

Élaboration du précurseur acétylpyridine

Les aldéhydes aromatiques utilisés pour cette nouvelle étude de colorants ne changent pas : il s'agit des dérivés de la vanilline et du syringaldéhyde. Nous allons donc nous intéresser à la réalisation d'un précurseur de la famille des acétylpyridine en vue de la préparation de différentes azachalcones.

La 1-[(4-hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl]éthanone **10** n'a pas pu être synthétisée à partir de la 4-(hexyloxyméthyl)pyridine par la méthode de Caronna¹²⁰ contrairement à ce qui avait été possible pour l'acylation de l'isonicotinate d'éthyle (**Figure 82**). En effet le caractère électro-donneur de la chaîne hexyloxyméthyle diminue fortement la réactivité du cycle pyridinique protoné sur le radical acétaldéhyde formé au cours de la réaction.

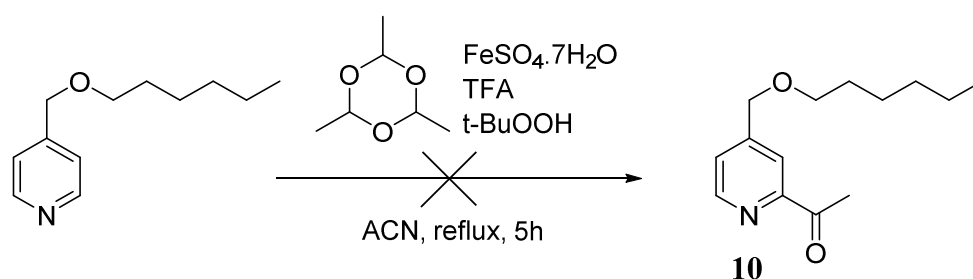


Figure 82 : Échec de l'acylation sur la 4-(hexyloxyméthyl)pyridine par la méthode de Caronna.

La nouvelle stratégie mise en place consiste à réduire la fonction ester du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9** en alcool primaire, par l'intermédiaire d'un excès de borohydrure de sodium au reflux de l'éthanol (**Figure 83**). Cependant, cette étape n'est possible qu'après la protection de la fonction carbonyle, protection qui a été réalisée par l'éthylène glycol au reflux du toluène en milieu acide¹³¹ pour aboutir au (2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-4-yl) carboxylate d'éthyle **11**. La réaction étant réversible, l'utilisation d'un appareil à Dean et Stark est alors nécessaire pour éliminer l'eau produite au cours de la synthèse.

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

¹³¹ Jacques, A., Cerfontaine, S. & Elias, B. *J. Org. Chem.* **80**, 11143 (2015)

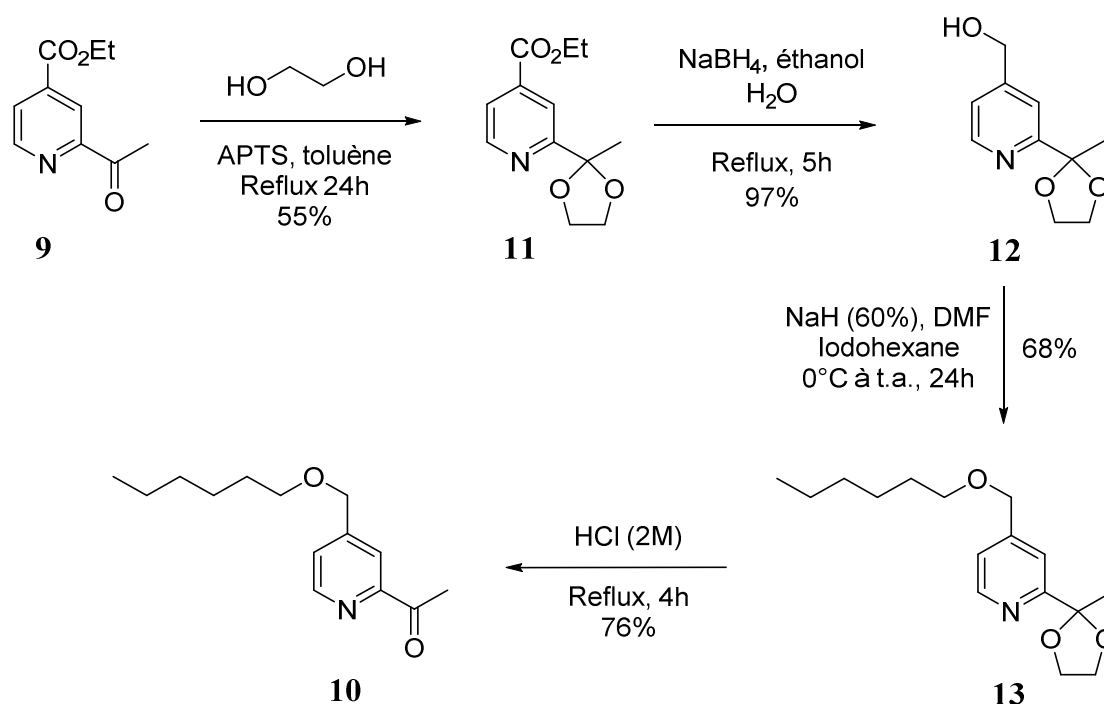


Figure 83 : Synthèse de la 1-[(4-hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl]éthanone **10**.

Après les étapes de protection et de réduction, une *O*-alkylation est réalisée avec l'iodohexane sur la 1-(4-hydroxyméthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxan-2-yl)pyridine **12**. La 4-(hexyloxyméthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxan-2-yl)pyridine **13** est alors obtenue. La déprotection de la fonction acétal est alors effectuée en milieu aqueux acide au reflux. Plusieurs grammes de la 1-[(4-hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl]éthanone **10** peuvent alors être obtenus¹³².

B. Élaboration des azachalcones

Les azachalcones sont utilisées pour de nombreuses applications. On peut notamment citer la détection de métaux¹³³, leur comportement antimicrobien¹³⁴ et évidemment leur utilisation comme précurseur pour la synthèse de terpyridines. Pour leur élaboration, la réaction d'aldolisation est permise entre un aldéhyde aromatique et un énolate accessible par déprotonation en *alpha* du carbonyle sur le dérivé acétylpyridine. Après dissolution des réactifs dans l'éthanol, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est ajoutée au goutte-à-goutte. Le milieu jaunit immédiatement, signe de la présence d'une fonction énone nouvellement formée (**Figure 84**).

¹³² Charrier, F., Husson, J. & Guyard, L. *Molbank*, M940 (2017)

¹³³ Dhar, P. C., Pal, A., Mohanty, P. & Bag, B. *Sens. Actuators B Chem.* **219**, 308 (2015)

¹³⁴ Nowakowska, Z., Wyrzykiewicz, E. & Kedzia, B. *Il farm.* **56**, 325 (2001)

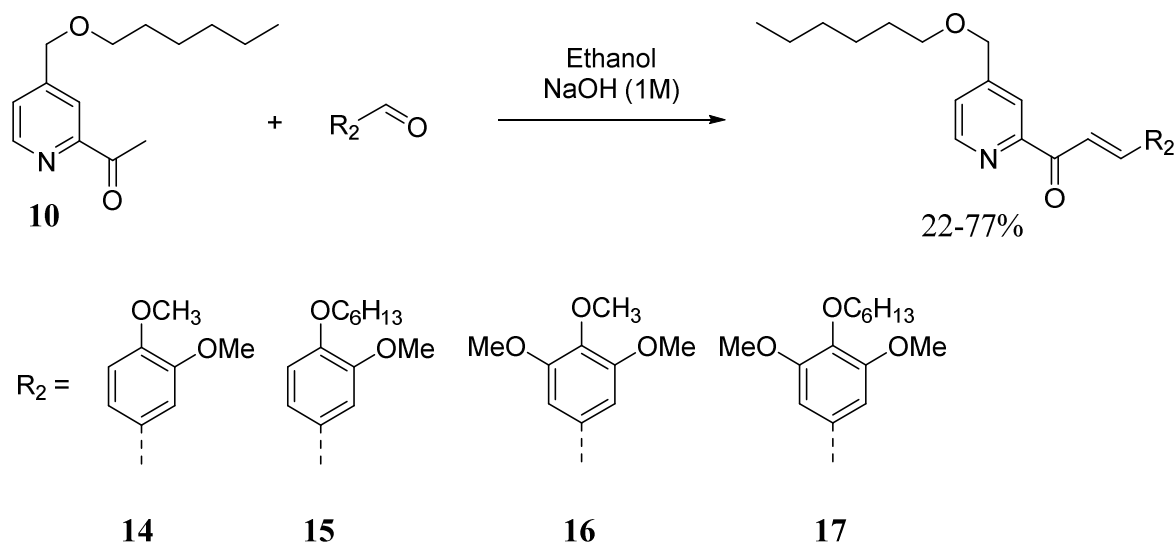


Figure 84 : Formation des azachalcones.

Pour cette synthèse, la température du milieu réactionnel lors de de l'ajout de NaOH est un facteur clef. En effet, le rendement de la réaction augmente lorsque la température diminue. Pour l'obtention de la 3-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1-(4-(hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one **16**, le rendement est de 2 % à 5°C et est amélioré jusqu'à 77 % en réalisant la réaction entre -10 et -15°C (**Tableau 5**).

Tableau 5 : Influence de la température du milieu réactionnel lors de l'ajout de NaOH (1M) pour l'élaboration de l'azachalcone **16**.

T (°C)	Temps de reaction (h)	Rdt (%)
t.a.	7	Traces
5	7	2
0	19	23
-10 à -15	5	77

Les conditions à basse température sont donc privilégiées pour réaliser les cétones α,β -insaturées. La cyclisation de ces dernières va permettre d'obtenir les terpyridines souhaitées.

C. Cyclisation des azachalcones pour l'obtention des ligands terpyridines

La dernière étape de la méthode de Kröhnke est la cyclisation entre une azachalcone et un sel de pyridinium. Ce dernier est préparé à partir du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9** au reflux de la pyridine en présence d'iode¹³⁵ (**Figure 85**).

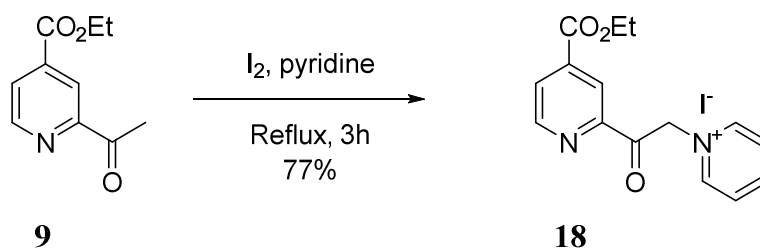


Figure 85 : Synthèse du iodure de 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium (**18**).

Le 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium **18** peut ensuite réagir avec divers azachalcones au reflux d'un solvant polaire protique en présence d'acétate d'ammonium (**Figure 86**). L'utilisation du méthanol comme solvant offre un rendement de 21% pour l'obtention du ligand 4'-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle **L29**. En utilisant l'éthanol, le chauffage du milieu réactionnel peut s'effectuer à plus haute température, ce qui accroît le rendement à 50 %. En allant dans ce sens, l'acide acétique dont le point d'ébullition est de 118°C a aussi été envisagé pour au final aboutir à un rendement plus faible de 33 %.

¹³⁵ Woodward, C. P., Coghlan, C. J., Rüther T., Jones, T. W., Hebling, Y., Cordiner, R. L., Dawson, R. E., Robinson, D. E.J.E. & Wilson, G. J. *Tetrahedron* **71**, 5238 (2015)

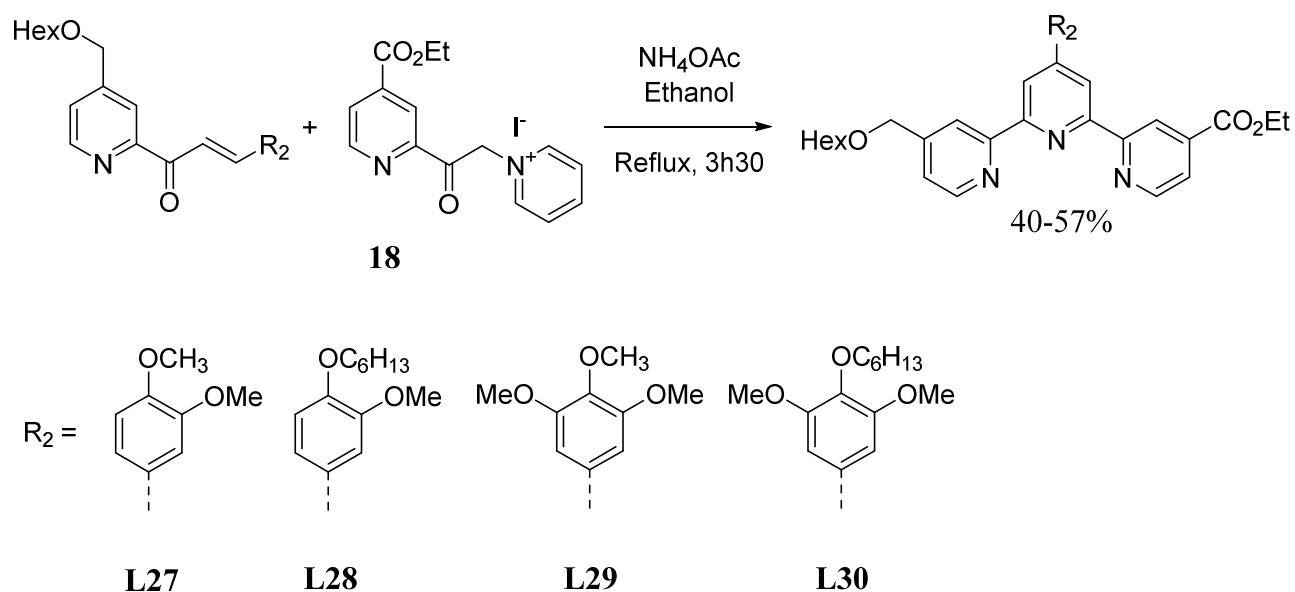
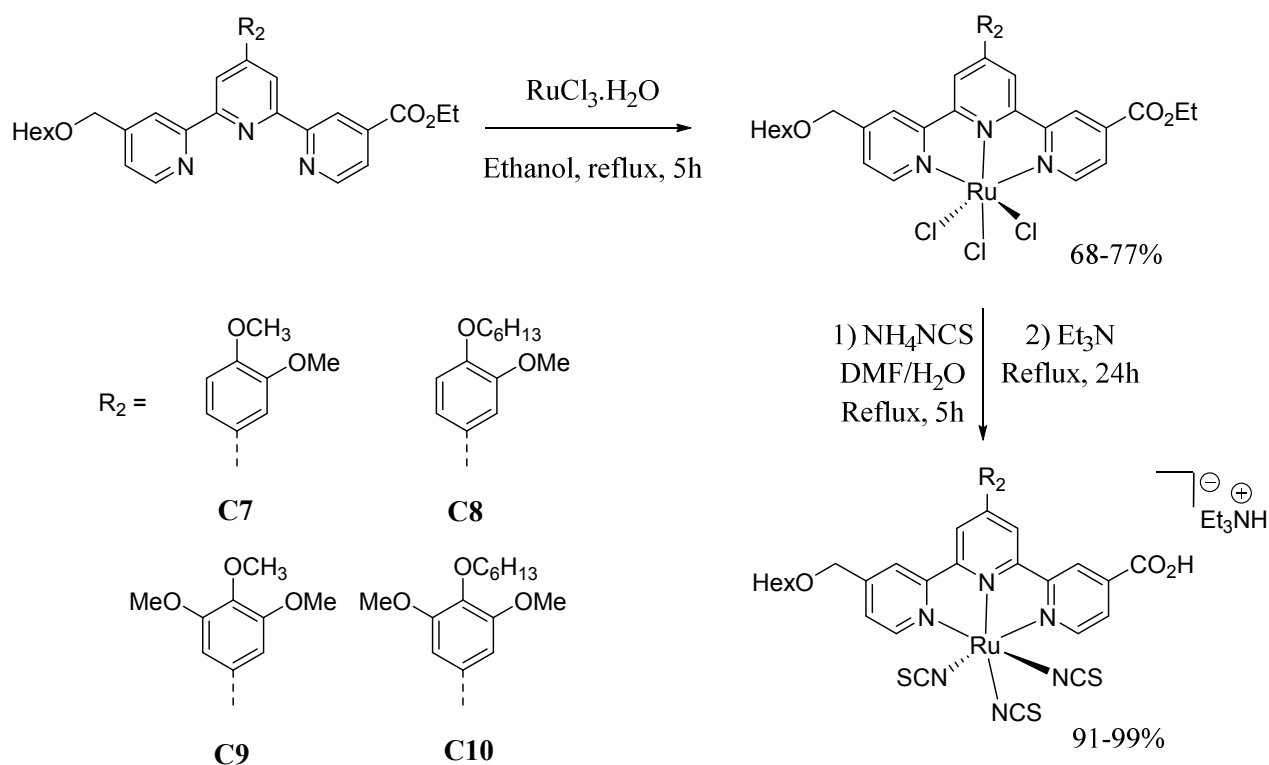


Figure 86 : Synthèse des terpyridines d'après la méthode de Kröhnke.

Ce sont donc les conditions opératoires utilisant l'éthanol comme solvant qui ont été retenues pour élaborer 4 nouveaux ligands **L27** à **L30** (**Figure 86**). Ils peuvent ainsi être utilisés directement pour former de nouveaux complexes à groupes d'ancrages CO₂H en position 4 de la terpyridine. Et nous pouvons aussi utiliser ces ligands pour accéder aux autres fonctions désirées : les acides cyanoacryliques.

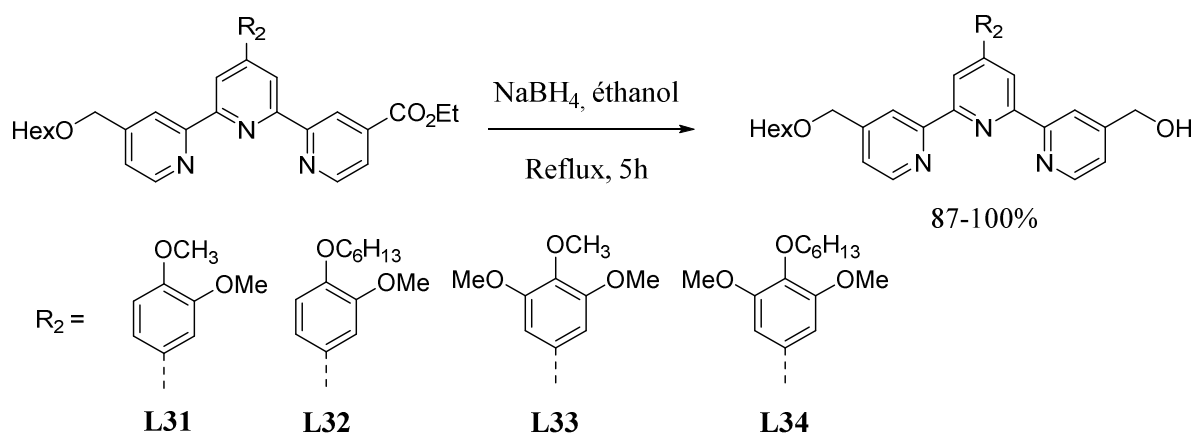
D. Synthèses des complexes à une fonction d'ancrage CO₂H en position 4

L'accès aux colorants se déroule en 2 étapes comme pour les complexes **C1** à **C4** déjà étudiés auparavant. À partir des composés synthétisés **L27** à **L30**, il y a complexation du ligand par le trichlorure de ruthénium (III). Puis il y a échange des ligands chlorés par les isothiocyanates. Enfin, l'hydrolyse de la fonction ester est réalisée par la triéthylamine (**Figure 87**). C'est ainsi que 4 nouveaux composés **C7** à **C10** pourront être étudiés en électrochimie et en photophysique.


 Figure 87 : Obtention des colorants **C7** à **C10**.

E. Synthèses des complexes à une fonction d'ancrage acide cyanoacrylique en position 4

Les ligands **L27** à **L30** sont aussi intéressants pour la préparation de colorants à une fonction d'ancrage acide cyanoacrylique en position 4 du ligand terpyridine. Dans un premier temps, il y a réduction de la fonction ester en alcool primaire au reflux de l'éthanol en présence d'un excès de borohydrure de sodium. Cette étape donne lieu aux terpys **L31** à **L34** (Figure 88).


 Figure 88 : Synthèses des terpyridines **L31** à **L34**.

Ces nouvelles terpyridines **L31** à **L34** sont solubles dans le dichlorométhane et peuvent ainsi subir une oxydation douce avec l'utilisation d'un large excès de dioxyde de manganèse à température ambiante (**Figure 89**). Ces molécules **L35** à **L38** substituées en position 4 par un groupe carboxaldéhyde seront à l'origine d'une condensation de Knoevenagel.

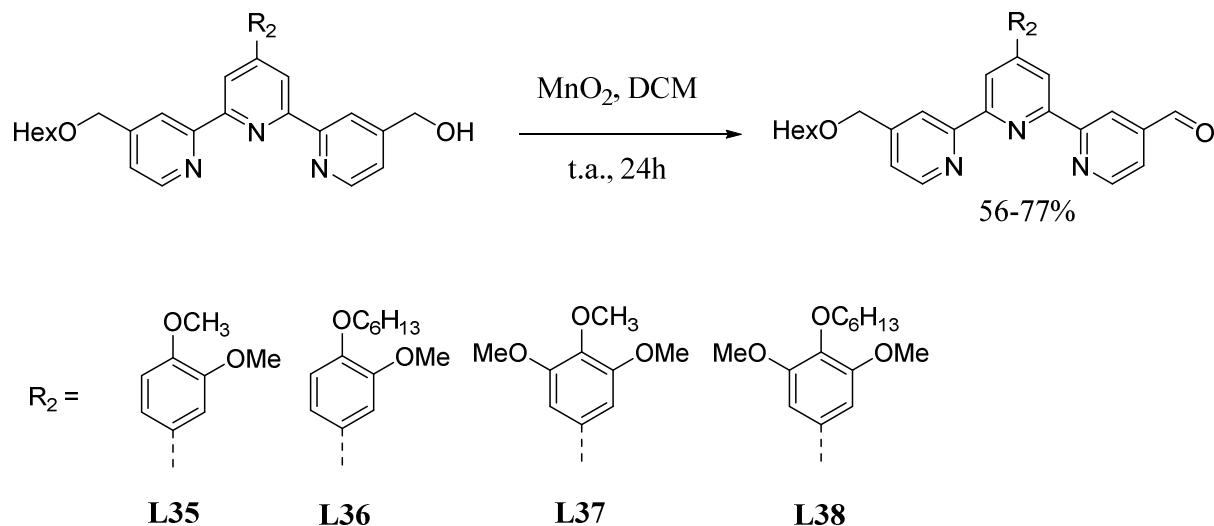


Figure 89 : Synthèse des terpyridines **L35** à **L38**.

Les conditions de Heravi *et al.* sont de nouveaux employés pour réaliser la condensation de Knoevenagel¹²⁸ (**Figure 90**). De très bons rendements sont observés (> 83 %) pour l'obtention des dérivés cyanoacrylates **L39** à **L42**.

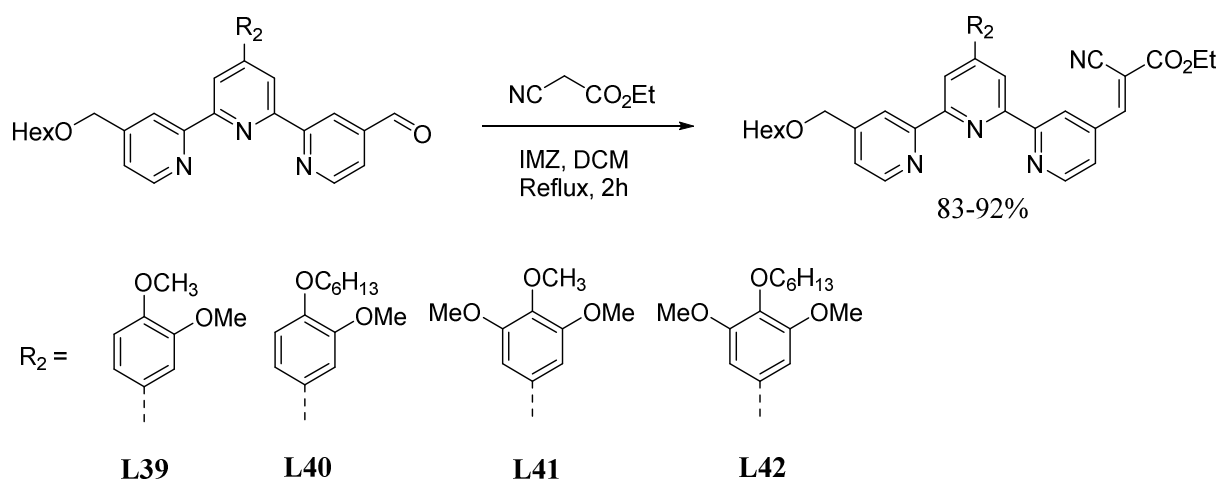


Figure 90 : Réaction de Knoevenagel pour aboutir aux composés **L39** à **L42**.

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

Afin d'élaborer les complexes **C11** à **C14**, les étapes de complexations sont réalisées selon les conditions déjà vues auparavant lors de la synthèse des colorants **C1** à **C4**. À partir du ligand **L42**, le trichlorure de ruthénium (III) est complexé par le ligand terpyridine au reflux de l'éthanol. Puis dans le but d'élaborer le complexe de ruthénium (II), le solide obtenu est mis au reflux du DMF en présence d'isothiocyanate d'ammonium et de triéthylamine. Les résultats analytiques montrent qu'il y a eu une dégradation du groupe cyanoacrylate lors de la dernière étape de synthèse (**Figure 91**).

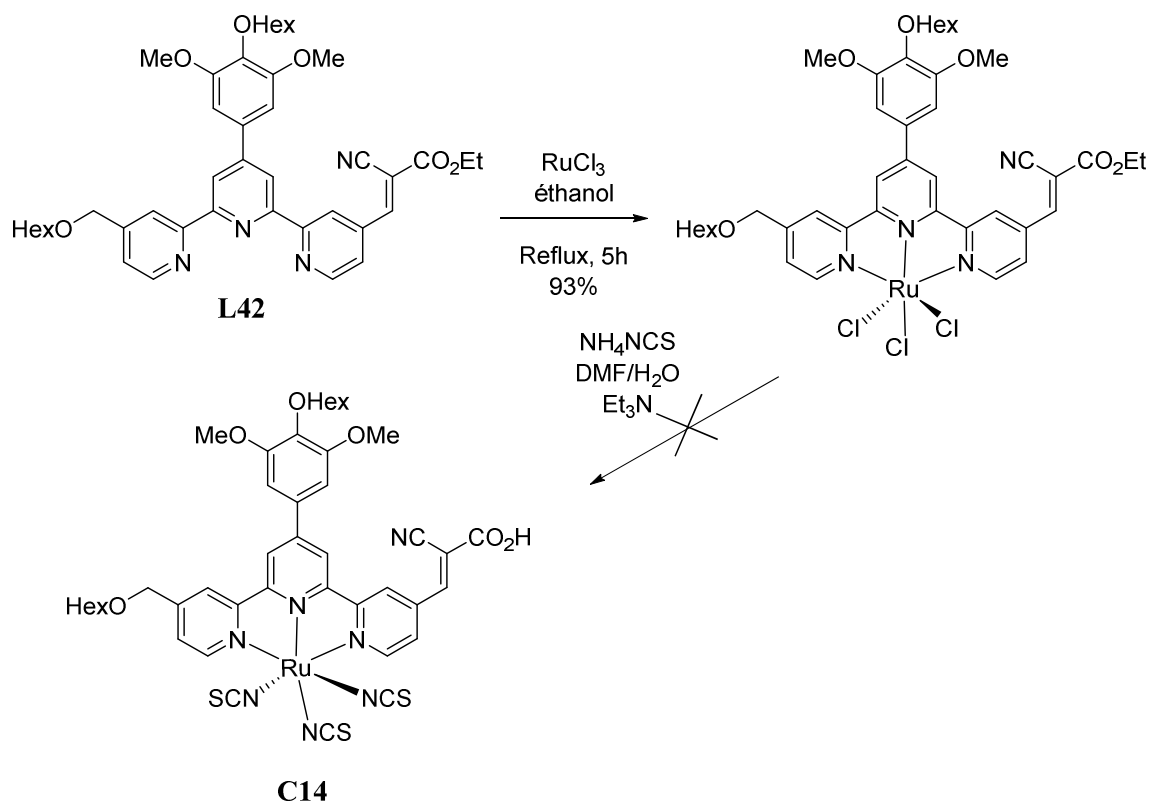


Figure 91 : Échec de la complexation par les ligands isothiocyanates au reflux du DMF.

Afin d'analyser cet échec, les conditions ont été renouvelées sur le ligand seul **L42** (**Figure 92**).

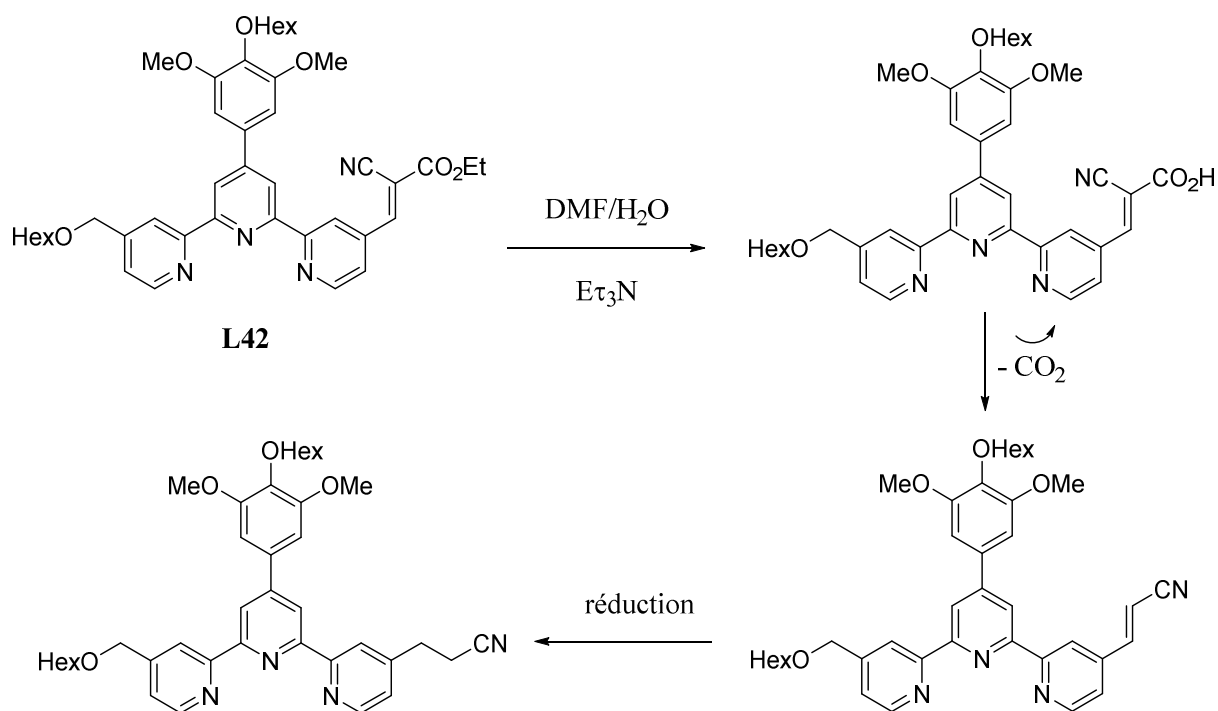


Figure 92 : Dégradation du groupe acide cyanoacrylique dans le DMF à chaud.

Dans un premier temps, le groupe cyanoacrylate subit une hydrolyse basique en présence de la triéthylamine pour conduire à la fonction acide cyanoacrylique. Ensuite, une étude menée par Konti *et al.* a prouvé qu'un chauffage dans le DMF provoque une réaction de décarboxylation par relargage de CO₂¹³⁶. L'alcène nouvellement formé est ensuite réduit en alcane. Cette étape est sans doute possible via un processus radicalaire avec les résidus de diméthylamine présents dans le flacon de solvant du DMF. Ces différentes étapes amènent à la formation d'une terpyridine substituée en position 4 par une chaîne propionitrile que nous avons caractérisée.

En revanche, nous n'avons pas observé ces dégradations dans l'éthanol et l'acétonitrile. Ces deux solvants sont donc privilégiés lors de la dernière étape de complexation par les ligands NCS, d'autant plus que le complexe de ruthénium (III) y possède de bonnes solubilités à chaud. Ce dernier est par conséquent additionné au reflux de l'éthanol en présence d'isothiocyanate d'ammonium et de quelques gouttes de N-éthylmorpholine pour permettre la réduction du ruthénium de l'état (+III) à l'état (+II). 4 nouveaux composés **C11'** à **C14'** ont ainsi été caractérisés (**Figure 93**).

¹³⁶ Konti, G., Vougioukalakis, G. C., BidiKoudi, M., Kontos, A. G., Methenitis, G. & Falaras, P. *Polyhedron* **82**, 12 (2014)

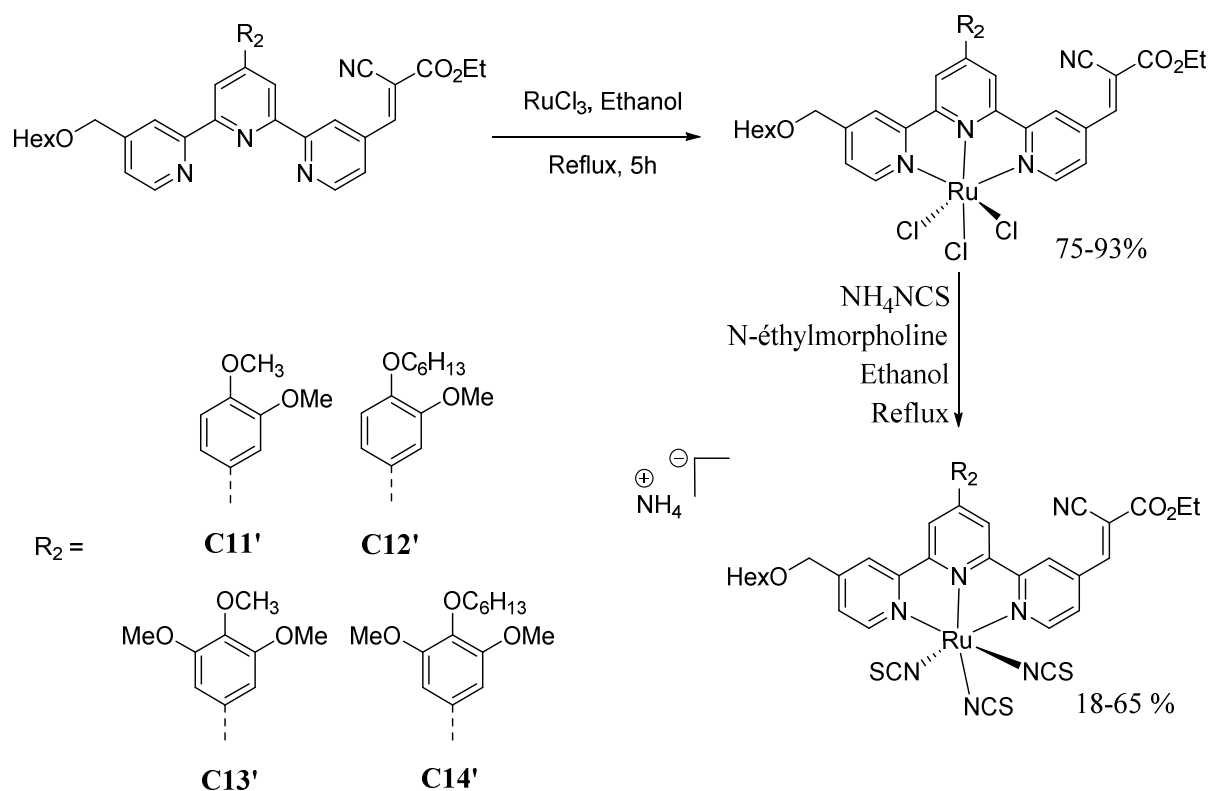


Figure 93 : Synthèse des complexes de ruthénium (II) **C11'** à **C14'**.

La toute dernière étape consiste à hydrolyser les fonctions esters. Différentes conditions opératoires ont été testées à partir du complexe **C13'** telle que l'ajout de triéthylamine au reflux d'un mélange éthanol/eau. Nous avons aussi utilisé de l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse dans l'éthanol ou l'acétonitrile à température ambiante. Cependant, plusieurs sous-produits sont obtenus après chaque essai et aucune de ces réactions n'a abouti aux résultats souhaités **C11** à **C14** (**Figure 94**).

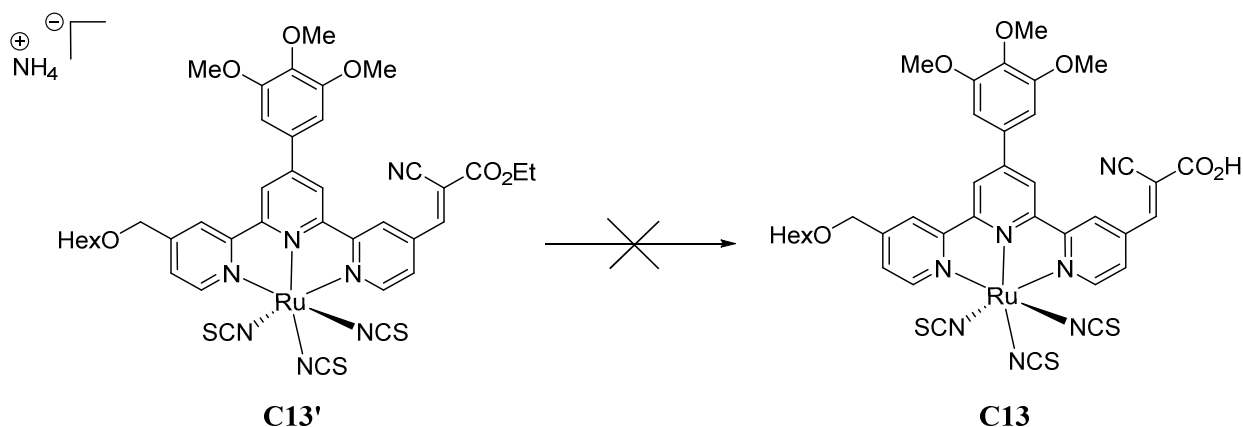
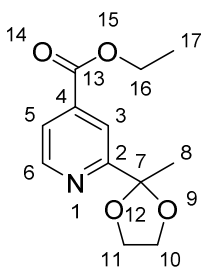


Figure 94 : Échec de l'hydrolyse de la fonction ester à partir du complexe **C13'**.

L'utilisation d'une autre démarche synthétique pour les réactions d'hydrolyse est en cours. L'iodure de triméthylsilyle (TMSI) pourrait permettre une hydrolyse plus douce par exemple et ainsi diminuer la dégradation des composés. Néanmoins, les complexes **C11'** à **C14'** ont révélé des propriétés intéressantes grâce aux analyses photophysiques et électrochimiques (*vide infra*). Cependant, ces composés ne pourront pas être testés en cellules solaires car ils ne possèdent pas les fonctions d'ancrages permettant de se fixer au TiO₂.

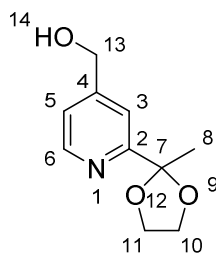
F. Partie expérimentale

(2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-4-yl) carboxylate d'éthyle (11)



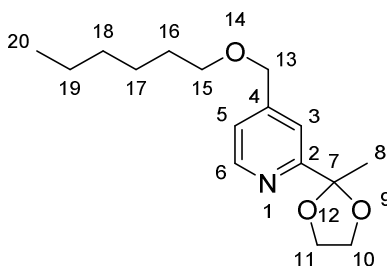
Le 2-acétylisonicotinate d'éthyle (**9**) (5,06 g, 26,2 mmol, 1 éq), l'APTS (150 mg, 0,786 mmol, 3 % mol) et l'éthylène glycol (2,20 mL, 39,3 mmol, 1,5 éq) sont versés dans 100 mL de toluène distillé. Le milieu est agité au reflux durant 24 heures avec un appareil de Dean et Stark. Après refroidissement, 30 mL d'une solution de soude (1 mol.L⁻¹) sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (2x30 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (50 mL), une solution saturée de chlorure de sodium (50 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 : 90/10 => 70/30) donne une huile transparente (3,43 g, 55 %). La conversion du produit de départ n'est pas totale, 0,60 g du 2-acétylisonicotinate d'éthyle (**9**) est obtenu. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,74 (dd, 1H₆, ³J = 4,8 Hz, ⁵J = 0,9 Hz), 8,05 (dd, 1H₃, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,9 Hz), 7,74 (dd, 1H₅, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 4,38 (q, 2H₁₆, ³J = 7,1 Hz), 4,08 (m, 2H₁₁), 3,86 (m, 2H₁₀), 1,70 (s, 3H₈), 1,38 (t, 3H₁₇, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 165,1 ; 162,3 ; 150,2 ; 138,6 ; 122,2 ; 118,8 ; 65,1 ; 61,9 ; 25,4 ; 14,2.

(2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-4-yl)méthanol (12)



Le (2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-4-yl) carboxylate d'éthyle (**11**) (3,43 g, 14,3 mmol, 1 éq) est dissout dans 170 mL d'éthanol. NaBH₄ (2,71 g, 71,7 mmol, 5 éq) est ensuite ajouté et le milieu est agité au reflux durant 3 heures. Le solvant est évaporé et 150 mL d'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x40 mL). Le solvant organique est évaporé, une huile transparente est obtenue (2,75 g, 97 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,52 (dd, 1H₆, ³J = 5,0 Hz, ⁵J = 0,7 Hz), 7,55 (dd, 1H₃, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,7 Hz), 7,24 (dd, 1H₅, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz), 4,76 (s, 2H₁₃), 4,07 (m, 2H₁₁), 3,84 (m, 2H₁₀), 1,70 (s, 3H₈). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 160,8 ; 151,8 ; 149,1 ; 120,5 ; 117,0 ; 108,4 ; 64,9 ; 63,2 ; 25,4.

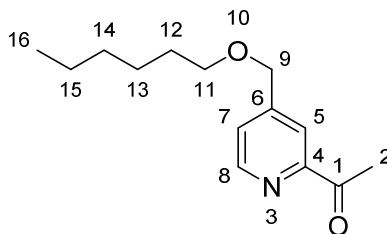
4-((hexyloxy)méthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridine (**13**)



Le (2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-4-yl)méthanol (**12**) (1,38 g, 7,07 mmol, 1 éq) est dissout dans 20 mL de DMF. Le milieu est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. NaH (60%, 7,78 mmol, 1,1 éq) est ensuite ajouté par petites portions. Le milieu est agité 30 minutes. L'iodohexane est ajouté à la seringue (1,15 mL, 7,78 mmol, 1,1 éq) et le milieu est agité en laissant le bain remonter à température ambiante durant 24 heures. 150 mL d'eau distillée sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (4x40 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (2x40 mL), une solution saturée de chlorure de sodium (40 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : Hexane/AcOEt : 75/25) donne une huile transparente (1,34 g, 68 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ(ppm) = 8,52 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 7,43 (s, 1H₃), 7,14 (d, 1H₅, ³J = 5,0 Hz), 4,45 (s, 2H₁₃), 4,04-4,00 (m, 2H₁₁), 3,82-

3,79 (m, 2H₁₀), 3,44 (t, 2H₁₅, ³J = 6,6 Hz), 1,66 (s, 3H₈), 1,57 (quint, 2H₁₆, ³J = 7,0 Hz), 1,34-1,23 (m, 6H₁₇₋₁₉), 0,82 (t, 3H₂₀, ³J = 6,9 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,0 ; 149,4 ; 148,8 ; 121,0 ; 117,5 ; 108,6 ; 71,3 ; 71,3 ; 64,9 ; 31,6 ; 25,8 ; 25,4 ; 22,6.

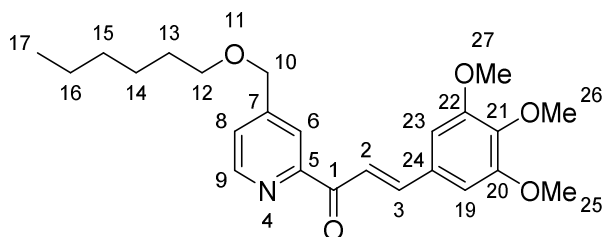
1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)éthan-1-one (10)



La 4-((hexyloxy)méthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridine (**13**) (4,16 g, 14,9 mmol, 1 éq) est versée dans 30 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 mol.L⁻¹). Le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Après refroidissement, 30 mL d'une solution saturée de carbonate de sodium sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x40 mL). La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium (40 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt : 90/10 => 70/30) donne une huile transparente (2,65 g, 76 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,65 (d, 1H₈, ³J = 4,9 Hz), 7,98 (s, 1H₅), 7,49 (d, 1H₇, ³J = 4,8 Hz), 4,57 (s, 2H₉), 3,52 (t, 2H₁₁, ³J = 6,6 Hz), 2,73 (s, 3H₂), 1,65 (quint, 2H₁₂, ³J = 7,0 Hz), 1,04-1,31 (m, 6H₁₃₋₁₅), 0,89 (t, 3H₁₆, ³J = 6,6 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 200,0, 153,5 ; 149,5 ; 149,0 ; 125,1 ; 119,8 ; 71,4 ; 70,9 ; 31,6 ; 29,6 ; 25,9 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,0.

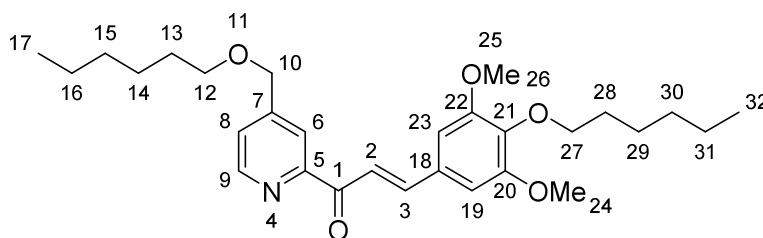
Procédure générale pour la synthèse des azachalcones.

La 1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)éthan-1-one (**10**) (1,50 g, 6,37 mmol, 1 éq) et le dérivé aldéhyde (6,37 mmol, 1 éq) sont ajoutés dans 75 mL d'éthanol. Le milieu est refroidi à -15/-10°C. NaOH (1M, 12,7 mL, 2 éq) est ajouté goutte à goutte avec une ampoule de coulée. Le milieu est agité en laissant la température remonter doucement à t.a. durant 5 heures. Le milieu est versé dans 250 mL d'eau distillée. Dans le cas où un précipité se forme, le solide est filtré sur fritté et lavé avec de l'eau distillée. Le solide est dissout dans du DCM. La phase organique est séchée avec du sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé, un solide jaune est obtenu. Dans le cas où aucun précipité ne se forme, la phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL). La phase organique est lavée avec



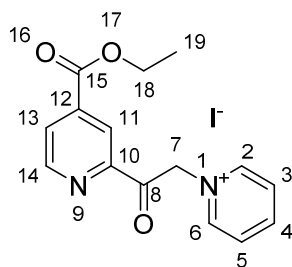
(2,04 g, 77 %), pf = 77-79 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 1H₉, ³J = 4,9 Hz), 8,15 (d, 1H₂, ³J = 15,9 Hz), 8,11 (s, 1H₆), 7,85 (d, 1H₃, ³J = 15,9 Hz), 7,50 (d, 1H₈, ³J = 4,9 Hz), 6,94 (s, 2H_{19, 23}), 4,58 (s, 2H₁₀), 3,92 (s, 6H_{25, 27}), 3,89 (s, 3H₂₆), 3,52 (t, 2H₁₂, ³J = 6,6 Hz), 1,64 (quint, 2H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 1,40-1,30 (m, 6H₁₄₋₁₆), 0,88 (t, 3H₁₇, ³J = 6,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 189,3 ; 154,3 ; 153,4 ; 149,5 ; 148,9 ; 145,0 ; 140,5 ; 130,6 ; 124,9 ; 121,0 ; 120,1 ; 106,1 ; 71,4 ; 71,0 ; 61,0 ; 56,3 ; 31,7 ; 29,7 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,1.

(E)-3-((4-hexyloxy-3,5-diméthoxy)phényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (17)



(0,71 g, 22 %), pf = 25-28°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (d, 1H₉, ³J = 4,9 Hz), 8,15 (d, 1H₂, ³J = 15,9 Hz), 8,12 (s, 1H₆), 7,86 (d, 1H₃, ³J = 15,9 Hz), 7,50 (d, 1H₈, ³J = 4,9 Hz), 6,94 (s, 2H_{19, 23}), 4,59 (s, 2H₁₀), 4,02 (t, 2H₂₇, ³J = 6,8 Hz), 3,90 (s, 6H_{24, 25}), 3,53 (t, 2H₁₂, ³J = 6,6 Hz), 1,75 (quint, 2H₂₈, ³J = 7,2 Hz), 1,65 (quint, 2H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 1,47-1,32 (m, 12H_{14-16, 29-31}), 0,93 (m, 6H_{17, 32}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 189,3 ; 154,4 ; 153,7 ; 149,5 ; 148,9 ; 145,2 ; 140,0 ; 130,4 ; 124,9 ; 121,0 ; 119,9 ; 106,2 ; 73,7 ; 71,4 ; 71,0 ; 56,3 ; 31,7 ; 31,6 ; 30,1 ; 29,7 ; 25,8 ; 25,5 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,1.

Iodure de 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium (18)

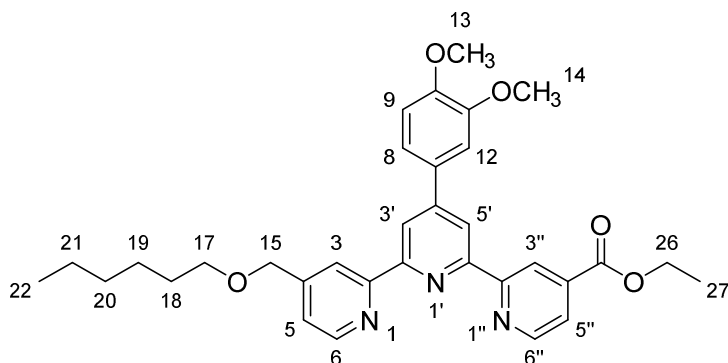


Le 2-acétylisonicotinate d'éthyle (**9**) (2,00 g, 10,4 mmol, 1 éq) est ajouté dans 6,5 mL de pyridine (80,7 mmol, excès). L'iode est ensuite ajouté (3,15 g, 12,4 mmol, 1,2 éq) et le milieu est agité au reflux durant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec du chloroforme (10 mL), lavé avec de l'éther diéthylique (3x20 mL) et séché sous vide. Un solide beige est obtenu (3,17 g, 77 %), pf = 184-190°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 9,09 (dd, 1H_{pyr-H}, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 0,9 Hz), 9,01 (d, 2H_{pyr-H}, ³J = 5,7 Hz), 8,75 (m, 1H_{pyr-H}), 8,36-8,23 (m, 4H_{pyr-H}), 6,53 (s, 2H_{pyr-H}), 4,41 (q, 2H₁₈, ³J = 7,1 Hz), 1,36 (t, 3H₁₉, ³J = 7,1 Hz), RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 191,3 ; 164,3 ; 152,0 ; 151,5 ; 146,9 ; 139,4 ; 128,2 ; 127,9 ; 120,8 ; 67,1 ; 62,7 ; 14,4.

Procédure générale pour la synthèse des dérivés 4''-hexyloxyméthyl-terpyridine-4-carboxylate d'éthyle

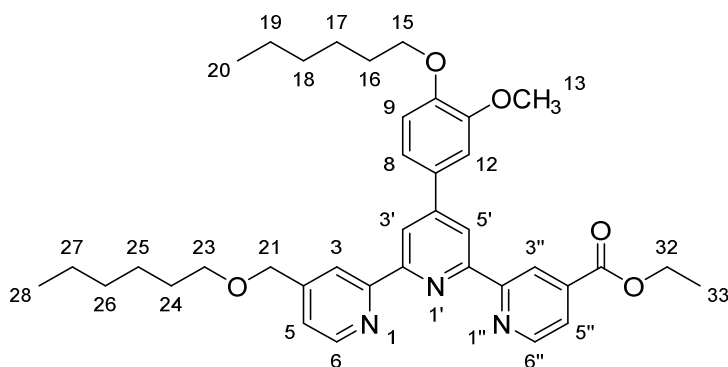
L'azachalcone (1éq), l'iodure de 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium (**18**) (1 éq) et NH₄OAc (10 éq) sont ajoutés dans l'éthanol (10 mL.mmol⁻¹ d'azachalcone). Le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est ensuite évaporé et 100 mL de DCM sont ajoutés. La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (2x50 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 : 70/30 => 50/50) donne un solide rouge. Une recristallisation dans l'éthanol donne un solide rose pâle.

4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L27**)

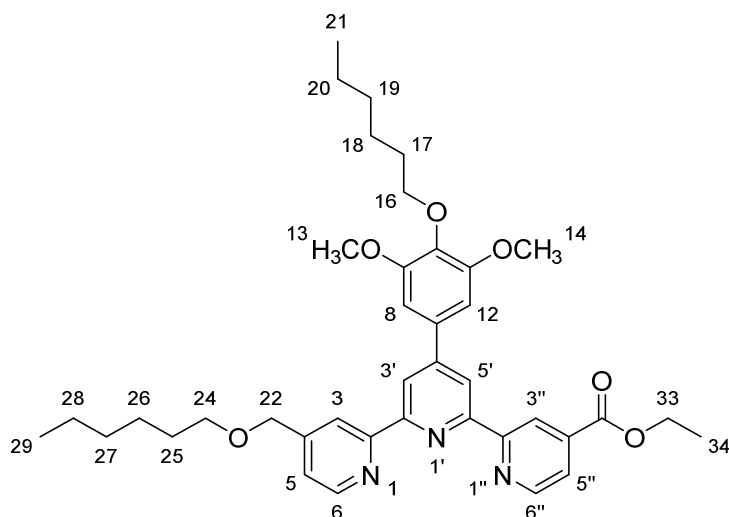


Obtenu à partir de 380 mg (0,991 mmol) du (*E*)-3-(3,4-diméthoxyphényl)-1-(4-(hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (**14**), (222 mg, 40 %), *pf* = 49-51°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,16 (s, 1H_{3''}), 8,86 (dd, 1H_{6''}, ³J = 5,0 Hz), 8,72-8,69 (m, 3H_{5', 6}), 8,58 (s, 1H₃), 7,90 (d, 1H_{5''}, ³J = 5,0 Hz), 7,49 (d, 1H₈, ³J = 8,2 Hz), 7,42 (d, 1H₅, ³J = 5,0 Hz), 7,39 (s, 1H₁₂), 7,00 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,73 (s, 2H₁₅), 4,49 (q, 2H₂₆, ³J = 7,1 Hz), 4,06 (s, 3H₁₄), 3,96 (s, 3H₁₃), 3,60 (t, 2H₁₇, ³J = 6,6 Hz), 1,71 (quint, 2H₁₈, ³J = 7,1 Hz), 1,48 (t, 3H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 1,46-1,31 (m, 6H₁₉₋₂₁), 0,88 (t, 3H₂₂, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 165,4 ; 157,6 ; 156,1 ; 155,2 ; 150,2 ; 150,1 ; 149,8 ; 149,4 ; 149,3 ; 149,1 ; 138,8 ; 131,2 ; 122,8 ; 122,1 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,6 ; 119,1 ; 118,8 ; 111,4 ; 110,2 ; 71,5 ; 71,3 ; 61,8 ; 56,3 ; 56,0 ; 31,4 ; 29,7 ; 25,9 ; 22,6 ; 14,3 ; 14,1.

4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L28**)



Obtenu à partir de 1,50 g (3,31 mmol) de (*E*)-3-((4-hexyloxy-3-méthoxy)phényl)-1-(4-(hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (**15**), (0,85 g, 40 %), *pf* = 74°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,17 (d, 1H_{3''}, ⁴J = 1,6 Hz), 8,90 (d, 1H_{6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,86 (s, 1H_{5''}), 8,76 (m, 2H_{3', 6}), 8,66 (s, 1H₃), 7,94 (dd, 1H_{5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,52 (m, 3H_{5, 8, 12}), 7,02 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,74 (s, 2H₂₁), 4,52 (q, 2H₃₂, ³J = 7,1 Hz), 4,12 (t, 2H₁₅, ³J = 6,9 Hz), 4,05 (s, 3H₁₃), 3,89 (t, 2H₂₃, ³J = 6,8 Hz), 1,91 (quint, 2H₁₆, ³J = 7,2 Hz), 1,72

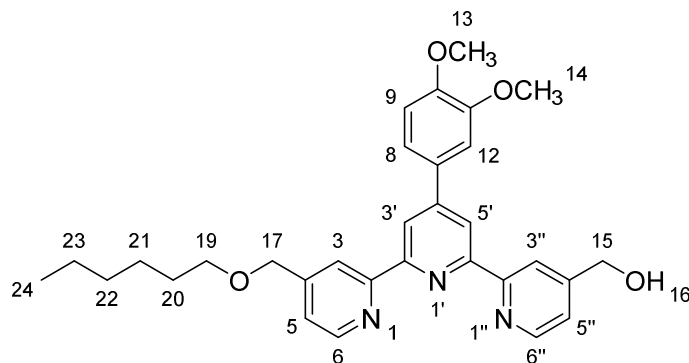


Obtenu à partir de 0,76 g (1,57 mmol) du (*E*)-3-((4-hexyloxy-3,5-diméthoxy)phényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (**17**), (0,58 g, 57 %), pf = 89-90°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,16 (dd, 1H_{3''}, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,6 Hz), 8,88 (dd, 1H_{6''}, ³J = 5,0 Hz, ⁵J = 0,6 Hz), 8,76 (s, 1H_{5'}), 8,72 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 8,68 (d, 1H₃, ⁴J = 1,6 Hz), 8,61 (s, 1H_{3'}), 7,91 (dd, 1H_{5''}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,47 (dd, 1H₅, ³J = 4,6 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,08 (s, 2H_{8, 12}), 4,71 (s, 2H₂₂), 4,49 (q, 2H₃₃, ³J = 7,1 Hz), 4,05 (t, 2H₁₆, ³J = 6,8 Hz), 3,98 (s, 6H_{13, 14}), 3,59 (t, 2H₂₄, ³J = 6,7 Hz), 1,79 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,2 Hz), 1,71 (quint, 2H₂₅, ³J = 7,1 Hz), 1,48 (t, 3H₃₄, ³J = 7,1 Hz), 1,47-1,31 (m, 12H_{18-20, 26-28}), 0,93-0,86 (m, 6H_{21, 29}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 165,4 ; 157,5 ; 156,1 ; 156,0 ; 155,2 ; 153,9 ; 150,8 ; 149,9 ; 149,3 ; 149,2 ; 138,8 ; 138,5 ; 134,0 ; 122,8 ; 122,2 ; 120,9 ; 119,7 ; 119,5 ; 119,2 ; 104,9 ; 73,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 61,9 ; 56,5 ; 31,7 ; 30,1 ; 29,7 ; 25,9 ; 25,6 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,3 ; 14,1 ; 14,1 ; 14,0.

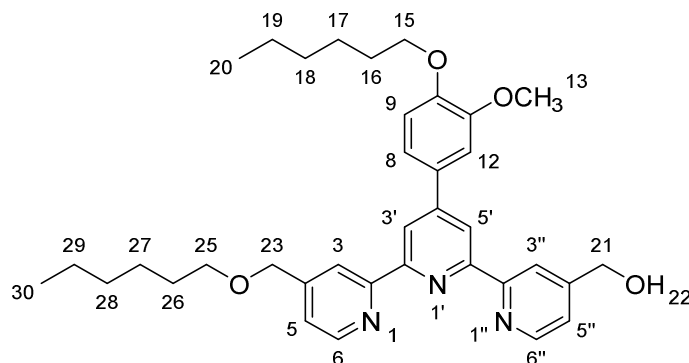
Procédure générale pour la synthèse des dérivés 4-hydroxyméthyl-4''-hexyloxyméthyl-terpyridine

Chacun des ligands **L27**, **L28**, **L29** ou **L30** (1,00 g, 1 éq) est versé dans 100 mL d'éthanol. Le borohydrure de sodium est alors ajouté (10 éq) et le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est évaporé et 50 mL d'eau distillée sont additionnées. Dans le cas où un précipité apparaît, le solide obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20 mL) et séché sous P₂O₅. Sinon, la phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3x40 mL). La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium (50 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Un solide blanc est obtenu.

4-hydroxyméthyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]

(L31)


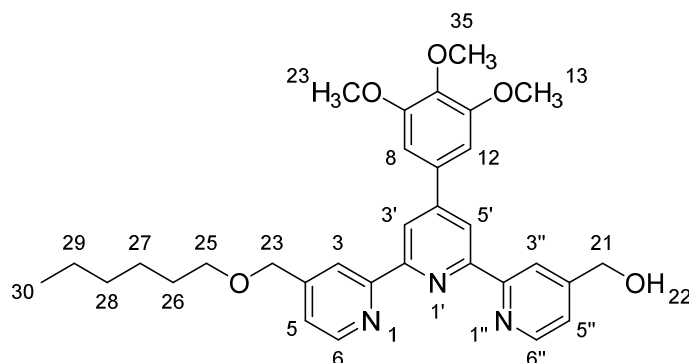
(0,91 g, 99 %), pf = 98-100 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (d, 1H_{6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,64 (m, 3H_{3,3''}, 6), 8,56 (s, 1H_{5'}), 8,49 (s, 1H_{3'}), 7,50 (dd, 1H₈, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,9 Hz), 7,42-7,35 (m, 2H_{5,5''}), 7,31 (d, 1H₁₂, ⁴J = 1,9 Hz), 6,99 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,88 (s, 2H₁₅), 4,66 (s, 2H₁₇), 4,05 (s, 3H₁₄), 3,97 (s, 3H₁₃), 3,58 (t, 2H₁₉, ³J = 6,6 Hz), 1,71 (quint, 2H₂₀, ³J = 7,1 Hz), 1,45-1,33 (m, 6H₂₁₋₂₃), 0,91 (t, 3H₂₄, ³J = 6,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 156,2 ; 155,7 ; 155,7 ; 151,0 ; 150,0 ; 149,9 ; 149,3 ; 149,2 ; 149,1 ; 1449,1 ; 131,0 ; 121,9 ; 121,3 ; 120,1 ; 119,5 ; 118,8 ; 118,7 ; 118,6 ; 111,3 ; 110,1 ; 71,4 ; 71,52 ; 63,8 ; 56,2 ; 55,9 ; 31,6 ; 29,7 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,0.

 4-hydroxyméthyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] **(L32)**


(0,94 g, 99 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,68 (d, 1H_{6''}, ³J = 4,7 Hz), 8,62 (m, 3H_{3,3''}, 6), 8,53 (s, 1H_{5'}), 8,47 (s, 1H_{3'}), 7,45 (d, 1H₈, ³J = 8,4 Hz), 7,40 (s, 1H₁₂), 7,37 (d, 1H₅, ³J = 5,0 Hz), 7,33 (d, 1H_{5''}, ³J = 4,7 Hz), 6,97 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,85 (s, 2H₂₁), 4,64 (s, 2H₂₃), 4,08 (t, 2H₁₅, ³J = 6,9 Hz), 4,01 (s, 3H₁₃), 3,56 (t, 2H₂₅, ³J = 6,5 Hz), 1,89 (quint, 2H₁₆, ³J = 7,2 Hz), 1,68 (quint, 2H₂₆, ³J = 7,0 Hz), 1,52-1,27 (m, 12H_{27-29, 17-19}),

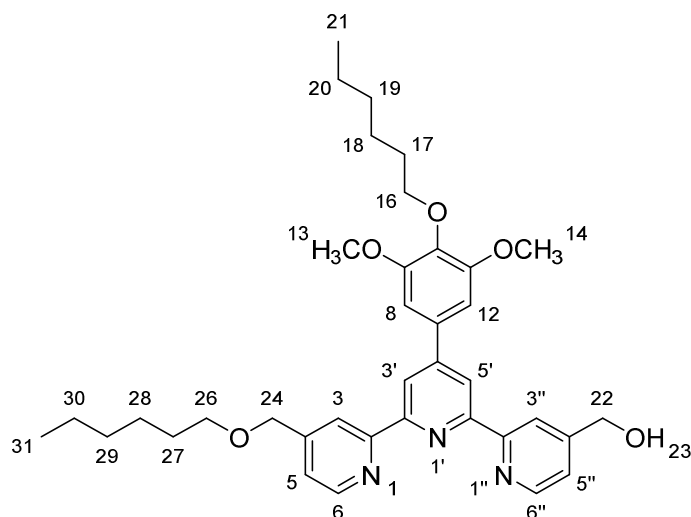
0,94 (t, 3H₂₀, ³J = 7,0 Hz) ; 0,89 (t, 3H₃₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 156,3 ; 155,7 ; 155,7 ; 151,2 ; 150,0 ; 149,7 ; 149,2 ; 149,1 ; 130,8 ; 121,9 ; 121,3 ; 120,2 ; 119,5 ; 118,9 ; 118,7 ; 118,6 ; 122,8 ; 110,7 ; 77,4 ; 77,1 ; 76,7 ; 71,4 ; 71,2 ; 69,1 ; 63,8 ; 56,4 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,7 ; 29,1 ; 25,9 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,1.

4-hydroxyméthyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]
(L33)



(0,95 g, quantitatif), pf = 48-50°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,69-8,51 (m, 6H_{3, 3'', 3', 5', 6, 6''}), 7,38 (m, 2H_{5,5''}), 7,05 (s, 2H_{8, 12}), 4,87 (s, 2H₁₆), 4,66 (s, 2H₁₈), 3,98 (s, 6H_{13, 15}), 3,92 (s, 3H₁₄), 3,56 (t, 2H₂₀, ³J = 6,6 Hz), 1,68 (quint, 2H₂₁, ³J = 7,0 Hz), 1,43-1,30 (m, 6H₂₂₋₂₄), 0,88 (t, 3H₂₅, ³J = 6,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 156,0 ; 155,7 ; 153,6 ; 151,1 ; 150,4 ; 149,3 ; 149,1 ; 149,1 ; 139,0 ; 134,3 ; 122,0 ; 121,4 ; 119,5 ; 119,2 ; 119,1 ; 118,9 ; 104,6 ; 71,4 ; 71,2 ; 56,4 ; 63,8 ; 61,0 ; 31,6 ; 29,7 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,0.

4-hydroxyméthyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] **(L34)**



(0,81 g, 87 %), pf = 28-30°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,68-6,51 (m, 6H₃, 3'', 6, 6'', 3', 5'), 7,38 (m, 2H₅, 5''), 7,04 (s, 2H₈, 12), 4,88 (s, 2H₂₂), 4,67 (s, 2H₂₄), 4,04 (t, 2H₁₆, ³J = 6,8 Hz), 3,96 (s, 6H_{13,14}), 3,57 (t, 2H₂₆, ³J = 6,6 Hz), 1,79 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,2 Hz), 1,70 (quint, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 1,49-1,31 (m, 12H_{18-20, 28-30}), 0,93-0,86 (m, 6H_{21, 31}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,4 ; 156,3 ; 155,9 ; 155,8 ; 153,9 ; 151,0 ; 150,6 ; 149,3 ; 149,3 ; 149,1 ; 138,4 ; 134,0 ; 122,0 ; 121,4 ; 119,5 ; 119,2 ; 119,1 ; 118,8 ; 104,8 ; 73,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 63,9 ; 56,5 ; 31,7 ; 30,1 ; 29,7 ; 25,9 ; 25,6 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,1.

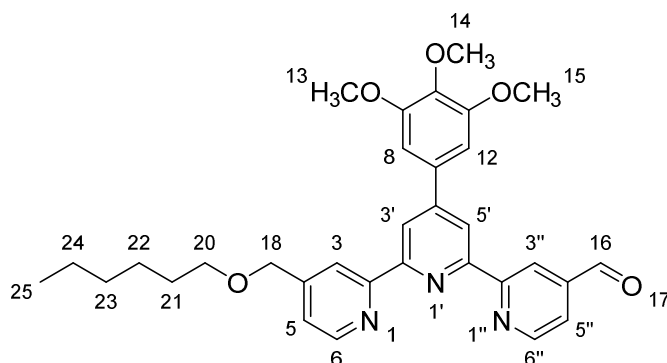
Procédure générale pour l'oxydation des dérivés 4''-hydroxyméthyl-4-hexyloxyméthyl-terpyridine.

Chacun des ligands **L31**, **L32**, **L33** ou **L34** (0,50 g, 1 éq) est ajouté dans 30 mL de DCM. MnO₂ activé à 88% est alors ajouté (20 éq) et le milieu est agité à température ambiante durant 24 heures. Le milieu est filtré sur célite et rincé avec du DCM. Le solvant est évaporé et une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : Hexane/AcOEt : 70/30 => 50/50) donne un solide blanc.

4'-(3,4,5-timéthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxaldéhyde
(L35)

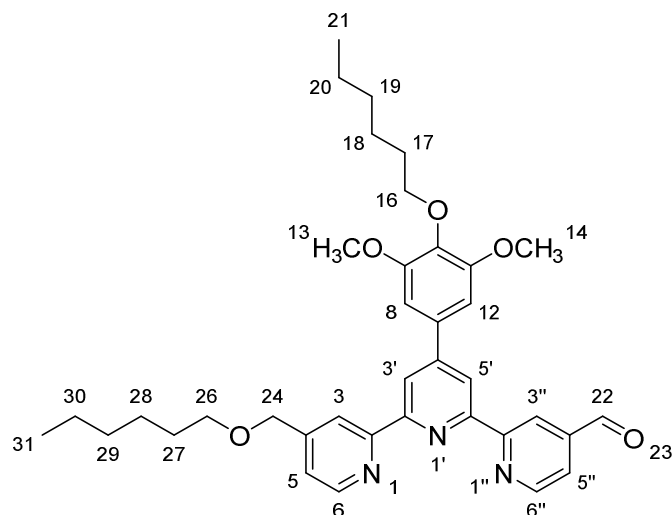
149,8 ; 149,3 ; 149,2 ; 142,6 ; 130,8 ; 122,1 ; 121,2 ; 121,0 ; 120,2 ; 119,4 ; 119,3 ; 118,5 ; 122,6 ; 110,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 69,1 ; 56,4 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,8 ; 29,1 ; 25,9 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,1.

4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxaldéhyde
(L37)



(386 mg, 77 %), pf = 92-93°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,27 (s, 1H₁₆), 9,05 (d, 1H_{3''}, ⁴J = 1,5 Hz), 8,96 (d, 1H_{6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,71-8,69 (m, 3H_{3', 5', 6}), 8,58 (s, 1H₃), 7,78 (dd, 1H_{5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,5 Hz), 7,40 (m, 1H₅), 7,06 (s, 2H_{8, 12}), 4,70 (s, 2H₁₈), 4,00 (s, 6H_{13, 15}), 3,93 (s, 3H₁₄), 3,60 (t, 2H₂₀, ³J = 6,6 Hz), 1,71 (quint, 2H₂₁, ³J = 7,1 Hz), 1,45-1,30 (m, 6H₂₂₋₂₄), 0,88 (t, 3H₂₅, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,8 ; 158,2 ; 156,3 ; 156,0 ; 154,8 ; 153,7 ; 150,8 ; 150,4 ; 149,3 ; 149,2 ; 142,6 ; 139,2 ; 134,2 ; 122,2 ; 121,3 ; 119,8 ; 119,5 ; 119,2 ; 104,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 61,0 ; 56,5 ; 31,7 ; 29,8 ; 25,9 ; 22,6 ; 14,1.

4'-(4-hexyloxy-3,4-diméthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxaldéhyde (L38)

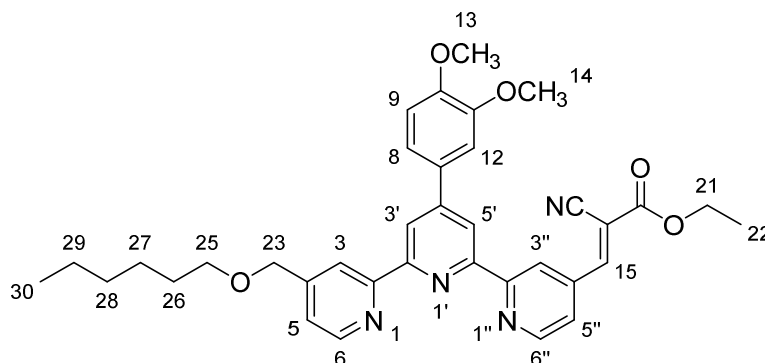


(354 mg, 71 %), *pf* = 120-122°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,30 (s, 1H₂₂), 9,07 (d, 1H_{3''}, ⁴J = 1,4 Hz), 8,98 (d, 1H_{6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,72 (m, 3H_{3', 5', 6}), 8,60 (s, 1H₃), 7,79 (dd, 1H_{5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,4 Hz), 7,43 (m, 1H₅), 7,07 (s, 2H_{8, 12}), 4,73 (s, 2H₂₄), 4,07 (t, 2H₁₆, ³J = 6,8 Hz), 4,05 (s, 6H_{13, 14}), 3,62 (t, 2H₂₆, ³J = 6,6 Hz), 1,81 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,2 Hz), 1,73 (quint, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 1,53-1,33 (m, 12H_{28-30, 18-20}), 0,95-0,88 (m, 6H_{21, 31}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,8 ; 158,3 ; 156,3 ; 156,0 ; 154,8 ; 154,0 ; 150,8 ; 150,4 ; 149,3 ; 149,2 ; 142,6 ; 138,6 ; 133,9 ; 122,2 ; 121,3 ; 121,0 ; 119,8 ; 119,4 ; 119,2 ; 104,9 ; 73,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 56,3 ; 31,7 ; 30,1 ; 29,8 ; 25,9 ; 25,6 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,1.

Procédure générale pour la synthèse des terpyridines substituées en position 4 par un groupe cyanoacrylate d'éthyle.

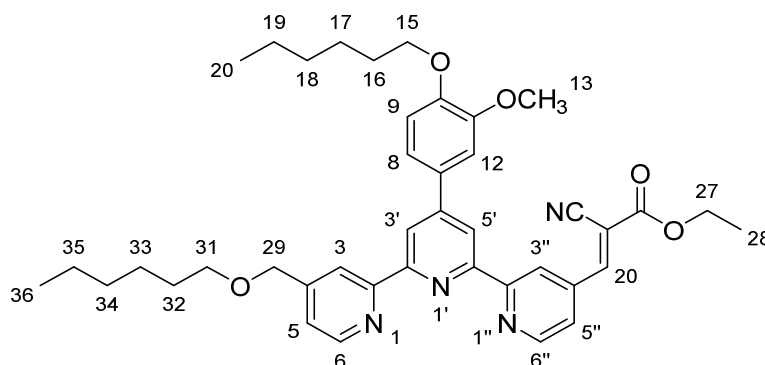
Chacun des ligands **L35**, **L36**, **L37** ou **L38** (200 mg, 1 éq), l'imidazole (30 % mol) et le cyanoacétate d'éthyle (1 éq) est ajoutée dans 4 mL de DCM. Le milieu est agité au reflux durant 3 heures. De l'eau distillée est ajouté au milieu réactionnel (10 mL) ainsi qu'une solution saturée de chlorure de sodium (10 mL). La phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x10 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Dans le cas où le taux de conversion est total, le solide est purifié par recristallisation dans l'éthanol. Sinon, une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : hexane/AcOEt : 70/30 => 50/50) donne un solide jaune pâle.

2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (L39)



(216 mg, 92 %), *pf* = 112-114°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,30 (d, 1H₃, ⁴J = 1,7 Hz), 8,90 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 8,74-8,66 (m, 4H_{3', 5', 3'', 6''}), 8,35 (s, 1H₁₅), 7,76 (dd, 1H₅, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,50 (dd, 1H₈, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,45 (m, 1H_{5''}), 7,39 (d, 1H₁₂, ⁴J = 2,1 Hz), 7,00 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,72 (s, 2H₂₃), 4,46 (q, 2H₂₁, ³J = 7,1 Hz), 4,03 (s, 3H₁₄), 3,96 (s, 3H₁₃), 3,59 (t, 2H₂₅, ³J = 6,6 Hz), 1,70 (quint, 2H₂₆, ³J = 7,2 Hz), 1,45 (t, 3H₂₂, ³J = 7,1 Hz), 1,42-1,29 (m, 6H₂₇₋₂₉), 0,88 (t, 3H₃₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,6 ; 157,9 ; 156,1 ; 155,8 ; 154,5 ; 152,5 ; 150,4 ; 150,3 ; 150,1 ; 149,3 ; 138,9 ; 131,0 ; 123,4 ; 122,1 ; 121,0 ; 120,2 ; 119,8 ; 119,2 ; 118,6 ; 114,4 ; 111,4 ; 110,2 ; 108,0 ; 71,3 ; 71,1 ; 63,3 ; 56,2 ; 56,0 ; 31,7 ; 29,7 ; 25,9 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,0.

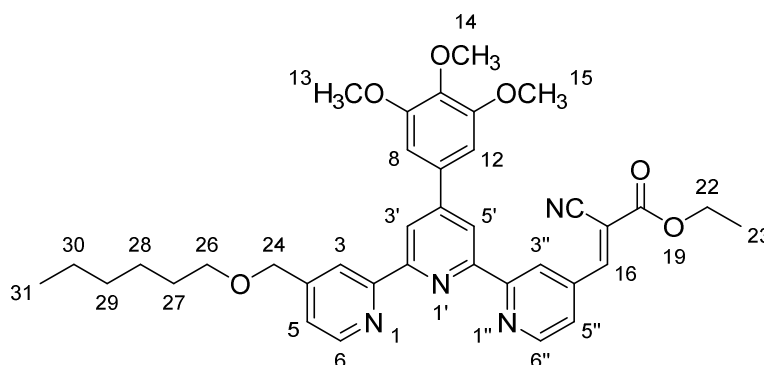
2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (L40)



(198 mg, 86 %), *pf* = 123°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,21 (d, 1H₃, ⁴J = 1,7 Hz), 8,81 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 8,66 (d, 1H_{3'', 4}, ⁴J = 1,7 Hz), 8,62 (m, 2H_{3', 6''}), 8,58 (s, 1H_{5'}), 8,26 (s, 1H₂₀), 7,67 (dd, 1H₅, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,40 (dd, 1H₈, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,37 (dd, 1H_{5''}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,32 (d, 1H₁₂, ⁴J = 2,1 Hz), 6,91 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,64 (s, 2H₂₉), 4,39 (q, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 4,01 (t, 2H₃₁, ³J = 6,9 Hz), 3,93 (s, 3H₁₃), 3,51 (t, 2H₁₅, ³J = 6,6 Hz), 1,81 (quint, 2H₃₂, ³J = 7,2 Hz), 1,61 (quint, 2H₁₆, J = 7,1 Hz),

1,39-1,23 (m, 12H_{17-19, 33-35}), 1,37 (t, 3H₂₈, ³J = 7,1 Hz), 0,88 (t, 3H₃₆, ³J = 6,9 Hz), 0,81 (t, 3H₂₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,6 ; 157,9 ; 156,1 ; 155,8 ; 154,5 ; 152,5 ; 150,4 ; 150,3 ; 149,8 ; 149,7 ; 149,5 ; 149,3 ; 138,8 ; 130,8 ; 123,4 ; 122,1 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,8 ; 119,1 ; 118,5 ; 114,5 ; 112,9 ; 110,7 ; 108,0 ; 71,3 ; 71,1 ; 69,1 ; 63,3 ; 56,4 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,8 ; 29,1 ; 25,9 ; 25,7 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,1.

2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L41**)

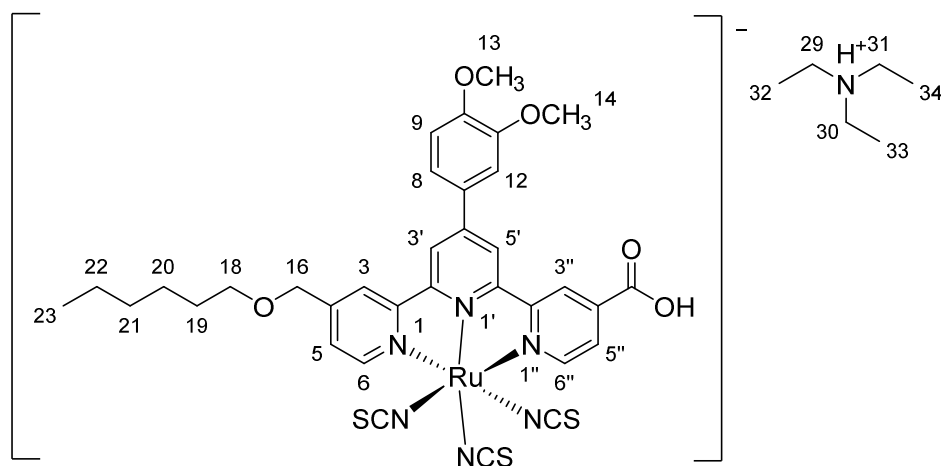


(194 mg, 83 %), pf = 110-112°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,30 (d, 1H₃, ⁴J = 1,7 Hz), 8,89 (d, 1H₆, ³J = 5,1 Hz), 8,71-8,66 (m, 4H_{3', 5', 3'', 6''}), 8,34 (s, 1H₁₆), 7,74 (dd, 1H₅, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,45 (dd, 1H_{5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz), 7,06 (s, 2H_{8, 12}), 4,72 (s, 2H₂₄), 4,45 (q, 2H₂₂, ³J = 7,1 Hz), 3,99 (s, 6H_{13, 15}), 3,92 (s, 3H₁₄), 3,58 (t, 2H₂₆, ³J = 6,8 Hz), 1,69 (quint, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 1,45 (t, 3H₂₃, ³J = 7,1 Hz), 1,43-1,29 (m, 6H₂₈₋₃₀), 0,88 (t, 3H₃₁, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,6 ; 157,8 ; 156,2 ; 155,7 ; 154,6 ; 153,7 ; 152,5 ; 150,7 ; 150,4 ; 149,6 ; 149,3 ; 139,1 ; 138,9 ; 134,2 ; 123,6 ; 122,2 ; 120,9 ; 119,9 ; 119,6 ; 119,0 ; 114,4 ; 108,1 ; 104,7 ; 71,3 ; 71,1 ; 63,3 ; 61,0 ; 56,5 ; 31,7 ; 29,8 ; 25,9 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,1.

2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L42**)

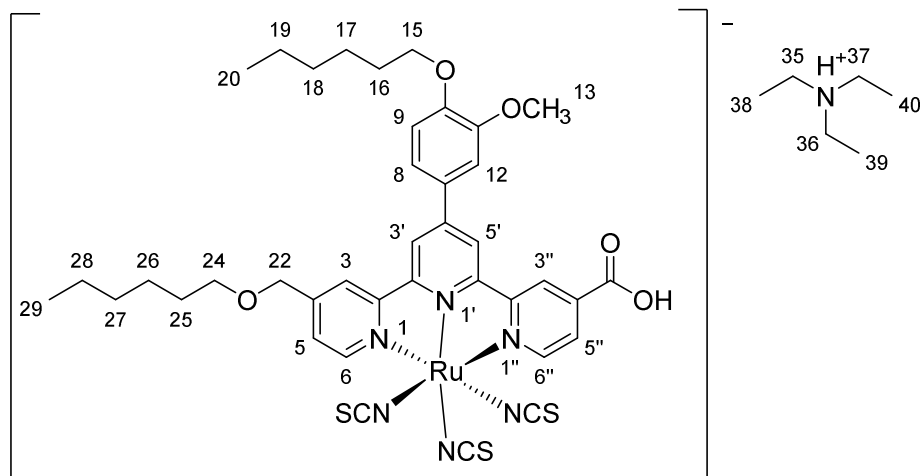
l'éther diéthylique (20 mL) et est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Un solide noir est obtenu.

Triisothiocyanato de 4''-(hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (C7)



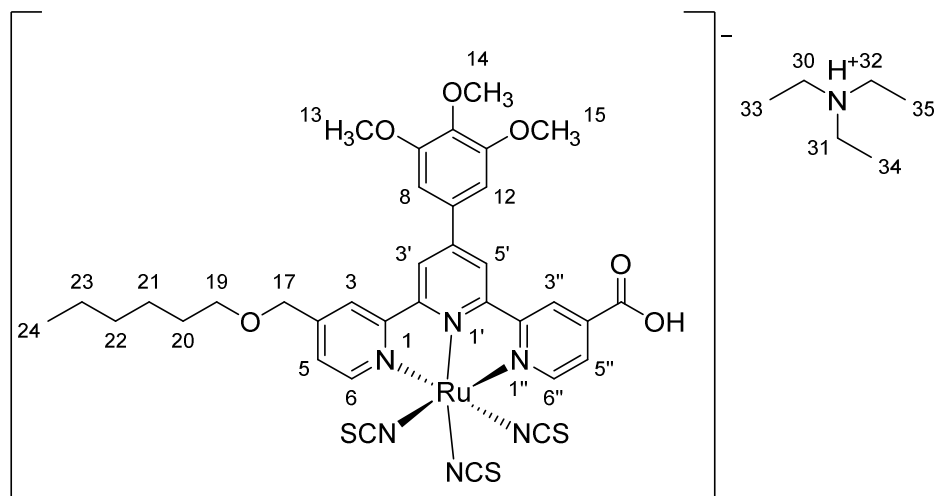
Obtenu à partir de 200 mg de 4''-(hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L27**), (190 mg, 67 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,07-8,62 (m, 6H_{3'', 6'', 5', 6, 3, 3'}), 8,16 (dd, 1H₅, ³J = 5,6 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,79-7,69 (m, 3H_{5'', 8, 12}), 7,14 (d, 1H₉, ³J = 8,6 Hz), 4,76 (s, 2H₁₆), 3,97 (s, 3H₁₄), 3,87 (s, 3H₁₃), 3,57 (m, 6H₂₉₋₃₁), 1,63 (quint, 2H₁₉, ³J = 7,3 Hz), 1,42-1,29 (m, 6H₂₀₋₂₂), 1,16 (t, 9H₃₂₋₃₄, ³J = 7,3 Hz), 0,86 (t, 3H₂₃, ³J = 6,5 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,4 ; 160,0 ; 159,37 ; 159,6 ; 158,2 ; 153,7 ; 152,6 ; 152,5 ; 150,3 ; 149,7 ; 149,2 ; 143,8 ; 137,6 ; 136,33 ; 129,1 ; 129,0 ; 126,5 ; 125,3 ; 122,1 ; 121,4 ; 120,7 ; 119,6 ; 118,9 ; 111,9 ; 111,4 ; 70,6 ; 69,9 ; 56,1 ; 55,7 ; 45,8 ; 31,2 ; 29,1 ; 25,3 ; 22,1 ; 13,9 ; 8,6.

Triisothiocyanato de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (C8)



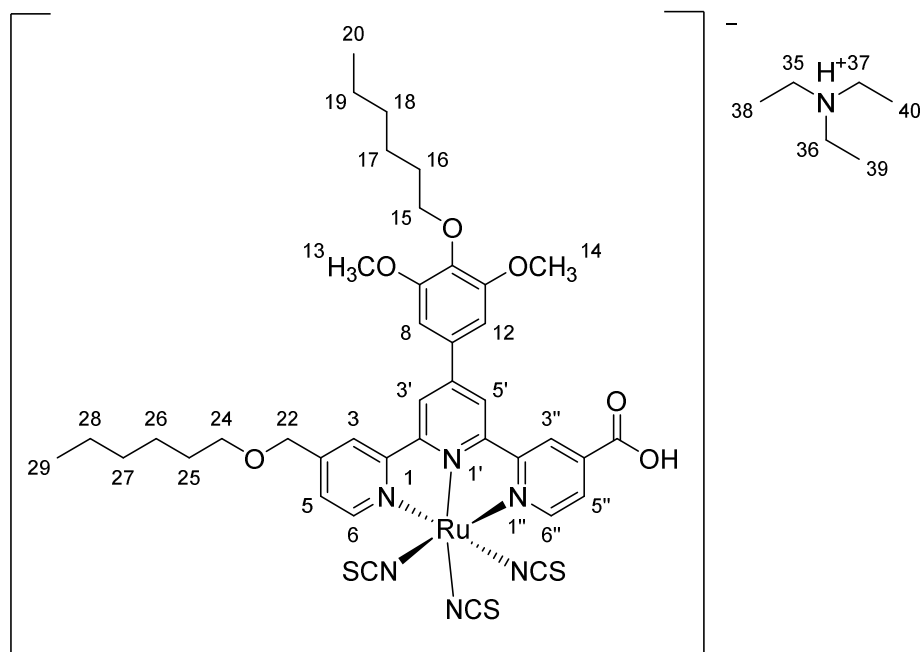
Obtenu à partir de 210 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L28**), (233 mg, 74%). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,09-8,63 (m, 6H_{3'', 5', 6, 6'', 3, 3'}), 8,18 (d, 1H₅, ³J = 5,6 Hz), 7,75 (m, 3H_{5'', 8, 12}), 7,14 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 4,76 (s, 2H₂₂), 4,08 (t, 2H₁₅, ³J = 6,2 Hz), 3,99 (s, 3H₁₃), 3,58 (t, 2H₂₄, ³J = 6,6 Hz), 3,10 (q, 6H₃₅₋₃₇, ³J = 7,1 Hz), 1,79 (quint, 2H₁₆, ³J = 6,7 Hz), 1,65 (quint, 2H₂₅, ³J = 6,8 Hz), 1,47-1,30 (m, 12H_{17-19, 26-28}), 1,17 (t, 9H₃₈₋₄₀, ³J = 7,2 Hz), 0,89 (m, 6H_{20, 29}). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,4 ; 160,2 ; 160,1 ; 158,7 ; 154,1 ; 153,0 ; 150,2 ; 150,1 ; 150,0 ; 149,8 ; 144,2 ; 138,2 ; 136,8 ; 129,6 ; 129,5 ; 127,0 ; 125,7 ; 122,6 ; 121,8 ; 121,3 ; 120,0 ; 119,3 ; 113,4 ; 112,2 ; 71,0 ; 71,0 ; 70,4 ; 68,8 ; 56,6 ; 46,2 ; 31,6 ; 31,5 ; 29,6 ; 29,2 ; 25,8 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,4 ; 9,1.

Triisothiocyanato de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (C9)



Obtenu à partir de 200 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L29**), (225 mg, 70 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,09 (m, 2H₃, ₆), 8,95 (s, 1H_{3'}), 8,80 (d, 1H_{6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,73 (s, 1H_{5'}), 8,64 (s, 1H_{3''}), 8,19 (d, 1H₅, ³J = 5,2 Hz), 7,77 (d, 1H_{5''}, ³J = 5,1 Hz), 7,40 (s, 2H_{8, 12}), 4,78 (s, 2H₁₇), 4,00 (s, 6H_{13, 15}), 3,78 (s, 3H₁₄), 3,58 (t, 2H₁₉, ³J = 6,1 Hz), 3,09 (q, 6H₃₀₋₃₂, ³J = 6,7 Hz), 1,64 (quint, 2H₂₀, ³J = 6,7 Hz), 1,40-1,29 (m, 6H₂₁₋₂₃), 1,17 (t, 9H₃₃₋₃₅, ³J = 7,1 Hz), 0,86 (m, 3H₂₄). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,3 ; 159,7 ; 158,1 ; 153,6 ; 153,3 ; 152,4 ; 149,6 ; 144,1 ; 138,7 ; 137,6 ; 136,4 ; 132,6 ; 129,0 ; 126,5 ; 125,3 ; 122,0 ; 121,3 ; 120,3 ; 119,7 ; 105,7 ; 70,5 ; 69,8 ; 60,1 ; 56,3 ; 45,7 ; 31,1 ; 29,0 ; 25,3 ; 22,0 ; 13,8 ; 8,6.

Triisothiocyanato de 4-éthoxycarbonyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (C10)



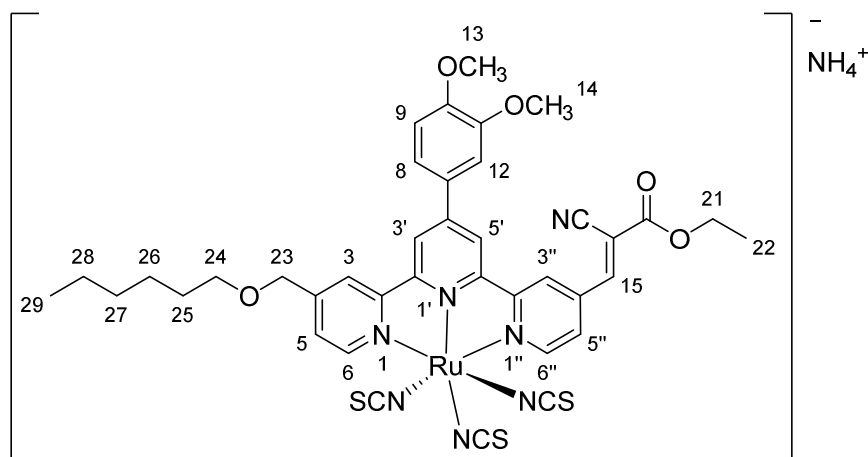
Obtenu à partir de 200 mg de 4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L30**), (220 mg, 71%). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,09-8,64 (m, 6H_{3'', 6'', 3, 5', 6'', 3'}), 8,19 (m, 1H₅), 7,77 (m, 1H_{6''}), 7,39 (s, 2H_{8, 12}), 4,78 (s, 2H₂₂), 3,98 (s, 6H_{13, 41}), 3,58 (m, 2H₁₅), 3,34 (m, 2H₂₄), 3,11 (m, 6H₃₅₋₃₇), 1,66 (m, 2H₁₆), 1,45 (m, 2H₂₅), 1,18 (m, 9H₃₈₋₄₀), 1,33-1,18 (m, 12H_{17-19, 26-28}), 0,96 (m, 6H_{20, 29}). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 164,3 ; 160,2 ; 158,7 ; 154,0 ; 153,0 ; 150,1 ; 114,7 ; 138,5 ; 138,1 ; 136,9 ; 132,9 ; 129,6 ; 127,1 ; 125,8 ; 122,6 ; 121,8 ; 120,8 ; 120,2 ; 106,3 ; 73,0 ; 71,0 ; 70,4 ; 56,9 ; 46,3 ; 31,6 ; 31,5 ; 30,1 ; 29,6 ; 25,8 ; 25,6 ; 22,6 ; 22,5 ; 14,5 ; 14,4 ; 9,1.

Procédure générale pour la préparation des colorants à une fonction cyanoacrylate en position 4'' sur le ligand terpyridine.

Le dérivé cyanoacrylate (1 éq) et le trichlorure de ruthénium (III) monohydraté (1,25 éq) sont ajoutés dans l'éthanol (100 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit incolore et une fois avec de l'éther diéthylique (20 mL). Le composé est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit puis il est ajouté dans de l'éthanol (100 mL.g⁻¹). L'isothiocyanate d'ammonium est ajoutée (30 éq) ainsi que 3 gouttes de N-éthylmorpholine. Le milieu est agité au reflux durant

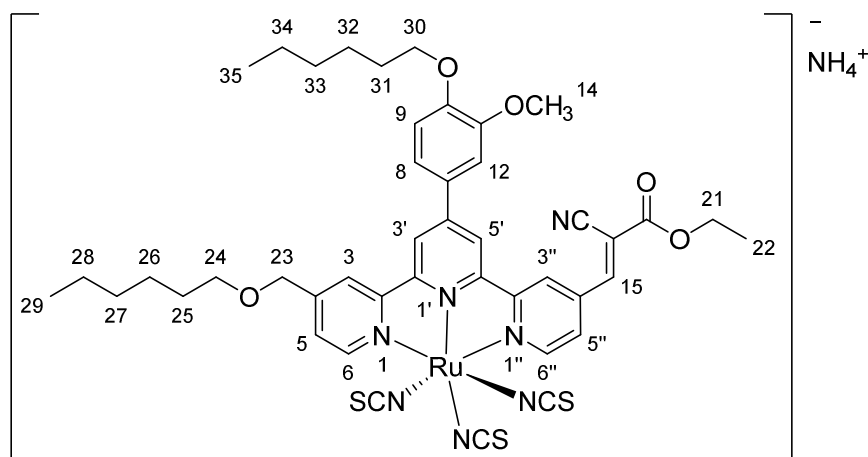
5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL et une solution saturée d'isothiocyanate d'ammonium est versée sur le milieu. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20mL) et de l'éther diéthylique (20 mL). Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Une purification par colonne sur gel de silice (éluant : ACN) donne un solide noir.

Triisothiocyanato de (2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle) ruthénium (II) d'ammonium (C11')



Obtenu à partir de 92 mg de 2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L39**), (24 mg, 18 %).

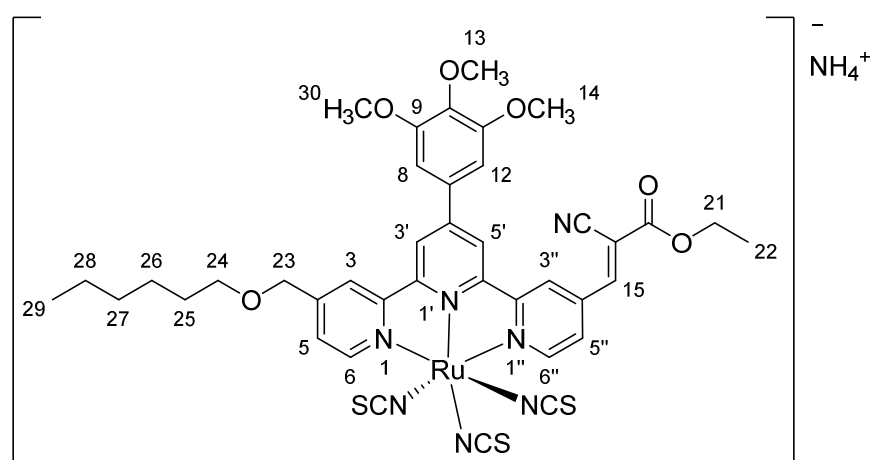
Triisothiocyanato de (2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle) ruthénium (II) d'ammonium (C12')



Obtenu à partir de 75 mg de 2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L40**), (71 mg, 65 %). RMN ¹H

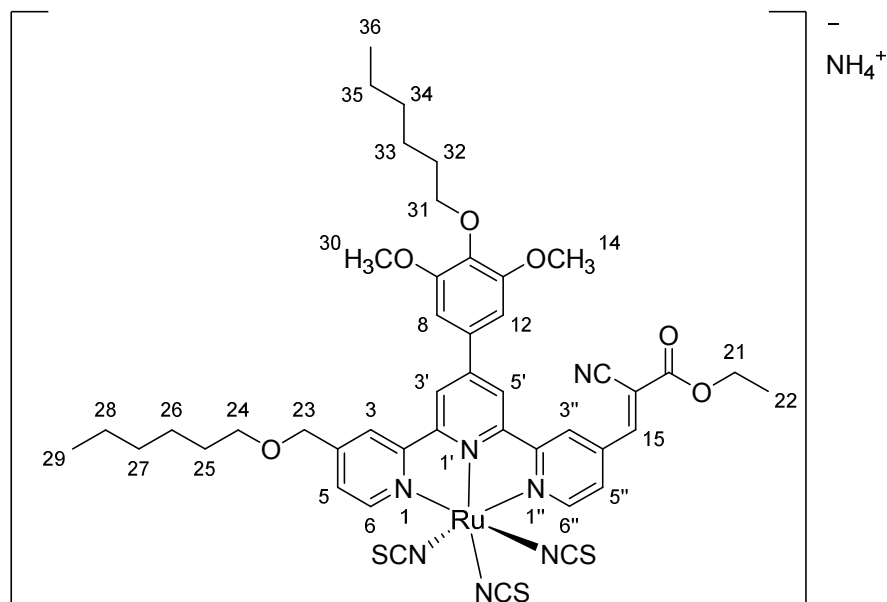
(DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,08-8,94 (m, 2H_{3,6}), 8,80-8,59 (m, 4H_{3'',3',6'',5'}), 8,45 (m, 1H₁₅), 8,31 (m, 1H₅), 7,78-7,59 (m, 3H_{8,5'',12}), 7,15 (m, 1H₉), 4,76 (s, 2H₂₃), 4,38 (q, 2H₂₁, ³J = 7,0 Hz), 4,08 (t, 2H₂₄, ³J = 5,0 Hz), 3,96 (s, 3H₁₄), 3,58 (t, 2H₃₀, ³J = 5,8 Hz), 1,77 (quint, 2H₂₅, ³J = 6,9 Hz), 1,64 (m, 2H₃₁), 1,46-1,30 (m, 12H_{26-28,32-34}), 1,35 (t, 3H₂₂, ³J = 7,0 Hz), 0,92-0,86 (m, 6H_{29,35}).

Triisothiocyanato de (2-cyano-3-(4''-(hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle ruthénium (II) d'ammonium (C13')



Obtenu à partir de 92 mg de 2-cyano-3-(4''-(hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L41**), (42 mg, 35 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,11-8,52 (m, 7H), 8,35 (m, 1H), 7,81 (m, 1H), 7,33 (m, 2H), 4,81 (s, 2H₂₃), 4,39 (q, 2H₂₁, ³J = 7,1 Hz), 3,98 (s, 6H_{14,30}), 3,79 (s, 3H₁₃), 3,59 (m, 2H₂₄), 1,65 (m, 2H₂₅), 1,42-1,22 (m, 6H₂₆₋₂₈), 1,36 (t, 3H₂₂, ³J = 7,1 Hz), 0,86 (m, 3H₂₉).

Triisothiocyanato de (2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle ruthénium (II) d'ammonium (C14')



Obtenu à partir de 100 mg de 2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L42**), (72 mg, 51 %). RMN ¹H (DMSO, 400 MHz), δ (ppm) = 9,11-8,32 (m, 8H_{3, 6, 3'', 3', 6'', 5', 15, 5}), 7,79 (m, 1H_{5''}), 7,30 (m, 2H_{8, 12}), 4,79 (m, 2H₂₃), 4,39 (q, 2H₂₁, ³J = 7,0 Hz), 3,98 (s, 2H₂₄), 3,97 (s, 3H₁₄), 3,95 (s, 3H₃₀), 3,59 (t, 2H₃₁, ³J = 6,4 Hz), 1,69-1,66 (m, 4H_{25, 32}), 1,49-1,31 (m, 12H_{26-28, 33-35}), 1,36 (t, 3H₂₂, ³J = 7,0 Hz), 0,93-0,86 (m, 6H_{29, 36}).

III. *Caractéristiques photophysiques et électrochimiques des complexes obtenus*

De nouveaux colorants ayant été synthétisés, leurs propriétés photophysiques et électrochimiques doivent être étudiées pour savoir si la cellule solaire pourra fonctionner et en estimer les performances. En effet, nous allons pouvoir estimer les niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO de chaque complexe. Nous pourrons ainsi comparer ces niveaux à celui de la bande de conduction du TiO₂ et celui du médiateur rédox pour savoir si les transferts de charges seront possibles et efficaces au sein de la cellule solaire.

A. Études des absorptions UV-Visible

Les spectres d'absorptions des complexes **C1** à **C4** et **C6** sont en concordance avec les résultats prédits par les calculs DFT. Un léger décalage vers les basses énergies est même favorablement observé (**Figure 95**). Ces colorants sont donc panchromatiques, on y retrouve les transferts de charges intra-ligands vers les hautes énergies avant 380 nm correspondants à des transitions $\pi-\pi^*$. Entre 400 et 460 nm, cette bande caractéristique avec un plus faible coefficient d'extinction molaire est principalement due à un transfert de charge du groupe phényle vers la structure terpyridine (LLCT). Et d'ailleurs cette transition à caractère $\pi-\pi^*$ est également observable sur la courbe d'absorbance du ligand seul. Et c'est en se rapprochant du proche infra-rouge que l'on peut distinguer une bande large d'absorption attribuable à plusieurs MLCT (de 510 à 900 nm). Les coefficients d'extinctions molaires sont légèrement plus faibles comparés à la LLCT. Ces nouveaux colorants seront donc aptes à absorber la lumière du soleil sur une large gamme spectrale.

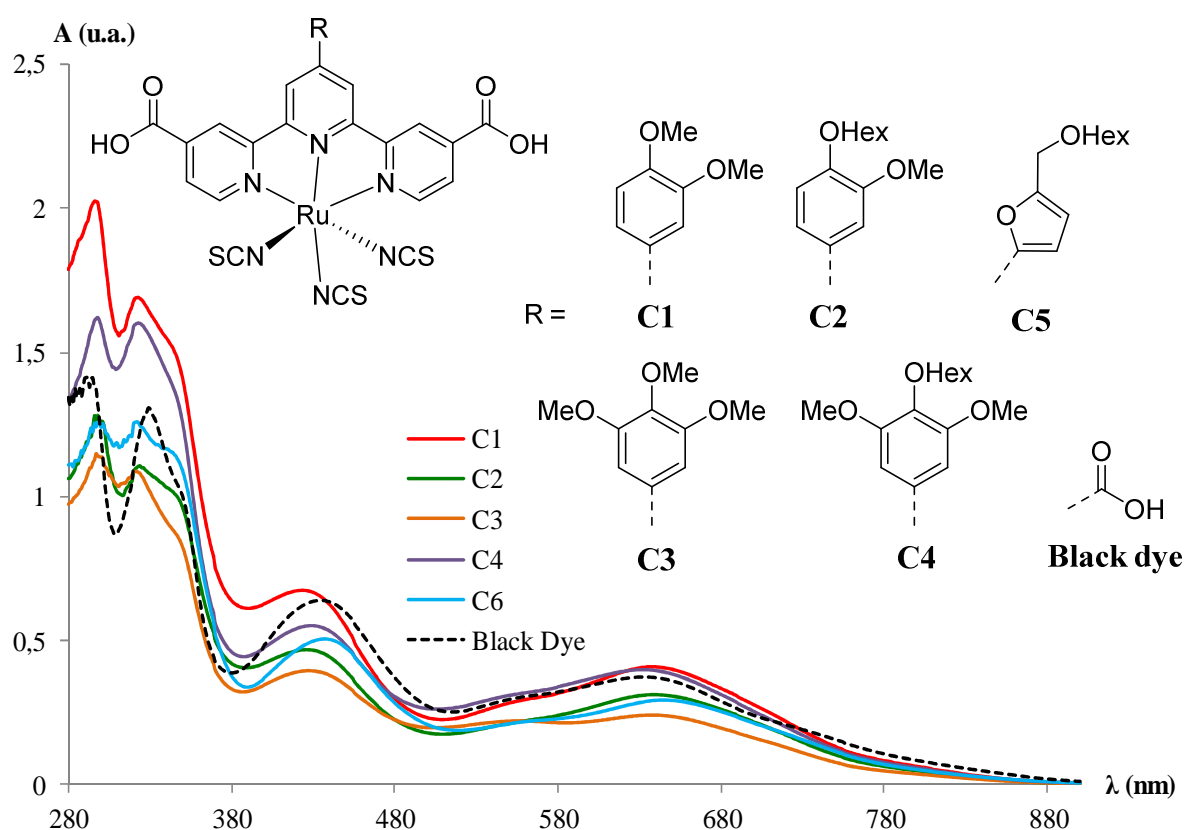


Figure 95 : Spectres d'absorptions des complexes **C1** à **C4** et **C6**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 5,10^{-5}$ M.

Seul à posséder une fonctionnalisation par un dérivé furane en position 4', le complexe **C6** possède un léger effet bathochrome de quelques nanomètres. Cela est sans doute dû à la présence d'un troisième groupe à caractère électro-attracteur sur le cycle furane, ce qui stabilise un peu plus l'orbitale LUMO du composé. Comparé au *black dye*, les coefficients d'extinctions molaires des différents complexes sont quasiment identiques. Le maximum d'absorption dans la MLCT varie très peu (quelques nanomètres) et les différentes LLCT possèdent un léger shift vers les hautes énergies.

La même morphologie est observée pour les spectres d'absorptions chez les complexes **C7** à **C10** (**Figure 96**). On pourra tout de même observer que l'absence d'une seconde fonction CO₂H crée un effet hypsochrome d'environ 20 nm pour les bandes MLCT par rapport aux complexes **C1** à **C4**. On notera également des coefficients d'extinctions molaires plus élevés pour les composés **C7** et **C9** qui se démarquent par la présence uniquement de groupes méthoxy sur le substituant phényle en position 4' du ligand terpyridine.

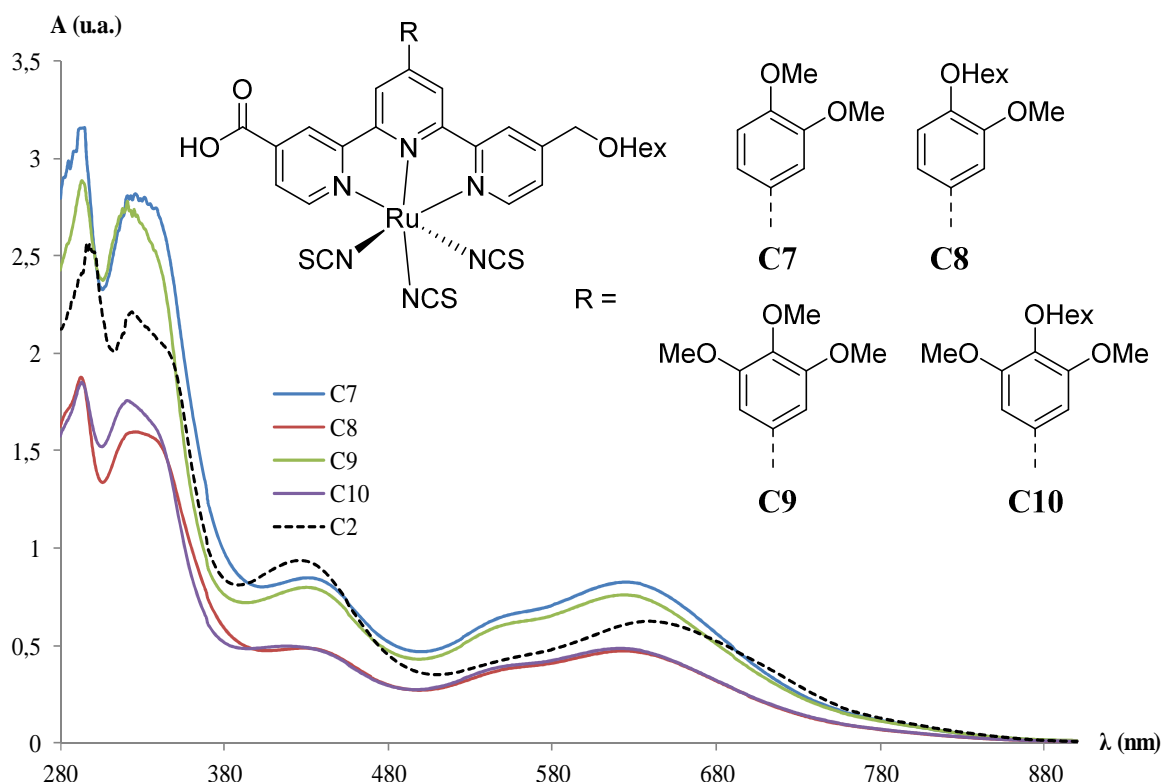


Figure 96 : Spectres d'absorptions des complexes **C7** à **C10** comparés au complexe **C2**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

La fonctionnalisation du ligand terpyridine par un groupe cyanoacrylate offre un effet bathochrome important de 80 nm pour les bandes MLCT des colorants **C11'** à **C14'** comparés aux composés **C7** à **C10** (**Figure 97**). Cet effet avait d'ailleurs été observé sur les spectres d'absorptions obtenus par modélisation moléculaire. Le spectre d'absorption s'étend alors jusqu'à 1000 nm, c'est-à-dire dans le proche infra-rouge. L'augmentation des systèmes π -conjugués permet d'améliorer les coefficients d'extinctions molaires, ce qui rend ces nouvelles structures encore plus intéressantes.

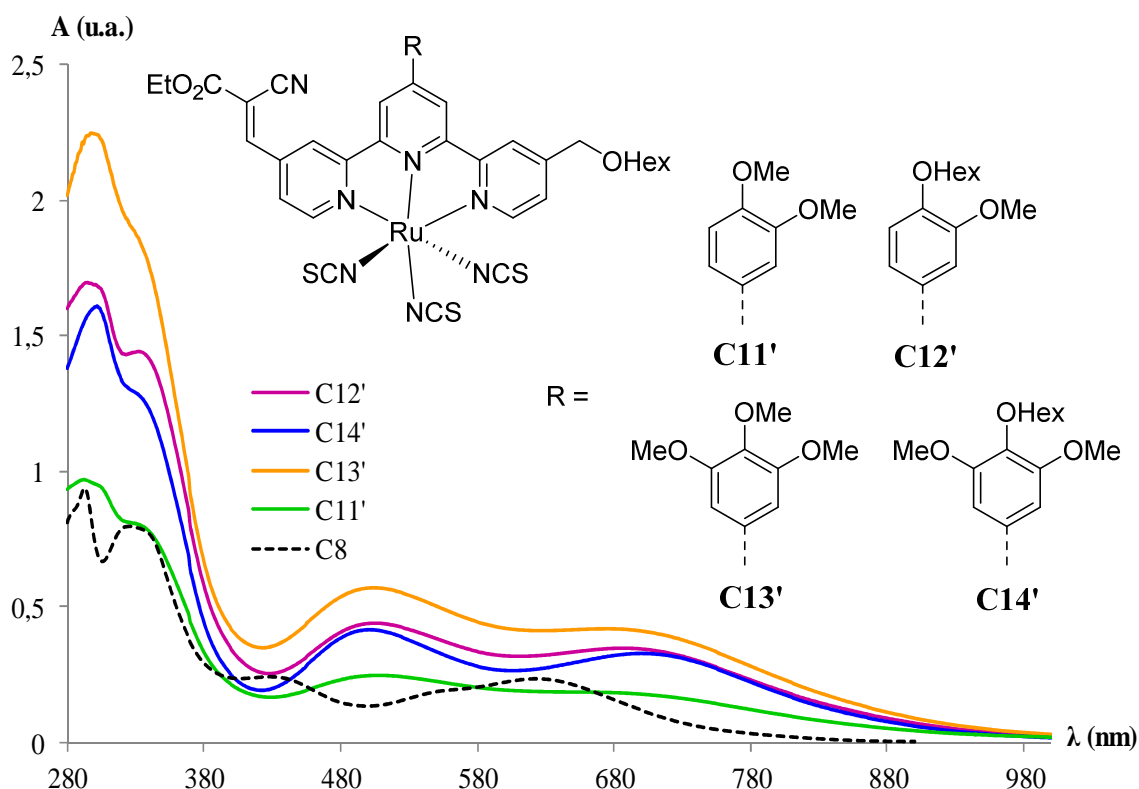


Figure 97 : Spectres d'absorptions des complexes **C11'** à **C14'** comparés au complexe **C8**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 5,10^{-5}$ M.

Le complexe **C15'** est capable d'absorber la lumière du soleil sur une gamme spectrale beaucoup plus large que le *black dye* et ses analogues nouvellement synthétisés **C2**, **C8** et **C12'** (**Figure 98**). En effet, l'absorbance s'étend jusqu'à 1100 nm et les coefficients d'extinctions molaires sont similaires à ceux du *black dye* pouvant espérer une performance équivalente voir supérieur en cellule solaire. Cependant, il est nécessaire de réaliser l'hydrolyse des esters afin d'obtenir les fonctions d'ancrage adéquates.

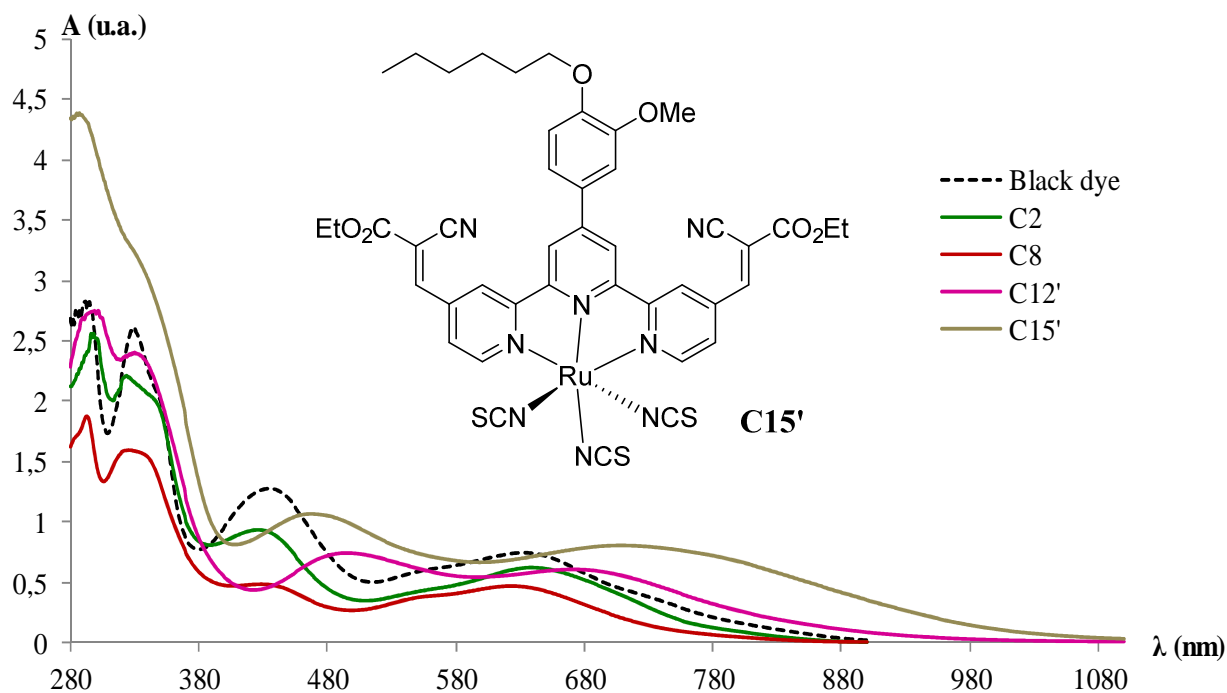


Figure 98 : Spectre d'absorption du complexe **C15'** comparé à ceux du *black dye* et de ses analogues **C2**, **C8** et **C12'**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

B. Études des courbes d'émissions

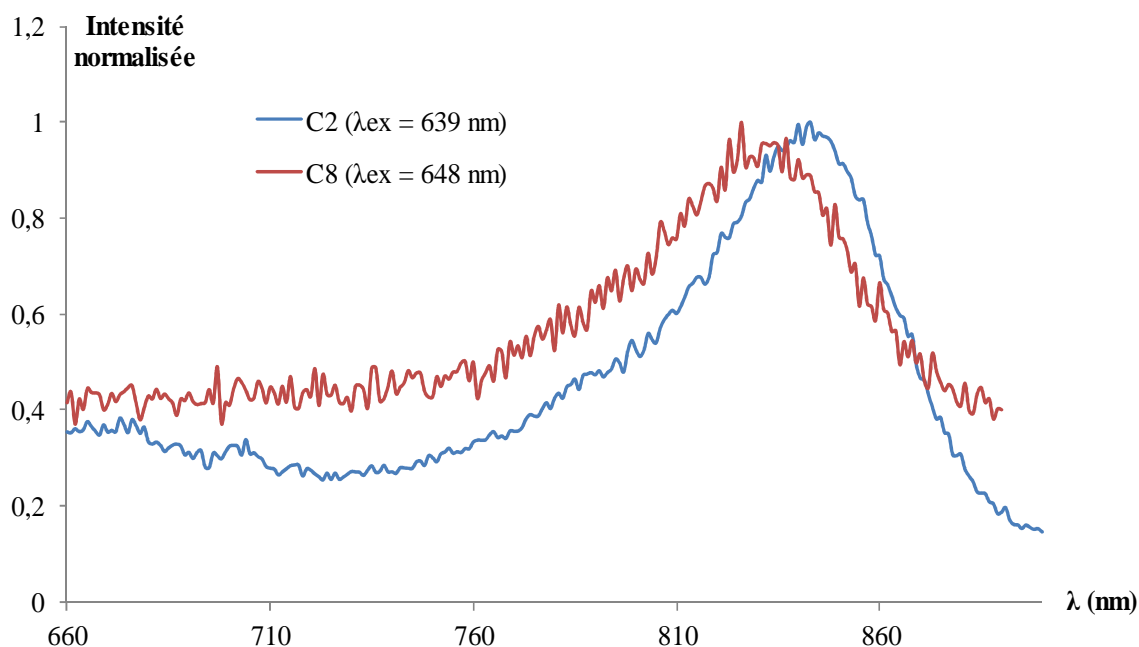


Figure 99 : Spectres d'émissions des complexes **C2** et **C8** réalisées dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

On observe une luminescence peu intense pour les complexes **C1** à **C10** (**Figure 99**). L'injection des charges depuis le colorant vers le semi-conducteur s'effectue via l'état excité singulet (60 %) et triplet (40 %) ¹³⁷. L'origine de cette luminescence est par conséquent attribuée à une émission depuis ces deux niveaux d'énergies. Un déplacement de Stokes important est également observable. Il s'agit de la différence de longueur d'onde entre le maximum d'absorption d'une molécule (dans notre cas la MLCT du colorant) et le pic de luminescence ¹³⁸. Cela est dû à une forte distorsion géométrique des molécules à l'état excité ¹³⁹ (**Figure 100**).

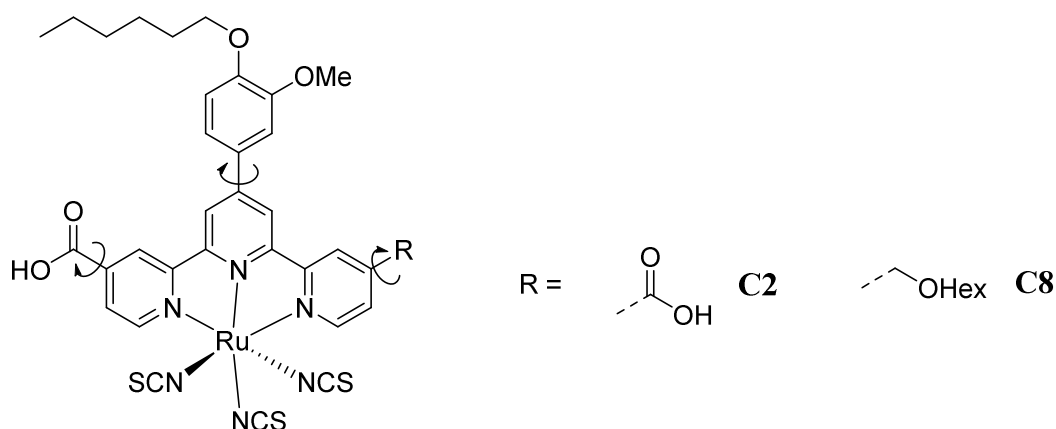


Figure 100 : Structures des complexes **C2** et **C8**.

En effet, les degrés de liberté sont élevés, ce qui additionné à la gêne stérique provoquée par certaines fonctionnalisations, créent ces distorsions. Il s'agit d'un bon point à prendre en compte puisque ces distorsions pourront empêcher l'agrégation des molécules déposées sur le semi-conducteur.

En se positionnant dans les mêmes conditions, aucune luminescence n'est apparue pour les composés **C11'** à **C15'**. Ces analyses seront toutefois à renouveler une fois que l'hydrolyse des esters aura été réalisée.

¹³⁷ Kallioinen, J., Benkő, G., Sundström, V., Korppi-Tommola, J. E. I. & Yartsev, A. P. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4396 (2002)

¹³⁸ Stokes, G. G. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **142**, 463 (1852)

¹³⁹ Ishow, E., Guillot, R., Buntinx, G. & Poizat, O. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3926 (2002)

C. Études électrochimiques

Les cyclovoltampérogrammes des colorants ont été réalisés dans l'acétonitrile à une concentration de 10^{-3} M avec de l'hexafluorophosphate de *n*-tétrabutylammonium (TBAPF₆) comme sel support (0,1 mol.L⁻¹). La référence est une électrode Ag/AgClO₄ à 0,1 M dans l'acétonitrile. Elle a été élaborée à partir de 106 mg de perchlorate de lithium (LiClO₄) et de 170 mg de nitrate d'argent (AgNO₃), dans 10 mL de solvant. L'électrode de travail est à disque de platine et l'électrode auxiliaire est en platine. Cette étude est une méthode fiable pour localiser avec un certain degré de précision le niveau d'énergie de l'orbitale HOMO de chaque colorant¹⁷. Chaque cyclovoltampérogramme a été enregistré en commençant les balayages dans les potentiels positifs à partir de 0V.

Dans les potentiels négatifs, aucune transformation n'est observée pour le complexe **C2 (Figure 101)**, ce qui signifie que nous n'observons pas les pics de réductions des ligands tpy pourtant obtenus pour le *black dye*. Il aurait donc été intéressant de commencer le balayage dans les potentiels négatifs à partir de 0V pour peut-être apercevoir ces réductions.

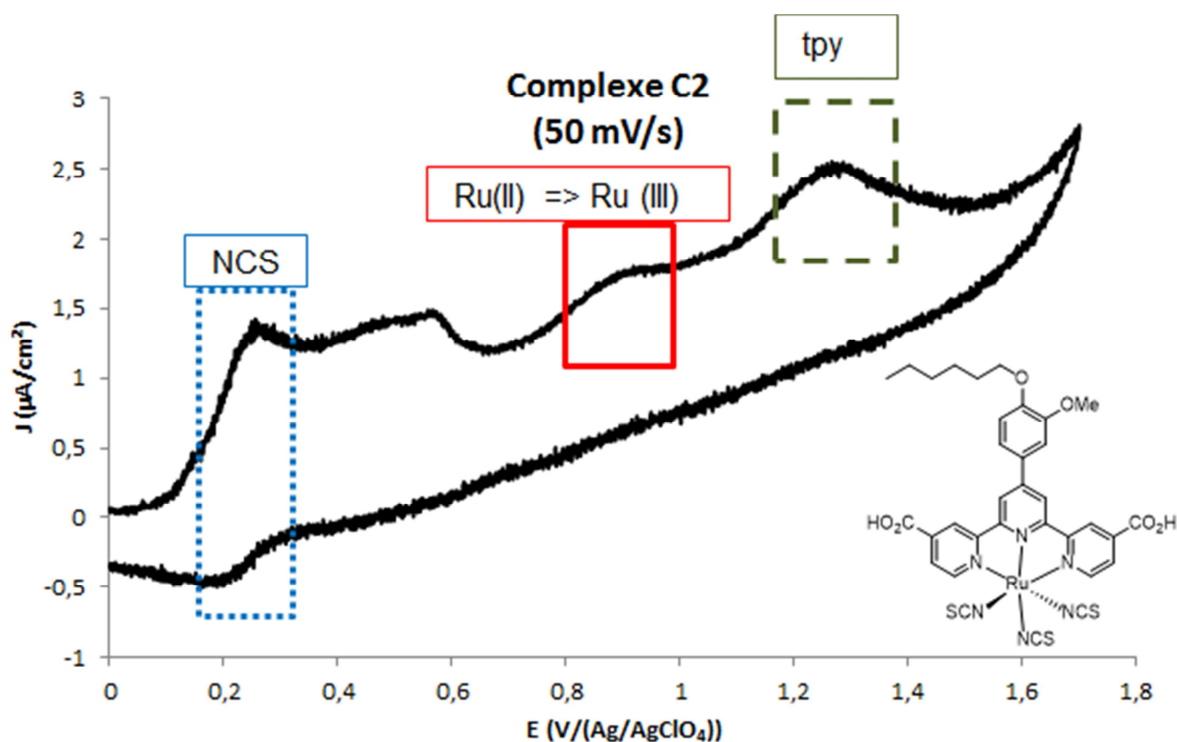


Figure 101 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C2**.

Dans les potentiels positifs, la première vague d'oxydation à $E = +0,26$ V quasi réversible est attribuable aux ligands NCS. L'étude de l'isothiocyanate d'ammonium seul révèle bien une vague réversible dans cette zone des bas potentiels.

La seconde vague d'oxydation à $E = +0,58$ V (réversible sur certains composés) n'a pas pu être attribuée. Le groupe fonctionnel en position 4' sur la terpyridine n'en est pas responsable puisque la transformation est également observable pour le *black dye*. Il peut s'agir de l'oxydation d'une espèce créée au cours du cycle électrochimique ou bien d'une impureté présente sur l'une des électrodes.

L'oxydation du complexe de ruthénium (II) en ruthénium (III) est mesurée à $+0,90$ V. L'irréversibilité de cette vague est due au caractère labile des ligands NCS. Ces derniers sont remplacés par des molécules de solvants (ici l'acétonitrile) durant l'oxydation¹⁴⁰, ce qui empêche la réduction.

Les études électrochimiques du diméthoxybenzène et du 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle **L9** (**Figure 102**) ont permis d'authentifier la dernière vague à $+1,27$ V à une oxydation au niveau du groupe phényle sur le ligand terpyridine.

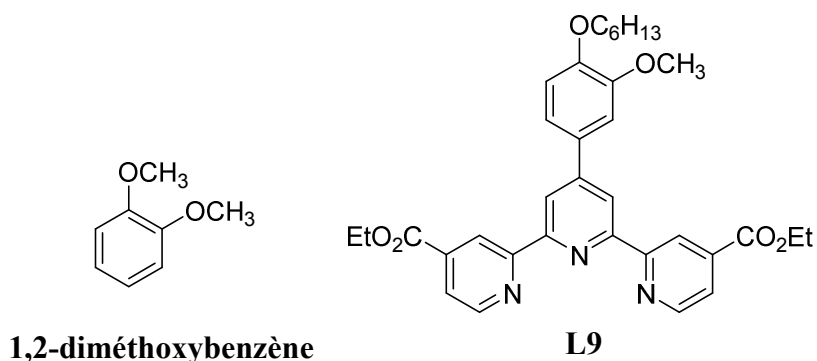


Figure 102 : Structures du 1,2-diméthoxybenzène et du ligand **L9**.

Les électrons des doublets non-liants des oxygènes des groupes alkyloxy se délocalisent facilement sur le cycle aromatique par mésomérie. Il peut alors y avoir formation d'un radical cation stable avec l'élimination d'un électron¹⁴¹. Ceci engendre la formation d'un dimère qui pourrait expliquer la conséquence de l'irréversibilité de cette vague d'oxydation¹⁴² (**Figure 103**). Cependant, l'encombrement stérique nous amène à penser que le dimère proposé est toutefois difficile d'accès.

¹⁴⁰ Cecchet, F., Gioacchini, A. M., Marcaccio, M., Paolucci, F., Roffia, S., Alebbi, M. & Bignozzi, C. A. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3926 (2002)

¹⁴¹ Ronlán, A., Bechgaard, K. *et al. Acta Chem. Scand.* **27**, 2375 (1973)

¹⁴² Stewart, R. F. & Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4999 (1980)

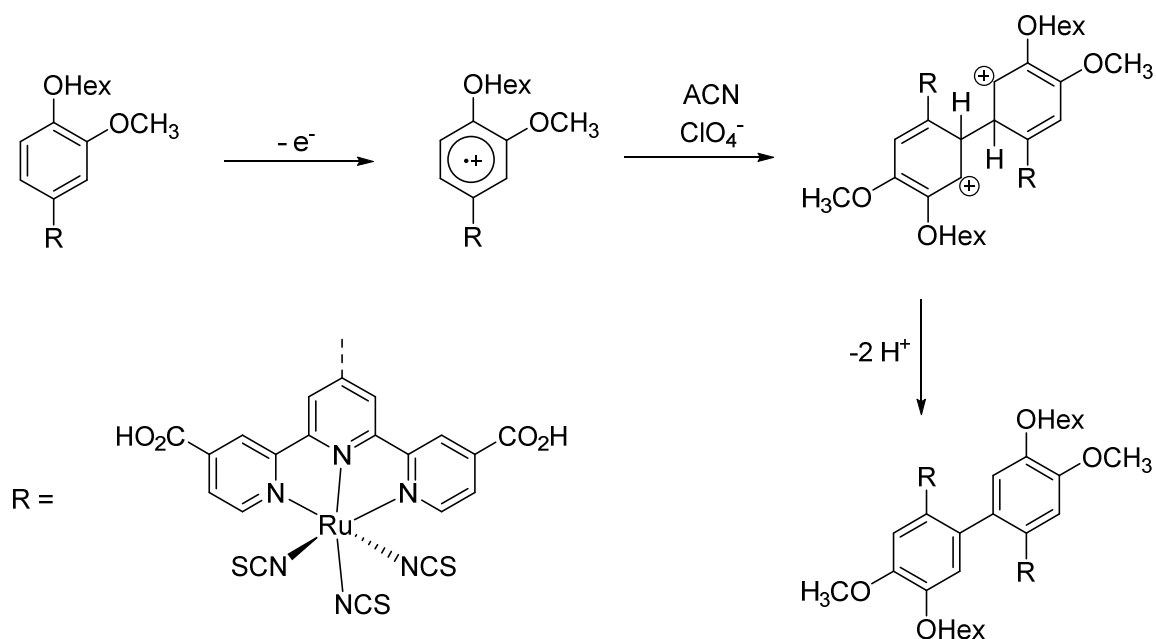


Figure 103 : Formation d'un dimère par voie électrochimique.

En procédant à des interprétations de manière identique que pour le complexe **C2**, nous avons pu attribuer les différents pics d'oxydations et de réductions des autres complexes analogues **C1**, **C3**, **C4** et **C6**. Une légère réduction du ruthénium (III) en ruthénium (II) est apparue sur ces composés traduisant une faible réversibilité de l'oxydation du métal (**Figure 104**).

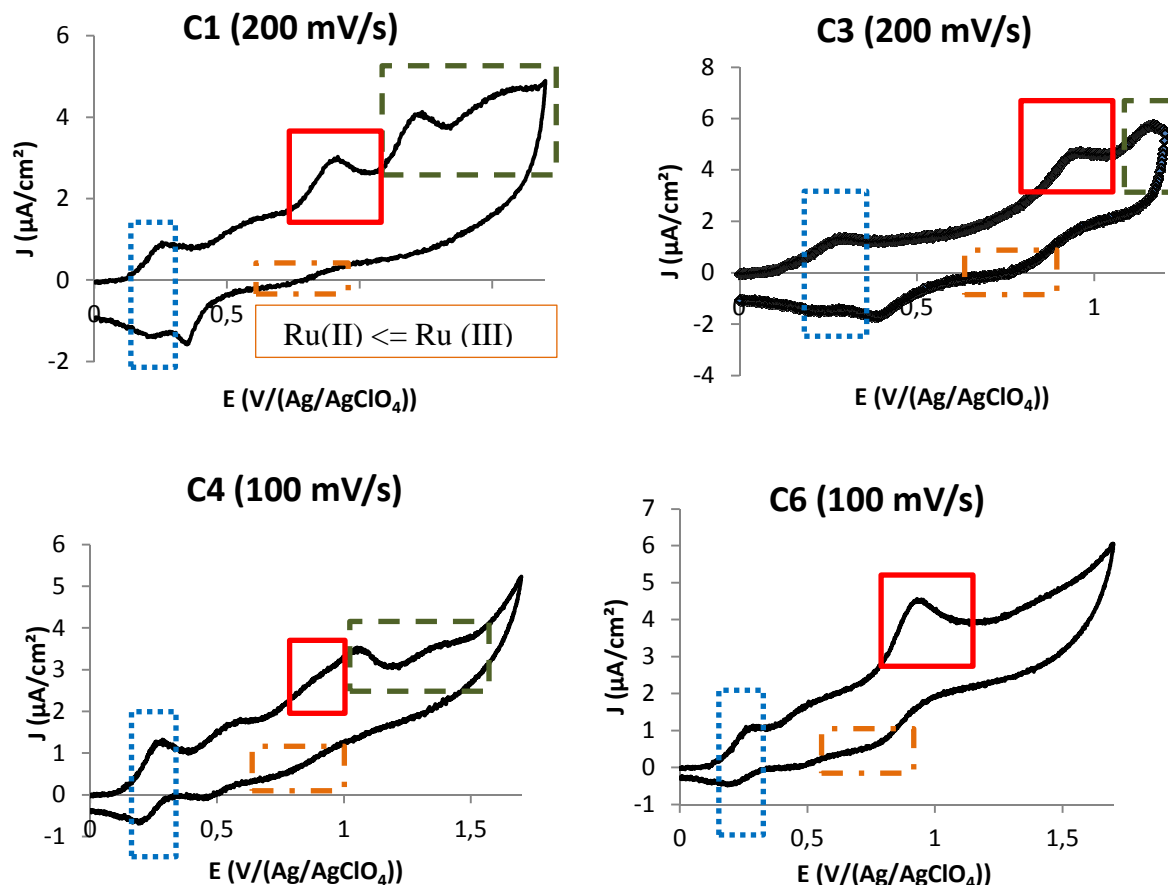


Figure 104 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C1**, **C3**, **C4** et **C6**.

Pour les colorants **C7** à **C10**, deux vagues de réductions quasi irréversibles sont présentes dans les potentiels négatifs entre -1 V et -2 V. Elles sont attribuées à des réductions des ligands terpyridines (**Figure 105**). Dans les potentiels positifs, la même morphologie est observée par rapport aux complexes précédemment étudiés. Seul une cinquième vague diffère aux alentours des +1,5 V correspondant à la formation d'un second dimère. Ceci est dû à la présence de la chaîne hexyloxyméthyle qui peut former un radical cation stable par abstraction d'hydrogène en *alpha* de l'oxygène. Cela peut former un dimère avec d'autres radicaux cations formés au cours de l'oxydation. Comme nous pouvons l'observer, cette oxydation est de ce fait non réversible.

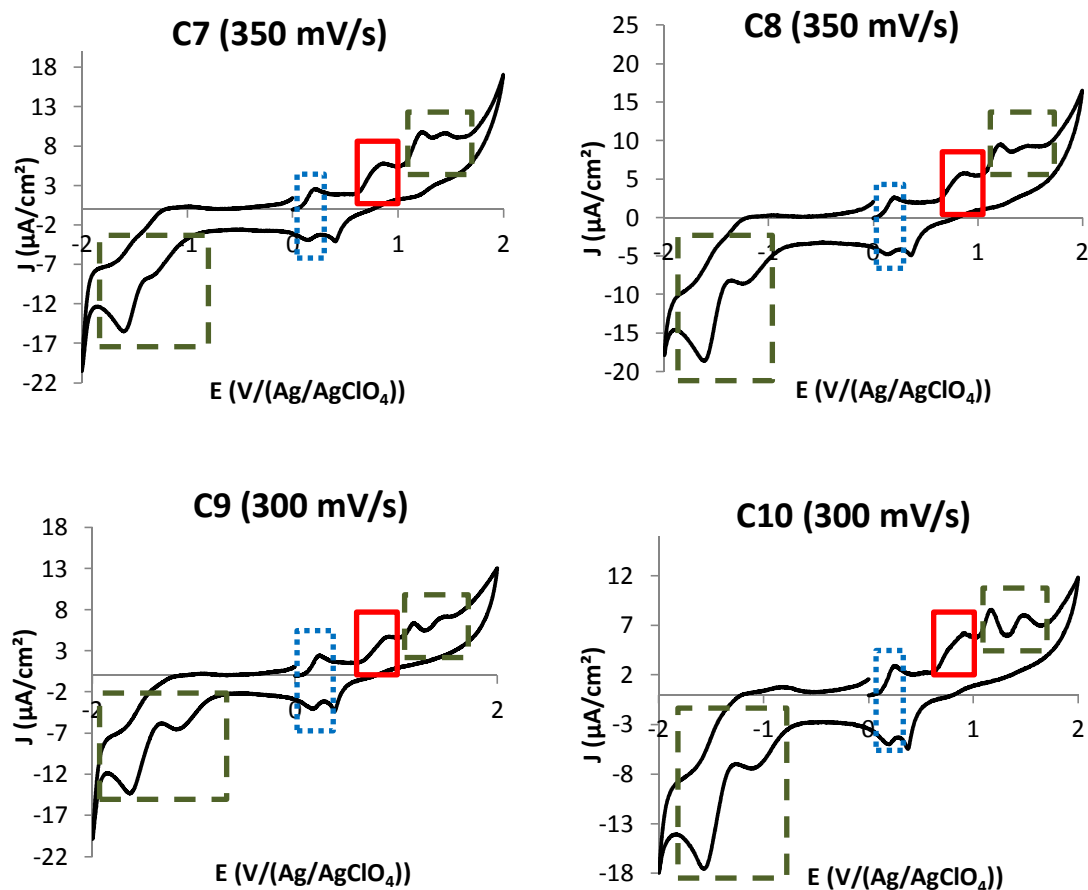


Figure 105 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C7** à **C10**.

Les composés **C12'** et **C15'** possèdent une vague irréversible pour l'oxydation du complexe de ruthénium (II) en ruthénium (III) à +0,93 V et +0,97 V respectivement (**Figure 106**). Au-delà de ce potentiel, aucune transformation électrochimique n'est observée. Mais au vue des fortes intensités mesurées dans les hauts potentiels, il se peut que les vagues d'oxydations des ligands terpyridines soient dissimulées. Dans les potentiels négatifs, les deux vagues de réductions des ligands terpyridines sont de nouveau présentes.

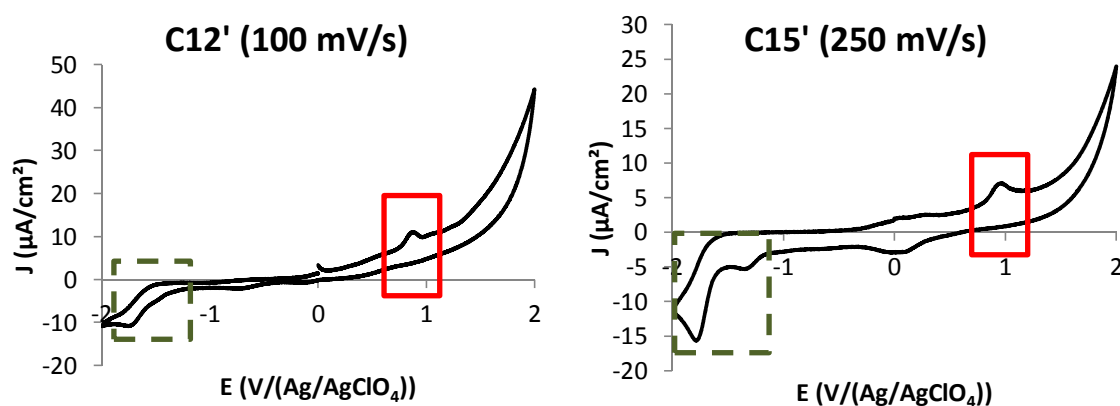


Figure 106 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C12'** et **C15'**.

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 6**.

Tableau 6: Résumé des attributions pour certaines transformations électrochimiques pour les colorants **C1** à **C4**, **C6** à **C10**, **C12'** et **C15'**.

Complexe	Attribution des potentiels (V/(Ag/AgClO ₄))				
	Oxydation du centre métallique	Oxydations irréversibles du ligand terpyridine		Réductions quasi-irréversibles du ligand terpyridine	
		Ox ₁	Ox ₂	Réd ₁	Réd ₂
C1	0,92	1,24	1,56	-	-
C2	0,90	1,26	-	-	-
C3	0,96	0,93	1, 16	-	-
C4	0,90	1,05	1,38	-	-
C6	0,93	-	-	-	-
C7	0,86	1,18	1,39	-1,26	-1,56
C8	0,87	1,26	1,42	-1,27	-1,64
C9	0,94	1,12	1,47	-1,27	-1,62
C10	0,92	1,18	1,53	-1,08	-1,54
C12'	0,87	-	-	-1,44	-1,77
C15'	0,97	-	-	-1,30	-1,79

D. Ébauche du diagramme des niveaux d'énergies

Les études photophysiques des différents colorants vont nous permettre de prédire de façon empirique le gap énergétique (E_{00}) entre les orbitales HOMO et LUMO de chaque complexe. Nous allons utiliser la formule suivante qui lie la différence d'énergie et la longueur d'onde :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

Lorsque λ correspond à la longueur d'onde pointée à l'intersection entre la bande d'émission et la bande d'absorption de la MLCT, alors $\Delta E = E_{00}$ (eV). Cette différence d'énergie est ramenée en unité de Volt (V) en la divisant par la charge élémentaire d'un électron notée « e ». Les analyses électrochimiques nous ont permis quant à elles de positionner les niveaux d'énergies des orbitales HOMO de chaque colorant. Nous pouvons donc établir encore une fois de façon empirique, les niveaux d'énergies des orbitales LUMO avec l'utilisation de l'équation suivante :

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{00}$$

Le **Tableau 7** récapitule les données photophysiques et électrochimiques élémentaires aux calculs des niveaux énergétiques 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.