{3, 3''}), 8,93 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 5,0 Hz), 8,70 (s, 2H_{3', 5'}), 8,35 (s, 2H_{16, 17}), 7,98 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 5,0 Hz), 7,15 (s, 2H_{8, 12}), 3,94 (s, 6H_{13, 15}), 3,78 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 162,2 ; 155,9 ; 154,8 ; 153,5 ; 150,3 ; 150,1 ; 148,4 ; 140,8 ; 138,7 ; 133,2 ; 123,2 ; 120,7 ; 118,6 ; 116,8 ; 104,4 ; 60,1 ; 56,1.

Procédure générale pour la préparation des colorants à fonctions d'ancrages CO₂H en positions 4 et 4'' sur le ligand terpyridine.

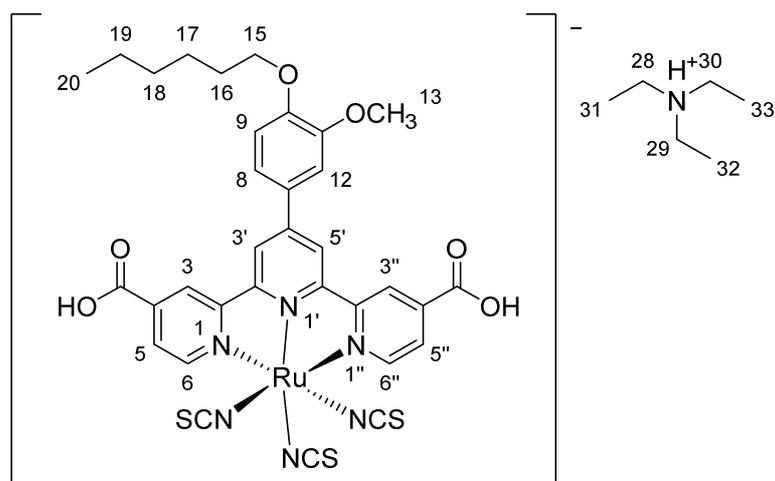
Le diester (1 éq) est dissout dans le minimum de chloroforme. Le trichlorure de ruthénium (III) monohydraté (1,25 éq) est ajouté avec de l'éthanol (100 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le chloroforme est évaporé. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit incolore et une fois avec de l'éther diéthylique (20 mL). Le composé est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Il est ensuite dissout dans le DMF (100 mL.g⁻¹). Une solution aqueuse d'isothiocyanate d'ammonium est ajoutée (2,6 M, 30 mL/g) et le milieu est agité au reflux durant 5 heures. La triéthylamine (40 mL/g) et l'eau distillée (20 mL/g) sont ajoutés et le milieu est agité au reflux durant 24 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL puis de l'eau distillée est ajoutée. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau (3x20 mL), de l'éther diéthylique (20 mL) et séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Un solide noir est obtenu.

Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]
ruthénium (II) de triéthylammonium (**C1**)



Obtenu à partir de 210 mg de 4'-(3, 4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (**L12**), (176 mg, 49 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,16 (m, 2H_{3, 3''}), 9,05 (m, 4H_{3', 5', 6, 6''}), 8,22 (m, 2H_{5, 5''}), 7, 89 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 7,80 (m, 1H₁₂), 7,17 (d, 1H₈, ³J = 8,4 Hz), 4,00 (s, 3H₁₄), 3,88 (s, 3H₁₃), 3,08 (q, 6H₂₁₋₂₃, ³J = 7,2 Hz), 1,16 (t, 9H₂₄₋₂₆, ³J = 7,2 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 166,0 ; 165,8 ; 160,2 ; 160,0 ; 154,0 ; 150,8 ; 149,6 ; 144,8 ; 139,0 ; 137,0 ; 129,7 ; 127,2 ; 122,7 ; 121,5 ; 120,3 ; 112,4 ; 112,3 ; 56,7 ; 56,2 ; 46,2 ; 9,1.

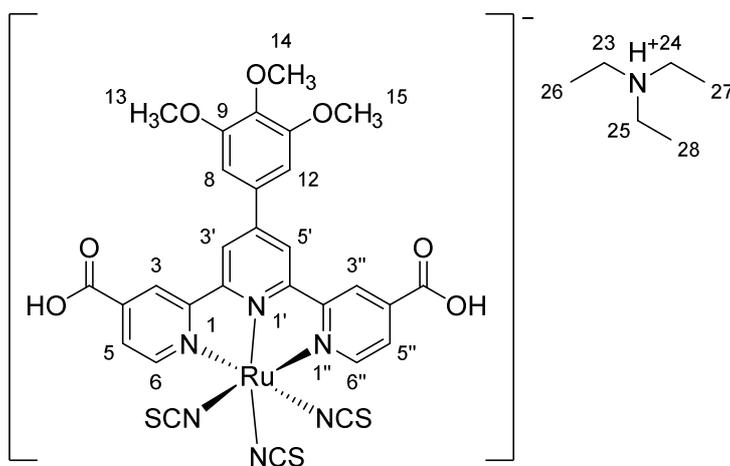
Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]
ruthénium (II) de triéthylammonium (**C2**)



Obtenu à partir de 200 mg du 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (**L9**), (216 mg, 51 %). RMN ¹H (CD₃OD, 400

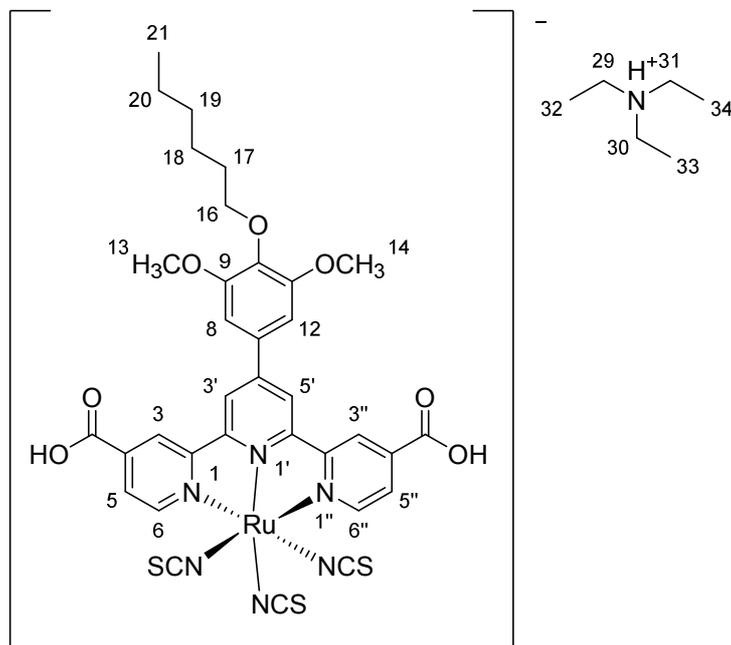
MHz), δ (ppm) = 9,11 (m, 2H_{3, 3''}), 8,37 (m, 2H_{6, 6''}), 8,07-7,95 (m, 5H_{9, 3', 5', 5, 5''}), 7,40 (m, 1H₁₂), 6,86 (m, 1H₈), 4,09 (t, 2H₁₅, ³J = 6,3 Hz), 4,00 (s, 3H₁₃), 3,10 (q, 6H₂₈₋₃₀, ³J = 7,2 Hz), 1,78 (quint, 2H₁₆, ³J = 6,9 Hz), 1,47-1,35 (m, 6H₁₇₋₁₉), 1,18 (t, 9H₃₁₋₃₃, ³J = 7,2 Hz), 0,91 (t, 3H₂₀, ³J = 6,2 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,2 ; 160,0 ; 154,0 ; 150,3 ; 149,8 ; 144,8 ; 139,1 ; 137,1 ; 137,0 ; 129,6 ; 127,2 ; 122,7 ; 121,6 ; 120,3 ; 113,5 ; 112,6 ; 68,8 ; 56,7 ; 46,2 ; 31,5 ; 29,2 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,4 ; 9,1.

Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (C3)



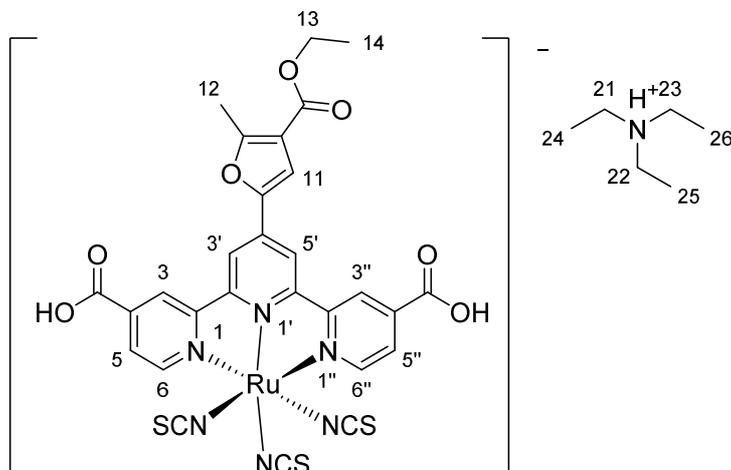
Obtenu à partir de 100 mg de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (**L11**), (85 mg, 65 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,14 (s, 2H_{3, 3''}), 9,06 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz), 9,03 (s, 2H_{3', 5'}), 8,24 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,8 Hz), 7,47 (s, 2H_{8, 12}), 4,02 (s, 6H_{13, 15}), 3,78 (s, 3H₁₄), 3,10 (m, 6H₂₃₋₂₅), 1,18 (t, 9H₂₆₋₂₈, ³J = 6,2 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,1 ; 160,0 ; 154,0 ; 153,8 ; 145,1 ; 139,3 ; 138,8 ; 137,2 ; 133,1 ; 129,7 ; 127,3 ; 122,7 ; 121,2 ; 106,5 ; 60,7 ; 57,0 ; 46,2 ; 9,1.

Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammium (C4)



Obtenu à partir de 100 mg de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (**L10**), (91 mg, 58 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,13 (s, 2H_{3, 3''}), 9,05 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 5,4 Hz), 9,02 (s, 2H_{3', 5'}), 8,23 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 5,4 Hz), 7,46 (s, 2H_{8, 12}), 4,00 (s, 6H_{13, 14}), 3,99 (m, 2H₁₆), 3,10 (q, 6H₂₉₋₃₁, ³J = 7,2 Hz), 1,67 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,2 Hz), 1,47-1,33 (m, 6H₁₈₋₂₀), 1,18 (t, 9H₃₂₋₃₄, ³J = 7,2 Hz), 0,91 (t, 3H₂₁, ³J = 6,4 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,1 ; 160,0 ; 154,0 ; 146,6 ; 145,2 ; 138,4 ; 137,1 ; 132,9 ; 129,9 ; 127,3 ; 124,9 ; 122,7 ; 121,1 ; 106,5 ; 73,0 ; 57,0 ; 46,2 ; 31,5 ; 30,1 ; 25,5 ; 22,6 ; 14,4 ; 9,1.

Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(4-(carboxyéthyl)-5-méthylfuran)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) triisothiocyanate de triéthylammonium (C6)



Obtenu à partir de 300 mg de 4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (**L13**), (356 mg, 70 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,07-8,81 (m, 6H_{6, 6'', 3', 5', 3, 3''}), 8,82 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,6 Hz), 7,96 (s, 1H₁₁), 4,32 (q, 2H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 3,09 (q, 6H₂₁₋₂₃, ³J = 7,1 Hz), 2,62 (s, 3H₁₂), 1,37 (t, 3H₁₄, ³J = 7,0 Hz), 1,17 (t, 9H₂₄₋₂₆, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,1 ; 165,6 ; 160,5 ; 159,6 ; 159,0 ; 153,3 ; 148,3 ; 138,9 ; 136,9 ; 132,2 ; 129,4 ; 126,8 ; 121,9 ; 115,7 ; 115,6 ; 111,3 ; 60,2 45,6 ; 40,0 ; 14,1 ; 8,5.

Triisothiocyanato de (3,3'-(4'-(4-(hexyloxy)-3-methoxyphenyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-diyl)(2E,2'E)-bis(2-cyanoacrylate) de diéthyle) ruthénium (II) d'ammonium (C15')

Le dérivé cyanoacrylate (57 mg, 0,083 mmol, 1 équ) et le trichlorure de ruthénium (III) monohydraté (22 mg, 0,104 mmol, 1,25 équ) sont ajoutés dans 8 mL d'éthanol (100 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit incolore et une fois avec de l'éther diéthylique (20 mL). Le composé est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Le solide est ensuite versé dans l'éthanol (100 mL.g⁻¹). L'isothiocyanate d'ammonium est ajoutée (280 mg, 3,68 mmol, 30 équ) ainsi que 3 gouttes de N-éthylmorpholine. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL et une solution saturée d'isothiocyanate d'ammonium est versé dans le milieu. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20 mL) et de l'éther diéthylique (20 mL). Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : ACN) donne un solide noir.

II. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines dissymétriques

Pour accéder aux colorants souhaités, semblables à la structure du complexe **C8** (**Figure 79**), des terpyridines dissymétriques sont à élaborer. Les fonctionnalisations seront différentes en positions 4, 4' et 4''.

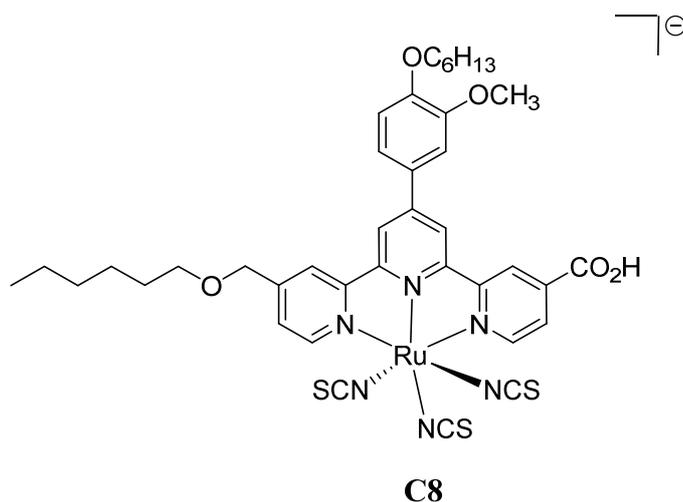


Figure 79 : Structure du complexe **C8**.

Notre première approche a consisté à utiliser les dérivés diols déjà préparés **L14** à **L17**. Une *O*-alkylation sur un seul des deux alcools est envisageable par l'emploi d'iodohexane dans le DMF après déprotonation par un équivalent de NaH (**Figure 80**). Éviter le produit de dialkylation est le problème majeur pour cette étape. C'est donc à basse température (0°C) que nous avons effectué la déprotonation en ajoutant l'hydrure de sodium par de très petites portions. Ensuite, c'est goutte-à-goutte que l'iodohexane (dilué dans le DMF) a été ajouté au milieu réactionnel toujours à la même température. En réalisant ces deux étapes à 0°C, le composé majoritaire obtenu correspond à la disubstitution, et seulement quelques traces du produit souhaité sont recueillies. Ces résultats sont identiques en descendant la température à -15°C lors d'un second test.

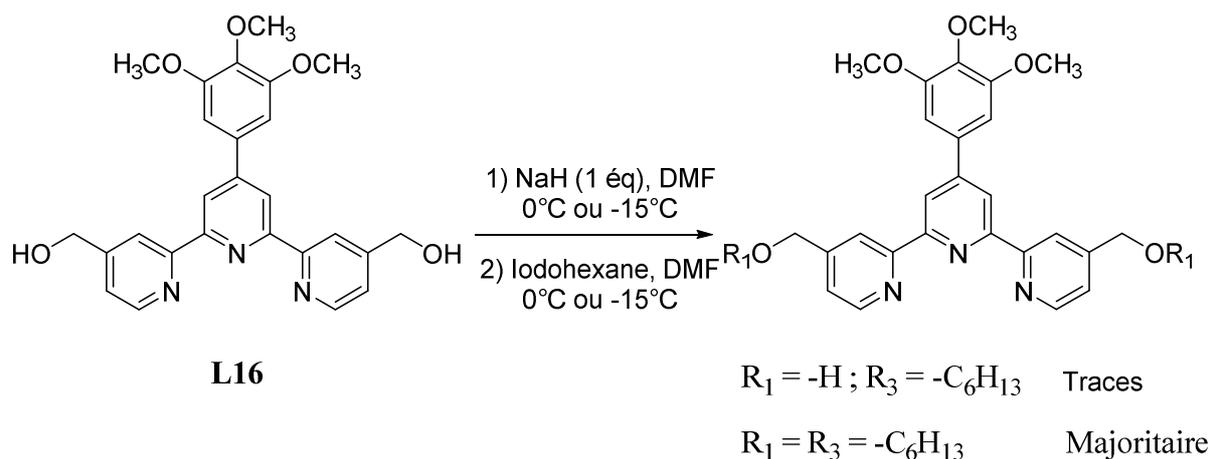


Figure 80 : Alkylation du dérivé diol **L16**.

Le produit de mono-alkylation étant difficile à obtenir en quantité suffisante pour continuer les synthèses, il a fallu réaliser une route synthétique différente pour avoir accès à des terpyridines dissymétriques. Déjà énoncée auparavant, l'utilisation de la méthode de Kröhnke est alors envisageable. Les terpys souhaitées peuvent être élaborées par addition 1,4 de Michael à partir d'un sel de pyridinium disponible depuis le 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9** et d'azachalcones (**Figure 81**). Ces dernières sont accessibles par aldolisation entre les dérivés benzaldéhydes déjà synthétisés et la 1-[(4-hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl]éthanone **10**.

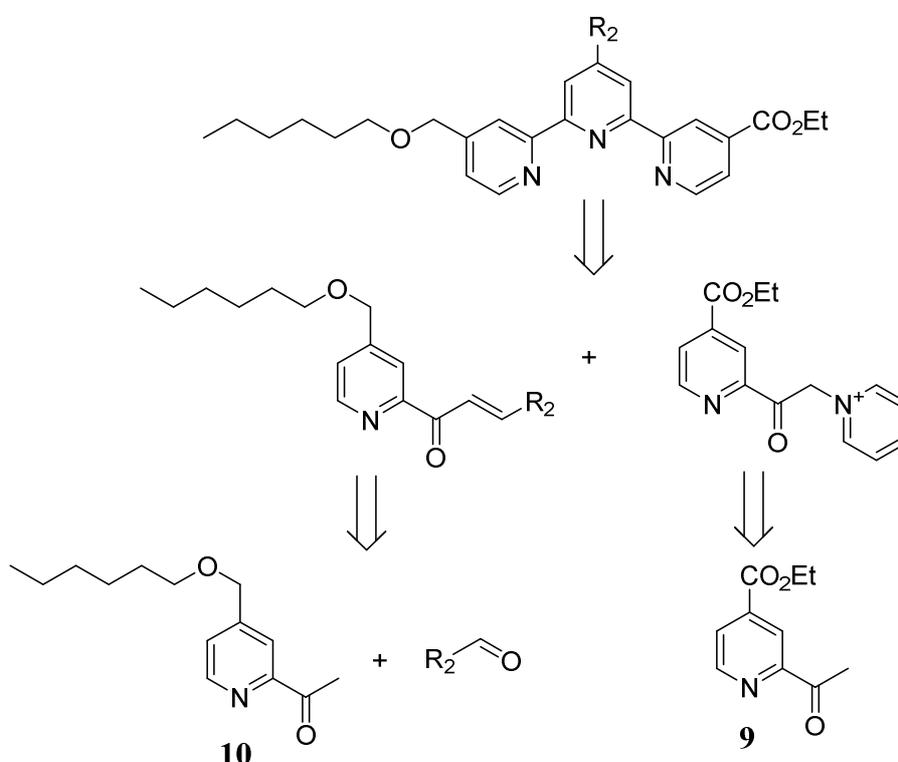


Figure 81 : Rétrosynthèse pour l'élaboration de terpyridines dissymétriques.