

# **Détermination de nouvelles structures moléculaires**

## I. *Utilisation de molécules bio-sourcées*

### A. Généralités

25 %, c'est la part de produits chimiques organiques qui seront issus de ressources renouvelables en 2020, et cette part est estimée à 90 % en 2090. En effet, un produit chimique devient intéressant auprès des scientifiques lorsque celui-ci peut être isolé en grande quantité avec une excellente pureté. De plus, l'épuisement des ressources fossiles d'ici la fin du siècle et notamment le pétrole, nous amène à prendre un autre chemin pour la synthèse de petites molécules souvent utilisées comme produits de départ pour la fabrication de composés chimiques. L'utilisation de composés bio-sourcés est en adéquation avec certains points énoncés dans les 12 principes de la chimie verte par Paul Anastas et John Warner<sup>78</sup>, dont voici les termes :

- Anticiper les déchets pour les éviter, mieux vaut prévenir que subir.
- Respecter le principe d'économie d'atomes.
- Limiter l'impact santé et environnemental par l'utilisation de réactifs et l'obtention de produits les moins dangereux possibles.
- Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).
- Utiliser des solvants et des réactifs auxiliaires peu (ou pas) polluants.
- Minimiser la dépense énergétique.
- **Utiliser des matières premières renouvelables.**
- Limiter le nombre d'étapes en s'affranchissant de groupes protecteurs ou chiraux.
- Utilisation de la catalyse.
- Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation, notamment pour les déchets.
- Analyser en continu pour éviter la pollution inutile.
- Limiter les risques d'accidents.

Ces douze principes sont essentiels afin d'avoir accès à une chimie respectueuse de l'environnement. Ils ont ensuite été étendus pour l'industrie en 2003<sup>79</sup>.

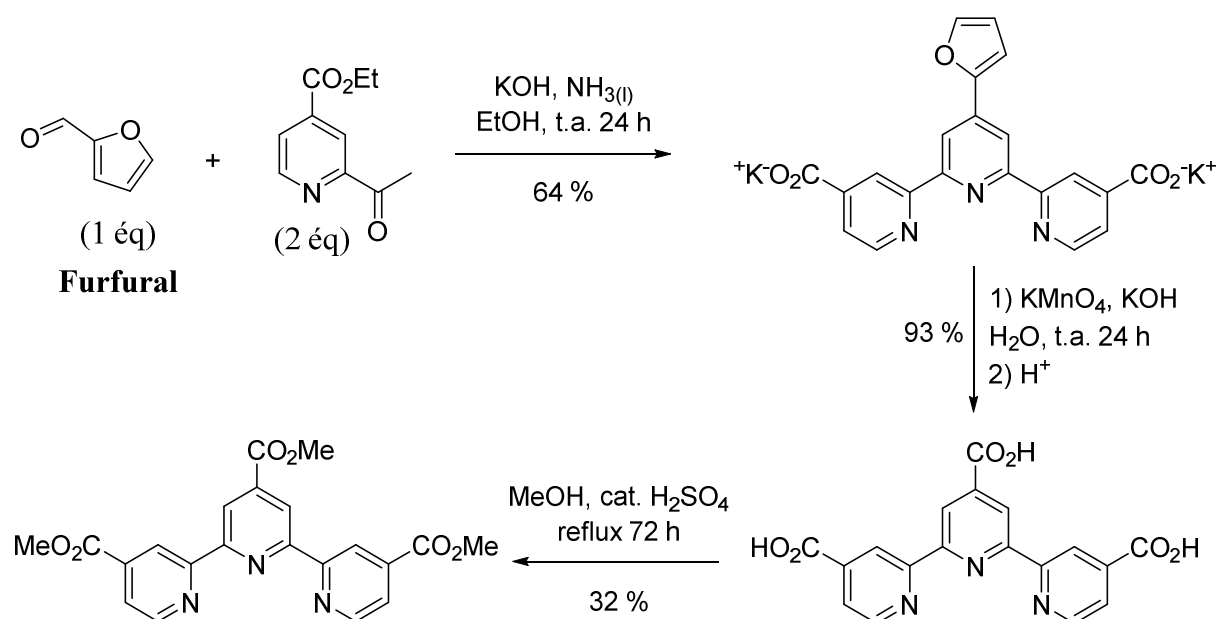
---

<sup>78</sup> Anastas, P. T. & Warner, J. *Green chemistry: Theory and practice*. Oxford University press, États-Unis. (1998)

<sup>79</sup> Anastas, P. T. & Zimmerman, J. B. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 94A (2003)

Un des principes de la chimie verte fait référence à l'utilisation de matières premières renouvelables. C'est-à-dire que l'on se doit de réaliser une synthèse à partir de produits naturels. On parle alors d'une hémisynthèse, il s'agit d'une méthode de plus en plus courante en chimie.

En ce qui concerne les DSSC, récemment une nouvelle voie de synthèse a été décrite pour obtenir le ligand 4,4'4''-triméthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine. Il s'agit d'un intermédiaire essentiel pour la préparation du fameux *black dye*. Le ligand a été synthétisé à partir du furfural<sup>80</sup> (**Figure 28**). Ce dernier peut être disponible à partir de l'hémicellulose qui est un composant majoritaire du bois<sup>81</sup>. Cette nouvelle voie d'accès au ligand a permis de réduire le coût financier, écologique et énergétique de la production du *black dye*. En effet, la synthèse originelle employait des produits toxiques (sel de chrome VI, palladium) ainsi que de hautes pressions et températures sur des temps de réactions importants. Alors que cette nouvelle voie d'accès offre le ligand terpyridine en 3 étapes en utilisant des produits peu toxiques. De plus, seul la réaction d'estérification se réalise au reflux alors que les deux premières étapes s'effectuent à des températures ambiantes, limitant ainsi la dépense énergétique.



**Figure 28** : Synthèse alternative de la 4,4'4''-triméthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine utilisé comme ligand pour le *black dye*.

<sup>80</sup> Dehaut, J., Husson, J. & Guyard, L. *Green Chem.* **13**, 3337 (2011)

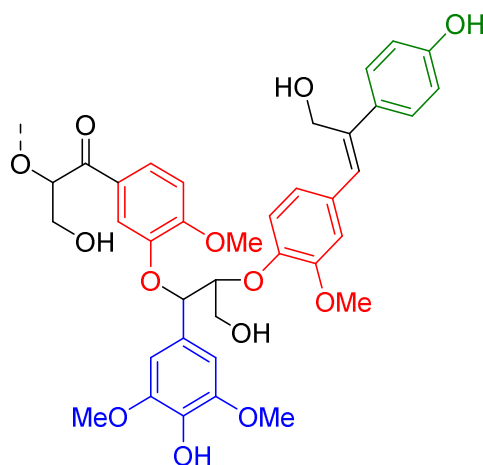
<sup>81</sup> Vila, C., Santos, V. & Parajó, J. C. *Bioresour. Technol.* **90**, 339 (2003)

Pour cette thèse, nous avons voulu synthétiser des complexes de ruthénium (II) en adéquation avec la philosophie de la chimie verte. C'est pourquoi les terpyridines qui vont être décrites comme ligands ont été élaborées à partir d'aldéhydes dérivés de la biomasse. Il s'agit de la vanilline, du syringaldéhyde et du 5-hydroxyméthylfurfural.

## B. Obtention de la vanilline et du syringaldéhyde

Le bois est principalement composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine<sup>82</sup>. La lignine est un polymère qui est le véritable ciment de la paroi végétale. Elle joue un rôle important dans le transport de l'eau à travers les cellules. Elle protège contre les attaques biologiques et est finalement une sorte de glue pour maintenir les cellules les unes aux autres, d'où la rigidité du bois.

La lignine est principalement composée d'unités hydroxyphényles, guaiacyles et syringyles<sup>83</sup> (**Figure 29**). Après oxydation de la lignine, le plus généralement opéré par le dioxygène ou le peroxyde d'hydrogène en présence d'enzymes, les unités guaiacyles et syringyles sont à l'origine respectivement de la vanilline et du syringaldéhyde.



**Figure 29** : Cette partie de la lignine présente une unité hydroxyphényle (en vert), 2 unités guaiacyles (en rouge) et une unité syringyle (en bleu). La structure entière de la lignine n'a pas encore été décrite à ce jour.

Aujourd'hui, les étapes d'extractions et d'oxydation sont généralement effectuées en présence de liquides ioniques qui sont des entités non volatiles, non toxiques, recyclables, non inflammable, inertes chimiquement et respectueux de l'environnement<sup>84,85</sup>.

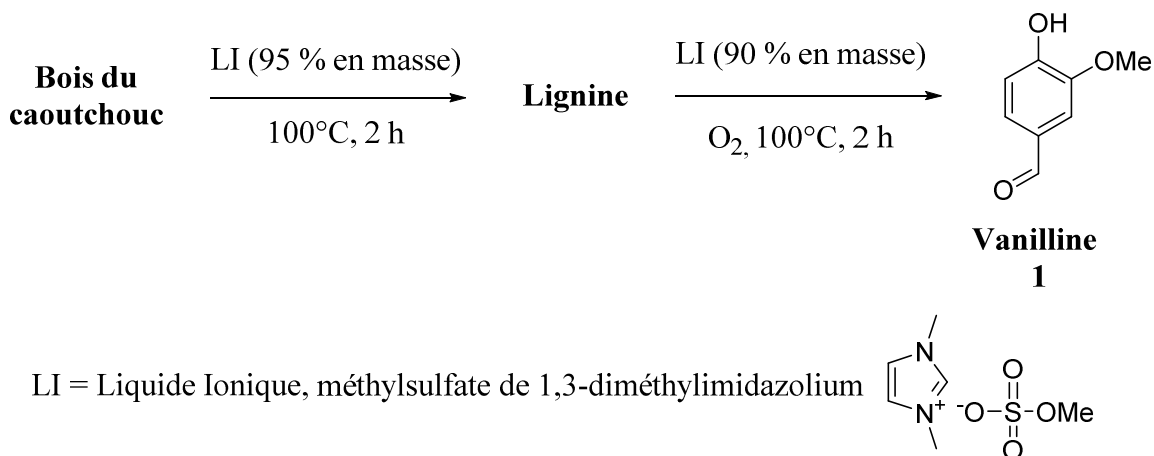
<sup>82</sup> Colonna, P. *La chimie verte*. Lavoisier/Tec & Doc. France (2006)

<sup>83</sup> Collinson, S. R. & Thielemans, W. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1854 (2010)

<sup>84</sup> Achinivu, E. C., Howard, R. M., Li, G., Gracz, H. & Henderson, W. A. *Green Chem.* **16**, 1114 (2014)

<sup>85</sup> Ghandi, K. *Green Sustain. Chem.* **4**, 44 (2014)

En 2010, Shamsuri *et al.* ont extrait la lignine depuis le bois de l'arbre à caoutchouc en présence d'un sel d'imidazolium à 100°C durant 2 heures<sup>86</sup>. Puis ils ont procédé à la dépolymérisation oxydative en utilisant du dioxygène en présence du même liquide ionique<sup>87</sup> (**Figure 30**), pour au final obtenir la vanilline **1**.



**Figure 30** : Extraction et oxydation de la lignine pour la production de la vanilline.

L'utilisation de liquides ioniques pour ces extractions et ces oxydations permet également d'avoir accès à des purifications simples pour l'obtention de la lignine et de la vanilline. En effet, de simples procédés de filtrations et de précipitations permettent d'obtenir des matériaux de haute pureté, un recyclage des liquides ioniques est même possible dans certains cas.

En ce qui concerne la production du syringaldéhyde, prenons une autre voie d'accès écologique. La lignine est un des déchets principaux des industries papetières. Après son extraction par des solvants organochlorés, une liqueur est obtenue suite à l'oxydation de la lignine par de l'oxygène<sup>88</sup>. Il y a alors une haute valeur ajoutée de ces déchets qui sont essentiellement constitués de vanilline à près de 40 % et syringaldéhyde à 32 %. Wang *et al.* ont mis au point une méthode d'adsorption de ces deux aldéhydes grâce à du polydivinylbenzène, une résine macroporeuse non polaire<sup>89</sup>. Près de 95 % du syringaldéhyde présent dans la liqueur peut alors être isolé.

<sup>86</sup> Shamsuri, A. A. & Abdullah, D. K. *Mod. Appl. Sci.* **4**, 19 (2010)

<sup>87</sup> Shamsuri, A. A. & Abdullah, D. K., *Oxid. Commun.* **35**, 767 (2012)

<sup>88</sup> Jönsson, A. S., Nordin, A. K. & Wallberg, O. *Chem. Eng. Res. Des.* **86**, 1271 (2008)

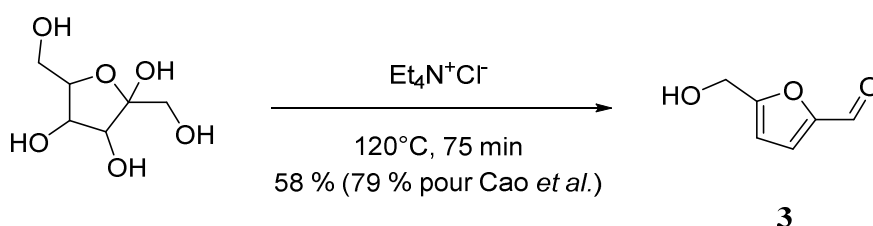
<sup>89</sup> Wang, Z., Chen, K., Li, J., Wang, S. & Guo, J. *Clean-Soil Air Water* **38**, 1074 (2010)

### C. Obtention du 5-hydroxyméthylfurfural

Le furfural et ses dérivés sont accessibles depuis l'amidon, la lignocellulose ou encore le fructose qui sont des matières premières renouvelables. Ils peuvent intervenir aussi bien dans la vie quotidienne comme précurseurs pour des biocarburants<sup>90</sup> que dans un laboratoire de chimie organique comme solvants bio-sourcés, par exemple le diméthyltétrahydrofurane<sup>91</sup>. Dans la famille des furfurals, le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) va particulièrement nous intéresser pour la synthèse de plusieurs ligands terpyridines.

En général, le 5-HMF est obtenu par déshydratation du fructose catalysée par un acide, utilisant de l'eau ou des solvants organiques<sup>92</sup>. Cependant, dans ces conditions de synthèses, les multiples réactions secondaires limitent la sélectivité du 5-HMF<sup>93</sup>. Des rendements satisfaisants peuvent alors être obtenus en employant les liquides ioniques.

Cet aldéhyde est commercial mais nous avons voulu le synthétiser par nous-même pour se rendre compte de la facilité de son obtention à partir du fructose. Dans notre laboratoire, la synthèse du 5-HMF **3** s'est effectuée selon le protocole décrit par Cao et al. en recourant au chlorure de tétraéthylammonium<sup>94</sup> (CTEA). Une fois ce solide fondu à 120°C, il jouera le rôle d'un liquide ionique. La réaction de déshydratation du fructose est alors permise en milieu très concentré réduisant ainsi les déchets (Fructose/CTEA : 33/67 % en masse) (**Figure 31**). L'emploi du THF comme solvant d'extraction pour le 5-HMF permet de recycler une grande partie du sel d'ammonium.



**Figure 31** : Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural.

C'est à partir de ces différents aldéhydes que nous avons décrit de nouveaux colorants. Ces molécules ont d'abord été soumises à des calculs en modélisation moléculaire pour savoir si elles étaient potentiellement aptes à faire fonctionner une cellule DSSC.

<sup>90</sup> Lange, J. P., Van Der Heide, E. Van Buijtenen, J. & Price, R. *ChemSusChem* **5**, 150 (2012)

<sup>91</sup> Ståhlberg, T., Fu, W., Woodley, J. M. & Riisager, A. *ChemSusChem* **4**, 451 (2011)

<sup>92</sup> Lai, L. & Zhang, Y. *ChemSusChem* **4**, 1745 (2011)

<sup>93</sup> Ilgen, F. Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A. & König, B. *Green Chem.* **11**, 1948 (2009)

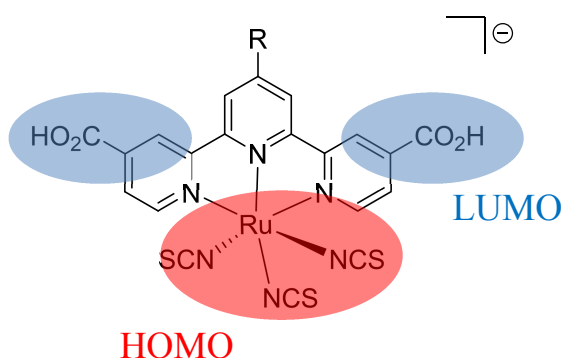
<sup>94</sup> Cao, Q., Guo, X., Guan, J., Mu, X. & Zhang, D. *Appl. Catal. Gen.* **403**, 98 (2011)

## II. Modélisation moléculaire

### A. Résultats des calculs DFT

De nombreux choix sont possibles pour le design de nouveaux colorants comme photosensibilisateurs dans les cellules DSSC en partant de la vanilline, du syringaldéhyde et du 5-HMF. Aujourd'hui, de nombreux outils nous permettent de prédire les structures optimales pour de meilleures injections de charges vers le  $\text{TiO}_2$  et donc de meilleures efficacités pour les dispositifs photovoltaïques. Pour cette thèse, nous nous sommes intéressés à des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (calculs DFT).

Ces calculs DFT permettent de prédire la localisation électronique de chacune des orbitales de la molécule étudiée. Dans notre cas, nous nous intéressons principalement à des colorants analogues au *black dye*. Une LUMO localisée sur ou proche des fonctions d'ancrage permettrait d'améliorer l'injection des électrons depuis l'état excité du composé vers le semi-conducteur<sup>95</sup>, il s'agit d'une étape clef. Quant à la HOMO, elle est généralement située sur la partie électro-donneur du composé, ce qui permettra d'éviter les phénomènes de recombinaisons de charges qui impactent négativement l'efficacité de la cellule (**Figure 32**).

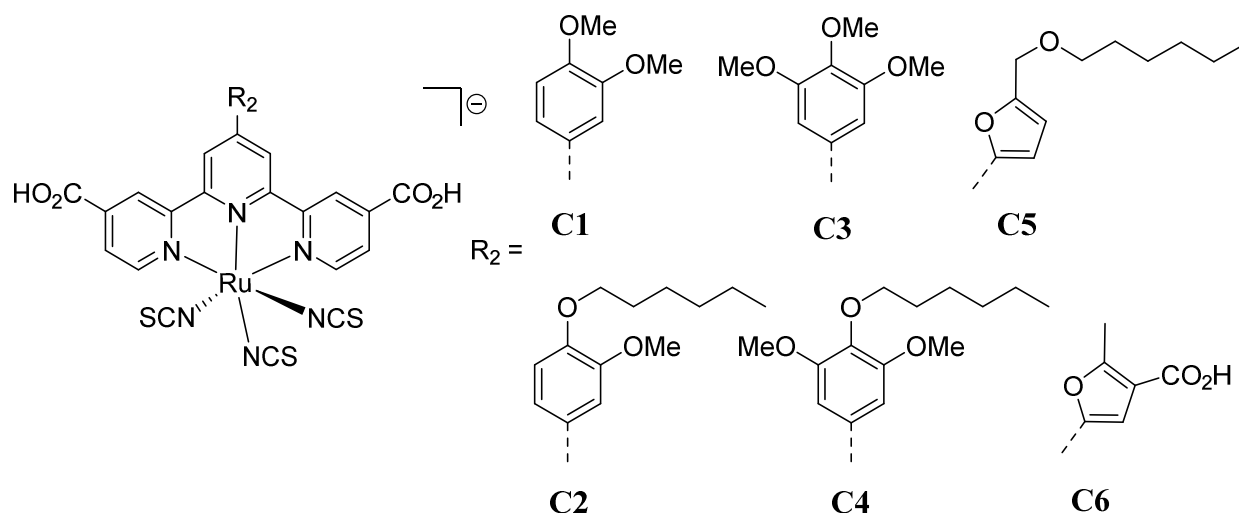


**Figure 32** : Localisation électronique schématique souhaitée de la LUMO et de la HOMO.

C'est en position 4' de la terpyridine que nous avons voulu en premier lieu effectuer des changements par rapport à la structure moléculaire du *black dye*. Les deux fonctions d'ancrages CO<sub>2</sub>H en positions 4 et 4'' sont gardées pour le moment. Les composés de départ souhaités (vanilline, syringaldéhyde et 5-HMF) vont permettre de substituer le ligand terpyridine par des groupes phényles ou hétérocycles aromatiques dans le but d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires.

<sup>95</sup> Ishida, N. & Fujita, D. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 20300 (2012)

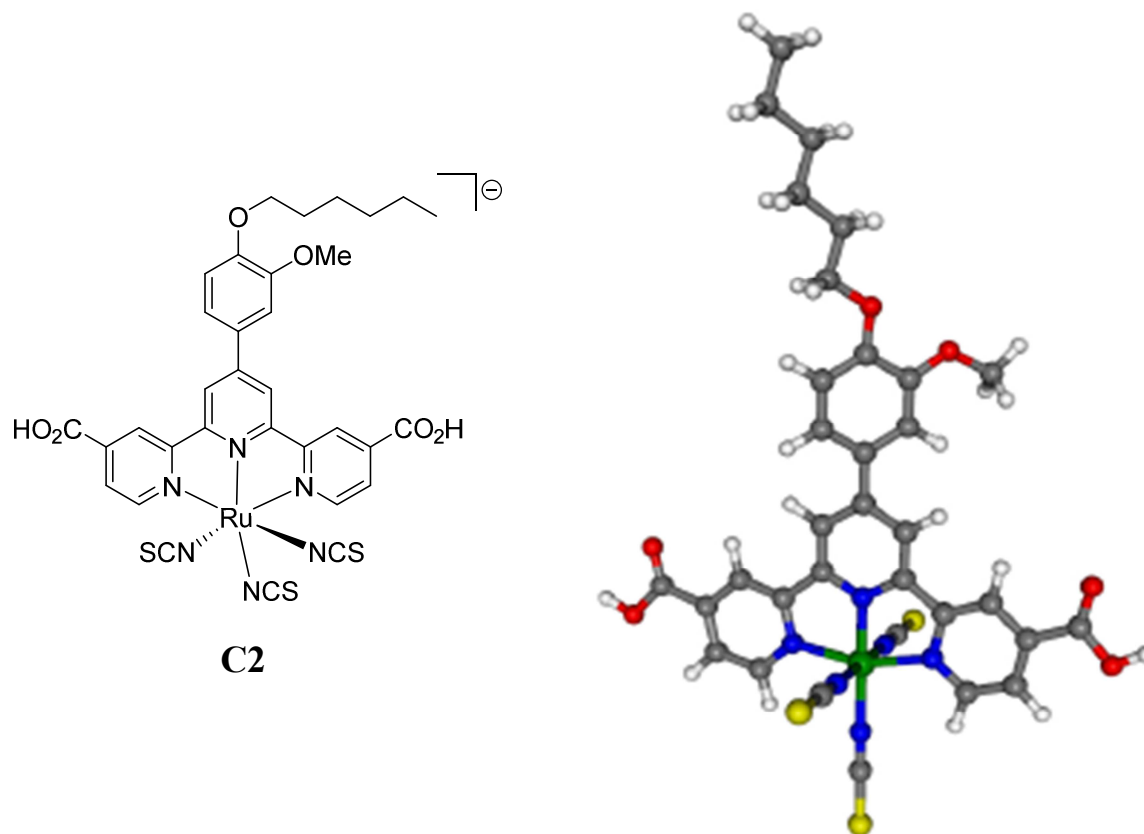
Ces groupes aromatiques vont posséder des chaînes alkyloxy intéressantes non seulement pour leurs caractères électro-donneurs, mais aussi pour rendre le dispositif plus hydrophobe. Au final les colorants **C1** à **C6** vont être étudiés (**Figure 33**). Pour remarque, le complexe **C6** ne peut pas être synthétisé à partir d'une molécule bio-sourcée, le dérivé furane de départ comme nous le verrons, sera commercial.



**Figure 33** : Structures retenues pour les calculs DFT.

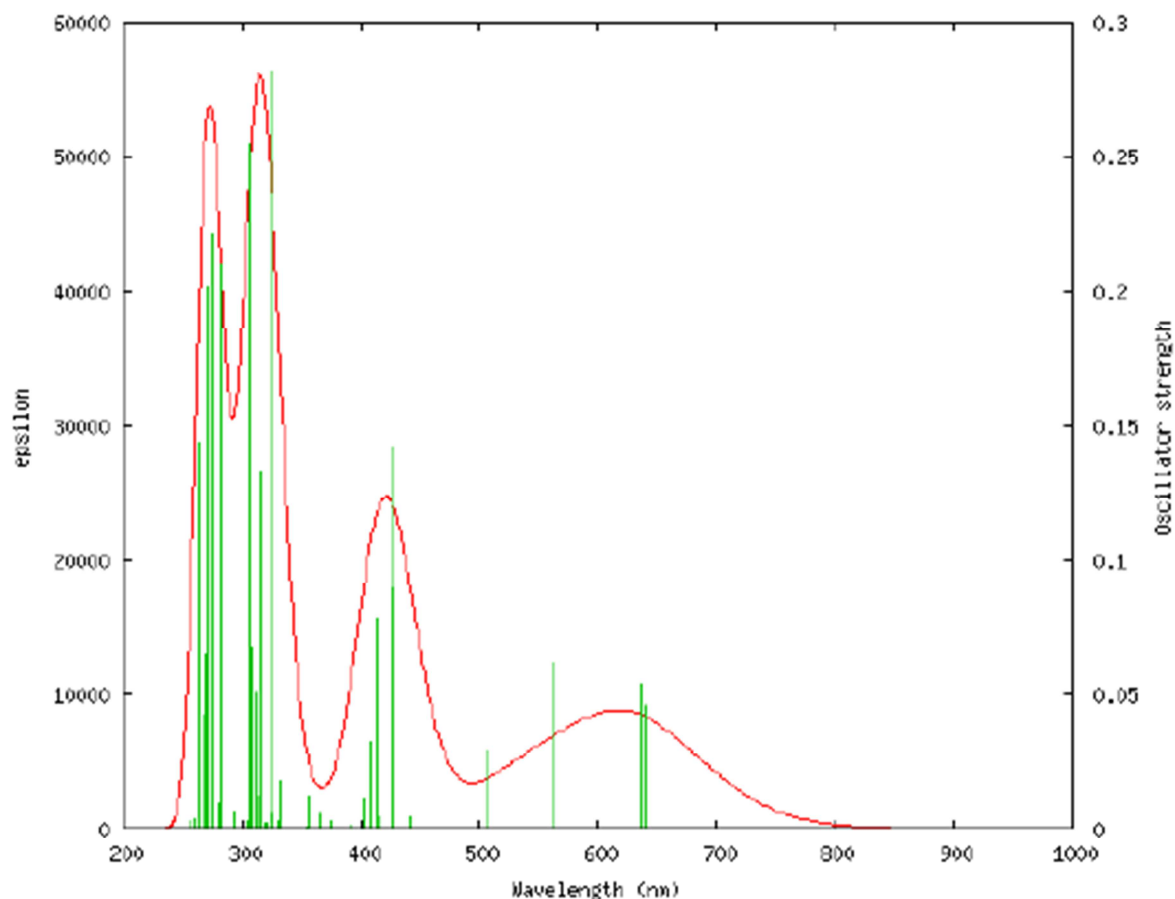
Dans un premier temps, les calculs DFT permettent de mettre en place la géométrie de la molécule dans l'espace. Prenons l'exemple du complexe de ruthénium (II) **C2** où la terpyridine est substituée par le groupe 3-méthoxy-4-hexyloxyphényle. Les 3 ligands isothiocyanates forment un plan perpendiculaire au plan du ligand terpy pour des raisons de répulsions électroniques (**Figure 34**).





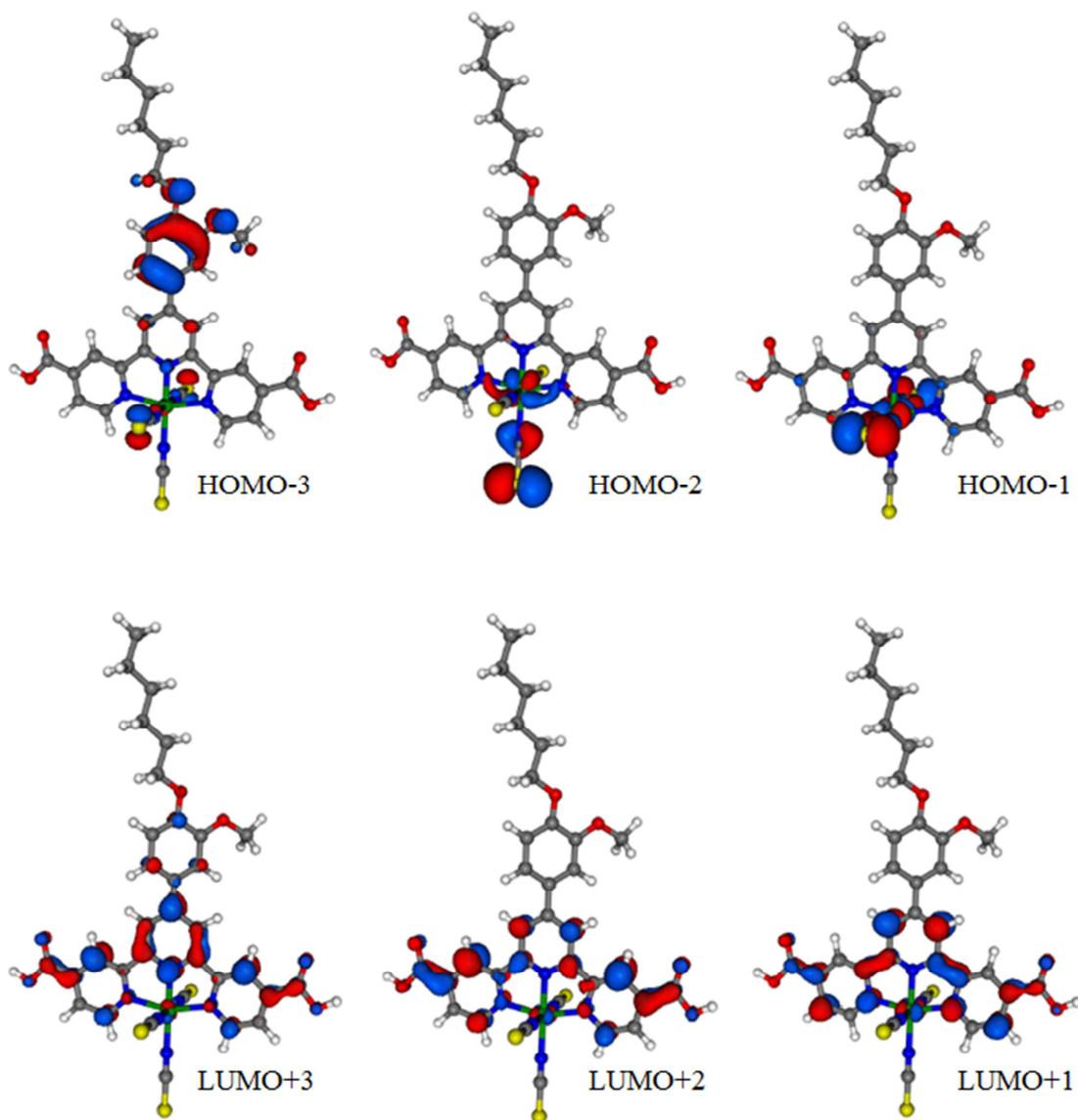
**Figure 34** : Optimisation de la géométrie du complexe **C2**.

Les calculs DFT permettent également de caractériser les transitions/excitations électroniques qui ont lieu au sein du colorant choisi. De multiples transitions électroniques sont possibles au sein du complexe **C2**. Chacune de ces excitations est pointée à la longueur d'onde lui correspondant formant une «bande d'énergie» (en vert sur la **Figure 35**). La superposition de toutes ces bandes permet de tracer une courbe : le spectre d'absorption (en rouge sur la **Figure 35**). L'absorption de la lumière du soleil par un colorant peut donc être prédite par les calculs DFT.

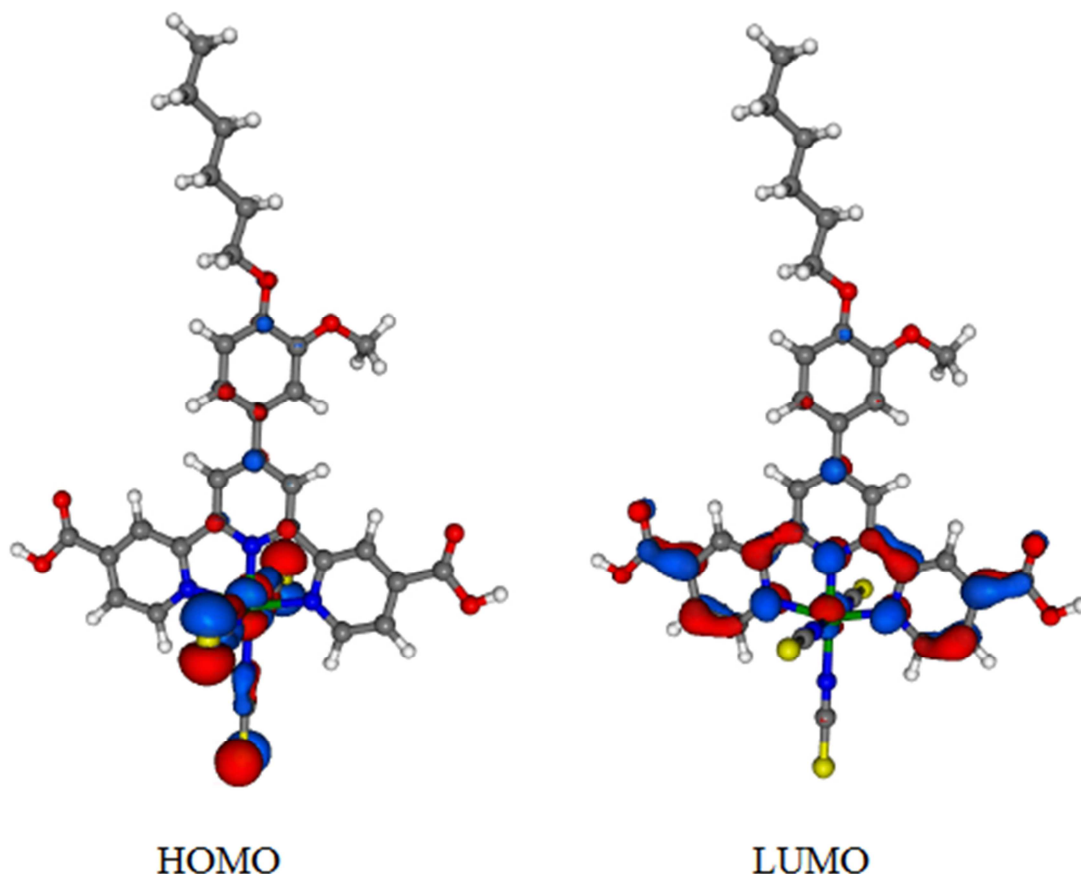


**Figure 35** : Spectre d'absorption théorique du complexe **C2**.

Théoriquement, le complexe **C2** pourrait absorber dans le domaine de l'ultra-violet, celui du visible, et très légèrement dans le proche infra-rouge, jusqu'à 810 nm. Les plus faibles bandes d'énergies calculées à 640, 637 et 564 nm sont attribuables à des transitions HOMO-1  $\Rightarrow$  LUMO, HOMO  $\Rightarrow$  LUMO et HOMO  $\Rightarrow$  LUMO+1 respectivement. Les orbitales HOMO- $n$  ( $n = 0, 1$  et  $2$ ) les plus hautes occupées sont construites depuis les orbitales atomiques 4d du ruthénium. Les LUMO+ $n$  ( $n = 0, 1$  et  $2$ ) correspondent à des orbitales  $\pi^*$  centrées sur le ligand terpyridine et les fonctions d'ancrages (**Figure 36** et **Figure 37**). Les bandes sont donc attribuables à des transitions métal vers ligand (MLCT).



**Figure 36** : Localisations électroniques des orbitales HOMO-n et LUMO+n pour le complexe C2 (n = 1, 2 et 3).

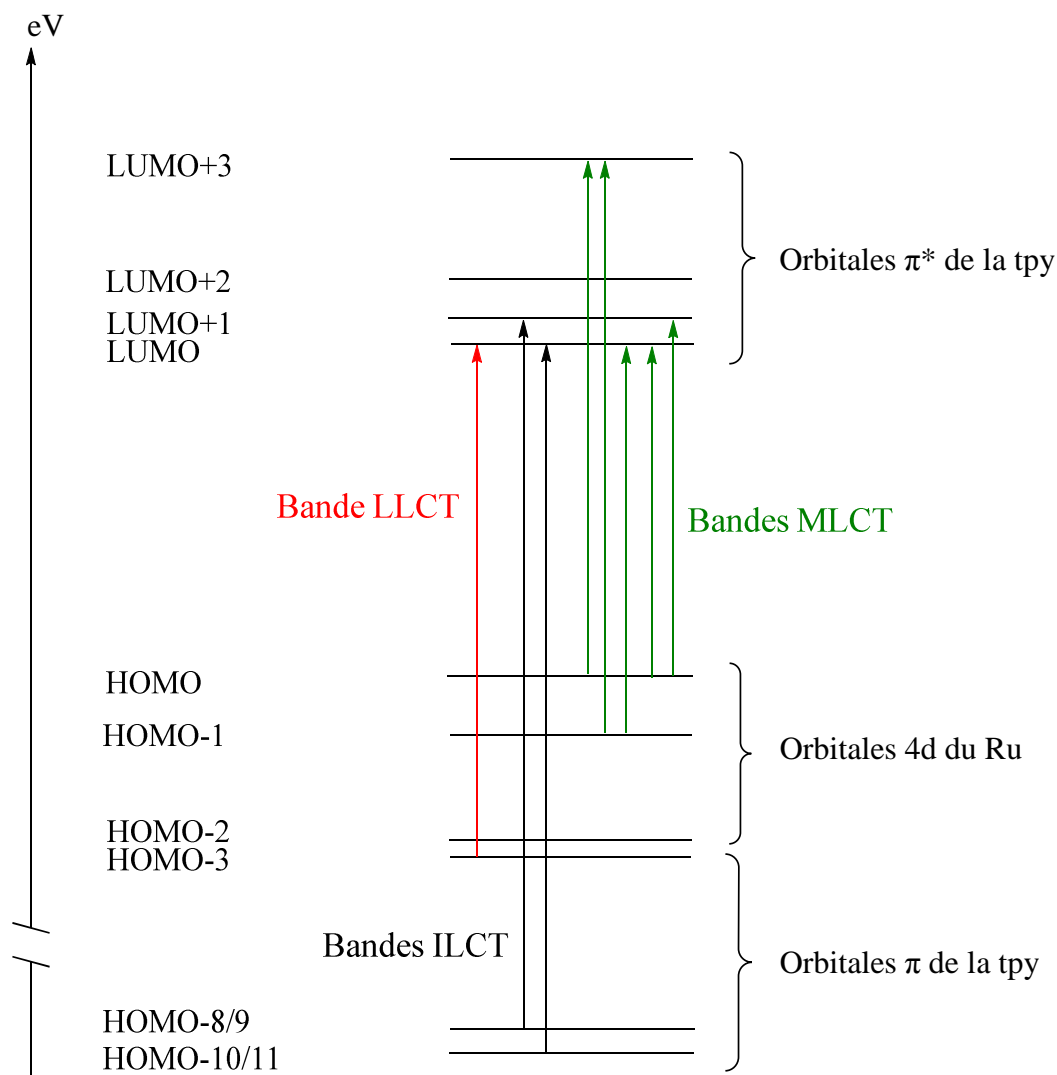


**Figure 37** : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C2**.

3 transitions électroniques majoritaires se situent dans la bande d'absorption entre 370 et 490 nm. Il s'agit de transitions HOMO  $\Rightarrow$  LUMO+3, HOMO-3  $\Rightarrow$  LUMO et HOMO-1  $\Rightarrow$  LUMO+3. La HOMO-3 est une orbitale  $\pi$  centrée sur le groupe 3-méthoxy-4-hexyloxyphényle et la LUMO+3 est une orbitale  $\pi^*$  principalement située sur le ligand terpyridine (**Figure 36**). Deux bandes sont donc attribuables à une MCLT (à 428 et 413 nm) et une autre correspond à une transition ligand vers ligand (LLCT à 424 nm).

Dans la région UV, il s'agit essentiellement d'excitations électroniques intenses s'effectuant depuis les HOMO-n ( $n = 8, 9, 10$  et  $11$ ) réparties sur la tpy vers les LUMO+n ( $n = 0, 1, 2$  et  $3$ ). Cela correspond à des transitions intra-ligands  $\pi$ - $\pi^*$  (ILCT).

Toutes les principales transitions électroniques qui viennent d'être citées sont résumées dans la **Figure 38**.



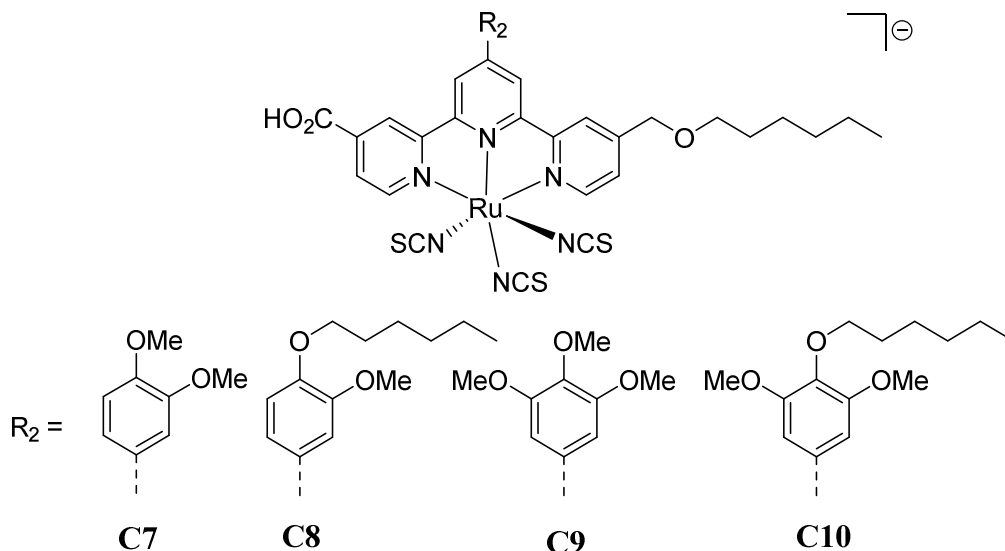
**Figure 38** : Principales excitations électroniques calculées pour le complexe **C2**.

Les transitions électroniques calculées pour le complexe **C2** sont aussi constatées pour les autres composés étudiés **C1** et **C3** à **C6**. Les spectres d'absorptions théoriques obtenus sont similaires.

L'obtention de la localisation électronique de la LUMO est un atout majeur pour savoir si les injections de charges du colorant vers le semi-conducteur seront performantes. En effet, l'injection des charges s'effectue depuis la LUMO du composé. Le complexe étant adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$  par les fonctions d'ancrages, il est donc préférable d'avoir une orbitale moléculaire la plus basse vacante située sur les groupes  $\text{CO}_2\text{H}$  ou alors le plus proche possible de celles-ci.

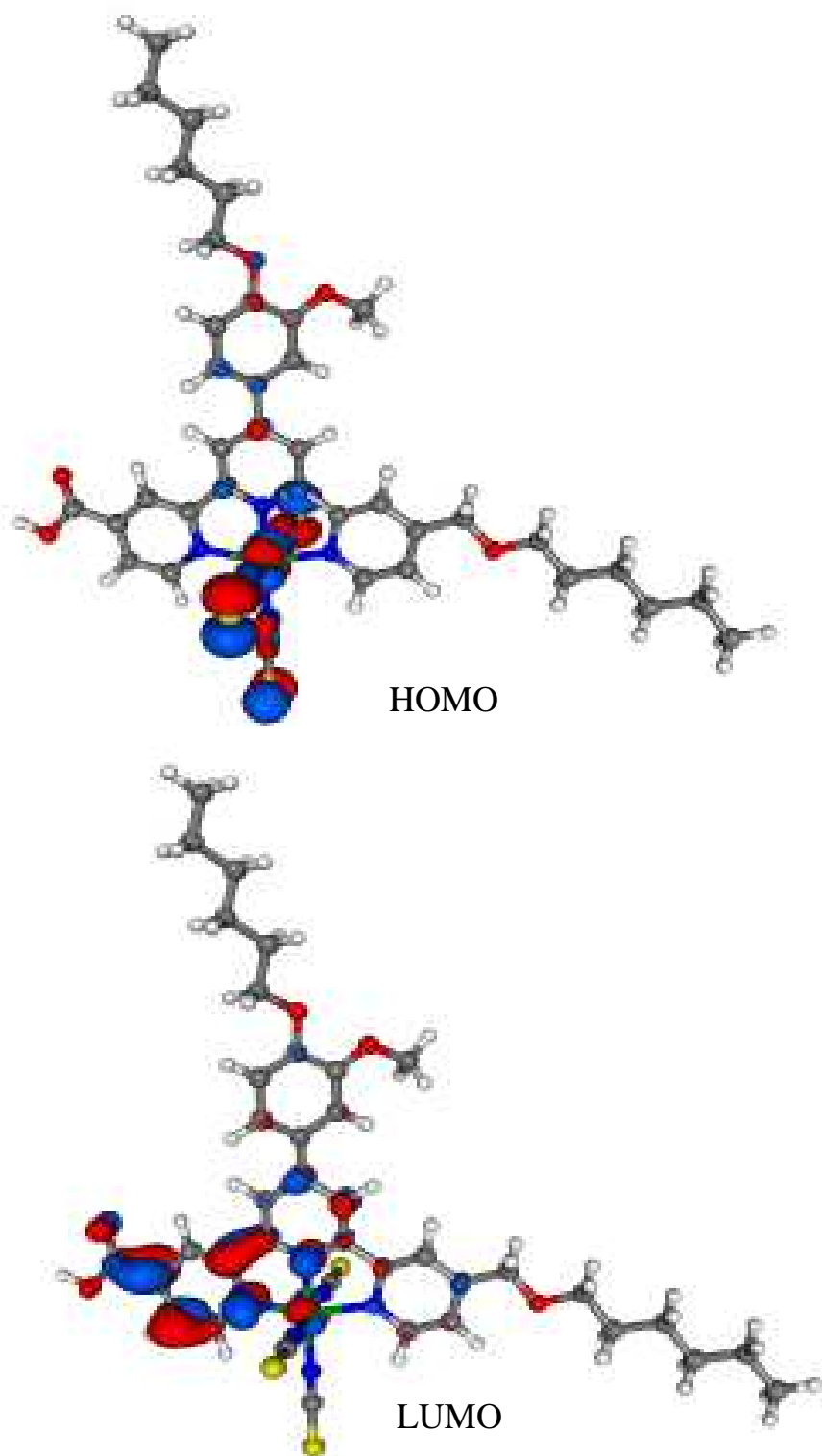
En observant la HOMO du complexe **C2** (**Figure 37**), nous pouvons apercevoir qu'elle est répartie sur la partie électro-donneur du composé. Ce qui permettra d'éviter les recombinaisons de charges et d'avoir un retour à l'état fondamental efficace de l'état oxydé avec le médiateur rédox. La LUMO elle, est positionnée en partie sur le ligand tpy et un peu sur les groupes CO<sub>2</sub>H. On peut donc s'attendre à ce que l'efficacité des injections de charges soit modérée. D'autres structures de complexes sont donc à prévoir pour installer la LUMO encore plus proche des fonctions d'ancrages.

En reprenant la structure du complexe **C2**, le groupe CO<sub>2</sub>H présent en position 4'' sur le ligand tpy peut être remplacé par une chaîne hexyloxyméthyle pour obtenir le colorant **C8** (**Figure 39**).



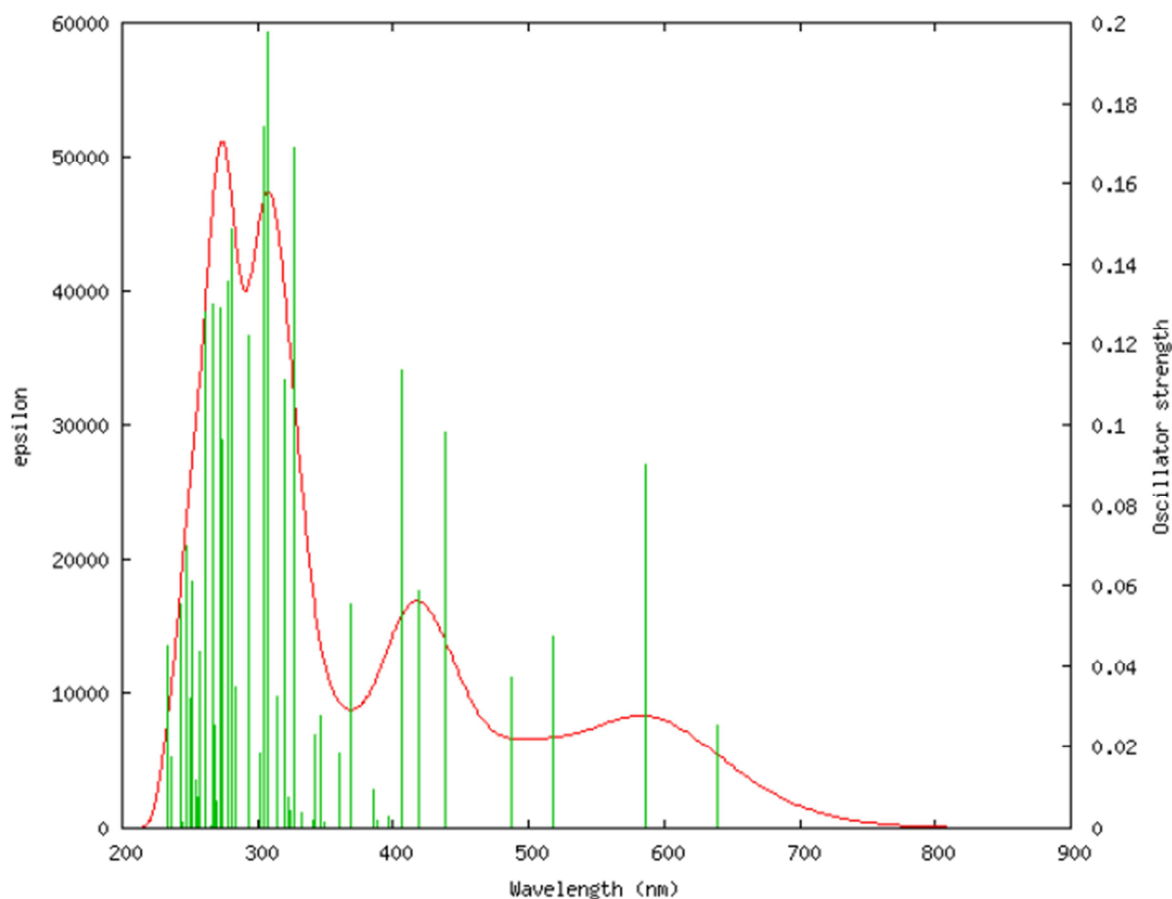
**Figure 39** : Structures retenues pour les calculs DFT.

En plus de limiter les recombinaisons de charges, le second rôle de ce substituant est d'apporter encore un effet électro-donneur au complexe étudié. Et comme le montre les résultats DFT, la LUMO se retrouve donc localisée plus proche de l'unique fonction d'ancrage CO<sub>2</sub>H (**Figure 40**) comparé au composé **C2**. Ceci pouvant permettre d'améliorer les injections de charges depuis le colorant vers le semi-conducteur.



**Figure 40** : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe C8.

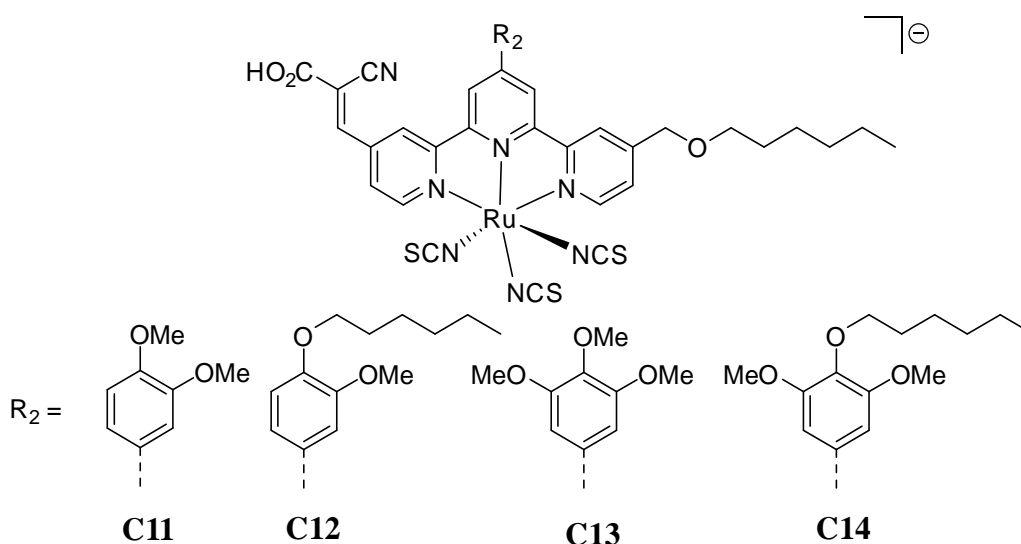
Au vue de ces résultats, 4 complexes (**C7**, **C8**, **C9** et **C10**, **Figure 39**) vont être synthétisés en partant de la vanilline et du syringaldéhyde. Des calculs supplémentaires ont été effectués en changeant la chaîne hexyloxyméthyle présente en position 4'' par une chaîne méthoxyméthyle, plus courte. Aucun changement n'est observable ni pour le spectre d'absorption théorique, ni pour les localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO. Les chaînes hexyles sont préférentiellement gardées pour leurs caractères plus hydrophobes. Cependant, le spectre d'absorption prévue de cette nouvelle structure possède un léger effet hypsochrome de 30 nm au niveau de la MLCT (**Figure 41**) par rapport au complexe **C2**. Cela ne favorise pas l'absorption du colorant dans le proche IR.



**Figure 41** : Spectre d'absorption théorique du complexe **C8**.

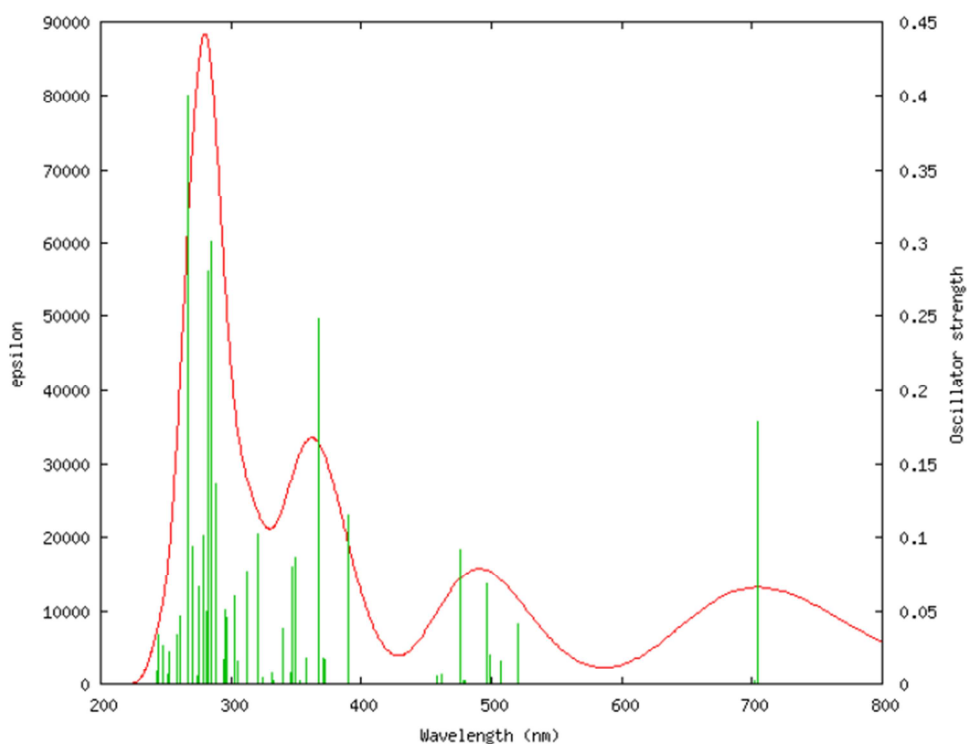
Ce problème peut être résolu, toujours en théorie, en remplaçant la fonction d'ancrage  $\text{CO}_2\text{H}$  du composé **C8** par une fonction acide cyanoacrylique formant ainsi un nouveau complexe, le colorant **C12** (**Figure 42**).





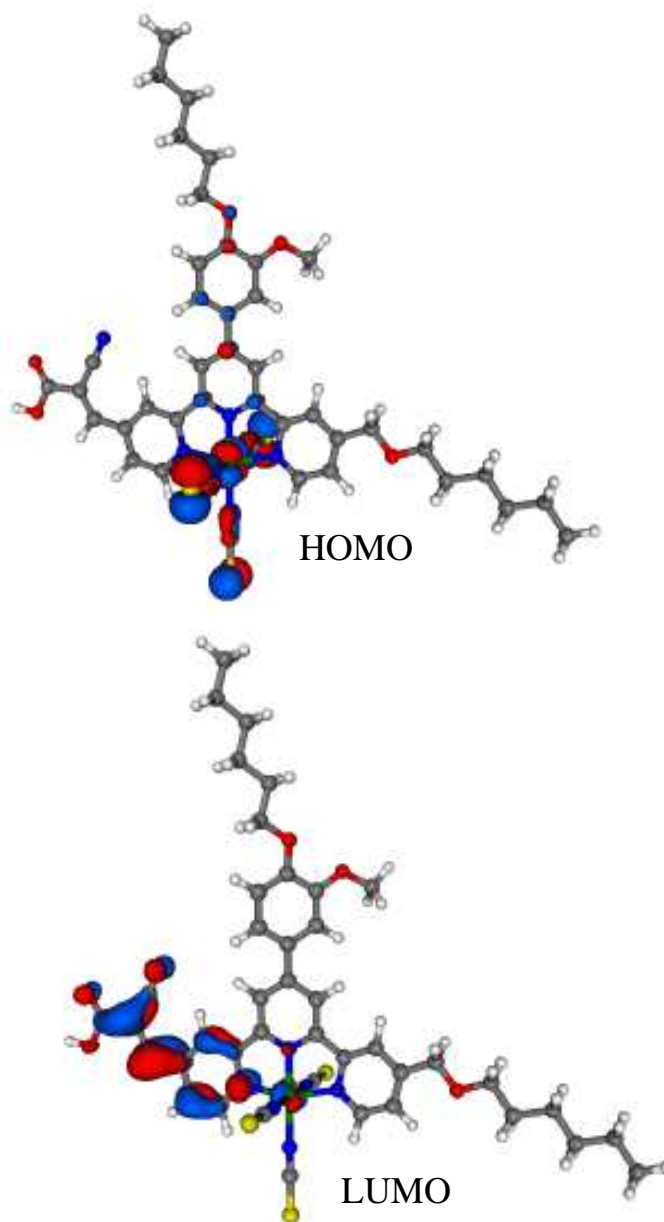
**Figure 42** : Structures proposées pour les calculs DFT.

L'addition du caractère électro-attracteur du groupe nitrile permet une forte stabilisation de la LUMO du composé. Le gap énergétique est ainsi réduit et entraîne un effet bathochrome important de 125 nm et 80 nm respectivement pour les MLCT et LLCT du complexe **C12** comparés au **C8**. La réponse spectrale pourrait s'étendre au-delà des 900 nm (**Figure 43**). Le renforcement des systèmes  $\pi$ -conjugués permet d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires créant un effet hyperchrome sur l'absorption.



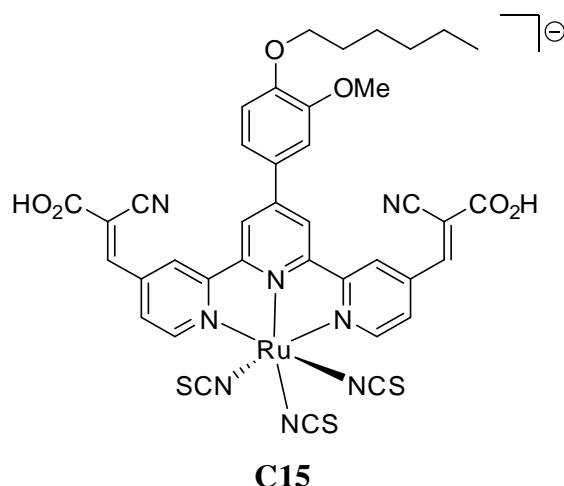
**Figure 43** : Spectre d'absorption théorique du complexe **C12**.

Pour ce nouveau composé **C12**, la HOMO est une nouvelle fois localisée sur la partie électro-donneur. La LUMO est essentiellement située très proche de la fonction d'ancrage, pouvant améliorer les injections de charges et donc l'efficacité de la cellule DSSC (**Figure 44**). Au vue de ces résultats, 3 autres complexes **C11**, **C13** et **C14** (**Figure 42**) sont souhaités en partant de la vanilline et du syringaldéhyde.



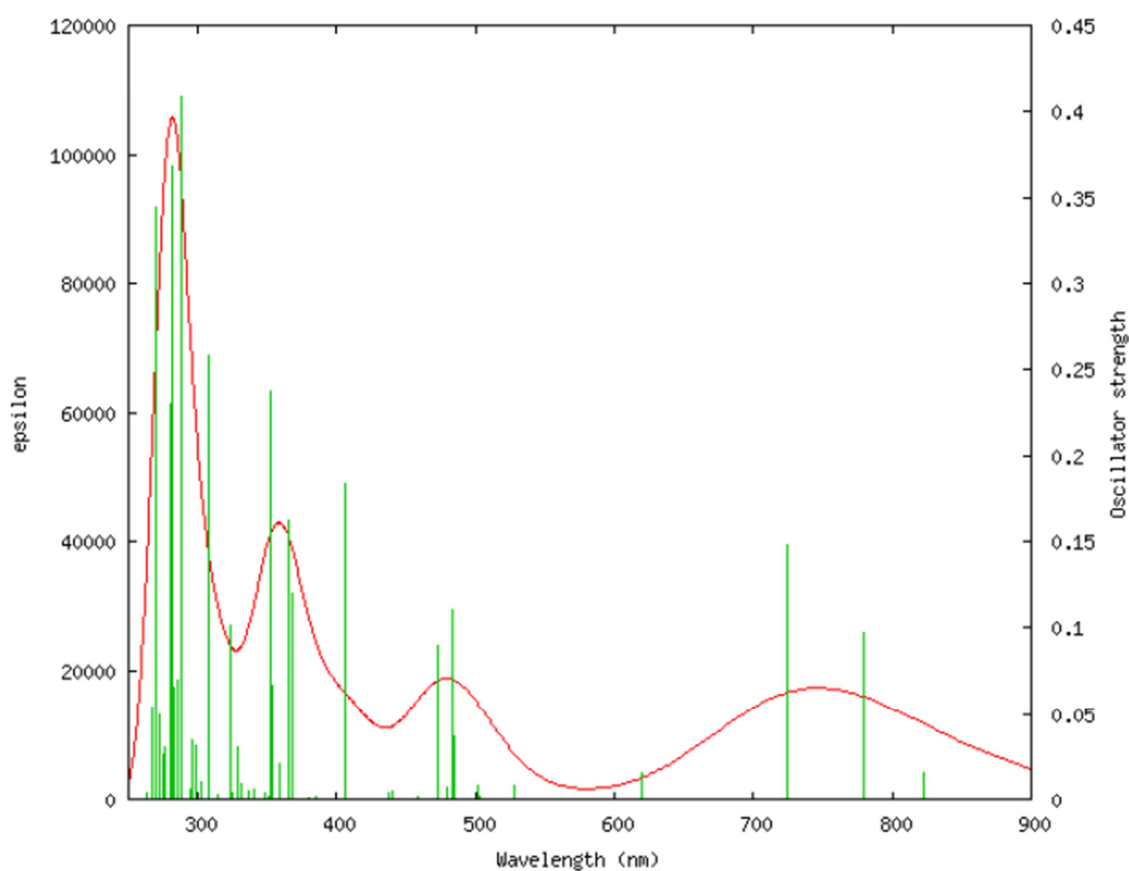
**Figure 44** : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C12**.

Une dernière structure possible peut alors être décrite. Il s'agit tout simplement de positionner deux fonctions acides cyanoacryliques en positions 4 et 4'' sur la tpy pour revenir à un complexe à ligand tpy symétrique (**Figure 45**).



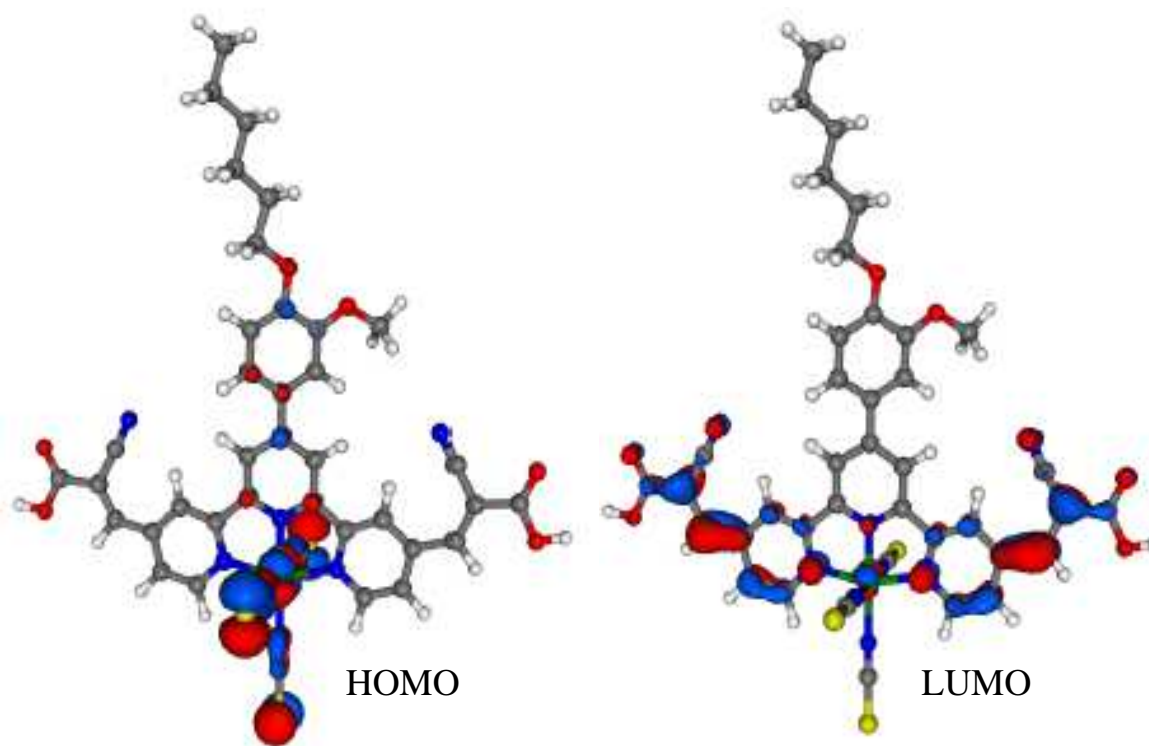
**Figure 45** : Structure du complexe **C15** proposée pour les calculs DFT.

Ce nouveau colorant **C15** posséderait une MLCT avec un effet bathochrome d'environ 35 nm comparé au complexe **C12**. Ceci est dû à l'ajout d'un second groupe d'ancrage électro-attracteur. Cette nouvelle bande MLCT maintenant pointée à 740 nm pourrait s'étendre jusqu'à 1000 nm avec en plus un effet hyperchrome dû à l'augmentation de la conjugaison (**Figure 46**).



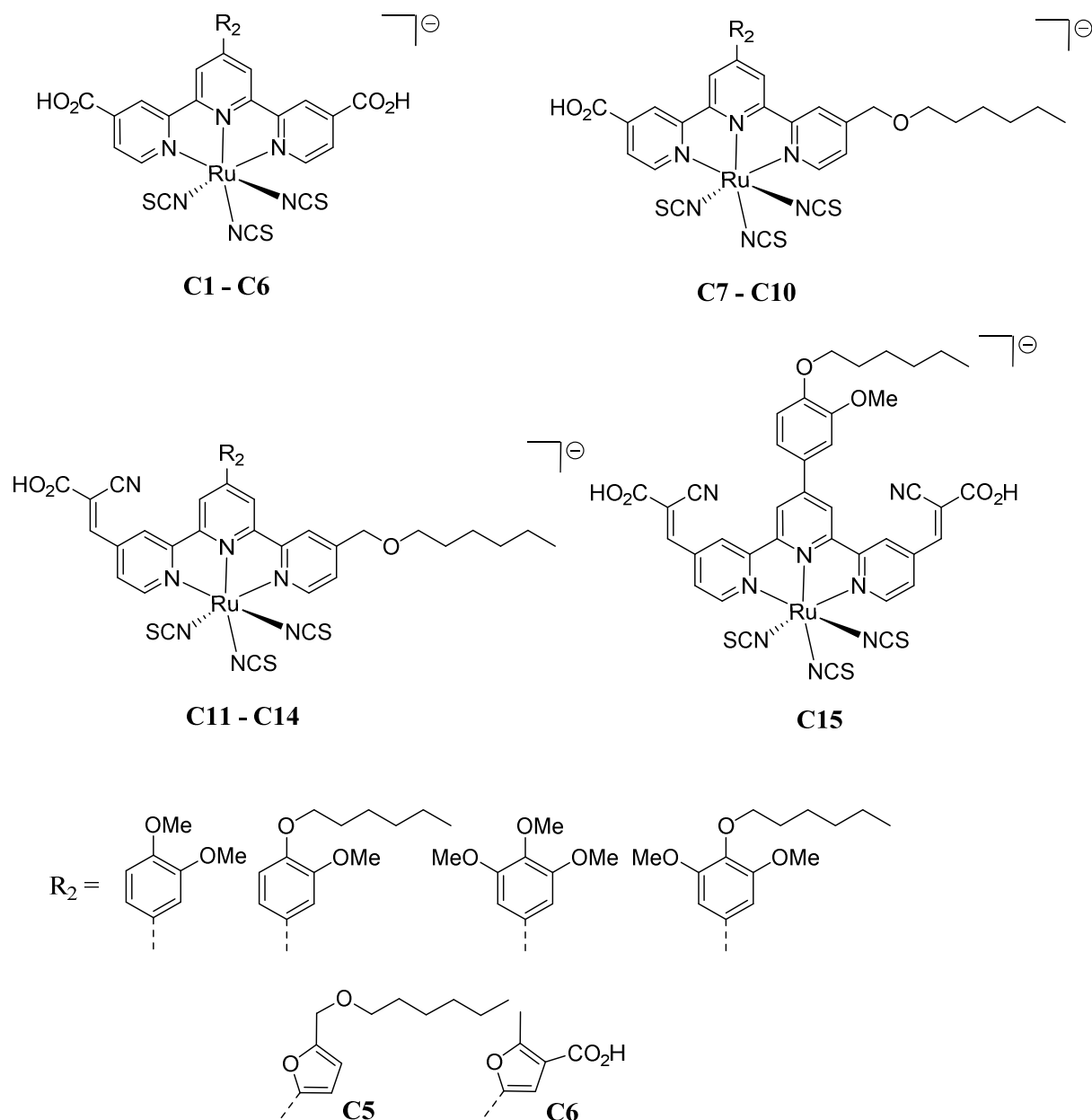
**Figure 46** : Spectre d'absorption théorique du complexe **C15**.

En regardant la LUMO, nous pouvons nous apercevoir qu'elle reste localisée proche des fonctions d'ancrages sans être répartie sur toute la terpyridine comme c'était le cas pour les structures analogues **C1** à **C6**. Nous pouvons donc nous attendre à des injections de charges qui seront peu affaiblies comparé au complexe **C12**.



**Figure 47** : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C15**.

Ces calculs de modélisation moléculaire nous ont permis d'optimiser la structure du *black dye*. Il s'agissait de positionner les différentes LUMO plus proches des fonctions d'ancrages pour de meilleurs transferts de charges depuis le colorant vers le semi-conducteur. Des ajouts de groupes conjugués à effets électro-donneurs et/ou électro-attracteurs pourraient également permettre une meilleure absorption des composés dans le proche infra-rouge. Les premières structures retenues pour cette thèse et qui vont être synthétisées et étudiées sont résumées en **Figure 48**.



**Figure 48** : Complexes retenus pour la synthèse de nouveaux colorants.

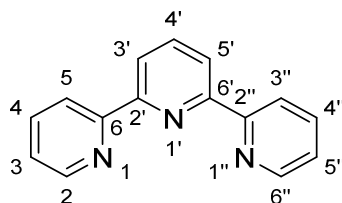
## B. Partie expérimentale

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la « dépendante du temps DFT » (TD-DFT : Time-Dependent) ont été utilisées comme méthodes de calculs en respectant 3 étapes : la géométrie fondamentale de chaque structure a été optimisée sans contrainte de symétrie. Les données vibratoires ont toutes été calculées avec la même théorie pour vérifier que les structures optimisées correspondent bien à des minimas réels pour les potentielles de surfaces énergétiques.

Les énergies de transitions verticales des états excités ont été calculées avec la méthode TD-DFT. Tous ces calculs ont été réalisés en utilisant le Pack Gaussian 09<sup>96</sup> avec la fonctionnelle PBE0<sup>97</sup>. Pour les colorants organiques, cette fonction hybride rend fiable non seulement les transitions de valences mais aussi les excitations à caractères « transfert de charge », à condition qu'il y est suffisamment de recouvrements orbitaux<sup>98</sup>. Pour tous les calculs, nous avons considéré la pseudo potentiel relativiste LANL2DZ<sup>99,100</sup> en combinaison avec son ensemble de bases associées pour les atomes de ruthénium (16 électrons 4s, 4p, 4d, 5s); les atomes d'hydrogènes, de carbones, d'azotes et de sulfures ont été décrits avec la base 6-31G(d). Les effets de solvants ont été systématiquement inclus au moyen du Modèle de Continuum Polarisable (PCM)<sup>101</sup>, en se basant sur le diméthylformamide (DMF,  $\epsilon = 37,219$ ). Les spectres « bâtons » permettant de tracer les courbes d'absorbances ont été réalisés à l'aide d'une convolution par une fonction Gaussienne (FWHM = 3000 cm<sup>-1</sup>), et les orbitales ont été tracées avec un seuil de 0,03 u.a.

### III. Voies de synthèses des ligands 2,2':6', 2''-terpyridines

La 2,2':6',2''-terpyridine est un ligand tridentate constituée de 3 entités pyridines (**Figure 49**).



**Figure 49** : Structure moléculaire de la 2,2':6',2''-terpyridine.

La 2,2':6',2''-terpyridine a été élaborée pour la première fois en 1932 comme sous-produit de la synthèse d'une bipyridine par Morgan et Burstall<sup>102</sup>. De nombreuses fonctionnalisations y sont possibles et sa facilité à se coordonner avec de nombreux métaux lui vaudra de très nombreuses applications<sup>103</sup>.

<sup>96</sup> Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H. et al. Gaussian 09 Citation. Disponible à : <http://gaussian.com/g09citation/>. (Accès : 2 mai 2017)

<sup>97</sup> Adamo, C. & Barone, V. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999)

<sup>98</sup> Jacquemin, D., Perpète, E. A., Ciofini, I. & Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **42**, 326 (2009)

<sup>99</sup> Hay, P. J. & Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985)

<sup>100</sup> Wadt, W. R. & Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985)

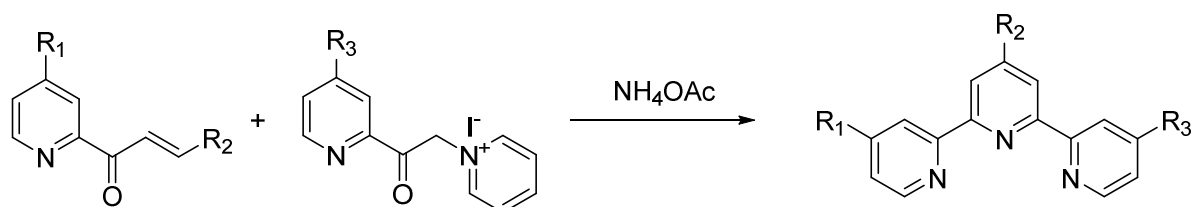
<sup>101</sup> Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005)

<sup>102</sup> Morgan, G. T. & Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.*, 20 (1932)

<sup>103</sup> Schubert, U. S., Winter, A. & Newkome, G. R. *Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and life Science application*. John Wiley & Sons, États-Unis (2012)

Nous pouvons citer les capteurs de gaz<sup>104</sup>, la dépollution des eaux<sup>105,106</sup>, la catalyse<sup>107</sup>, le domaine de la radiothérapie<sup>108</sup>, la recherche anti-tumorale<sup>109</sup> ou encore les applications photovoltaïques. Aujourd'hui, il existe un grand inventaire des voies de synthèses de la terpyridine<sup>103</sup>. D'ordinaire, 2 voies majoritaires existent : la construction de cycles et le couplage croisé.

Les constructions de cycles s'effectuent par des synthèses dérivées de la méthode de Hantzsch. Cette méthode permet d'obtenir un dérivé pyridine en faisant réagir un aldéhyde avec deux équivalents d'un  $\beta$ -céto ester en présence d'acétate d'ammonium. Aujourd'hui, le procédé le plus commun pour la synthèse des terpyridines est sans doute la fameuse condensation de Kröhnke<sup>110</sup> (**Figure 50**).



**Figure 50** : Méthode de Kröhnke pour la synthèse des 2,2':6',2''- terpyridines.

La méthode de Kröhnke permet d'élaborer une terpyridine en 3 étapes. Il y a d'abord la formation d'une azachalcone et d'un sel de pyridinium. Ces deux composés vont ensuite réagir en présence d'acétate d'ammonium pour former une terpyridine.

Dans un premier temps, l'azachalcone est formée à température ambiante par une réaction d'aldolisation-crotonisation entre un dérivé acétylpyridine et un aldéhyde (hétéro)aromatique en présence d'une base forte comme la soude ou encore la potasse (**Figure 51**).

<sup>103</sup> Scubert, U. S., Winter, A. & Newkome, G. R. *Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and life Science application*. John Wiley & Sons, États-Unis (2012)

<sup>104</sup> Naidji, N., Husson, J., Et Taouil, A., Brunol, E., Sanchez, J. B., Berger, F., Rauch, J. Y. & Guyard, L. *Synth. Met.* **221**, 214 (2016)

<sup>105</sup> Cho, E. J., Jeong, I. Y., Lee, S. O., Han, W. S., Kang, J. K. & Jung, J. H. *Tetrahedron Lett.* **49**, 1076 (2008)

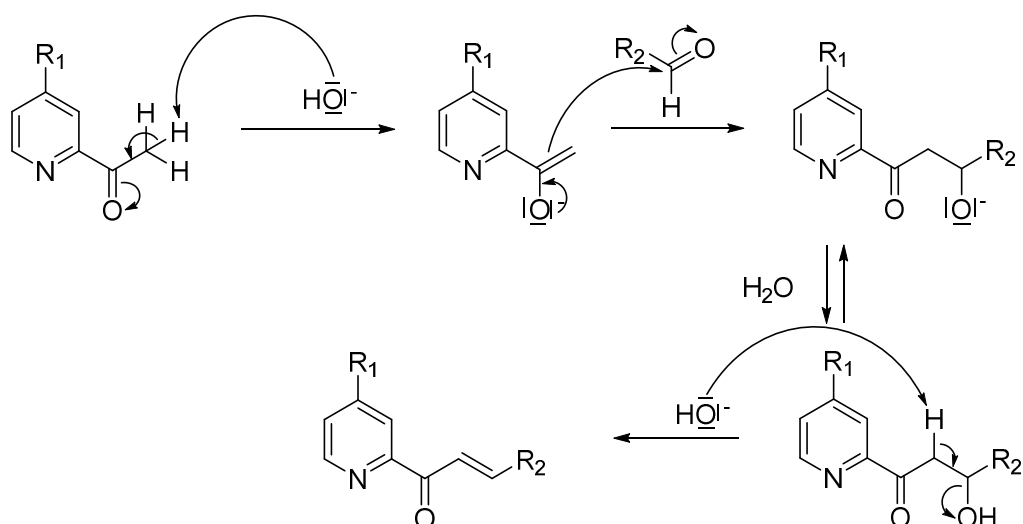
<sup>106</sup> Sattari, E., Moazzen, E., Amini, M., Ebrahimzadeh, H. & Heravi, M. R. P. *Acta Chim. Slov.* **60**, 124 (2013)

<sup>107</sup> Liu, H. & Hua, R. *Tetrahedron* **72**, 1200 (2016)

<sup>108</sup> Ismail, M. B., Booyesen, I. N., Hosten, E. & Akerman, M. P. *J. Organomet. Chem.* **1**, 833 (2017)

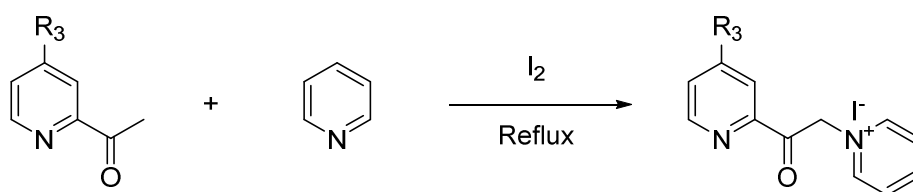
<sup>109</sup> Ma, Z., Cao, Y., Li, Q., Guedes Da Silca, M. F. C., Fraústo Da Silva & Pombeiro, A. J. L. *J. Inorg. Biochem* **104**, 704 (2010)

<sup>110</sup> Kröhnke, F. *Synthesis* **1**, 1 (1976)



**Figure 51** : Formation de l'azachalcone par une réaction d'aldolisation-crotonisation.

Dans un deuxième temps, un sel de pyridinium activé est préparé selon la réaction d'Ortoleva-King<sup>111</sup>. Le dérivé acétylpyridine est chauffé au reflux de la pyridine en présence d'iode (**Figure 52**).

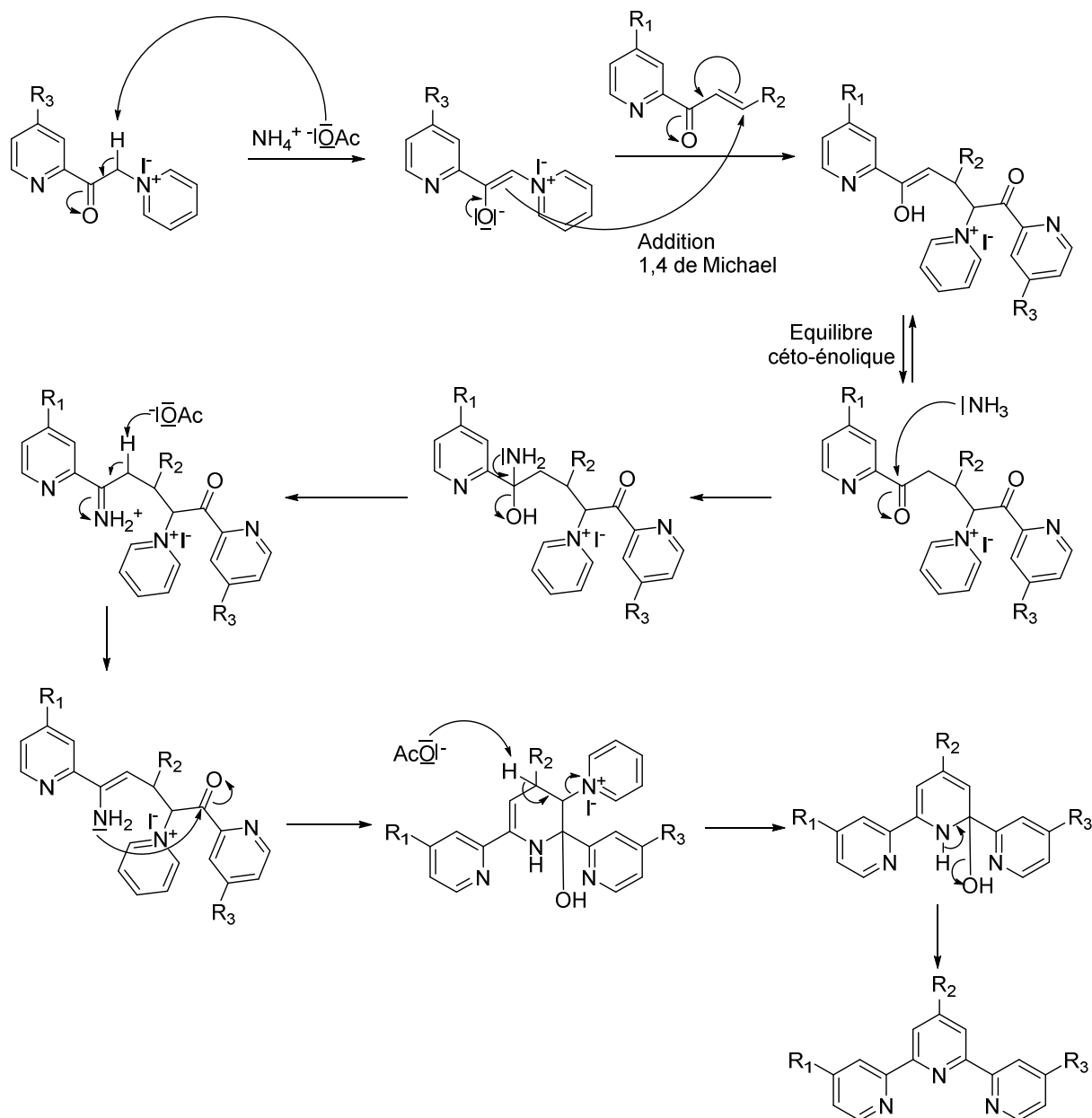


**Figure 52**: Préparation du sel de pyridinium.

L'étape finale est une addition 1,4 de Michael entre l'azachalcone et le sel de pyridinium. La réaction est initiée par l'acétate d'ammonium (**Figure 53**) et une fois la dicétone 1,5 formée, la cyclisation est entretenue par la même source d'ammonium avec un mécanisme semblable à celui proposé par Hantzsch.

<sup>111</sup> Kröhnke, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 225 (1963)





**Figure 53** : Dernières étapes de la méthode de Kröhnke.

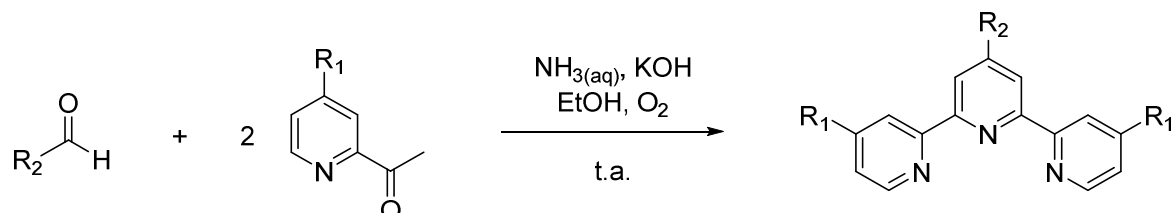
Ce protocole permet la fonctionnalisation de tps aussi bien symétriques que dissymétriques en positions 4, 4' et 4'' avec des rendements très variables. La réduction des déchets pour une chimie plus verte peut être soutenue par l'utilisation de liquides ioniques<sup>112</sup>, d'irradiations micro-ondes<sup>113</sup> ou encore en utilisant des conditions sans « solvants »<sup>114</sup>. La limitation des déchets peut aussi avoir lieu en synthétisant la terpyridine en one-pot selon la méthode de Hanan.

<sup>112</sup> Jadhav, S. V., Ingole, P. G. & Bajaj, H. C. *Synth. Commun.* **40**, 1142 (2010)

<sup>113</sup> Tu, S., Li, T., Shi, F., Wang, Q., Zhang, J. Xu, J., Zhu, X., Zhang, X. & Zhu, S. *Synthesis* **18**, 3045 (2005)

<sup>114</sup> Cave, G. W. V. & Raston, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 3258 (2001)

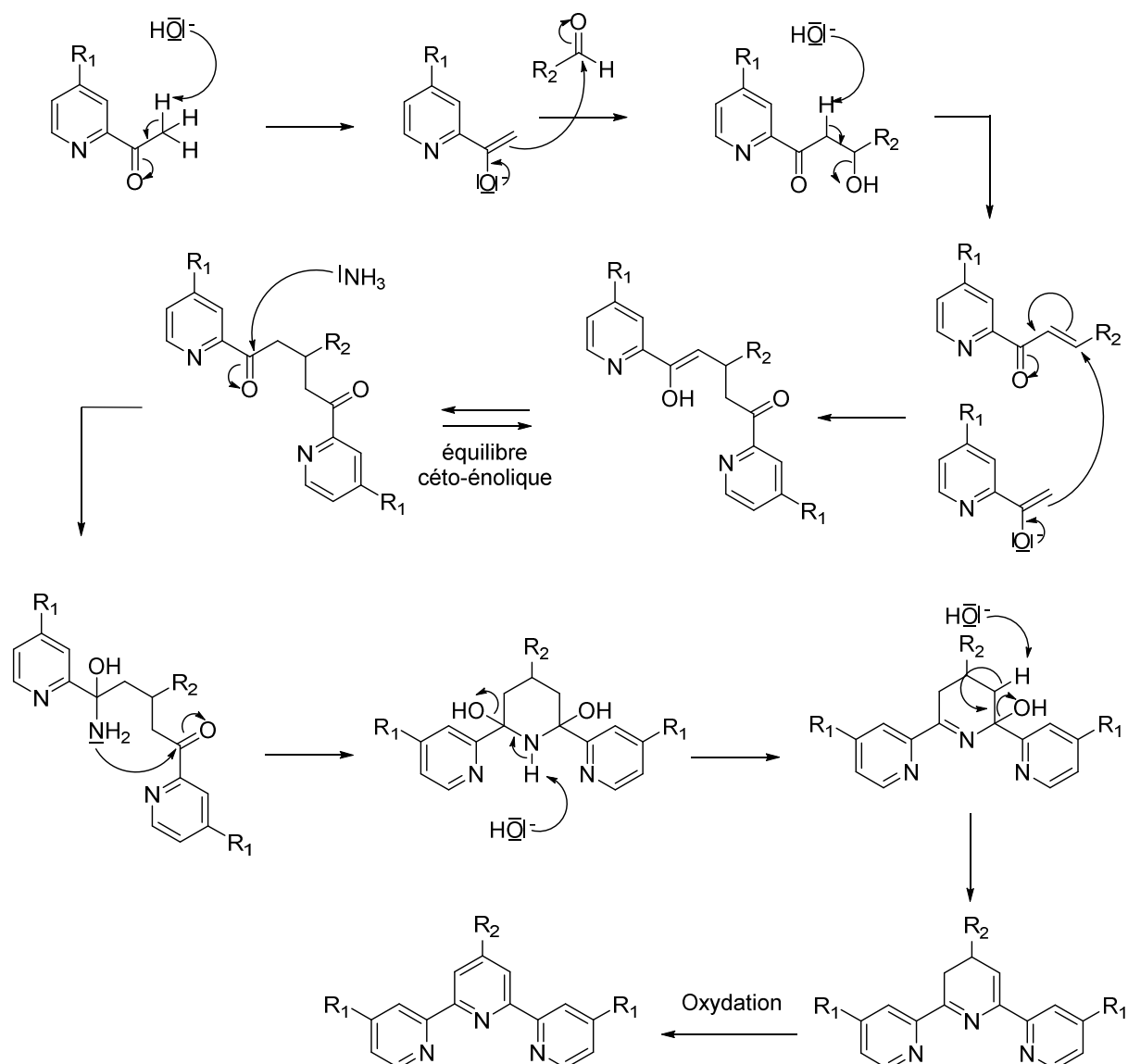
La synthèse de Hanan est très simple du point de vue de sa mise en œuvre. Elle consiste à faire réagir un aldéhyde avec 2 équivalents d'un dérivé acétylpyridine dans l'éthanol en présence de potasse et d'une solution aqueuse d'ammoniaque<sup>115</sup> (**Figure 54**). La réaction se déroule majoritairement à température ambiante et la plupart du temps, la tpy précipite et peut être directement isolée par filtration.



**Figure 54** : Méthode de Hanan pour la synthèse des 2,2':6',2''-terpyridines.

Le mécanisme est similaire à celui de la synthèse de Kröhnke. Une azachalcone est produite à partir de l'aldéhyde et d'un premier équivalent du dérivé acétylpyridine en présence de soude, c'est l'étape d'aldolisation-crotonisation. Cette énone va ensuite réagir selon l'addition 1,4 de Michael avec le deuxième équivalent de l'acétylpyridine pour former une dicétone 1,5. Puis l'ammoniaque va permettre la cyclisation toujours selon le procédé de Hantzsch (**Figure 55**). La méthode de Hanan ne permet d'obtenir que des tpy's symétriques avec des substituants en positions 4 et 4'' qui sont identiques, c'est la contrainte de cette approche.

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

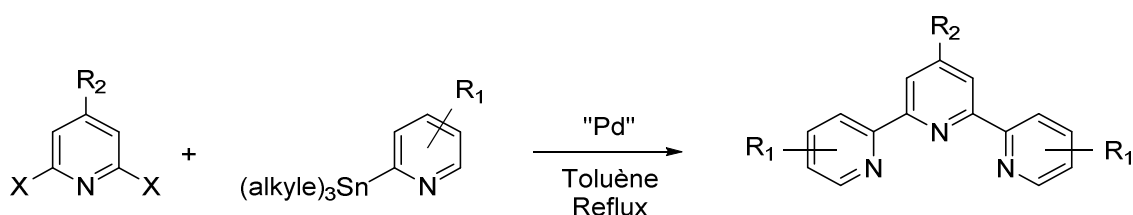


**Figure 55** : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une terpyridine par la méthode de Hanan.

En regardant de plus près, les 2 méthodes qui viennent d'être citées, possèdent des limitations. En effet, le substrat aldéhyde choisi doit être aromatique pour éviter une énolisation au cours du processus de la synthèse. Certains groupes fonctionnels sont à l'origine d'une diminution des rendements des réactions, notamment les groupes électrodonneurs. Ils vont diminuer le caractère électrophile de la fonction carbonyle, ce qui entraîne une diminution de la réactivité.

D'autres réactions sont alors envisageables pour avoir accès à une plus grande diversité des motifs tpy, on peut citer la aza-rétro Diels-Alder<sup>116</sup>, la méthode de Pott introduisant des dithioacétales<sup>117</sup>, les conditions de Fallahpour pour des tpy 5,5''-disubstituées<sup>118</sup> ou encore les couplages organométalliques.

Les couplages les plus efficaces pour la synthèse des terpy sont ceux catalysés par le palladium avec la réaction de Stille<sup>119</sup>. Un organostannylé réagit avec un dérivé halogéné en présence d'un catalyseur au palladium pour former une liaison C-C entre deux cycles pyridiniques. La réaction s'effectue généralement au reflux du toluène (**Figure 56**).



**Figure 56** : Couplage de Stille pour la formation d'une 2,2':6',2''-terpyridine.

Ce type de procédé permet la fonctionnalisation des tpy mais la sélectivité reste limitée. De plus, malgré une bonne électrophilie de la part de son partenaire de couplage, l'organostannylé lui reste pauvre en électron dû à une faible aromaticité du cycle. Il y a donc une diminution de la réactivité de ces composés qui sont par ailleurs des précurseurs difficiles à élaborer.

La méthode de Hanan convient très bien pour la synthèse des ligands terpyridines symétriques que nous voulons préparer. En revanche, il faudra s'appropriier le modèle de Kröhnke pour élaborer les complexes à ligands terpy dissymétriques. Pour chacun de ces ligands, les premières étapes vont d'abord consister en la préparation des différents aldéhydes pour la fonctionnalisation en 4', et des dérivés acétylpyridines pour les substitutions en 4 et 4''.

<sup>116</sup> Pabst, G. R., & Sauer, J. *Tetrahedron* **55**, 5067 (1999)

<sup>117</sup> Potts, K. T., Usifer, D. A., Guadalupe, A. & Abruna, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3961 (1987)

<sup>118</sup> Fallahpour, R. A., Neuburger, M. & Zehnder, M. *Polyhedron* **18**, 2445 (1999)

<sup>119</sup> Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Illarduya, J. M. & Espinet, P. *ACS Catal.* **5**, 3040 (2015)