

Synthèses et études de complexes

[Ru(tpy)₂] et

[Ru(tpy)(bpy)NCS]

Le problème majeur des complexes de ruthénium à ligands isothiocyanates est justement l'emploi de ces groupes NCS qui sont labiles. Nous avons pu voir cet effet en électrochimie où la vague d'oxydation du ruthénium (II) est quasi irréversible pour chaque colorant. Les complexes *bis*-terpyridine [Ru(tpy)₂] sont alors des solutions qui ont été étudiés à de nombreuses reprises. La difficulté réside dans le maintien d'une absorption panchromatique jusqu'à alors possible grâce aux ligands NCS. Ce problème peut être compensé par des coefficients d'extinctions molaires améliorés grâce à l'augmentation des systèmes π -conjugués.

Dans cet avant-dernier chapitre, les élaborations de nouveaux colorants du type [Ru(tpy)₂] et [Ru(tpy)(bpy)NCS] vont être décrits. Certains de ces complexes seront accessibles depuis des terpyridines uniquement substituées en position 4' par des dérivés phényles. Ces ligands seront envisageables selon la méthode de Hanan en recourant à l'éthanol comme solvant de réaction, à température ambiante ou au-delà de son point d'ébullition dans un récipient scellé. Cette seconde option a notamment permis la réalisation de nouvelles terpys n'ayant jamais été caractérisées auparavant dans la littérature.

I. Synthèse d'une série de terpyridines monosubstituées en 4'

De nombreuses terpyridines monosubstituées en position 4' sont répertoriées dans la littérature. Et il suffit de constater le nombre d'aldéhydes (hétéro)aromatiques qu'il existe pour entrapercevoir le nombre potentiel de ce type de ligand. La plupart d'entre eux sont accessibles par la méthode de Hanan qui est respectueuse de l'environnement¹¹⁵. Elle permet d'obtenir des produits de grande pureté avec de bons rendements tout en évitant une purification par chromatographie. Cependant, certaines de ces synthèses ne fonctionnent pas dans ces conditions à température ambiante ou alors les rendements sont très faibles. Chauffer la réaction au-delà du point d'ébullition du solvant (ici l'éthanol) semble une alternative prometteuse pour forcer la formation de terpys. Ceci est possible par l'utilisation de l'appareil *Monowave 50* (Anton-Paar) (**Figure 108**).

¹¹⁵ Wang, J. & Hanan, G. S. *Synlett* **8**, 1251 (2005)



Figure 108 : Appareil *Monowave 50* (Anton-Paar). Source : <http://www.anton-paar.com>.

Il s'agit d'un réacteur dans lequel la réaction entre la 2-acétylpyridine et le dérivé aldéhyde peut être réalisée dans l'éthanol sous agitation au-delà de son point d'ébullition dans un récipient scellé sous pression. Cette méthode peut paraître moins verte énergétiquement mais permet d'élaborer de nouvelles terpyridines avec des temps de réactions très courts de l'ordre de quelques minutes seulement. En effet, le fabricant a indiqué que chaque augmentation de 10°C entraîne un temps de réaction divisé par deux pour chaque palier. Le rendement serait alors identique entre effectuer la synthèse à température ambiante durant 24 heures et réaliser l'expérimentation à 120°C pendant une seule minute.

Dans notre laboratoire, nous avons étudié la synthèse de plusieurs terpys à température ambiante et à haute température tout en respectant les conditions de Hanan (**Figure 109**, **Tableau 8**). Ces travaux ont fait partie de recherches partagées entre différents chercheurs au sein de l'équipe. Nous avons réalisé les réactions à 120°C lors de l'utilisation du *Monowave 50*. Pour cela la température du réacteur se stabilise rapidement à 120°C et s'y installe pendant 1 minute avant de faire refroidir le système.

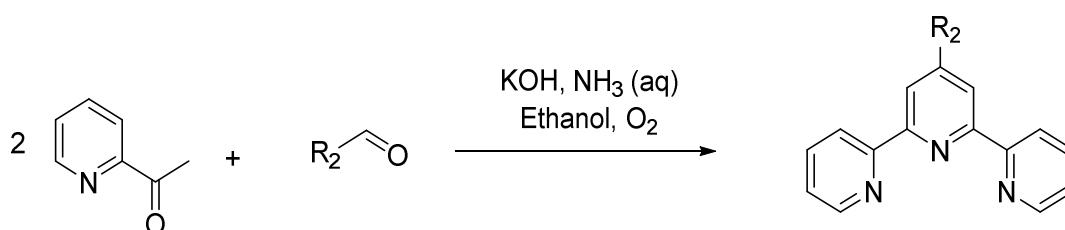


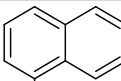
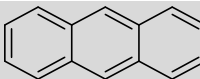
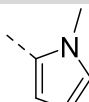
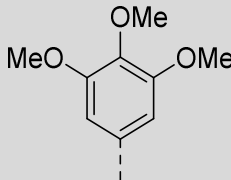
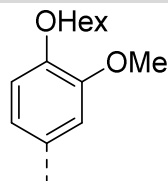
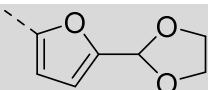
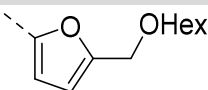


Figure 109 : Synthèse des terpyridines monosubstituées en position 4'.

Tableau 8 : Comparaison des rendements entre la synthèse réalisée à haute température et la réaction réalisée à température ambiante.

	R₂	Rendement (%)	
		120 °C	Température ambiante
T1		37	42
T2		41	38
T3		35	37
T4		11	0
T5		12	46
T6		37	30
T7		26	61
T8		46	0
T9		14	0

Les rendements sont quasi identiques voir plus élevés dans la plupart des cas lorsque que la réaction est effectuée à température ambiante. Des purifications par chromatographie sont nécessaires pour les terpyridines **T3**, **T4**, **T5** et **T7** après la synthèse à haute température alors que réaliser la réaction à température ambiante offre directement le produit pur.

Toutefois, l'utilisation du *Monowave 50* permet l'élaboration de nouvelles terpyridines **T4**, **T8** et **T9**. Cet appareillage peut donc être une alternative à la préparation de dérivés terpys. Chacune de ces méthodes à ses avantages et ses inconvénients, mais qu'en est-il du point de vue environnemental, de l'énergie consommée ou des déchets produits ?

Le calcul du E-factor¹⁴⁴ a été réalisé pour les deux conditions en vue de la synthèse du composé **T1**. Le E-factor (exprimé en g.g⁻¹ de composé synthétisé) est un indice permettant d'analyser la quantité de déchets générée pour obtenir un gramme d'une molécule souhaitée. Plus ce nombre est grand, moins la synthèse est écoresponsable. Pour rendre ce calcul possible, sont pris en compte tous les réactifs introduits au début de la réaction (y compris le solvant), les solvants et solides servant à la purification du produit obtenu, et la consommation énergétique (convertie en déchets comme source de CO₂)¹⁴⁵. En effectuant la réaction à température ambiante, le E-factor atteint 96,75 g.g⁻¹ et est augmenté à 111,36 g.g⁻¹ pour les conditions sous pression à 120°C malgré un temps de réaction beaucoup plus court.

D'autres terpyridines monosubstituées ont également été élaborées au laboratoire à partir de la vanilline et du 5-hydroxyméthylfurfural en reprenant les conditions à température ambiante (**Figure 110**).

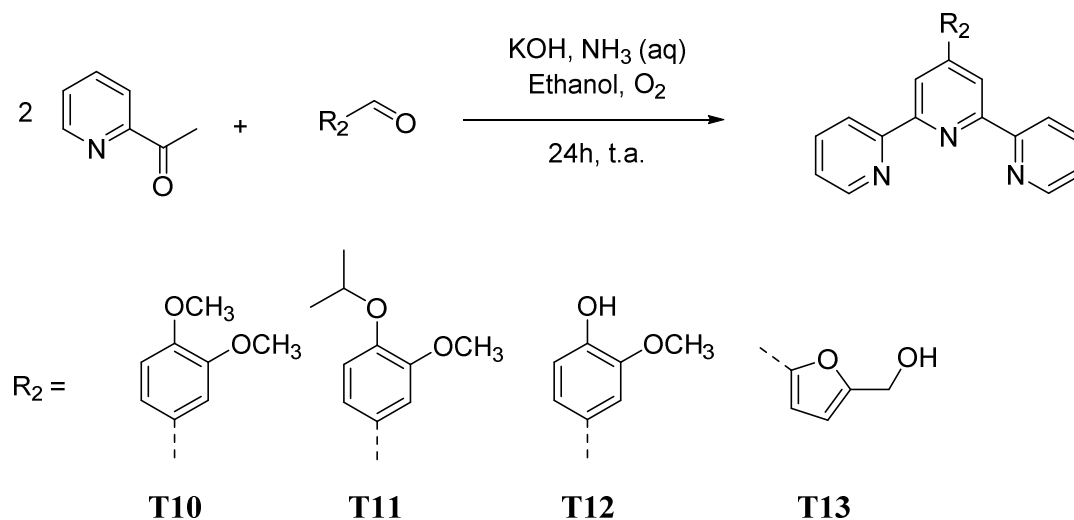


Figure 110 : Synthèse d'une série de terpyridines monosubstituées en position 4'.

¹⁴⁴ Sheldon, R. A. *Green Chem.* **9**, 1273 (2007)

¹⁴⁵ Sheldon, R. A. *Green Chem.* **19**, 18 (2017)

Les composés **T1** à **T6** et **T10** sont déjà référencés dans la littérature^{115,146-149} et ont été caractérisés. Les terpyridines **T7** à **T9** et **T11** à **T13** sont nouvellement formées et ont également été caractérisées. Par la suite, les structures **T7**, **T10** et **T11** vont nous intéresser en tant que ligands à caractères électro-donneurs pour la préparation de nouveaux complexes de ruthénium de type [Ru(tpy)₂] et [Ru(tpy)(bpy)NCS]

II. Synthèses de complexes [Ru(tpy)₂]

A. Études préliminaires en modélisation moléculaire

Le complexe **C16** (**Figure 111**) est intéressant à étudier car il possède 4 fonctions CO₂H. Ce qui pourrait potentiellement permettre d'ancrer plus facilement les molécules à la surface du semi-conducteur comparé aux analogues du *black dye* n'en possédant que 2 comme pour la structure du **C2**. Cette nouvelle structure [Ru(tpy)₂] est ici construite à l'aide de deux ligands terpyridines identiques **L1** déjà vu dans ce manuscrit.

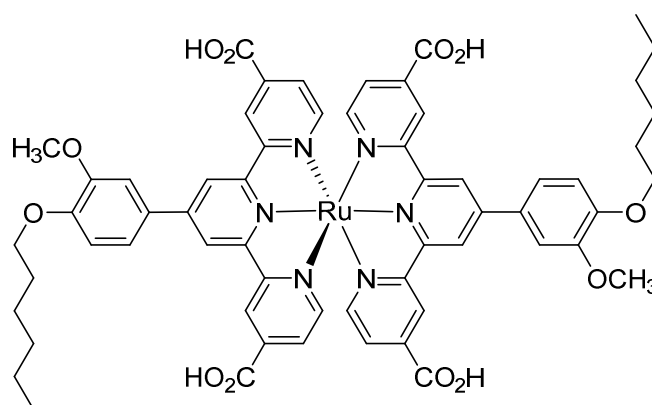


Figure 111 : Complexe homoleptique [Ru(tpy)₂] **C16**.

En se penchant sur le spectre d'absorption théorique de ce nouveau composé (**Figure 112**), on remarque que l'absorption s'étend jusqu'à 600 nm. Cet effet hypsochrome de plus de 200 nm par rapport au complexe **C2** est attribué à des groupes à caractères électro-donneurs plus faibles par rapport aux NCS. En revanche, les coefficients d'extinctions molaires pourraient être deux fois plus élevés dans l'ultra-violet et le domaine du visible grâce au renforcement des systèmes π -conjugués, un bon point à prendre en compte.

¹¹⁵ Wang, J. & Hanan, G. S. *Synlett* **8**, 1251 (2005)

¹⁴⁶ Hahn, E. M. Estrada-Ortiz, N., Han, J., Ferreira, V. F. C., Kapp, T. G., Correia, J. D. G., Casini, A. & Kühn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 1667 (2017)

¹⁴⁷ Kharat, A. N., Bakhoda, A. & Hajiashrafi, T. *J. Mol. Catal. Chem.* **333**, 94 (2010)

¹⁴⁸ Klemmes, T., Świtlicka-Olszewska, A., Machura, B., Grucela, M., Schab-Balcersak, E., Smolarek, K., Mackowski, S., Szlapa, A., Kula, S., Krompiec, S., Lodowski, P. & Chrobok, A. *Dalton Trans.* **45**, 1746 (2016)

¹⁴⁹ Mongal, B. N. & Naskar, S. *J. Coord. Chem.* **70**, 451 (2017)

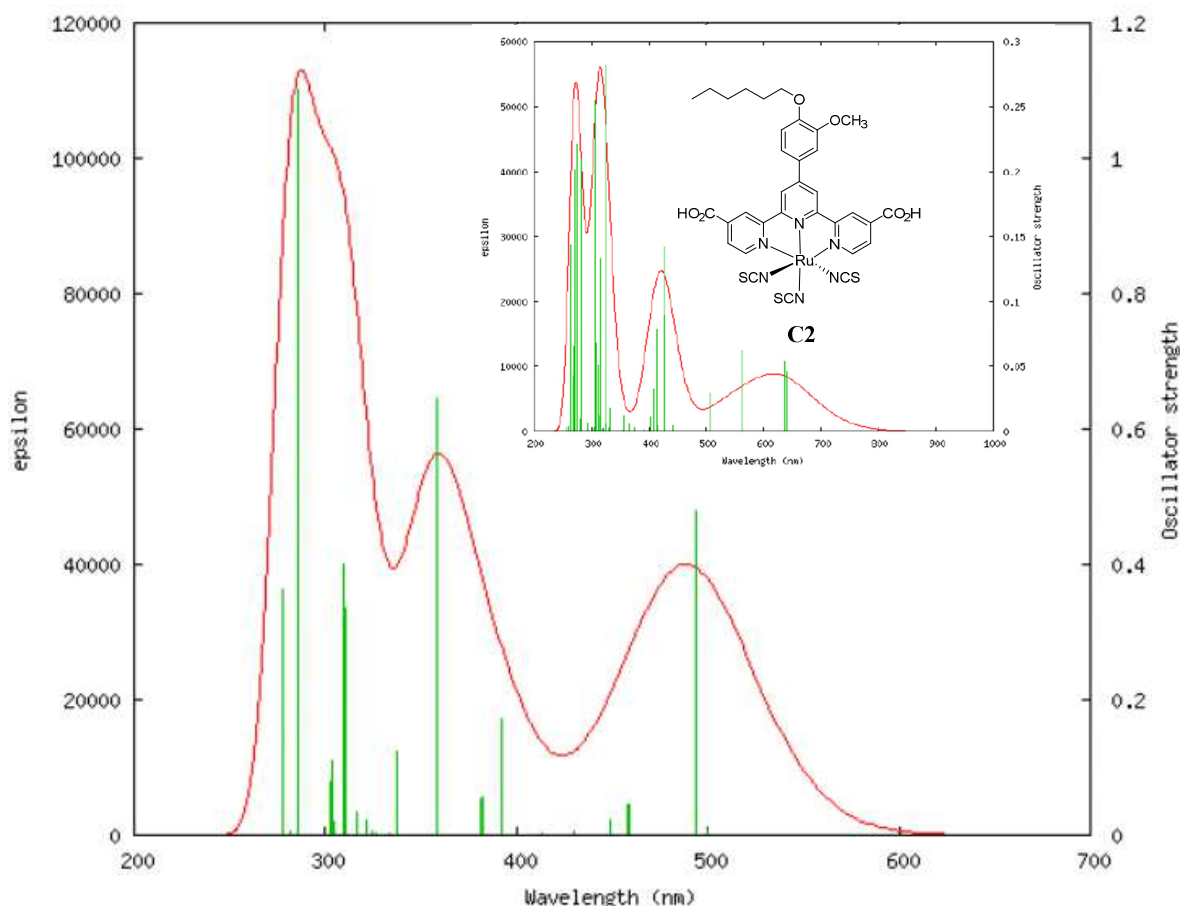


Figure 112 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C16**.

Au-delà de 430 nm, nous pouvons apercevoir une bande d'absorption correspondante à une MLCT puisqu'il s'agit de transitions HOMO-1 => LUMO et HOMO => LUMO+1. Entre 350 et 400 nm, cette bande est due à l'addition d'une LLCT (HOMO-4 => LUMO) et de plusieurs MLCT (HOMO-1 => LUMO+6 et HOMO-2 => LUMO+2). Vers les plus hautes énergies sont observables plusieurs bandes LLCT et ILCT.

L'étude de la localisation électronique des différentes orbitales reste toujours aussi intéressante. L'orbitale HOMO est localisée un peu sur le métal et majoritairement sur le substituant phényle du ligand terpyridine, donc assez loin des fonctions d'ancrages pour éviter les recombinaisons de charges (**Figure 113**). Mais cela entraînera sans doute une faiblesse durant le retour à l'état fondamental du colorant par réaction avec le médiateur rédox.

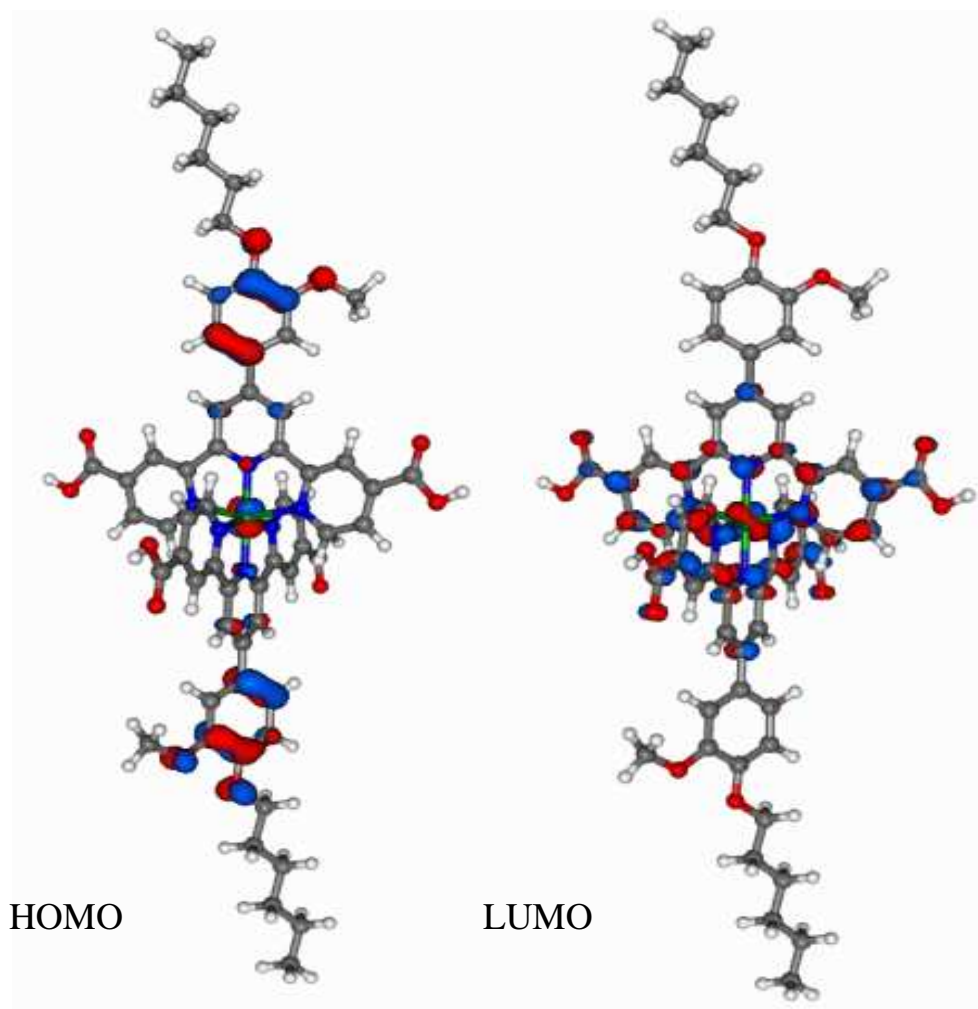


Figure 113 : Localisations électroniques des orbitales HOMO et LUMO du complexe **C16**.

L'orbitale LUMO est située sur les cycles pyridiniques et pas du tout proche des fonctions d'ancrages. Cela entraînera sûrement une faiblesse dans les injections de charges vers le TiO₂. La synthèse et les caractérisations de ce nouveau complexe sont toutefois intéressantes pour deux raisons majeures abordées : la présence de 4 points d'ancrages et des coefficients d'extinctions molaires qui pourraient être élevés.

En procédant de façon analogue aux calculs DFT analysés au cours du second chapitre, l'introduction d'une chaîne hexyloxyméthyle hydrophobe sur le motif terpyridine va permettre de déplacer la LUMO plus proche du groupe d'ancrage (**Figure 114**). L'orbitale HOMO est toujours défavorablement placée majoritairement sur les groupes phényles.

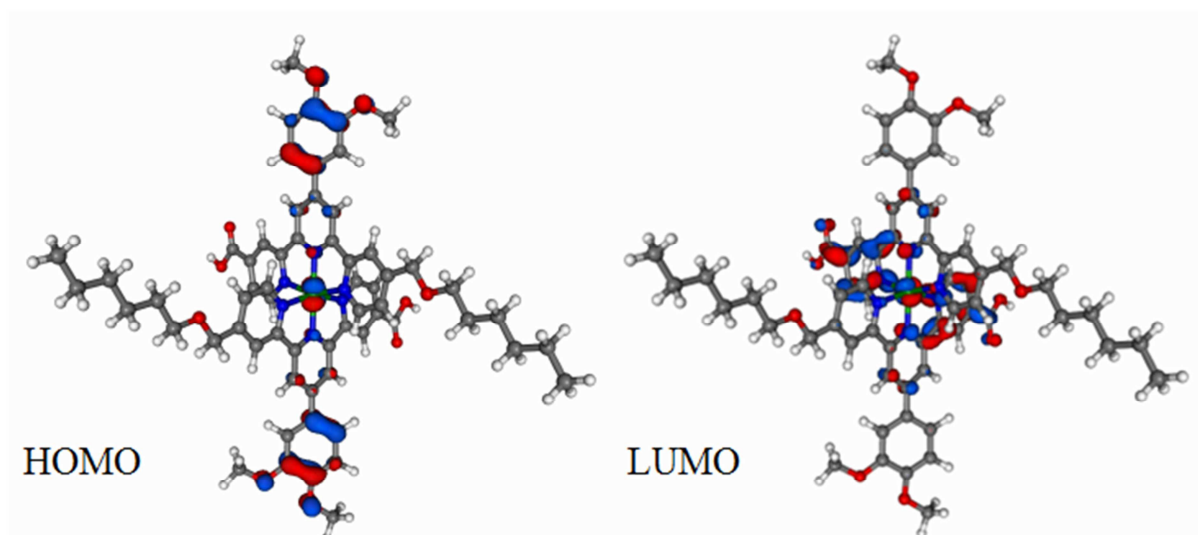


Figure 114 : Localisations électroniques des orbitales HOMO et LUMO du complexe **C17**.

On retrouve alors un ruthénium qui est complexé par deux structures identiques. Une nouvelle fois nous allons nous réapproprier un ligand déjà synthétisé. Le ligand **L27** permet ainsi d'aboutir à un nouveau complexe homoleptique **C17** (**Figure 115**).

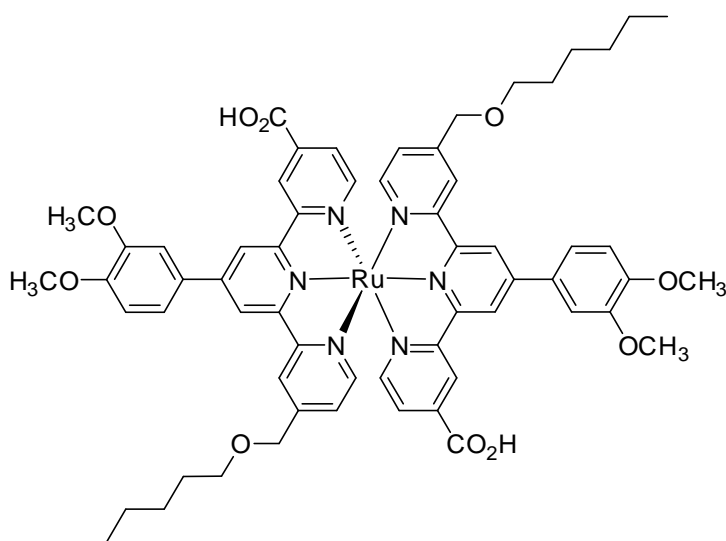


Figure 115 : Structure du complexe **C17**.

Le spectre d'absorption théorique de ce nouveau colorant est assez semblable à celui de la précédente structure $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ étudiée **C16** (**Figure 116**). Néanmoins la suppression de deux fonctions acides carboxyliques entraîne un léger déplacement de 20 à 30 nm vers les hautes énergies, ce qui éloigne la courbe encore un peu plus du proche infra-rouge.

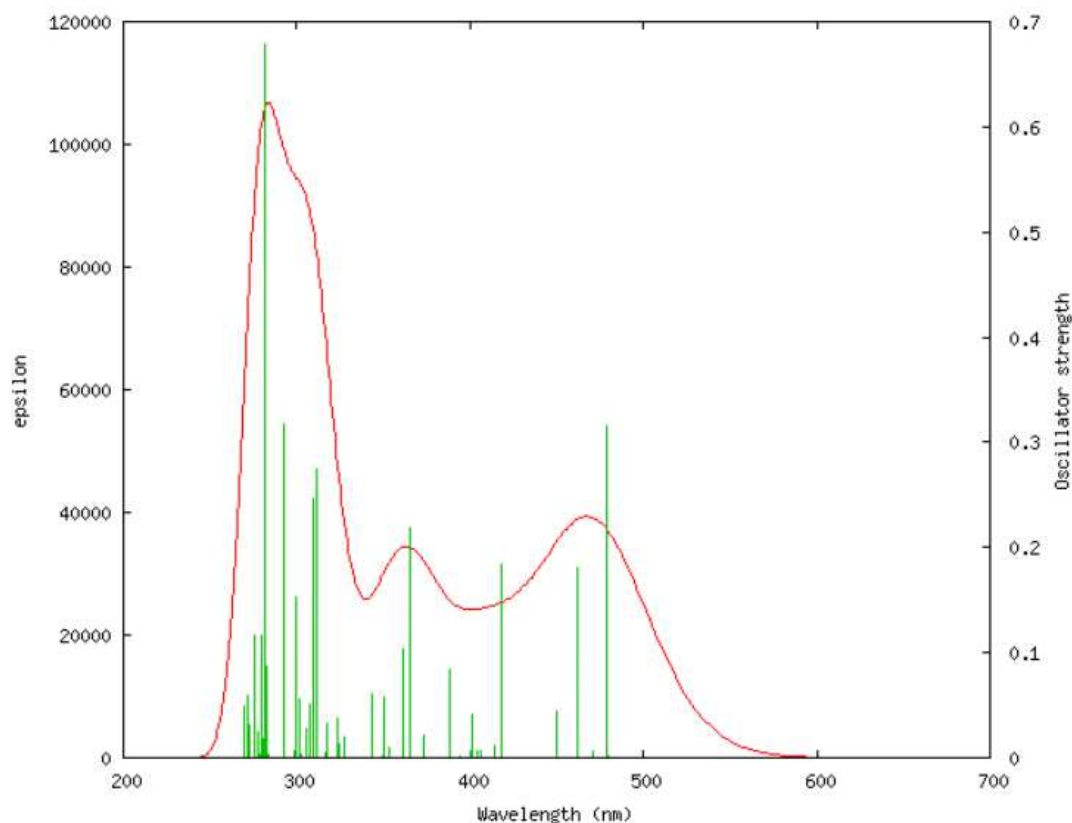


Figure 116 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C17**.

Nous avons vu que remplacer les 3 ligands isothiocyanates par une structure terpyridine diminuait le caractère panchromatique, un paramètre plus qu'important pour les sensibilisateurs. Pour compenser cette moins-value, notre seconde idée est d'opposer à un ligand électro-attracteur comme l'acide [2,2':6',2''-terpyridine]-4,4',4''-tricarboxylique, un ligand à caractère électro-donneur tel que le 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] **T7**. Ceci permet de construire le complexe hétéroleptique **C18** (**Figure 117**).

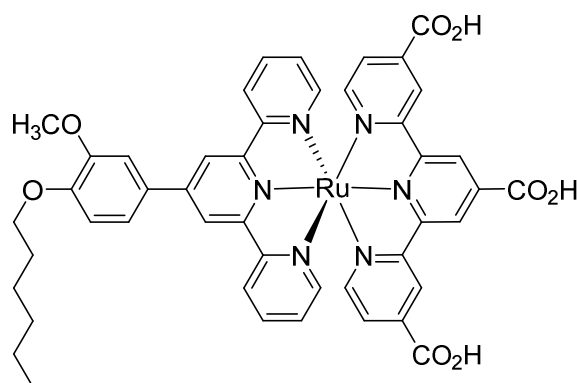


Figure 117 : Structure du complexe **C18**.

B. Synthèses des complexes de ruthénium (II)

La préparation de ces complexes se déroule en 3 grandes étapes depuis les ligands terpyridines. En reprenant la synthèse du composé **C18**, en premier lieu, on retrouve l'étape de complexation du ligand tpy avec le trichlorure de ruthénium (III) au reflux de l'éthanol (**Figure 118**).

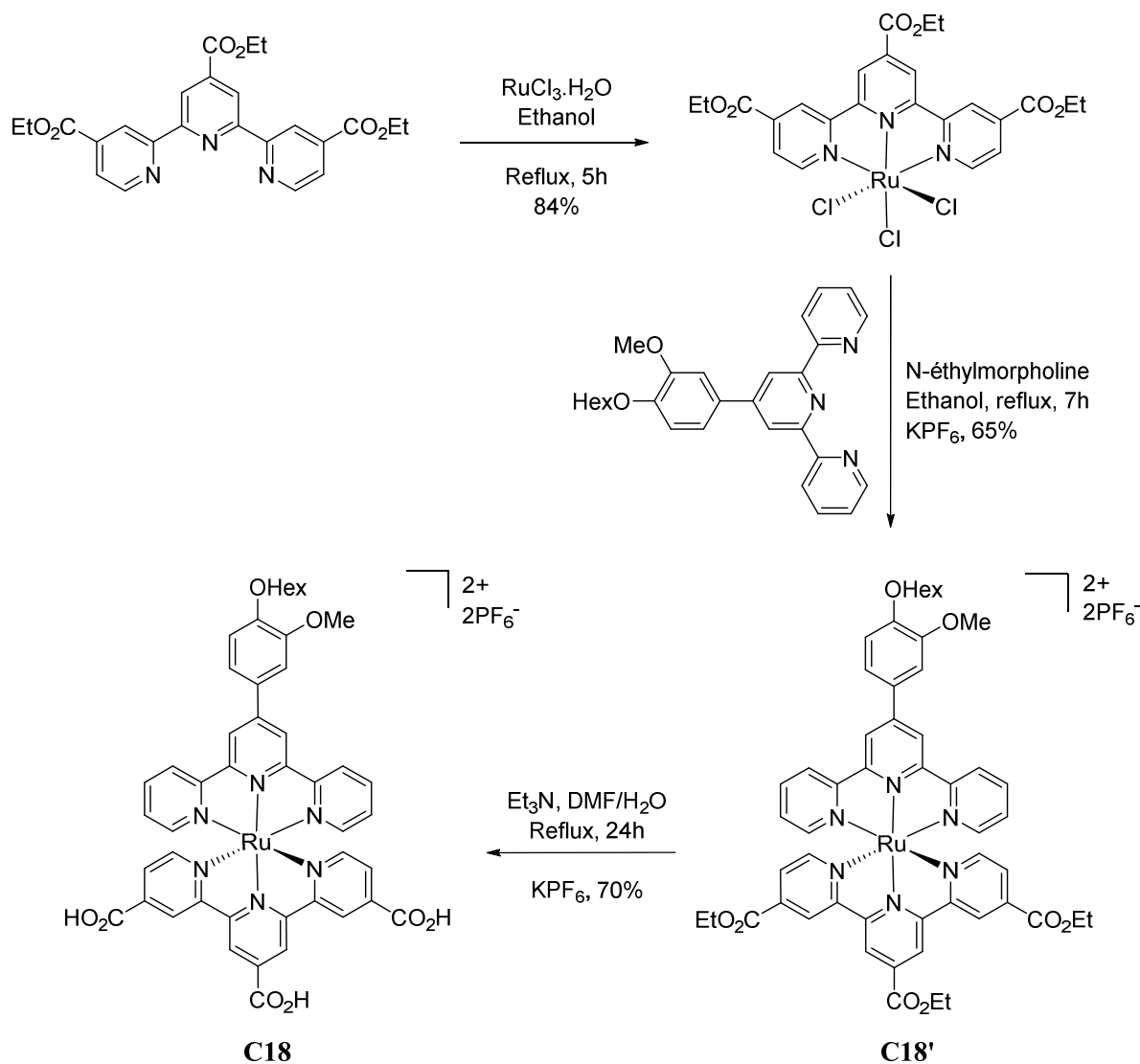


Figure 118 : Synthèse du complexe **C18**.

L'étape de réduction du complexe de ruthénium (III) en ruthénium (II) peut ensuite être réalisée en présence d'une quantité substoéchiométrique de N-éthylmorpholine au reflux de l'éthanol¹³⁰. L'échange des ligands chlorés est élaboré en ajoutant un équivalent du second ligand terpyridine dans le milieu réactionnel, ces deux réactions s'effectuant en one-pot.

¹³⁰ Newkome, G. R., Cardullo, F., Constable, E. C., Moorefield, C. N. & Thompson, A. M. W. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **11**, 925 (1993)

Une autre approche qui aurait pu être envisagée est de procéder à l'utilisation de tétrafluoroborate d'argent (AgBF₄) au reflux du DMF. AgBF₄ est un sel qui permet de soustraire les chlores par des molécules de solvant qui vont pouvoir être échangées plus efficacement par la seconde terpyridine employée¹⁵⁰.

Pour la troisième et dernière étape, nous retrouvons la triéthylamine qui permettra d'hydrolyser les fonctions esters des précurseurs **C16'**, **C17'** et **C18'** au reflux d'un mélange DMF/eau pour l'accès aux complexes de ruthénium (II) **C16**, **C17** et **C18**.

III. Synthèse de complexes [Ru(tpy)(bpy)NCS]

L'intérêt de la structure moléculaire pour laquelle nous avons opté (**Figure 119**) est tout d'abord, et comme ce fut le cas pour les complexes [Ru(tpy)₂], un renforcement des systèmes π -conjugués dans le but d'obtenir des coefficients d'extinctions molaires élevés.

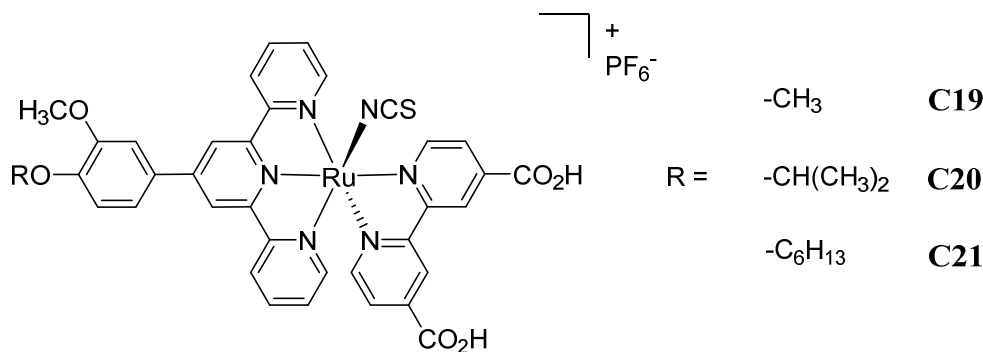


Figure 119 : Structures moléculaires des sensibilisateurs **C19** à **C21**.

Le caractère électro-attracteur apporté par le ligand acide [2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylique (**dc bpy**) assurera par la même occasion l'ancrage du colorant à la surface du TiO₂. Il sera opposé à une terpyridine monosubstituée en position 4' (**T7**, **T10** ou **T11**) accessible depuis un aldéhyde aromatique dérivé de la vanilline. Cependant, nous savons que sa contribution en tant qu'espèce électro-donneur est limitée. La présence d'un ligand NCS pourra *à priori* déplacer l'absorption vers les basses énergies. L'avantage sera donc de profiter à la fois de bons coefficients d'extinctions molaires et d'une absorption pouvant se décaler vers le proche IR.

¹⁵⁰ Beley, M., Collin, J. P. & Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **32**, 4539 (1993)

De plus, des études en modélisation moléculaire de ces structures ont montrées une répartition électronique de la LUMO proche des groupes d'ancrages. L'orbitale HOMO est répartie sur le métal et le ligand NCS, ce qui permettra un retour à l'état fondamental plus efficace comparé aux complexes [Ru(tpy)₂]¹⁵¹.

Une nouvelle fois, la première étape est la complexation du trichlorure de ruthénium (III) avec les différents ligands terpyridines (**Figure 120**).

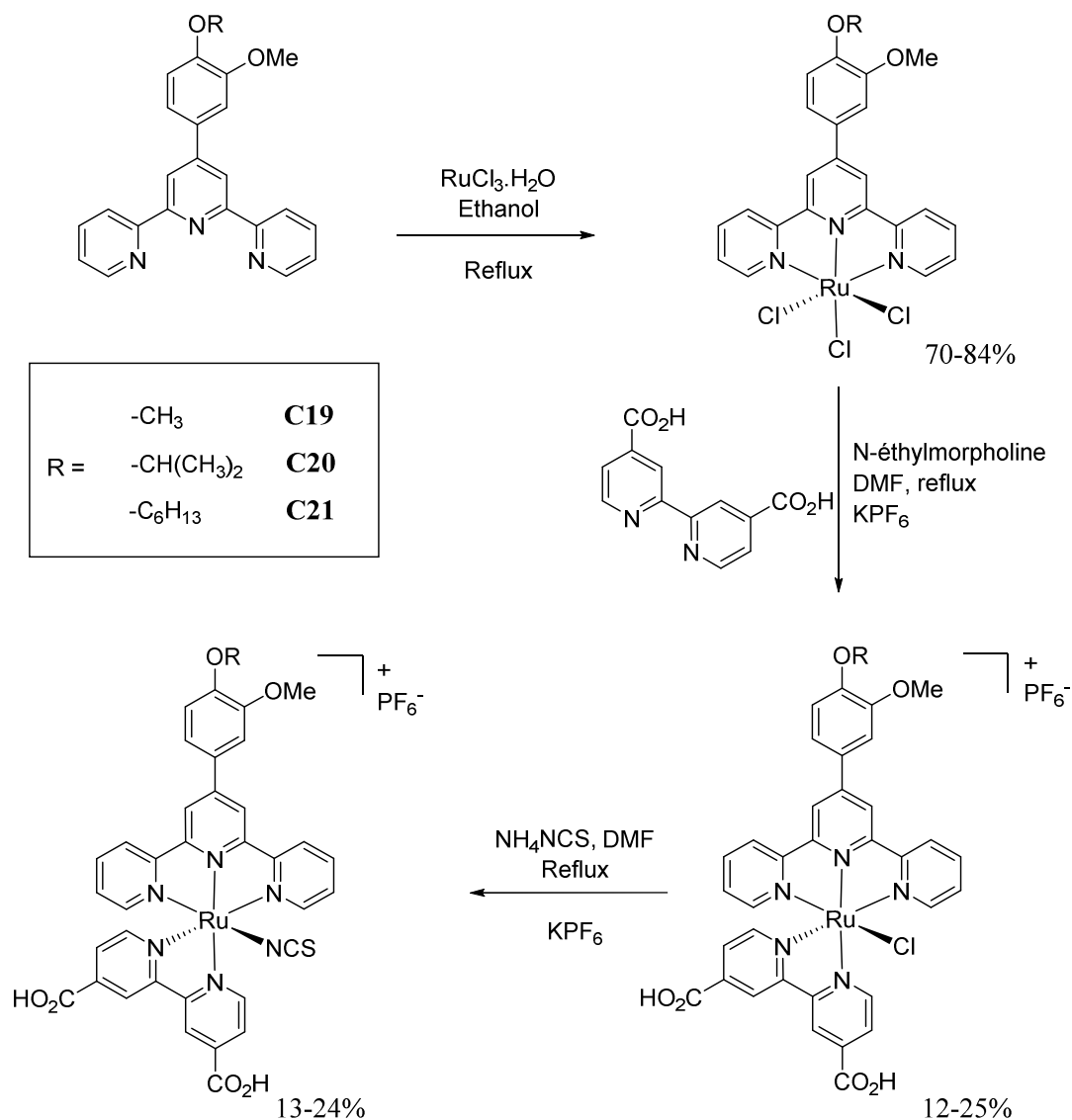


Figure 120 : Synthèse des complexes **C19**, **C20** et **C21**.

¹⁵¹ Mongal, B. N., Bhattacharya, S., Sengupta, S., Mandal, T. K., Datta, J. & Naskar, S. *Sol. Energy* **134**, 116 (2016)

L'échange de deux atomes de chlores par la **dc bpy** est réalisé au reflux du DMF. La présence de quelques gouttes de N-éthylmorpholine va permettre la réduction du ruthénium vers son état (+II). Cette étape offre des rendements faibles du fait que le métal peut aussi se coordiner par les sites acides carboxyliques. C'est d'ailleurs ce qui explique la nécessité de purifier le produit brut obtenu par colonne sur gel de silice. L'ultime étape est l'échange du dernier ligand chloré par ajout d'isothiocyanate d'ammonium au reflux du DMF pour aboutir aux sensibilisateurs **C19**, **C20** et **C21**. Des études photophysiques et électrochimiques ont été réalisées sur les nouveaux complexes **C16** à **C21** afin d'estimer leur capacité à faire fonctionner les cellules solaires.

IV. *Caractéristiques photophysiques et électrochimiques des complexes obtenus*

A. Études des absorptions UV-visible et des spectres d'émissions

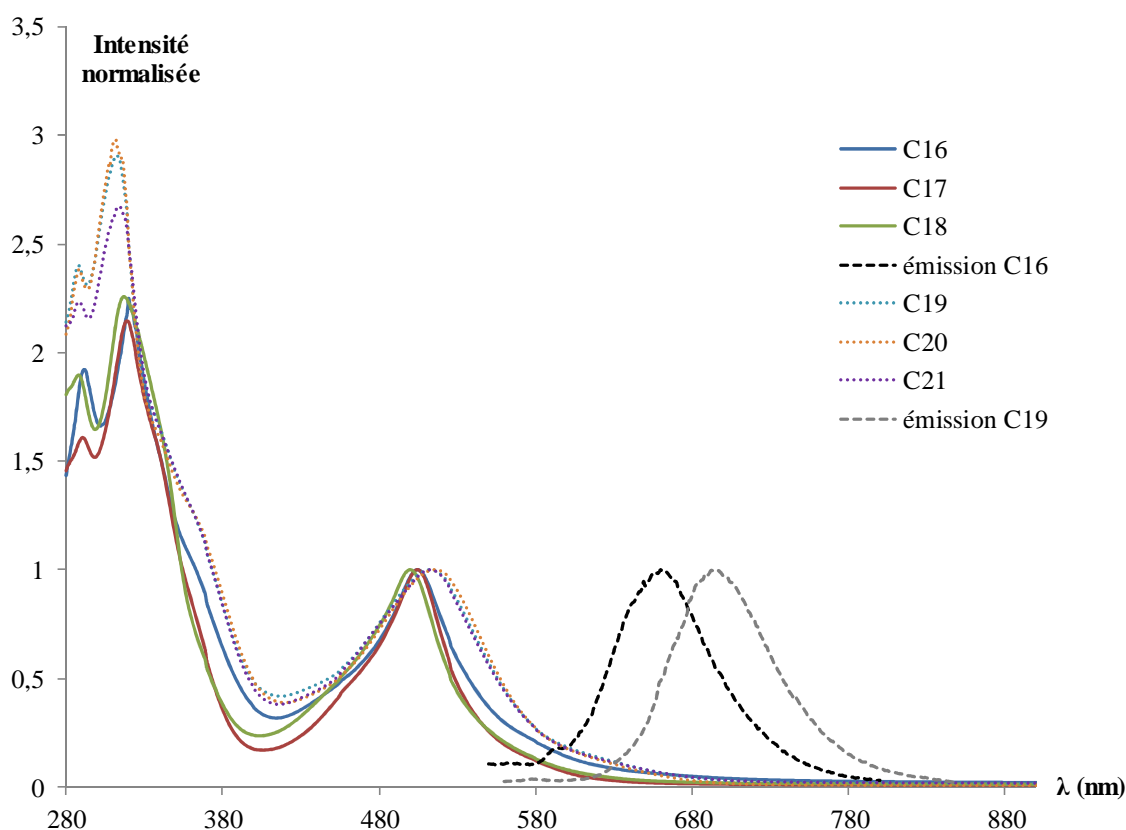


Figure 121 : Spectres d'absorptions normalisées des complexes **C16** à **C21** et spectres d'émissions normalisés des complexes **C16** ($\lambda_{\text{exc}} = 512 \text{ nm}$) et **C19** ($\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$).

Les colorants possèdent des coefficients d'extinctions molaires élevés et une absorption de la lumière s'étendant de 280 à 640 nm pour les structures [Ru(tpy)₂]. Un effet bathochrome prolonge cette absorbance jusqu'à 700 nm pour les complexes [Ru(tpy)(bpy)NCS] grâce à la présence du ligand NCS (**Figure 121**). Dans le domaine de l'ultra-violet, sont regroupées les bandes ILCT et LLCT. Et les différentes transitions MCLT permettent la formation de bandes d'absorptions larges à partir de 420 nm. Cette fois-ci, de fortes intensités ont été mesurées pour les luminescences dues à l'absence de groupes à forts caractères électro-donneurs.

B. Études des courbes électrochimiques

Les spectres électrochimiques ont été réalisés dans le DMF à une concentration de 10^{-3} M avec de l'hexafluorophosphate de *n*-tétrabutylammonium (TBAPF₆) comme sel support ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). La référence est une électrode au Ag/AgCl saturée (KCl 3M) dans l'eau, cette solution est commerciale. L'électrode de travail est à disque de platine et l'électrode auxiliaire est en platine. Chaque cyclovoltampérogramme a été enregistré en commençant les balayages dans les potentiels positifs à partir de 0V.

Dans le domaine des potentiels positifs, une seule vague d'oxydation quasi réversible à +1,17 V ($E_{1/2} = 0,97 \text{ V}$) est présente pour le complexe **C16** et est attribuable à l'oxydation du ruthénium (II) (**Figure 122**). Cette fois-ci, l'oxydation du ligand terpy n'est pas observable dans les hauts potentiels, contrairement à ce qui avait pu être observé pour le complexe à ligands isothiocyanates. En effet, les radicaux cations formés au cours du cycle électrochimique étaient responsables de la formation d'un dimère. Mais au vue des fortes intensités mesurées dans les hauts potentiels, il se peut que les vagues d'oxydations des ligands terpyridines soient dissimulées. Enfin, un faible pic irréversible est observable dans les potentiels négatifs à -0,75 V correspondant à une réduction de la part des ligands terpyridines.

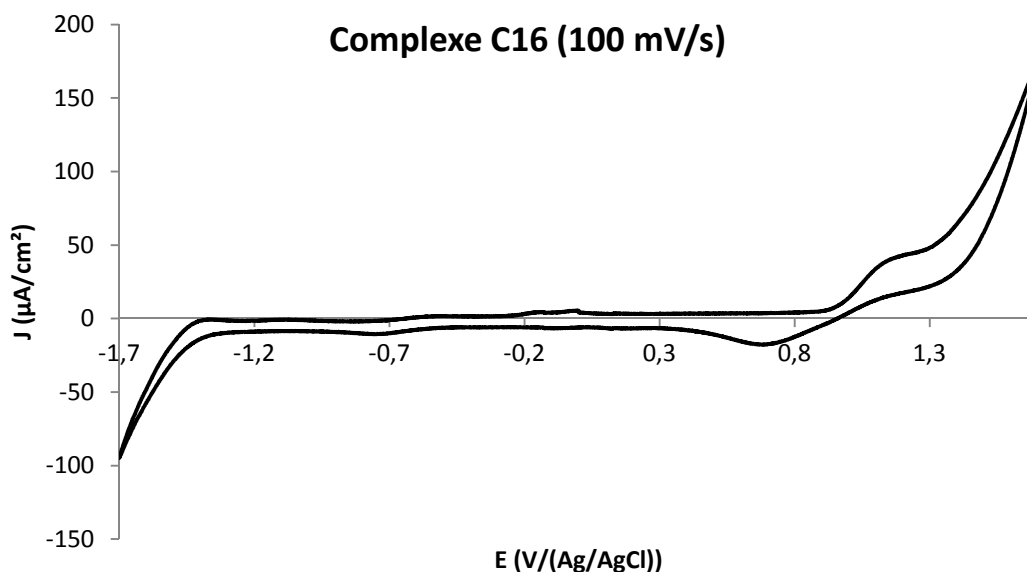


Figure 122 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C16**.

Le sensibilisateur **C17** possède une vague d'oxydation réversible dans les potentiels positifs, la transformation électrochimique du Ru (II) est mesurée à 1,19 V ($E_{1/2} = 0,93$ V) (**Figure 123**). Dans les potentiels négatifs, les deux réductions non réversibles des ligands terpyridines sont faiblement visibles à -1,00 V et -1,32 V.

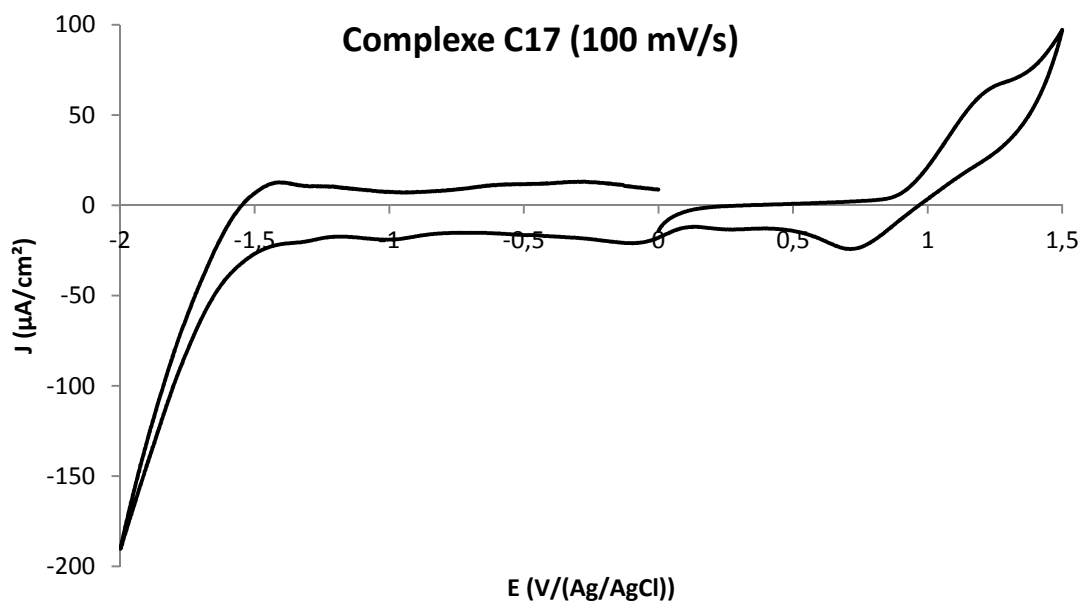


Figure 123 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C17**.

Pour le complexe **C18**, un pic d'oxydation quasi réversible du ruthénium (II) en ruthénium (III) est reconnaissable à 1,29 V ($E_{1/2} = 0,91$ V) (**Figure 124**). Une légère vague de réduction des ligands terpyridines est présente à -0,69 V.

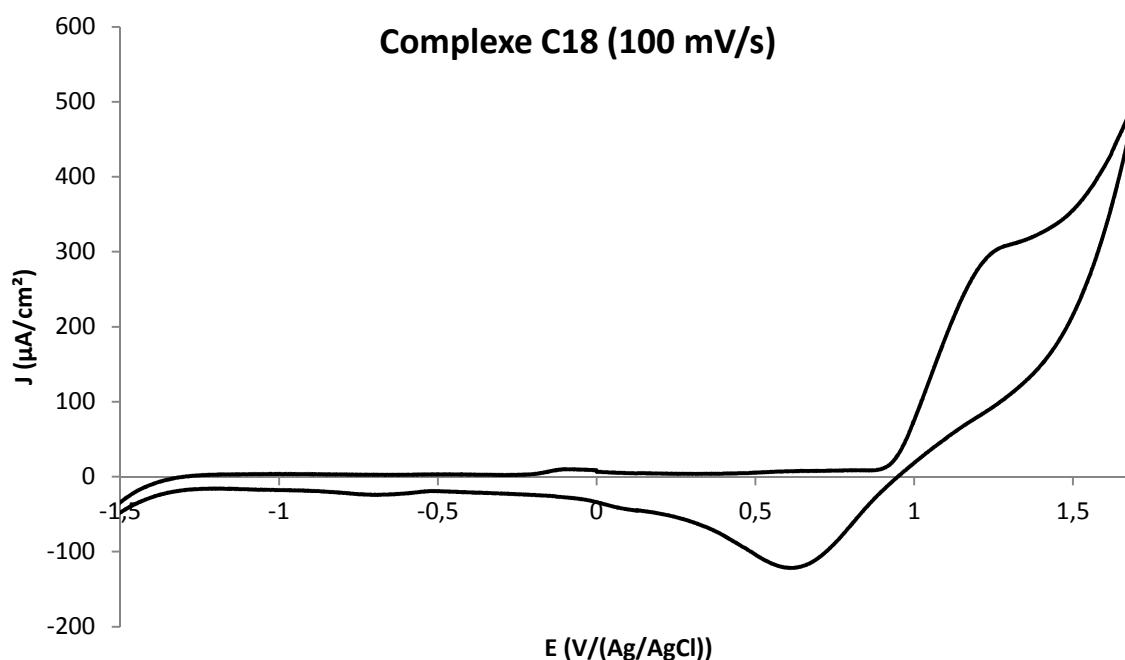


Figure 124 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C18**.

Le complexe **C20** possède une vague d'oxydation quasi réversible à 1,20 V pour le couple Ru(II)/Ru(III) ($E_{1/2} = 0,94$ V) (**Figure 125**). Dans le domaine des potentiels négatifs, une vague quasi irréversible à -0,73 V est observable et correspond à la réduction du ligand terpyridine. Les deux pics de réductions du **dc bpy** n'ont pas été observés alors qu'ils sont visibles à -0,84 V et -1,14 V lors de l'étude électrochimique de ce ligand seul.

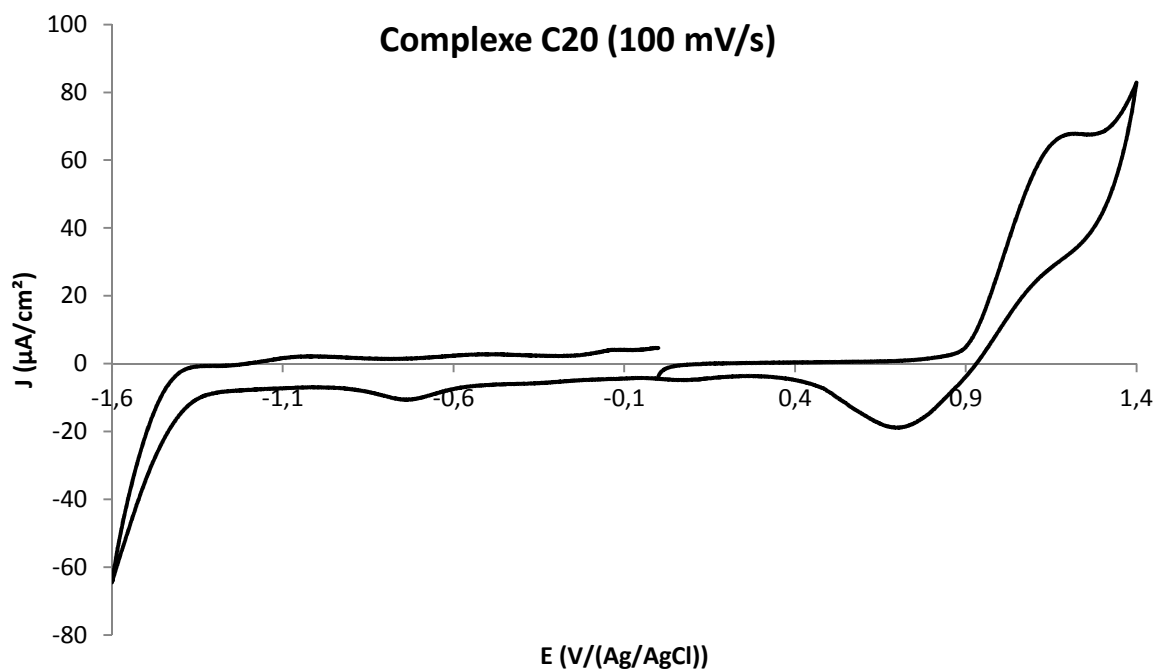


Figure 125 : Cyclovoltampérométrie du complexe **C20**.

Les rendements de synthèses n'ont pas été suffisants pour les complexes **C19** et **C21** pour pouvoir réaliser les analyses électrochimiques en plus des spectres RMN, IR, d'absorptions et d'émissions. Cependant, leurs structures sont très semblables au sensibilisateur **C20**, nous pouvons donc supposer une courbe électrochimique là aussi assez semblable avec des pics d'oxydations du ruthénium se situant très proches des +1,20 V.

L'idée première de l'étude de ces complexes était d'obtenir des sensibilisateurs stables dans le temps pour augmenter la durée de vie des cellules photovoltaïques. La réversibilité de chaque vague d'oxydation du ruthénium est révélatrice de la nature assez stable de ces nouveaux colorants. De plus, en prenant comme exemple le complexe **C17**, nous pouvons remarquer qu'après 7 cycles électrochimiques, les pics d'oxydations et de réductions du métal sont toujours de mêmes intensités et mesurés quasiment aux mêmes valeurs (**Figure 126**).

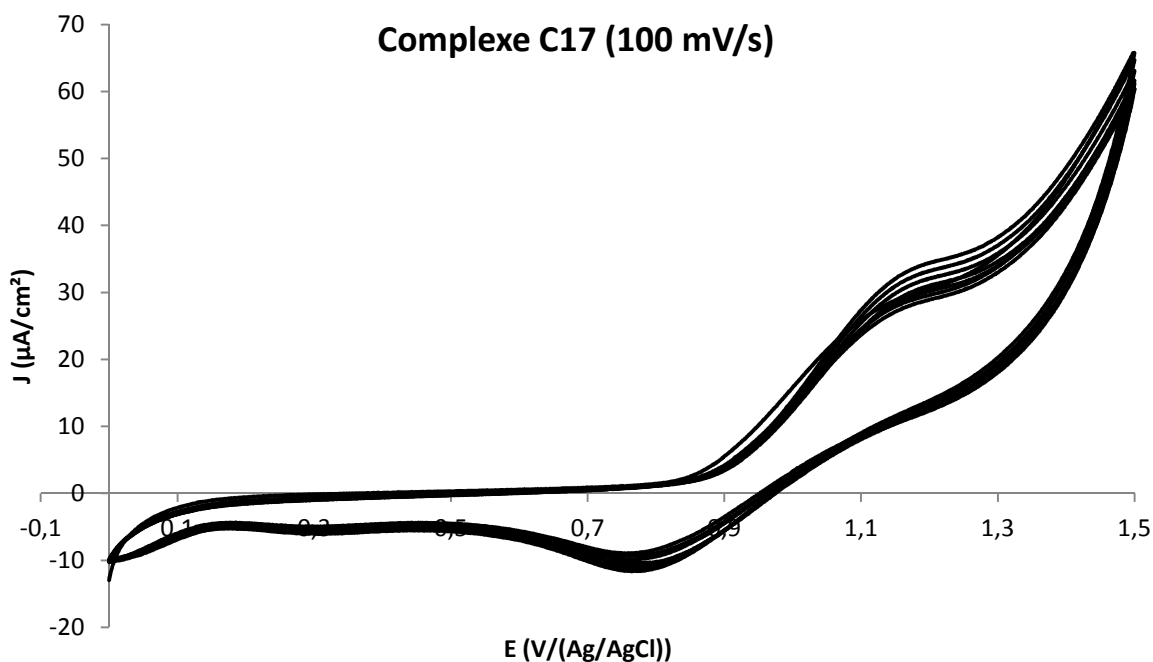


Figure 126 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C17**, étude de la stabilité.

Les valeurs de chaque potentiel correspondant à chaque transformation électrochimique de la part du centre métallique et des ligands terpyridines sont résumées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Résumé des attributions pour chaque transformation électrochimique pour les colorants **C16** à **C18** et **C20**.

Complexe	Attribution des potentiels (V/(Ag/AgCl))			
	Oxydation quasi réversible du centre métallique		Réductions quasi irréversibles des ligands terpyridines	
	E _{ox}	E _{1/2}	E _{Réd1}	E _{Réd2}
C16	1,17	0,97	-0,75	-
C17	1,19	0,93	-1,00	-1,32
C18	1,29	0,91	-0,69	-
C20	1,20	0,94	-0,73	-

De nouveau, les différents spectres qui ont été étudiés vont permettre de positionner le niveau d'énergie de la HOMO de chaque colorant, de calculer de façon empirique le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO et par conséquent, situer aussi les niveaux d'énergies de chacune des LUMO.

C. Ébauche du diagramme des niveaux d'énergies

Le **Tableau 10** récapitule les données photophysiques et électrochimiques élémentaires aux calculs des niveaux d'énergies des HOMO et des LUMO de chaque colorant. On y retrouve également la longueur d'onde de chaque maximum d'absorption couplé avec le coefficient d'extinction molaire qui lui est propre.

Tableau 10 : Principales données photophysiques et électrochimiques des sensibilisateurs étudiés. Les énergies sont exprimés en eV.

	$\lambda_{\text{max}_{\text{abs}}} \text{ (nm)}$ [$\epsilon \times 10^4 \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$]	$\lambda_{\text{max}_{\text{em}}} \text{ (nm)}$	E_{00}	E_{LUMO}	E_{HOMO}
C16	292 [1,82], 320 [2,13], 505 [0,95]*	660	2,07	0,90	1,17
C17	291 [4,72], 319 [6,29], 505 [2,93]	677	2,06	-0,87	1,19
C18	288 [8,31], 317 [9,90], 500 [4,39]	682	2,05	-0,76	1,29
C19	288 [2,85], 312 [3,45], 513 [1,19]	694	1,97	-0,77	1,20
C20	289 [3,90], 312 [4,88], 516 [1,64]	700	1,95	-0,75	1,20
C21	289 [2,15], 315 [2,57], 513 [0,96]	697	1,95	-0,75	1,20

*Spectre d'absorption réalisé dans le méthanol

Ces données permettent de construire une nouvelle fois un diagramme des niveaux d'énergies (**Figure 127**). Comparés au *black dye* et ses analogues qui ont été étudiés, les gaps énergétiques des complexes **C16** à **C21** possèdent des valeurs beaucoup plus élevées dues à l'absence de groupes à forts caractères électro-donneurs. Cette absence est aussi responsable de la forte stabilisation des orbitales HOMO. Cela pourra garantir une force motrice efficace pour la réduction du colorant oxydé. Les niveaux d'énergie des orbitales LUMO sont plus stables par rapport à celui du *black dye*, l'injection des électrons vers le semi-conducteur sera légèrement plus difficile.

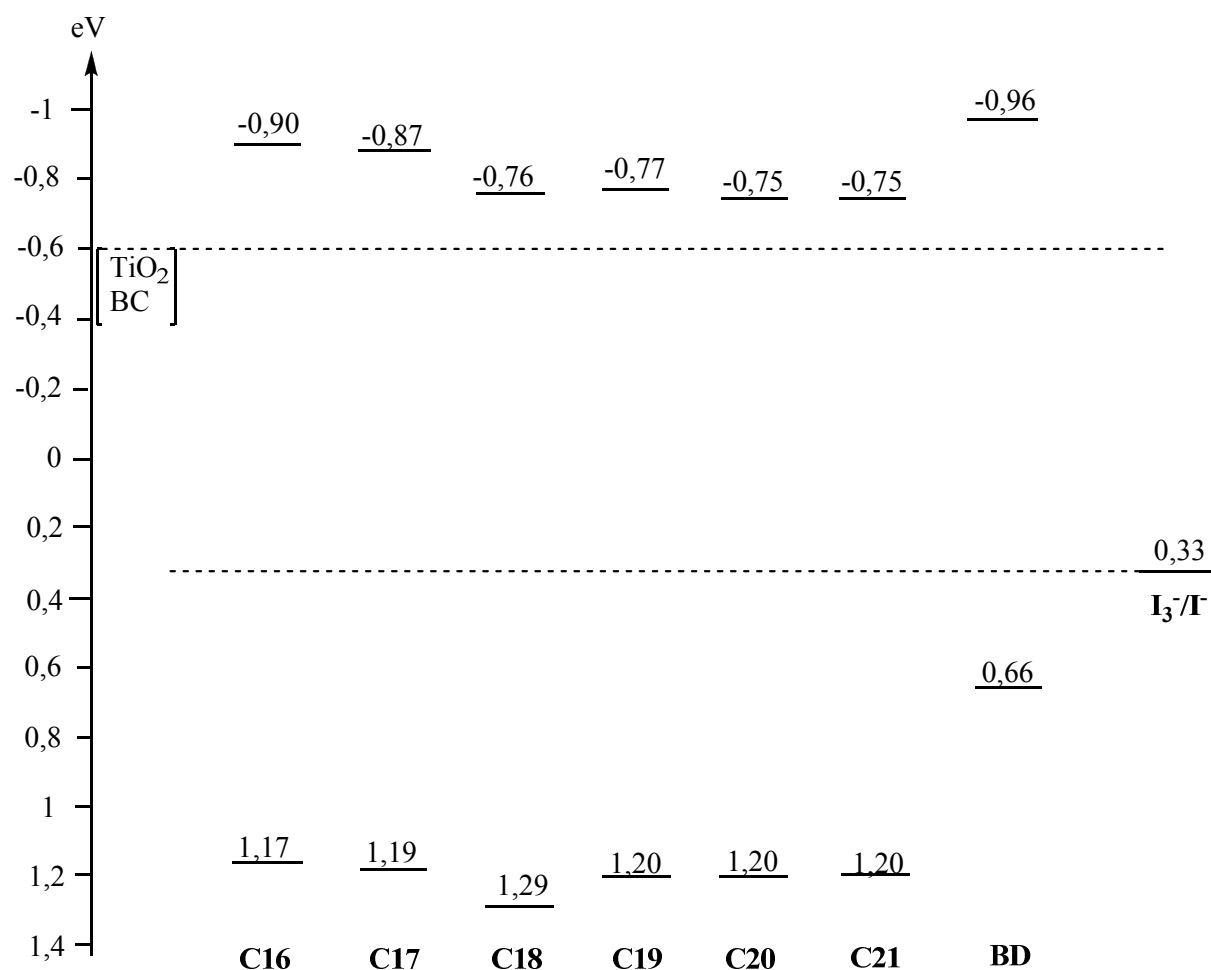


Figure 127 : Diagramme énergétique des complexes **C16** à **C21**.

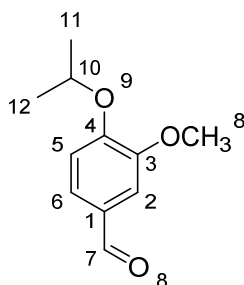
La coordination du ruthénium avec un ligand NCS pour les structures [Ru(tpy)(bpy)NCS] est la conséquence de gaps énergétiques légèrement plus faibles que pour les complexes [Ru(tpy)₂]. L'accès à l'état excité en sera donc un peu plus efficace. Mais n'oublions pas que les colorants **C16**, **C17** et **C18** possèdent autant voir plus de points d'ancrages (4, 2 et 3 respectivement) pouvant faciliter leurs adsorptions à la surface du TiO₂.

Comme nous venons de le démontrer dans ce chapitre, il n'est pas facile d'élaborer la structure optimale pour qu'un colorant puisse fournir une efficacité importante pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. En effet, le sensibilisateur doit posséder un gap énergétique le plus faible possible pour une absorption de la lumière dans le domaine du visible et celui du proche infra-rouge. Il faut donc employer des ligands à forts caractères électro-donneurs et d'autres possédants des effets électro-attracteurs efficaces, tout en gardant des niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO adéquats pour faire fonctionner la cellule solaire. La stabilité du composé ainsi que sa capacité à s'ancrer à la surface du semi-

conducteur sont également à prendre en compte, ce qui rend le design de nouveaux colorants encore plus compliqué. Les tests en cellules solaires vont être la prochaine étape pour évaluer l'efficacité des composés préparés.

V. *Partie expérimentale*

4-isopropoxy-3-méthoxybenzaldéhyde



Dans un ballon de 100 mL, la vanilline (2,00 g, 13,1 mmol, 1 éq) est ajoutée dans 20 mL de DMF. Le carbonate de potassium est ensuite ajouté (2,72 g, 19,7 mmol, 1,5 éq) ainsi que le 2-bromopropane (1,85 mL, 19,7 mmol, 1,5 éq). Le milieu est agité à 80°C durant une heure. Le milieu est dilué avec 60 mL d'eau distillée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (3x30 mL). La phase organique est lavée avec une solution de chlorure de sodium saturée (30 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt : 80/20) donne une huile transparente, m = 2,45 g. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,82 (s, 1H₇), 7,42-7,39 (m, 2H_{2,6}), 6,95 (d, 1H₅, ³J = 8,1 Hz), 4,67 (sept., 1H₁₀, ³J = 6,1 Hz), 3,90 (s, 3H₈), 1,41 (d, 6H_{11,12}, ³J = 6,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 190,9 ; 153,1 ; 150,4 ; 129,8 ; 126,6 ; 112,9 ; 109,6 ; 71,4 ; 56,0 ; 24,9.

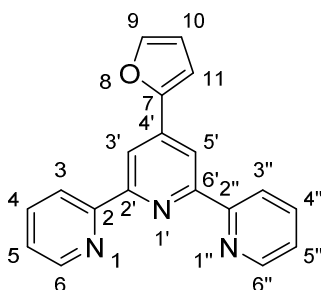
Procédure générale pour la synthèse des terpyridines monosubstituées en 4' dans l'éthanol à haute température

L'appareil Monowave 50 (Anton Paar, France) a servi à l'élaboration de ces terpyridines. Dans un flacon de 10 mL, sont placés successivement : la 2-acétylpyridine (0,177 g, 1,46 mmol, 2 éq), l'aldéhyde (0,73 mmol, 1 éq), l'éthanol (3,65 mL), KOH à 85 % (0,113 g, 1,71 mmol, 2,34 éq) et une solution d'ammoniaque à 25 % (2,12 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à 120°C et est maintenu à cette température durant 1 minute. Après refroidissement à température ambiante, le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'éthanol 50 % à froid (10 mL) jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le solide est séché à

l'étuve à 70°C durant la nuit. Si aucun solide n'est obtenu, le produit est isolé selon la méthode suivante : la solution refroidie est versée dans 50 mL d'eau distillée. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution saturée de chlorure de sodium (50 mL), séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées et le solvant est évaporé. Si nécessaire, une purification par chromatographie flash est effectuée.

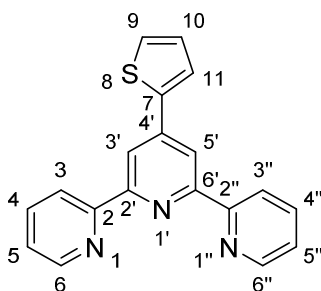
Pour réaliser les synthèses des terpyridines monosubstituées en position 4' à température ambiante, le traitement post-réactionnel à suivre est similaire.

4'-(furan-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T1)



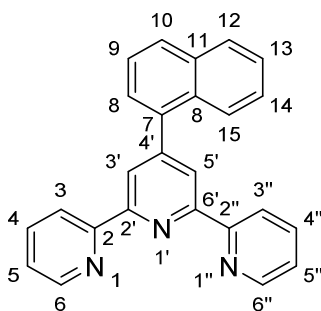
Obtenu à partir de 84 mg de furfural. Solide jaune pâle, m = 80 mg, R = 37 % (**R = 42 % à température ambiante**), pf = 223°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,74 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,72 (s, 2H_{3,5'}), 8,64 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,87 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,59 (d, 1H₉, ³J = 1,6 Hz), 7,35 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,8 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 7,11 (d, 1H₁₁, ³J = 3,4 Hz), 6,56 (dd, 1H₁₀, ³J = 3,4 Hz, ³J = 1,6 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 155,9 ; 151,9 ; 149,1 ; 143,7 ; 139,6 ; 136,9 ; 123,9 ; 121,3 ; 115,2 ; 112,1 ; 109,2.

4'-(thiophène-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T2)



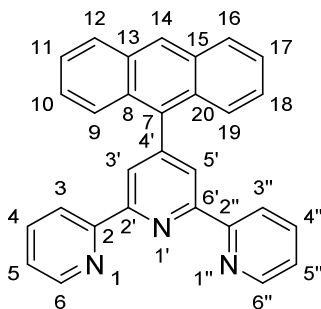
Obtenu à partir de 82 mg de 2-thiophènecarboxaldéhyde. Solide blanc, m = 94 mg, R = 41 % (**R = 38 % à température ambiante**), pf = 210-212°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,74 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,69 (s, 2H_{3',5'}), 8,64 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,87 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,78 (dd, 1H₉, ³J = 3,7 Hz, ⁴J = 1,0 Hz) 7,45 (dd, 1H₁₁, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,0 Hz), 7,35 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,7 Hz, ³J = 4,7 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 7,17 (dd, 1H₁₀, ³J = 5,0 Hz, ³J = 3,7 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 149,2 ; 143,5 ; 141,9 ; 136,9 ; 128,3 ; 127,1 ; 125,8 ; 123,9 ; 121,3 ; 117,2.

4'-(naph-1-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T3)



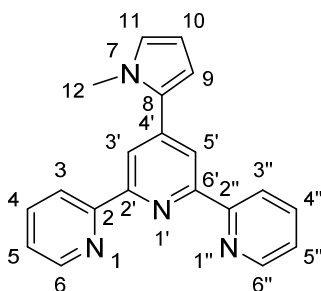
Obtenu à partir de 114 mg de 1-naphtaldéhyde. Solide blanc, m = 92 mg, R = 35 % (**R = 37 % à température ambiante**), pf = 172-173°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,72 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,64 (s, 2H_{3',5'}), 7,98-7,45 (m, 9H_{4,4''}, naphthyle), 7,34 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,5 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,2 ; 455,5 ; 150,8 ; 149,2 ; 137,9 ; 136,8 ; 133,7 ; 131,0 ; 128,7 ; 128,4 ; 127,0 ; 126,5 ; 126,0 ; 125,5 ; 125,3 ; 123,8 ; 122,4 ; 121,4.

4'-(anthracen-9-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T4)



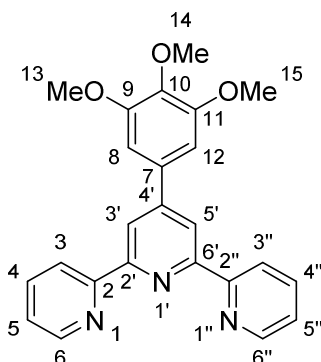
Obtenu à partir de 151 mg de 9-anthracenecarboxaldéhyde. Solide blanc, m = 34 mg, R = 11 % (**R = 0 % à température ambiante**), pf = 248-255°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,79 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,63 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,7 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,61 (s, 2H_{3', 5'}), 8,55 (s, 1H₁₄), 8,06 (d, 2H_{12, 16}, J = 8,5 Hz), 7,92 (ddd, 2H_{4, 4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,72-7,32 (m, 8H_{anthr, 5, 5''}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 155,7 ; 149,5 ; 149,2 ; 136,9 ; 134,3 ; 131,2 ; 129,5 ; 128,4 ; 127,3 ; 126,4 ; 125,8 ; 125,2 ; 123,9 ; 123,8 ; 121,4.

4'-(N-méthylpyrrole-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T5)



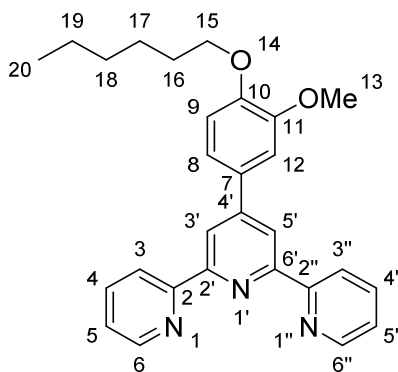
Obtenu à partir de 80 mg de *N*-méthylpyrrole-2-carboxaldéhyde. Solide blanc, m = 27 mg, R = 12 % (**R = 46 % à température ambiante**), pf = 146-148°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,64 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,55 (s, 2H_{3', 5'}), 7,87 (ddd, 2H_{4, 4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,33 (ddd, 2H_{5, 5''}, ³J = 7,4 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 6,81 (dd, 1H₁₁, ³J = 2,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 6,66 (dd, 1H₉, ³J = 3,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 6,26 (dd, 1H₁₀, ³J = 3,7 Hz, ³J = 2,7 Hz), 3,89 (s, 3H₁₂). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 155,6 ; 149,1 ; 142,5 ; 136,8 ; 132,2 ; 126,1 ; 123,7 ; 121,2 ; 119,2 ; 111,3 ; 108,4 ; 35,9.

4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine], (T6)

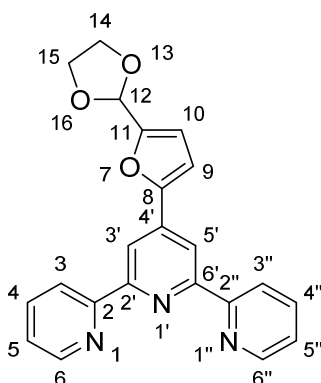


Obtenu à partir de 143 mg de 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (**7**). Solide blanc, m = 108 mg, R = 37 % (**R = 30 % à température ambiante**), pf = 186-187°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,66 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,65 (s, 2H_{3',5'}), 7,87 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,35 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,6 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 7,06 (s, 2H_{8,12}), 3,99 (s, 6H_{13,15}), 3,92 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,2 ; 155,9 ; 153,6 ; 150,5 ; 149,1 ; 138,9 ; 136,9 ; 134,5 ; 123,8 ; 121,4 ; 118,8 ; 104,7 ; 61,0 ; 56,4.

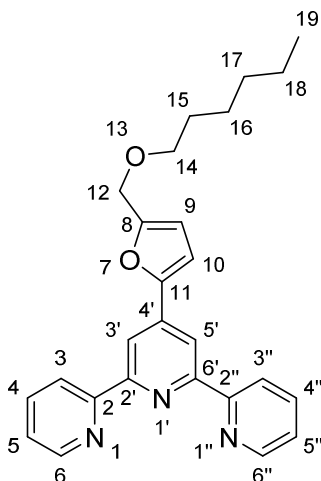
4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T7)



Obtenu à partir de 173 mg de 4-hexyloxy-3-méthoxybenzaldéhyde (**4**). Solide blanc, m = 84 mg, R = 26 % (**R = 61 % à température ambiante**), pf = 111-113°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (s, 2H_{3',5'}), 8,65 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,86 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 2,0 Hz), 7,47 (dd, 1H₈, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,39 (d, 1H₁₂, ⁴J = 2,1 Hz), 7,32 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,6 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 6,98 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,07 (t, 2H₁₅, ³J = 6,9 Hz), 3,99 (s, 3H₁₃), 1,88 (quint, 2H₁₆, ³J = 7,2 Hz), 1,49-1,34 (m, 6H₁₇₋₁₉), 0,91 (t, 3H₂₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 155,7 ; 150,1 ; 149,6 ; 149,5 ; 149,0 ; 136,8 ; 131,0 ; 123,7 ; 121,3 ; 120,1 ; 118,4 ; 112,8 ; 110,7 ; 69,0 ; 56,3 ; 31,6 ; 29,1 ; 25,6 ; 22,5 ; 14,0.

4'-(5-(1,3-dioxolan-2-yl)-furan-2-yl)-[2,2':6',2'']-terpyridine (T8)

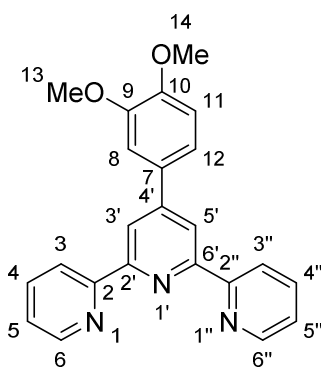
Obtenu à partir de 123 mg de 5-(1,3-dioxolan-2-yl)-2-furfural. Solide blanc, m = 127 mg, R = 46 % (**R = 0 % à température ambiante**), pf = 113-115°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (s, 2H_{3', 5'}), 8,59 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,82 (ddd, 2H_{4, 4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 2,0 Hz), 7,31 (ddd, 2H_{5, 5''}, ³J = 7,6 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 7,05 (d, 1H₉, ³J = 3,4 Hz), 6,58 (d, 1H₁₀, ³J = 3,4 Hz), 6,04 (s, 1H₁₂), 4,19-4,02 (m, 4H_{14, 15}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 155,9 ; 155,8 ; 152,6 ; 152,3 ; 149,0 ; 139,1 ; 136,7 ; 123,8 ; 121,2 ; 115,1 ; 110,5 ; 109,5 ; 97,7 ; 65,1.

4'-(5-(hexyloxyméthyl)-furan-2-yl)-[2,2':6',2'']-terpyridine (T9)

Obtenu à partir de 154 mg de 5-(hexyloxyméthyl)-2-furfural (**8**). Solide blanc, m = 44 mg, R = 14 % (**R = 0 % à température ambiante**), pf = 48-50°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,70 (s, 2H_{3', 5'}), 8,63 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 7,9 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,86 (ddd, 2H_{4, 4''}, ³J = 7,9 Hz, ³J = 7,2 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,34 (ddd, 2H_{5, 5''}, ³J = 7,2 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 7,07 (d, 1H₁₀, ³J

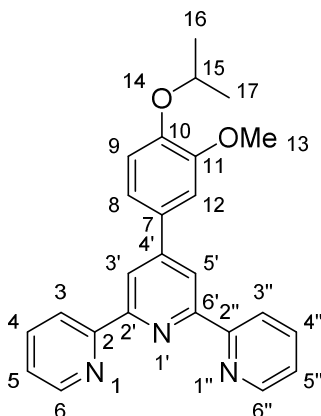
= 3,4 Hz), 6,48 (d, 1H₉, ³J = 3,4 Hz), 4,55 (s, 2H₁₂), 3,53 (t, 2H₁₄, ³J = 6,7 Hz), 1,62 (quint, 2H₁₅, ³J = 7,1 Hz), 1,39-1,25 (m, 6H₁₆₋₁₈), 0,87 (t, 3H₁₉, ³J = 6,9 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 155,9 ; 153,7 ; 151,8 ; 149,1 ; 139,5 ; 136,8 ; 123,8 ; 121,3 ; 115,1 ; 111,3 ; 109,9 ; 70,7 ; 64,9 ; 31,6 ; 29,6 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,0.

4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T10)



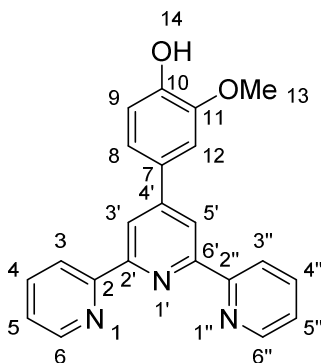
Obtenu à partir de 1,50 g de 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (**6**) en réalisant la réaction uniquement à température ambiante. Solide blanc, m = 1,68 g, R = 50 %, pf = 96-97°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (s, 2H_{3', 5'}), 8,66 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,87 (ddd, 2H_{4', 4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,49 (dd, 1H₁₂, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,39 (d, 1H₈, ⁴J = 2,1 Hz), 7,35 (ddd, 2H_{5, 5''}, ³J = 7,6 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz), 6,99 (d, 1H₁₁, ³J = 8,4 Hz), 4,02 (s, 3H₁₃), 3,95 (s, 3H₁₄). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,4 ; 155,9 ; 150,1 ; 150,0 ; 149,3 ; 149,1 ; 136,9 ; 131,3 ; 123,8 ; 121,4 ; 120,2 ; 118,5 ; 111,4 ; 110,2 ; 56,3 ; 56,0.

4'-(4-isopropyl-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T11)



Obtenu à partir de 1,50 g de 4-*isopropoxy*-3-méthoxybenzaldéhyde réalisant la réaction uniquement à température ambiante. Solide blanc, m = 1,05 g, R = 34 %, pf = 55-58°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,72 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,69 (s, 2H_{3',5'}), 8,65 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 7,9 Hz, ⁴J = 1,0 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 7,86 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 7,9 Hz, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 7,46 (dd, 1H₈, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,40 (d, 1H₁₂, ⁴J = 2,1 Hz), 7,33 (ddd, 2H_{5,5''}, ³J = 7,4 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,0 Hz), 7,00 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,62 (sept, 1H₁₅, ³J = 6,1 Hz), 3,98 (s, 3H₁₃), 1,41 (d, 6H_{16,17}, ³J = 6,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 155,8 ; 150,5 ; 150,1 ; 149,0 ; 148,3 ; 136,8 ; 131,4 ; 123,7 ; 121,3 ; 120,1 ; 118,4 ; 115,4 ; 110,9 ; 71,3 ; 56,3 ; 22,0.

4'-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T12)



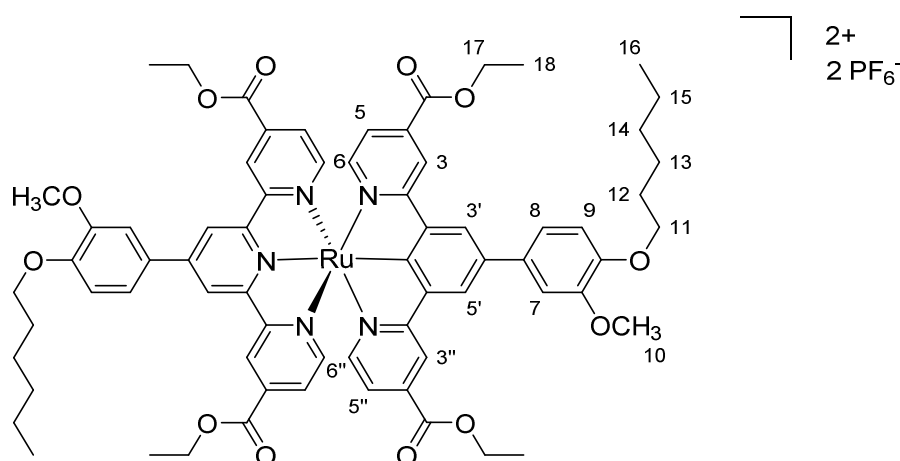
Obtenu à partir de 2,50 g de vanilline (**1**) en performant la réaction uniquement à température ambiante. Solide jaune pâle, m = 1,09 g, R = 17 %, pf = 74-75 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,67 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,66 (s, 2H_{3',5'}), 7,88 (ddd, 2H_{4,4''}, ³J = 8,0 Hz, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,42 (dd, 1H₈, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,35 (ddd, 3H_{5,5''}, ³J = 7,4 Hz, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,1 Hz), 7,35 (d, 1H₁₂, ⁴J = 2,1 Hz), 7,02 (d, 1H₉, ³J = 8,2 Hz), 3,95 (s, 3H₁₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 155,7 ; 150,2 ; 149,0 ; 147,1 ; 146,9 ; 136,9 ; 130,7 ; 123,8 ; 121,4 ; 120,8 ; 118,5 ; 115,0 ; 109,6 ; 56,1.

Procédure générale pour la préparation des complexes C16' à C18'

Le premier ligand terpyridine (environ 200 mg, 1éq) et RuCl₃.xH₂O (1,25 éq) sont ajoutés dans 30 mL d'éthanol. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit et est repris dans 30 mL d'éthanol. Le second ligand terpyridine (1 éq) est ajouté ainsi

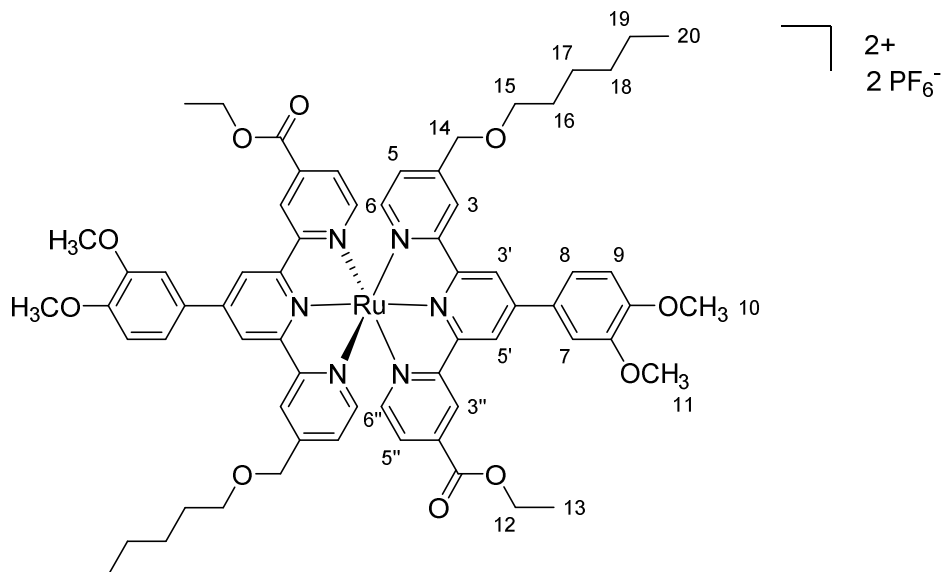
que 3 gouttes de N-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est agité au reflux durant 7 heures et le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL. Une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée (50 mL). Le solide obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x30 mL) et séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : ACN) donne un solide noir.

Hexafluorophosphate de bis(4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-4,4''-diéthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine) ruthénium (II) (C16')



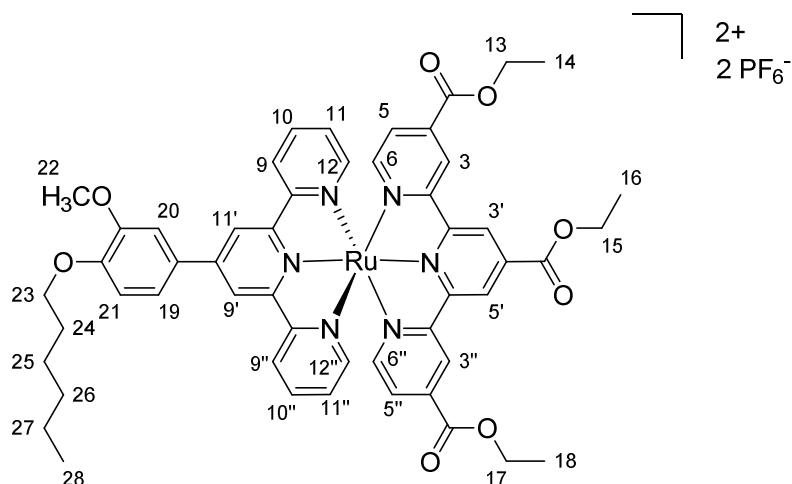
Obtenu à partir de 2x200 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L9**). Solide noir, m = 348 mg, R = 66 %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,65 (s, 4H_{3', 5'}), 9,44 (d, 4H_{3, 3''}, ⁴J = 1,7 Hz), 8,10 (dd, 2H₈, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,98 (d, 2H₇, ⁴J = 2,1 Hz), 7,70 (d, 4H_{6, 6''}, ³J = 5,9 Hz), 7,61 (dd, 4H_{5, 5''}, ³J = 5,9 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,34 (d, 2H₉, ³J = 8,5 Hz), 4,38 (q, 8H₁₇, ³J = 7,1 Hz), 4,17 (t, 4H₁₁, ³J = 6,5 Hz), 4,07 (s, 6H₁₀), 1,83 (quint, 4H₁₂, ³J = 7,0 Hz), 1,53-1,35 (m, 12H₁₃₋₁₅), 1,29 (t, 12H₁₈, ³J = 7,1 Hz), 0,93 (t, 6H₁₆, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 163,2 ; 159,1 ; 154,5 ; 153,3 ; 150,6 ; 149,4 ; 148,2 ; 138,6 ; 128,2 ; 126,3 ; 123,5 ; 121,8 ; 121,8 ; 113,1 ; 112,5 ; 68,3 ; 62,2 ; 56,5 ; 31,0 ; 28,6 ; 25,2 ; 22,0 ; 14,0 ; 13,9.

Hexafluorophosphate de bis(4'-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-4''-éthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine) ruthénium (II) (C17')



Obtenu à partir de 2x200 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L27**). Solide noir, m = 168 mg, R = 31 %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,62 (s, 2H_{3''}), 9,42 (s, 2H_{3'}), 9,38 (s, 2H₃), 8,99 (s, 2H_{5'}), 8,06 (d, 2H₉, ³J = 8,5 Hz), 7,94 (s, 2H₇), 7,72 (d, 2H_{6''}, ³J = 5,7 Hz), 7,60 (d, 2H₆, ³J = 5,3 Hz), 7,49 (d, 2H_{5''}, ³J = 5,7 Hz), 7,34 (d, 2H₈, ³J = 8,5 Hz), 7,23 (d, 2H₅, ³J = 5,3 Hz), 4,63 (s, 4H₁₄), 4,38 (q, 4H₁₂, ³J = 7,0 Hz), 4,07 (s, 6H₁₁), 3,96 (s, 6H₁₀), 3,45 (t, 4H₁₅, ³J = 6,4 Hz), 1,50 (quint, 4H₁₆, ³J = 6,7 Hz), 1,29 (t, 6H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 1,29-1,19 (m, 12H₁₇₋₁₉), 0,78 (t, 6H₂₀, ³J = 6,5 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 163,2 ; 159,3 ; 157,5 ; 154,08 ; 154,5 ; 153,1 ; 151,9 ; 151,0 ; 149,3 ; 147,6 ; 150,9 ; 138,1 ; 128,4 ; 126,1 ; 125,5 ; 123,3 ; 122,9 ; 121,6 ; 121,4 ; 121,0 ; 112,1 ; 111,8 ; 70,4 ; 69,5 ; 62,1 ; 56,3 ; 55,7 ; 30,9 ; 28,9 ; 25,1 ; 21,9 ; 13,9 ; 13,8.

Hexafluorophosphate de 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine 4,4',4''-triéthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium (II) (C18')

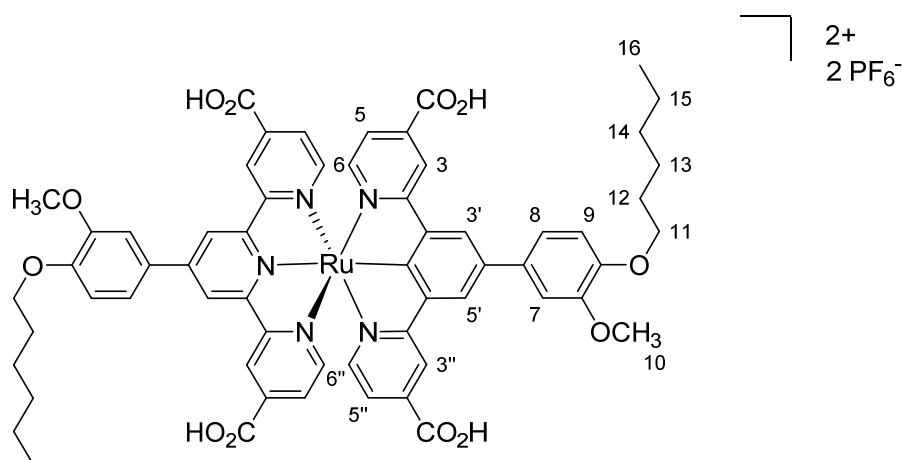


Obtenu à partir de 178 mg de 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T7**) et de 153 mg de 4,4',4''-triéthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine. Solide noir, m = 283 mg, R = 55 %. RMN ¹H (CD₃CN, 400 MHz), δ (ppm) = 9,40 (s, 2H), 9,08 (m, 2H), 9,00 (s, 2H), 8,69 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 7,95 (m, 2H), 7,81 (1H₁₉, J = 8,4 Hz, J = 2,2 Hz), 7,74 (d, 1H₂₀, J = 2,2 Hz), 7,69-7,64 (m, 4H), 7,28 (d, 1H₂₁, J = 8,4 Hz), 7,24 (dd, 2H, J = 5,5 Hz, J = 0,7 Hz), 7,12 (m, 2H), 4,68 (q, 2H₁₅, J = 7,1 Hz), 4,39 (q, 4H_{13, 17}, J = 7,1 Hz), 4,17 (t, 2H₂₃, J = 6,7 Hz), 4,09 (s, 3H₂₂), 1,86 (quint, 2H₂₄, J = 7,1 Hz), 1,60 (t, 3H₁₆, J = 7,1 Hz), 1,55-1,35 (m, 6H₂₅₋₂₇), 1,36 (t, 6H_{14, 18}, J = 7,1 Hz), 0,95 (t, 3H₂₈, J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CD₃CN, 100 MHz), δ (ppm) = 164,5 ; 163,7 ; 159,3 ; 158,5 ; 156,7 ; 155,2 ; 153,7 ; 153,5 ; 151,9 ; 150,8 ; 150,2 ; 140,0 ; 139,2 ; 137,5 ; 129,2 ; 128,0 ; 127,3 ; 125,4 ; 124,3 ; 124,3 ; 121,9 ; 121,6 ; 113,9 ; 111,8 ; 69,5 ; 63,5 ; 63,2 ; 56,6 ; 31,9 ; 29,5 ; 26,1 ; 23,0 ; 14,3 ; 14,0.

Procédure générale pour la préparation des complexes [Ru(tpy)₂]

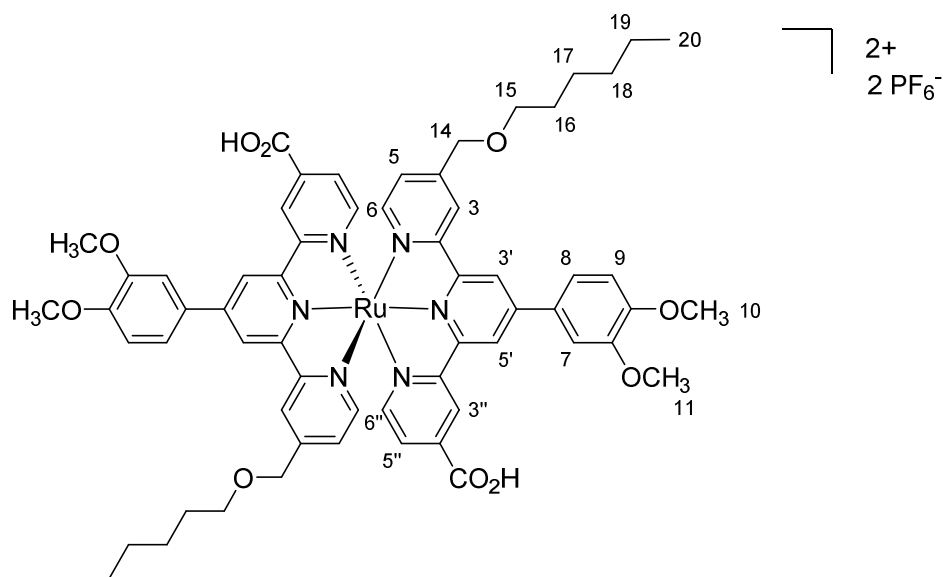
L'hydrolyse des esters des complexes **C16'** à **C18'** s'effectue au reflux d'un mélange DMF/H₂O/Et₃N (9/3/3 mL) durant 24 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 2 ou 3 mL. Une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée au milieu. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x30 mL), de l'éther diéthylique (30 mL) et séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : MeOH/DCM : 50/50) donne un solide noir.

Hexafluorophosphate de bis(4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-4,4''-dicarboxy-2,2':6',2''-terpyridine) ruthénium (II) (C16)



Obtenu à partir de 190 mg de **C16'**. Solide noir, m = 76 mg, R = 43 %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,34 (s, 4H_{3'}, 5'), 9,15 (d, 4H₃, 3'', ⁴J = 1,3 Hz), 8,10 (dd, 2H₈, ³J = 8,6 Hz, ⁴J = 1,9 Hz), 8,03 (d, 2H₇, ⁴J = 1,9 Hz), 7,45 (dd, 4H₅, 5'', ³J = 5,6 Hz, ⁴J = 1,3 Hz), 7,36 (d, 4H₆, 6'', ³J = 5,6 Hz), 7,24 (d, 2H₉, ³J = 8,6 Hz), 4,14 (t, 4H₁₁, ³J = 6,5 Hz), 4,07 (s, 6H₁₀), 1,81 (quint, 4H₁₂, ³J = 7,4 Hz), 1,52-1,36 (m, 12H₁₃₋₁₅), 0,93 (t, 6H₁₆, ³J = 7,0 Hz).

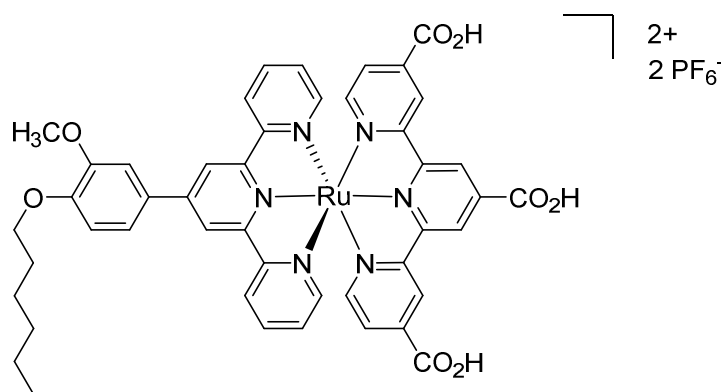
Hexafluorophosphate de bis(4-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-4''-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine) ruthénium (II) (C17)



Obtenu à partir de 149 mg de **C17'**. Solide noir, m = 116 mg, R = 81 %. RMN ¹H (ACN d₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,07 (m, 4H₃, 6), 8,94 (s, 2H_{3'}), 8,61 (m, 2H_{6''}), 7,79-7,72 (m,

4H_{5',3''}), 7,48-7,11 (m, 10H_{7,8,9,5,5'}), 4,58 (s, 4H₁₄), 4,03 (s, 6H₁₁), 3,92 (s, 6H₁₀), 3,46 (m, 4H₁₅), 1,55 (quint, 4H₁₆, ³J = 6,1 Hz), 1,31-1,24 (m, 12H₁₇₋₁₉), 0,82 (m, 6H₂₀). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 164,7 ; 158,4 ; 157,6 ; 155,0 ; 154,6 ; 152,1 ; 151,7 ; 150,9 ; 150,6 ; 149,3 ; 147,2 ; 128,6 ; 126,5 ; 125,4 ; 123,7 ; 122,7 ; 121,3 ; 121,0 ; 120,6 ; 112,0 ; 111,7 ; 70,4 ; 69,6 ; 56,2 ; 55,7 ; 30,9 ; 28,9 ; 25,1 ; 21,9 ; 13,8.

Hexafluorophosphate de 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine 4,4'4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium (II) (C18)



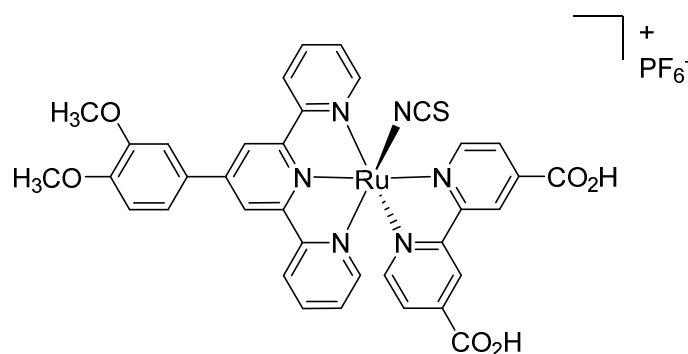
Obtenu à partir de 126 mg de **C18'**. Solide noir, m = 86 mg, R = 70 %. RMN ¹³C (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,67 (m, 2H), 9,38 (m, 4H), 9,11 (m, 2H), 8,08-7,24 (m, 13H), 4,15 (m, 2H), 4,06 (s, 3H), 1,80 (m, 2H), 1,49 (m, 2H), 1,37 (m, 4H), 0,92 (m, 3H).

Procédure générale pour la préparation des complexes [Ru(tpy)(bpy)NCS]

Le ligand terpyridine (0,614 mmol, 1 éq) et RuCl₃.xH₂O (127 mg, 0,614 mmol, 1,25 éq) sont ajoutés dans 30 mL d'éthanol. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit et repris (0,614 mmol, 1 éq) dans 30 mL de DMF au reflux en présence de l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique (**dc bpy**) (150 mg, 0,614 mmol, 1 éq) durant 5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL puis une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée (de l'acide chlorhydrique (2M) peut être ajouté pour faire précipiter le produit si nécessaire). Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20 mL) et de l'éther diéthylique (20 mL). Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : DCM/MeOH : 50/50 => 0/100) est réalisée. Le solvant est évaporé jusqu'à environ 5 mL, et 50 mL d'eau distillée sont ajoutées. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'eau distillée. Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Un solide noir est obtenu.

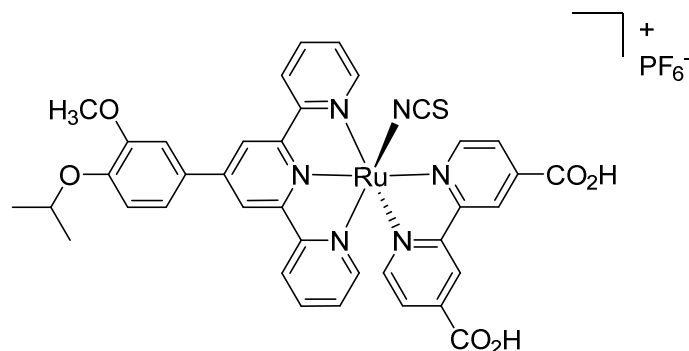
Ce solide est ajouté dans 20 mL de DMF en présence de 280 mg d'isothiocyanate d'ammonium. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à environ 5 mL et une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée (50 mL) (de l'acide chlorhydrique (2M) peut être ajouté pour faire précipiter le produit si nécessaire). Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x10 mL) et de l'éther diéthylique (10 mL). Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : DCM/MeOH : 50/50 => 0/100) est effectuée. Le solvant est évaporé jusqu'à environ 5 mL, et 50 mL d'eau distillée sont ajoutées. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'eau distillée. Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Un solide noir est obtenu.

Hexafluorophosphate d'isothiocyanato ((4'-(3,4-diméthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)-(4,4'dicarboxy-2,2'-bipyridine))-ruthénium (II) (C19)



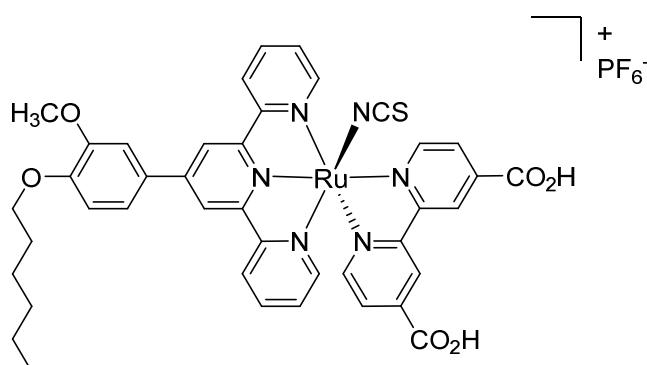
Obtenu à partir de 227 mg du 4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T10**). Solide noir, m = 20 mg, R_{global} = 3,0 %. RMN ¹H (ACN d₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,64 (d, 1H, J = 5,7 hz), 9,29 (m, 1H), 9,16 (s, 2H), 9,03 (m, 3H), 8,46 (m, 1H), 8,11 (m, 2H), 7,94 (m, 1H), 7,86 (m, 1H), 7,71 (m, 2H), 7,56 (m, 1H), 7,43 (m, 3H), 7,27 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 4,03 (s, 3H), 3,92 (s, 3H). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 166,1 ; 165,3 ; 158,5 ; 157,2 ; 156,4 ; 153,0 ; 151,4 ; 149,8 ; 147,7 ; 145,7 ; 138,4 ; 129,0 ; 128,4 ; 127,2 ; 126,0 ; 125,1 ; 123,9 ; 121,4 ; 120,7 ; 112,6 ; 111,8 ; 56,3 ; 56,3.

Hexafluorophosphate d'isothiocyanato ((4'-(4-isopropyl-3-méthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)-(4,4'dicarboxy-2,2'-bipyridine))-ruthénium (II) (C20)



Obtenu à partir de 244 mg du 4'-(4-isopropyl-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T11**). Solide noir, $m = 20$ mg, $R_{\text{global}} = 3$ %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,66 (d, 1H, $J = 5,7$ Hz), 9,30 (m, 1H), 9,16 (s, 2H), 9,10 (m, 1H), 9,01-8,97 (m, 3H), 8,47 (dd, 1H, $J = 5,7$ Hz, $J = 1,3$ Hz), 8,11 (m, 2H), 7,89 (dd, 1H, $J = 8,5$ Hz, $J = 2,1$ Hz), 7,85 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz), 7,71 (m, 2H), 7,57 (d, 1H, $J = 5,9$ Hz), 7,47-7,40 (m, 3H), 7,28 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz), 4,79 (sept, 1H, $J = 4,8$ Hz), 4,02 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,35 (s, 3H). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,6 ; 164,8 ; 158,0 ; 156,6 ; 156,5 ; 155,9 ; 152,5 ; 150,2 ; 148,9 ; 147,3 ; 137,9 ; 134,2 ; 128,5 ; 127,8 ; 126,6 ; 125,5 ; 124,5 ; 120,9 ; 120,2 ; 115,0 ; 111,8 ; 70,3 ; 56,0 ; 21,8.

Hexafluorophosphate d'isothiocyanato ((4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)-(4,4'dicarboxy-2,2'-bipyridine))-ruthénium (II) (C20)



Obtenu à partir de 269 mg du 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T7**). Solide noir, $m = 20$ mg, $R_{\text{global}} = 3$ %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,26-8,98 (m, 6H), 8,40 (m, 1H), 8,13-7,25 (m, 12H), 4,13 (m, 2H), 4,03 (s, 3H), 1,80 (quint, 2H, $J = 6,9$ Hz), 1,48-1,36 (m, 6H), 0,92 (t, 3H, $J = 7,1$ Hz).