



Utilisation de ressources issues de la biomasse pour la synthèse de complexes de ruthénium à ligands 2,2' : 6',2''-terpyridines comme colorants au sein de cellules solaires DSSC

Florian Charrier

► To cite this version:

Florian Charrier. Utilisation de ressources issues de la biomasse pour la synthèse de complexes de ruthénium à ligands 2,2' : 6',2''-terpyridines comme colorants au sein de cellules solaires DSSC. Chimie organique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD081 . tel-02001032

HAL Id: tel-02001032

<https://theses.hal.science/tel-02001032>

Submitted on 1 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Bourgogne Franche-Comté

THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'UFR des Sciences et Techniques de
L'Université de Franche-Comté afin d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté
Spécialité Chimie

École Doctorale Carnot-Pasteur n°553

Utilisation de ressources issues de la biomasse pour la synthèse de
complexes de ruthénium à ligands 2,2':6',2''-terpyridines comme
colorants au sein de cellules solaires DSSC.

Présentée et soutenue publiquement par

Florian Charrier

Soutenance le 1 décembre 2017 devant la commission d'examen :

Fabien Miomandre	Professeur à l'École Normale Supérieure, Cachan	<i>Rapporteur</i>
Philippe Gros	Directeur de recherche CNRS à l'Université de Lorraine, Nancy	<i>Rapporteur</i>
Christine Goze	Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne, Dijon	<i>Examineur</i>
Évelyne Migianu-Griffoni	Maître de Conférences à l'Université de Paris 13, Paris	<i>Examineur</i>
Laurent Guyard	Professeur à l'Université de Franche-Comté, Besançon	<i>Encadrant</i>
Jérôme Husson	Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté, Besançon	<i>Encadrant</i>

À mes parents

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord au Pr. Fabien Miomandre et au Dr. Philippe Gros pour avoir bien voulu juger le travail que j'ai effectué durant mes trois années de thèse à Besançon. Je tiens également à remercier le Dr. Christine Goze et le Dr. Évelyne Migianu-Griffoni qui ont accepté de participer à mon jury thèse.

Un très grand merci à Laurent Guyard et Jérôme Husson qui m'ont donné l'opportunité d'effectuer ces trois années de recherches au sein de l'institut UTINAM. J'ai eu un immense plaisir à travailler avec eux, toujours dans la bonne humeur. Leurs connaissances scientifiques et leurs professionnalismes m'ont permis d'avancer aussi bien sur le plan de la recherche que sur le plan personnel.

Je remercie la région Franche-Comté pour le support financier qui m'a permis de réaliser ces trois années de recherches.

Merci à Aurélie Perrier-Pineau qui a effectué un travail considérable en modélisation moléculaire. Les calculs DFT qu'elle a réalisés ont été d'une très grande importance pour orienter mes travaux de thèse.

Merci encore une fois à Philippe Gros et également à Marc Beley et Robin Cisneros qui ont généreusement accepté que l'on puisse élaborer les cellules solaires dans leur laboratoire à Vandœuvre-lès-Nancy. Non seulement ils ont pris de leur temps pour nous expliquer étape par étape la fabrication des cellules mais ils ont également accepté que l'on réalise les tests avec leurs instruments de mesures.

Je voudrais aussi remercier Éléna Ishow, Professeur à l'Université de Nantes qui avait accepté de m'accueillir au sein de son équipe où j'ai pu effectuer le stage de master 1. C'est durant ces 4 mois de découvertes scientifiques qu'Éléna a su me transmettre son attachement à la chimie organique et à la chimie des matériaux qui est à l'origine de mon engouement envers le domaine dans lequel je travaille depuis 3 ans. Son aide m'a également été très précieuse lorsque je recherchais une thèse, et je l'en remercie encore.

Je tiens à dire un grand merci à tous mes amis qui ont participé à tous ces moments de joies et de bonnes humeurs durant mes études. Je pense à Audrey, tant de révisions passé ensemble. Wilfried et Fabien, allez le SCO d'Angers ! À tous ceux qui ont rendus ces trois

années de thèse agréables, Marwa, Antony, Ahmed, Moumin, Abhinav, Amira coincés dans le même bureau que le mien mais tant de bons moments passés ensemble que je n'oublierais jamais. Nicolas et Tjasa, je n'oublierais jamais notre petit road-trip en Espagne. Akmal et Housna, toujours la bonne humeur au rendez-vous. Marwa et Alex, mes compagnons d'aventures merci mille fois pour tout. Gloria pour ta grande gentillesse, que de kilomètres parcourus durant ces années entre le labo et le ru. Chloé, Sonia, Florian, Aymeric, Jeanne-Marie, Jonathan, Lucas, Jason, Baptiste, merci pour toutes ces merveilleuses sorties. Et merci aussi à Manu, Laëtitia, Déborah, Guillaume, Anaïs, Mathilde, Aurélie, Cynthia, Mélissa, Rojda...

Nathalie, assidûment souriante et prête à rendre service, merci beaucoup pour tout ce que tu as fait pour moi. Merci à Sylvain Picaud pour son accueil sympathique dans l'institut UTINAM, et à tous mes collègues dont les conseils ont toujours été d'une grande aide. Je pense à Cédric, Manu, Mélanie, Manue, Laurent, Jérôme, Fabrice, Isabelle, Michael, Françoise, Claudine, Lydie, Stéphanie, Virginie, Claire, Sophie, Kévin, Boris, ...

Merci de tout mon cœur à toute ma famille, mamie Bardeaux, mamie Litré, Brigitte, Jean-Jacques, Patricia, Bertrand, Anaïs, Aurélie, Virginie, Nicolas, Pierre, Sébastien, Fabienne, Hervé, Jéssa, Gaëlle, Lucile, Karine, Serge, Françoise, Dominique, ... Marie et Justin, merci de votre soutien et de votre bonne humeur, très heureux de vous avoir dans la famille. Et je pense également à Maïlie, Cassie et au petit dernier Kosmo.

Mon grand-frère Guillaume et mon grumeau Aurélien, merci à vous deux d'avoir fait le déplacement jusqu'à Besançon. Toute une enfance passée ensemble, il m'est donc impossible de résumer combien je tiens à vous. Cela me fait vraiment chaud au cœur de savoir que je pourrais toujours compter sur vous.

Et c'est avec une grande émotion que je voudrais dire à mes parents que rien n'aurait été possible sans eux. Ils nous ont toujours soutenu mes frères et moi quel que soit nos décisions dans nos études et nos vies. Ils ont sacrifié tant de temps et de moyens financiers pour que l'on réalise nos rêves depuis notre plus tendre enfance. Je tiens à leur dire que je les aime et je leur souhaite tout le meilleur dans leur vie de jeunes retraités. Merci.

À toutes et à tous, la vie est belle.... Profitez-en !

Abréviations

abs	Absorbance
ACN	Acétonitrile
AcOH	Acide acétique
AcOEt	Acétate d'éthyle
AM	Air Mass
APTS	Acide paratoluènesulfonique
aq	Aqueux
BC	Bande de conduction
BD	Black Dye
BMPP	Acide bis-méthoxyphénylphosphonique
bpy	Bipyridine
cat.	Catalytique
CCM	Chromatographie sur couche mince
CDCA	Chenodeoxycholic acid (Acide chénodéoxycholique)
COP	Conferences of the parties (Conférences des parties)
CTEA	Chlorure de tétraéthylammonium
d	Doublet
dcbpy	[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylic acid (Acide [2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylique)
DCM	Dichlorométhane
dd	Doublet dédoublé
ddd	Doublet dédoublé dédoublé
DFT	Density functional theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DIBAL-H	Hydrure de diisobutylaluminium
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSSC	Dye-sensitized solar cell (Cellule solaire à colorant sensibilisateur)
E₀₀	Gap énergétique entre la HOMO et la LUMO
em	Émission
EP	Éther de pétrole
Et	Éthyle

Et₃N	Triéthylamine
éq	Équivalent
FF	Fill Factor (Facteur de forme)
FTO	Fluorine tin oxide (Dioxyde d'étain dopé au fluor)
Hex	Hexyle
5-HMF	5-hydroxyméthylfurfural
HOMO	Highest occupied molecular orbital (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)
ILCT	Intra-ligand charge transfer (Transfert de charge intra-ligand)
IMZ	Imidazole
IPCE	Incident-photon-to-current efficiency (Efficacité quantique)
IR	Infra-rouge
ITO	Indium tin oxide (Oxyde d'indium et d'étain)
J	Densité de courant
Jsc	Densité de courant de court-circuit
LI	Liquide ionique
LLCT	Ligand to ligand charge transfer (Transfert de charge ligand vers ligand)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)
M	mol.L ⁻¹
max	Maximum
Me	Méthyle
MLCT	Metal to ligand charge transfer (Transfert de charge métal vers ligand)
pf	Point de fusion
ppm	Partie par million
q	Quadruplet
qtpy	Quaterpyridine
quint.	Quintuplet
Rdt/R	Rendement
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
s	Singulet
SN	Substitution nucléophile

t	Triplet
T	Température
t.a.	Température ambiante
TBA	Tétrabutylammonium
TBP	4- <i>tert</i> -butylpyridine
TCO	Transparent conducting oxide (Oxyde conducteur transparent)
TFA	Trifluoroacetic acid (Acide trifluoroacétique)
THF	Tétrahydrofurane
tpy/terpy	Terpyridine
UV	Ultra-violet

Table des matières

Présentation du contexte.....	1
Chapitre 1 : Les cellules solaires à colorants sensibilisateurs	7
I. Composition et principe de fonctionnement d'une cellule DSSC.....	9
II. Architectures des colorants	12
A. Les colorants organométalliques	14
1. N3 et Black dye	14
2. Les extensions de conjugaisons par ajouts de groupes π -conjugués	18
3. Les fonctions d'ancrages	21
4. Utilisation de chaînes alkyles hydrophobes.....	22
5. Études des complexes de ruthénium à ligands polypyridines	24
6. Modification du métal des complexes organométalliques.....	27
B. Les colorants organiques	29
C. Les colorants naturels.....	31
D. Les objectifs de la thèse.....	32
Chapitre 2 : Détermination de nouvelles structures moléculaires.....	35
I. Utilisation de molécules bio-sourcées	37
A. Généralités.....	37
B. Obtention de la vanilline et du syringaldéhyde	39
C. Obtention du 5-hydroxyméthylfurfural	41
II. Modélisation moléculaire	42
A. Résultats des calculs DFT	42
B. Partie expérimentale	56
III. Voies de synthèses des ligands 2,2':6', 2''-terpyridines	57
Chapitre 3 : Synthèses et études de complexes de ruthénium à ligands isothiocyanates et 2,2':6', 2''-terpyridines trisubstituées	65
I. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines symétriques	67
A. Élaboration des précurseurs aldéhydes et acétylpyridines.....	67
B. Synthèses des complexes à fonctions d'ancrages CO ₂ H en 4 et 4''	71
C. Synthèses des complexes à fonctions d'ancrages acides cyanoacryliques en 4 et 4''	77
D. Partie expérimentale	85
II. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines dissymétriques.....	107
A. Élaboration du précurseur acétylpyridine.....	109
B. Élaboration des azachalcones	110

C.	Cyclisation des azachalcones pour l'obtention des ligands terpyridines.....	112
D.	Synthèses des complexes à une fonction d'ancrage CO ₂ H en position 4.....	113
E.	Synthèses des complexes à une fonction d'ancrage acide cyanoacrylique en position 4....	114
F.	Partie expérimentale	119
III.	Caractéristiques photophysiques et électrochimiques des complexes obtenus	143
A.	Études des absorptions UV-Visible.....	144
B.	Études des courbes d'émissions	147
C.	Études électrochimiques.....	149
D.	Ébauche du diagramme des niveaux d'énergies.....	155
Chapitre 4 : Synthèses et études de complexes [Ru(tpy)₂] et [Ru(tpy)(bpy)NCS].....		159
I.	Synthèse d'une série de terpyridines monosubstituées en 4'	161
II.	Synthèses de complexes [Ru(tpy) ₂].....	165
A.	Études préliminaires en modélisation moléculaire.....	165
B.	Synthèses des complexes de ruthénium (II)	170
III.	Synthèse de complexes [Ru(tpy)(bpy)NCS]	171
IV.	Caractéristiques photophysiques et électrochimiques des complexes obtenus	173
A.	Études des absorptions UV-visible et des spectres d'émissions.....	173
B.	Études des courbes électrochimiques	174
C.	Ébauche du diagramme des niveaux d'énergies.....	179
V.	Partie expérimentale	181
Chapitre 5 : Tests en cellules solaires		197
I.	Choix des matériaux.....	199
A.	Les électrodes	199
B.	Le semi-conducteur	200
C.	Le médiateur rédox.....	202
II.	Fabrication des cellules	205
III.	Mesures expérimentales	208
A.	Reproduction de la lumière du soleil en laboratoire.....	208
B.	Caractéristiques des performances des cellules solaires.....	211
C.	Mesures photovoltaïques	212
D.	Partie expérimentale	217
Conclusion et perspectives.....		219
Bibliographie.....		227

Présentation du contexte

L'une des préoccupations majeures en ce début du troisième millénaire est le ralentissement et si possible l'arrêt du réchauffement climatique. Ce dernier ne cesse de montrer sa présence par des catastrophes naturelles de plus en plus présentes comme avec l'ouragan Irma en septembre 2017. Des températures record ont été enregistrées au Pôle Nord durant l'automne 2016 : 0°C au lieu des -25°C habituellement mesurées. Ces conséquences climatiques et écologiques, liées entre autre à l'activité humaine depuis ces 200 dernières années, iront en s'amplifiant tant que des solutions fiables ne seront pas mises en œuvre dans la société de production et la société de consommation.

Ces solutions sont pourtant déjà existantes. Pour n'en citer que quelques-unes parmi les énergies renouvelables, l'énergie hydraulique qui a représenté 6,9 % de la production mondiale d'électricité en 2014. Durant la même année, l'énergie éolienne est à hauteur de 1,2 %, et seulement 0,3 % pour l'énergie solaire qui est pourtant la source d'énergie la plus abondante et en quantité infinie à l'échelle humaine. La COP 21 qui s'est déroulée en France en 2015, rappelle d'ailleurs que l'utilisation de ces énergies renouvelables est primordiale pour limiter à + 2°C la hausse de la température sur Terre d'ici la fin du siècle. L'arrêt de l'utilisation des ressources fossiles est aussi un critère de choix dû à la grande pollution de leur extraction et de leur utilisation. De plus leur quantité limitée¹ incite aussi à utiliser d'autres moyens énergétiques.

L'utilisation de l'énergie solaire remonte à l'antiquité avec l'allumage d'une célèbre flamme à Olympie. Depuis, les scientifiques ont prouvés que les 13,6 TW d'énergie envoyé par le soleil vers la Terre chaque jour pouvaient être utiles dans bien d'autres domaines², notamment la production d'électricité, pour répondre à la demande mondiale³. Le Français Antoine Becquerel expose en 1839 sa découverte sur l'effet photovoltaïque⁴. Il plonge une plaque de métal dans une solution contenant des ions halogénures, et sous irradiation lumineuse, un courant électrique fut créé. L'histoire du photovoltaïque est longue, mais il faut quand même s'arrêter en 1954 où 3 Américains mettent au point une cellule constituée de silicium. L'efficacité de 6 % a suffi à convaincre la recherche spatiale d'amplifier ses expérimentations dans ce domaine, car le solaire est la seule source d'énergie disponible dans l'espace.

¹ Shafiee, S. & Topal, E. *Energy Policy* **37**, 181 (2009)

² Calogero, G., Bartolotta, A., Marco, G., Carlo, A. D. & Bonaccorso, F. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3244 (2015)

³ Ardo, S. & Meyer, G. G. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 115 (2009)

⁴ Becquerel, A. C. R. *Acad. Sci.* **9**, 561 (1839)

Les rendements de conversion de l'énergie solaire en électricité atteignent les 25 %⁵ pour les meilleurs dispositifs utilisant le silicium comme photosensibilisateur. Cependant sur le marché, ces panneaux photovoltaïques ont des efficacités plutôt situées entre 14 et 17 %⁶. La pollution due à leur fabrication reste importante. Cela peut s'expliquer par le fait que la pureté du principal matériau utilisé (dans ce cas le silicium) doit avoisiner les 99,9999 %. Pour une tonne de silicium de haute pureté, 5,4 tonnes de ressources naturelles doivent être utilisés, sans compter ni l'énergie nécessaire à sa fabrication ni les gaz (comme le monoxyde de carbone) rejetés dans l'atmosphère⁷.

La réduction des dépenses énergétiques et économiques pour la fabrication de cellules solaires peut se faire par l'utilisation de composés organiques.

Il n'en fallait pas davantage à Michael Grätzel pour combiner panneaux photovoltaïques et composés organiques en développant en 1991⁸ une nouvelle génération de cellules solaires à colorants sensibilisateurs, la cellule DSSC pour « Dye-Sensitized Solar Cell »⁹. Cette découverte lui vaut maintenant d'être le troisième scientifique le plus cité au monde avec près de 190 000 citations. L'utilisation de composés organiques permet à une cellule DSSC de posséder une forte attractivité vis-à-vis des industries et du grand public. Le dispositif est intéressant grâce à sa légèreté, sa transparence, sa grande gamme de couleur, son faible coût de production¹⁰ et sa simplicité de mise en œuvre.

Dans le précédent paragraphe, il est fait référence à un faible coût de revient pour les cellules à colorants. Jouer sur la démarche synthétique de la molécule voulue est donc aussi un enjeu pour réduire les dépenses économiques et énergétiques. L'utilisation de ressources issues de la biomasse est par conséquent requise, notamment par l'emploi de molécules de départ pouvant être extraites depuis différents types de végétations en quantités abondantes sur terre.

⁵ Green, M. A., Emery, K., Bücher, K., King, D. L. & Igari, S. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **7**, 31 (1999)

⁶ Mat Desa, M. K., Sapeai, S., Azhari, A. W., Sopian, K., Sulaiman, M. Y., Amin, N. & Zaidy S. H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **60**, 1516 (2016)

⁷ Miquel, C. *Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental*. Villeurbanne, France (2009)

⁸ O'Regan, B. & Grätzel, M. *Nature* **353**, 737 (1991)

⁹ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

¹⁰ Kalowekamo, J. & Baker, E. *Sol. Energy* **83**, 1224 (2009)

Cette thèse présente l'élaboration de nouveaux colorants organométalliques à partir de ressources issues de la biomasse. Ces derniers seront testés au sein de cellules solaires DSSC. La présentation de ces cellules organiques sera faite dans le premier chapitre, comprenant son fonctionnement et les avancées dans ce domaine. Le second chapitre présentera les structures choisies pour les nouveaux colorants grâce à des études préalables par des calculs DFT. Les stratégies de synthèses seront ainsi argumentées en fonction des systèmes retenus. Le troisième chapitre concernera la synthèse et l'étude de complexes de ruthénium à ligands isothiocyanates et 2,2':6',2''-terpyridines trisubstitués. Puis des complexes de ruthénium à ligands polypyridines seront élaborés et analysés dans le quatrième chapitre. Enfin, le dernier chapitre présentera les résultats des tests en cellules solaires pour certains composés synthétisés. La fabrication des dispositifs DSSC sera expliquée en fonction des matériaux retenus après en avoir effectué une étude approfondie.

La conclusion nous permettra de réunir toutes les informations nécessaires afin de comprendre quelles sont les structures moléculaires qui peuvent améliorer ou affaiblir le rendement des dispositifs photovoltaïques. Cette compréhension sera utile en vue d'ouvrir des perspectives sur le design moléculaire de nouveaux colorants.

Chapitre 1 : Les cellules solaires à colorants sensibilisateurs

I. Composition et principe de fonctionnement d'une cellule

DSSC

Brian O'Regan et Michael Grätzel se sont inspirés d'étude de cellules à colorants avant de réaliser leur travaux de 1991. Celles-ci possédaient de faibles rendements de conversion de l'énergie solaire en électricité, dépassant rarement les 1 %^{11,12}. La plupart du temps, le colorant sensibilisateur était déposé sur une surface lisse d'un semi-conducteur, ce qui limitait la quantité de molécules adsorbées à la surface de ce dernier. L'idée d'augmenter la rugosité du semi-conducteur et donc la surface spécifique a été proposée pour accroître la quantité de composés adsorbés à sa surface. M. Grätzel va donc mettre au point un nouveau dispositif de cellule⁸.

Ce nouveau dispositif est constitué, dans sa forme la plus simple (**Figure 1**), de deux électrodes transparentes (TCO) constituées d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) reliées entre elles.

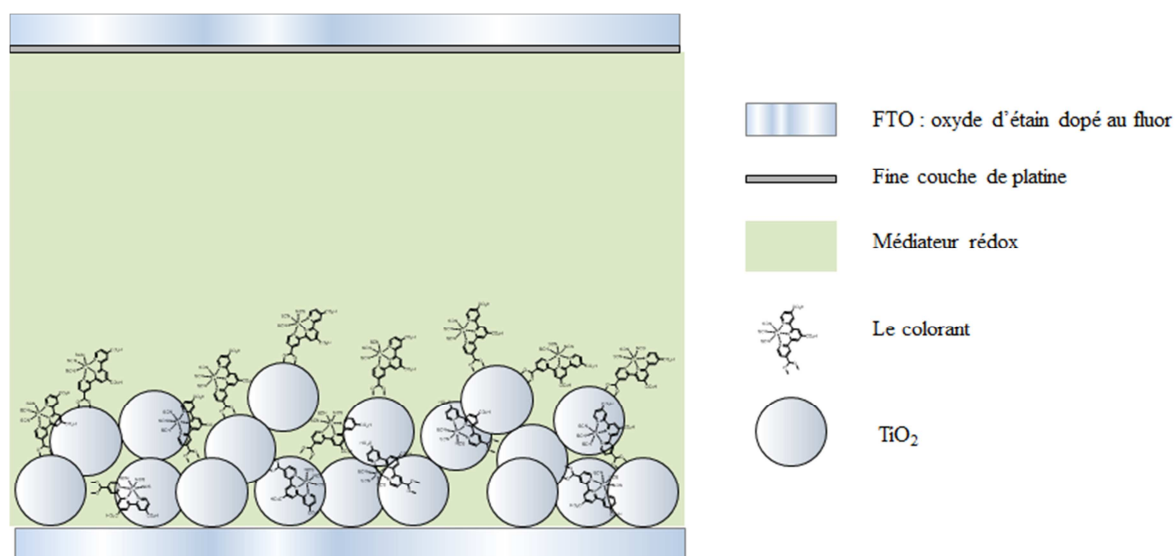


Figure 1 : Composition simplifiée d'une cellule DSSC

Une fine couche de platine est déposée sur une première électrode (la contre-électrode). La seconde se voit greffer d'un fin dépôt d'un semi-conducteur (comme l'oxyde de titane par exemple) et devient ainsi la photoanode.

⁸ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

¹¹ Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R. & Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70**, 285 (1980)

¹² Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, L. & Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2988 (1985)

Un colorant (une molécule organique ou organométallique) est ensuite adsorbé à la surface du TiO_2 qui a la particularité d'être très poreux et présente donc une grande surface spécifique pouvant accueillir une grande quantité de molécules. Enfin, l'ajout d'un médiateur rédox en solution (I_3^-/I^- dans l'acétonitrile par exemple) permet de compléter et de faire fonctionner le système.

Le fonctionnement d'une cellule solaire à colorant sensibilisateur (**Figure 2**) commence par l'arrivée de la lumière du soleil sur le dispositif et plus précisément sur le colorant. Grâce aux photons, la molécule de colorant va passer de son état fondamental à un état excité. Un électron est donc transféré depuis la HOMO (Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée) du composé vers sa LUMO (Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante) (**étape 1**).

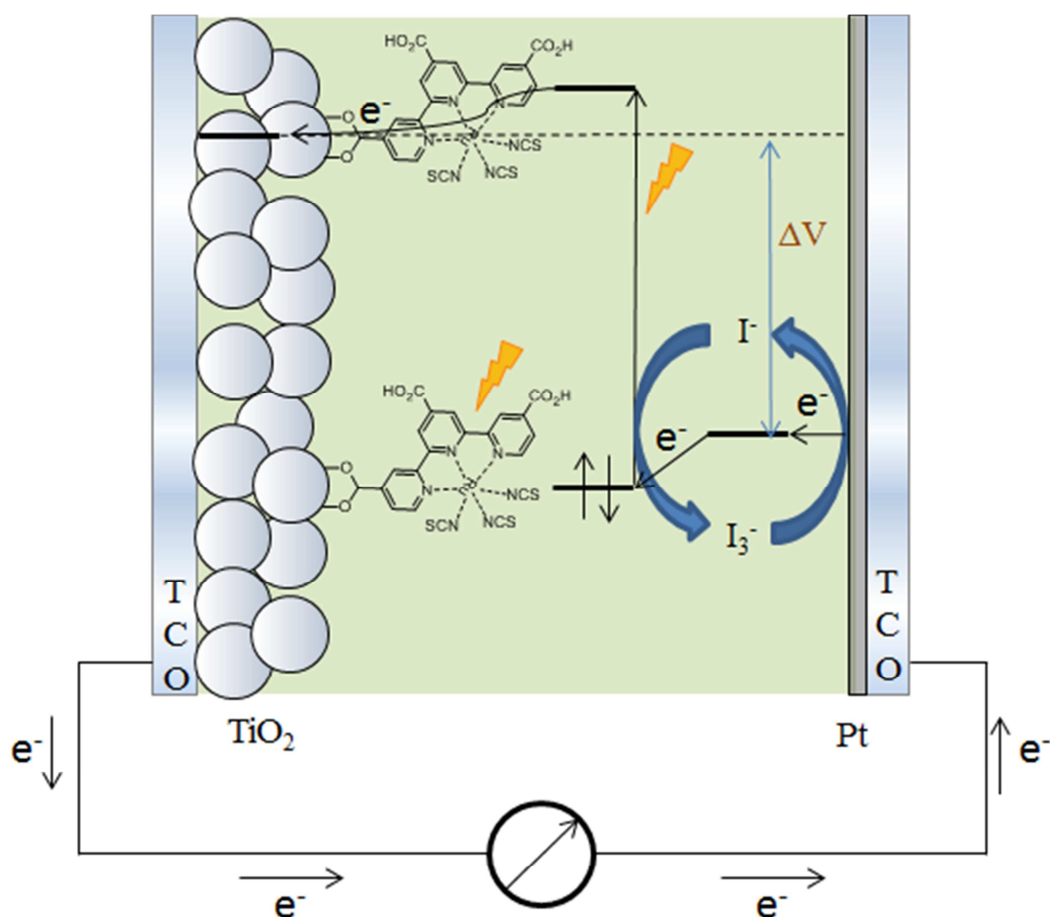


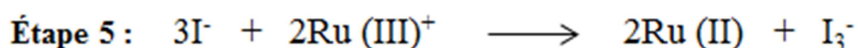
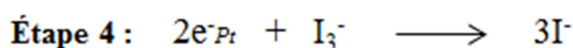
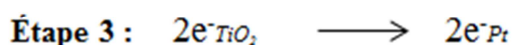
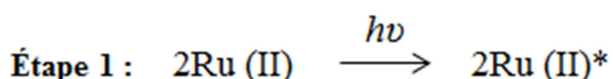
Figure 2 : Fonctionnement d'une cellule DSSC

Depuis la LUMO du colorant, l'électron est ensuite transféré dans la bande de conduction de l'oxyde de titane (**étape 2**). Le colorant ayant perdu un électron se trouve donc sous sa forme oxydée. L'électron effectue ensuite son parcours à travers le semi-conducteur jusqu'à l'électrode. L'électron va ainsi circuler dans le circuit électrique externe jusqu'à la contre-électrode, ce qui va créer un courant électrique (**étape 3**). Le substrat TCO possède une haute résistance de transfert de charge¹³. Une fine couche de platine est donc déposée à la contre-électrode pour dans un premier temps améliorer le transfert des électrons à travers le circuit externe.

Dans le cas où le médiateur rédox choisi est le couple I_3^-/I^- , les ions triiodure vont récupérer les électrons arrivant à la cathode pour être réduit en ions iodure (**étape 4**). Cette réaction est catalysée grâce à la fine couche de platine.

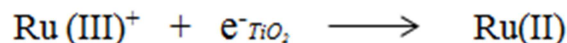
Par des phénomènes de diffusion des espèces oxydées et réduites du médiateur rédox à travers l'électrolyte dans toute la cellule, l'ion iodure va permettre la réduction de l'état oxydé du colorant vers son état fondamental (**étape 5**). Cette étape reconduit aussi à la formation de l'ion triiodure. La surface rugueuse du TiO_2 va permettre un contact direct du colorant avec la solution électrolyte permettant d'avoir une plus grande quantité de transformations.

Le mécanisme de production de l'électricité peut ainsi être répété durant toute la durée de vie de la cellule grâce à la mise en œuvre de ce cycle. Dans le cas où le colorant choisi est un complexe de ruthénium (II) (leur utilisation offre les meilleures efficacités pour les dispositifs DSSC), voici le processus global :

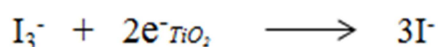


¹³ Hauch, A. & Georg, A. *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)

Cependant, des phénomènes de recombinaisons de charges diminuent l'efficacité de ces cellules. En effet, l'électron injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur peut se recombiner avec l'état oxydé du colorant.



L'électron collecté à la bande de conduction de l'oxyde de titane peut aussi se recombiner avec la forme oxydée du médiateur rédox (espèce étant directement en contact avec la photoanode).



Et l'état excité du sensibilisateur peut tout simplement revenir à son état fondamental.



La plupart des cellules solaires utilisent des composés organométalliques comme colorant, offrant souvent les meilleurs rendements pour ces dispositifs. Le choix du composé est donc un critère essentiel à définir. L'efficacité de ces panneaux solaires n'est cependant pas liée uniquement à la molécule choisie. En effet chaque substance et chaque matériau retenus pour la fabrication des cellules auront une importance.

II. Architectures des colorants

Un des critères pour améliorer l'efficacité des cellules DSSC est le choix du colorant. Dans cette partie, il sera discuté des designs des colorants. Ceux-ci peuvent être organiques, organométalliques ou alors directement issus de substances naturelles comme la chlorophylle¹⁴. D'autres aspects de la cellule sont à prendre en compte comme le choix du semi-conducteur, des électrodes ou encore celui du médiateur rédox. Ces éléments seront étudiés dans le dernier chapitre de cette thèse.

¹⁴ Kay, A., Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

Avant toute chose, il est nécessaire de rappeler quels sont les critères qui doivent être pris en compte sur la structure du colorant pour qu'il puisse apporter une efficacité optimale durant le fonctionnement de la cellule solaire.

Le colorant doit absorber sur une large gamme de longueur d'ondes, depuis l'ultra-violet jusqu'au proche infra-rouge en passant par le domaine du visible. En effet, le spectre solaire est principalement composé de lumière visible à 40 % et d'IR à 55 %. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption des composés entre 400 et 1000 nm (voir au-delà) pour augmenter l'efficacité des DSSC.

Une fonction d'ancrage se situe généralement sur le colorant. Il peut s'agir de la famille des acides carboxyliques ou encore des acides phosphoniques. Cette fonction chimique a deux rôles. Comme son nom l'indique, la fonction d'ancrage va permettre d'ancrer la molécule à la surface du TiO_2 . L'injection des charges vers le semi-conducteur en sera améliorée pour une meilleure efficacité de la cellule. De plus, le caractère électro-attracteur de ces groupes d'ancrages est à l'origine d'une diminution du gap énergétique entre la HOMO et la LUMO du colorant. Ceci va créer une absorption de la lumière du soleil sur une gamme de longueurs d'ondes plus large.

Le sensibilisateur nécessite de posséder une LUMO localisée le plus près possible de sa fonction d'ancrage et avoir une énergie moins stabilisée par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur, pour permettre une bonne injection des électrons vers le TiO_2 . Pour ce qui est de la HOMO du colorant, elle doit posséder une énergie plus stabilisée que celle du médiateur rédox pour que ce dernier puisse retourner à son état fondamental suite à son oxydation.

Un dernier point à éclaircir est évidemment la stabilité du colorant, celle-ci doit être suffisante pour que le cycle d'un électron puisse être effectué 100 millions de fois, soit une durée de vie de la cellule pouvant se rapprocher de celle des panneaux au silicium. Les stabilités électrochimiques et thermiques, ainsi qu'une faible toxicité sont aussi requises.

De nombreux travaux relatent l'utilisation de composés organométalliques, organiques ou naturels en considérant les critères qui viennent d'être définis.

A. Les colorants organométalliques

1. N3 et Black dye

Le premier colorant utilisé pour les cellules DSSC était un complexe possédant plusieurs ruthéniums à ligands polypyridines¹⁵ dont l'utilisation en cellule a donné un premier rendement déjà élevé de 7,12 %⁸. Très peu de temps après en 1993, ce composé a été simplifié par la même équipe. Cette molécule est appelée N3 (**Figure 3**) et a permis d'atteindre un rendement de conversion de 10 %¹⁶. Ce fut une première référence pour les scientifiques qui se sont beaucoup inspirés de cette structure pour moduler les propriétés physico-chimiques.

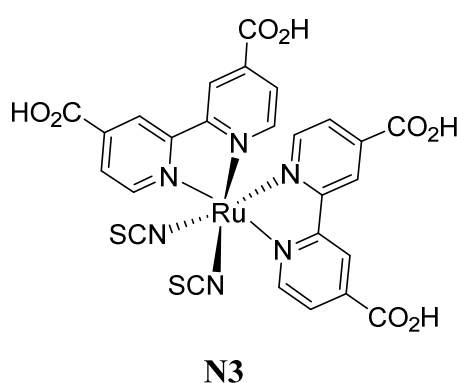


Figure 3 : Structure de la molécule N3.

Pour être plus précis, cette molécule N3 possède un ruthénium à l'état d'oxydation (+II) connu pour ses propriétés sensibilisatrices. Ce métal est complexé par 2 ligands isothiocyanates à effets électro-donneurs permettant de déstabiliser la HOMO¹⁷. Les deux ligands 2,2'-bipyridines (bpy) présents sur le ruthénium portent des acides carboxyliques comme groupes d'ancrages. Le caractère électro-attracteur de ces fonctions chimiques est à l'origine d'une stabilisation de la LUMO¹⁷. Ces deux systèmes donneurs-accepteurs, connectés via un pont conjugué π jouant le rôle de chromophore (ici la bpy), permettent ainsi de réduire le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO. Une absorption de la lumière de la part du colorant peut donc avoir lieu sur une gamme de longueurs d'ondes plus importante, notamment vers les basses énergies.

⁸ O'Regan, B. & Grätzel, M. *Nature* **353**, 737 (1991)

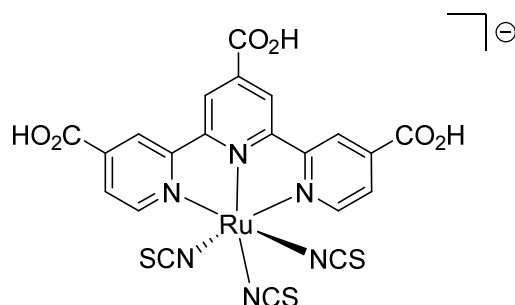
¹⁵ Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Moser, J., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **73**, 1788 (1990)

¹⁶ Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)

¹⁷ Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P. & Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988)

Le colorant *N3* possède 2 transitions électroniques dans le visible. L'une est une transition $\pi-\pi^*$ observable vers 370 nm (à la limite entre l'ultra-violet et le visible). La seconde, très majoritairement responsable de cette absorbance de la lumière du visible, est une MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) aux alentours des 520 nm selon les conditions de mesures. Le *N3* absorbe la lumière du soleil entre 250 et 800 nm. Pour augmenter l'efficacité des cellules DSSC, la première idée est d'étendre la réponse spectrale notamment celle représentée par la MLCT, dans le proche infra-rouge.

Le complexe *N749*¹⁸ protoné (**Figure 4**) est une première réponse à cette exigence. Il s'agit d'un complexe de ruthénium (II) complexant un ligand 2,2':6',2''-terpyridine (terpy/tpy) portant des fonctions d'ancrages CO_2H et 3 ligands isothiocyanates.



N749 protonée

Figure 4 : Structure du *N749* protoné

Ici, l'ajout d'un ligand NCS électro-donneur supplémentaire va déstabiliser encore plus la HOMO du complexe par rapport au *N3*. Cela a pour effet de réduire le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO et donc de créer un décalage de la MLCT jusqu'à 920 nm, c'est-à-dire le proche IR. Le colorant est alors dit « panchromatique » puisqu'il absorbe la lumière sur l'ensemble du visible et le proche IR. Cependant, les coefficients d'extinctions molaires sont plus faibles comparés à ceux du *N3*. En effet, les systèmes π -conjugués sont moins nombreux.

¹⁸ Nazeeruddin, M. K., Péchy, P. & Grätzel, M. *Chem. Commun.***18**, 1705 (1997)

L'efficacité de conversion est alors de 10,4 % et il peut être augmenté à 11,2 % en déprotonant 2 fonctions d'ancrage par réaction avec l'hydroxyde de *n*-tétrabutylammonium (**Figure 5**). Le composé porte alors le nom de *Black Dye*. Il en va de même pour le colorant *N3* devenu *N719*¹⁹ avec une efficacité proche des 11 %.

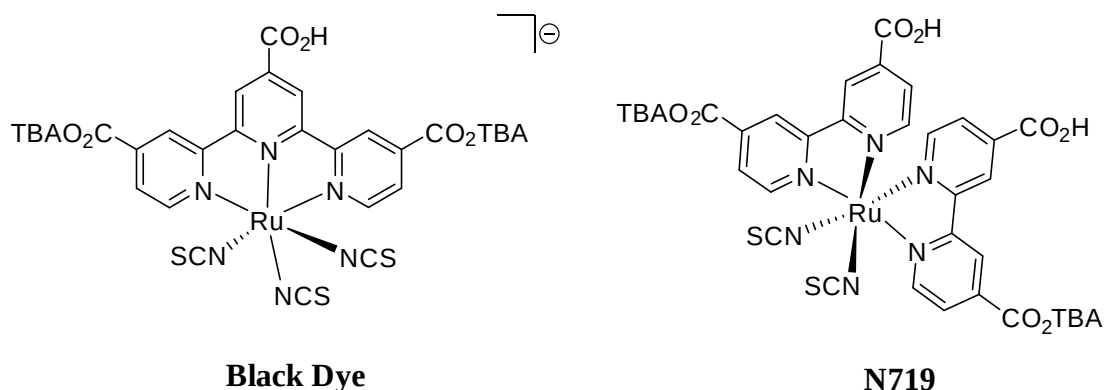


Figure 5 : Structures du *Black dye* et du *N719*

Les efficacités de ces différents colorants comme sensibilisateurs peuvent être comparés grâce aux courbes IPCE (Incident-Photon-to-Current Efficiency)²⁰. C'est une caractéristique importante du dispositif qui définit à une longueur d'onde donnée, le nombre d'électrons injecté dans le circuit comparé au nombre de photons incidents arrivant sur le photosensibilisateur. Cela signifie que plus la valeur de l'IPCE est grande, plus le colorant est apte à générer et transférer des charges sous irradiation lumineuse. Sa valeur est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{J_{sc}}{\Phi_{in}(\lambda)} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{\lambda \times \Phi_{in}(\lambda)}$$

où J_{sc} est la densité de courant générée exprimée en mA.cm^{-2} . Φ_{in} est le flux de photons arrivant sur le sensibilisateur à la longueur d'onde λ , exprimé en mW.cm^{-2} . h et c sont respectivement la constante de Planck et la célérité de la lumière dans le vide. Le produit de ces deux constantes est égal à 1240 eV.nm.

¹⁹ Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., Shklover, V., Fischer, C. H. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **38**, 6298 (1999)

²⁰ Nazeeruddin, M. K., Branoff, E. & Grätzel, M. *Sol. Energy* **85**, 1172 (2011)

En observant les courbes IPCE du TiO₂ sensibilisé par le N749 et le N719²¹ (**Figure 6**), il est appréciable de distinguer des rendements élevés de 80 %. De plus, ces courbes reflètent ce qui a déjà été dit précédemment sur le fait que le *black dye* peut absorber la lumière sur un large spectre, jusqu'à 920 nm.

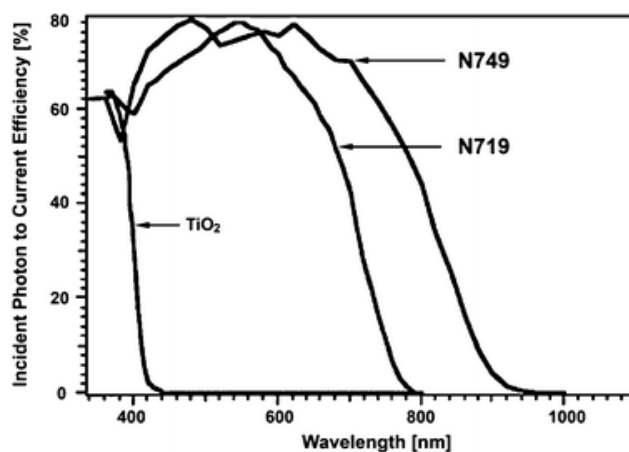


Figure 6 : Courbes IPCE du TiO₂ seul, puis du TiO₂ sensibilisé par le N749 et le N719.

La modification des ligands polypyridines inclut aussi les tétrapyrindines, aussi appelées quaterpyridines (qtpy). Leur utilisation est de plus en plus importante dans le domaine des DSSC²². Cette structure permet de s'affranchir des problèmes des complexes à ligands bipyridines liés à leur géométrie *cis* ou *trans* (**Figure 7**). En effet, l'isomère *trans* montre de meilleures propriétés photophysiques mais est converti thermiquement en une forme plus stable qu'est l'isomère *cis*, possédant une moins bonne absorption panchromatique²³.

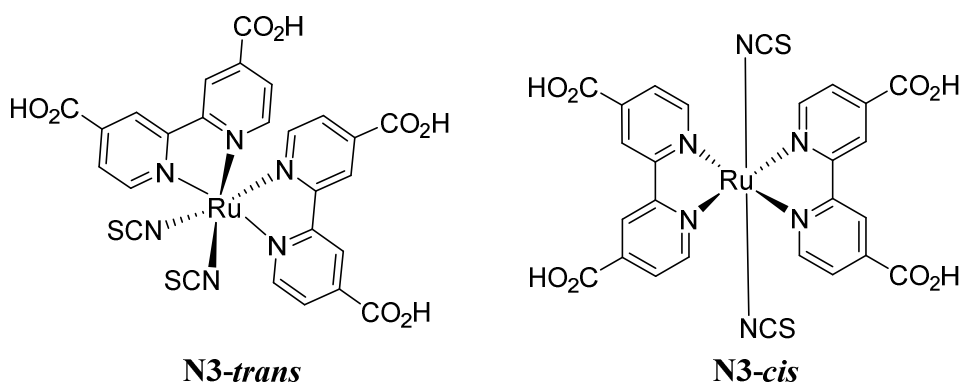


Figure 7 : Structures *cis* et *trans* du colorant N3.

²¹ Yum, J. H., Baranoff, E., Wenger, S., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **4**, 842 (2011)

²² Saccone, D., Magistris, C., Barbero, N., Quagliotto, P., Barolo, C. & Viscardi, G. *Materials* **9**, 137 (2016)

²³ Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Gorelsky, S. I., Lever, A. B. P. & Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **208**, 213 (2000)

Pour exemple, le colorant *N886* (**Figure 8**) synthétisé par Barolo et son équipe²⁴ est un complexe de ruthénium (II) à ligand quaterpyridine substitué en 4 et 4''' par des groupes *tert*-butyles à effets électro-donneurs, et en position 4' et 4'' par des acides carboxyliques. Malgré une absorption de la lumière jusqu'à 900 nm, ce type de composé a donné une IPCE de seulement 40 %. Les coefficients d'extinctions molaires sont plus faibles que ceux du *black dye*, ce qui lui vaut un rendement de conversion de 5,9 % seulement.

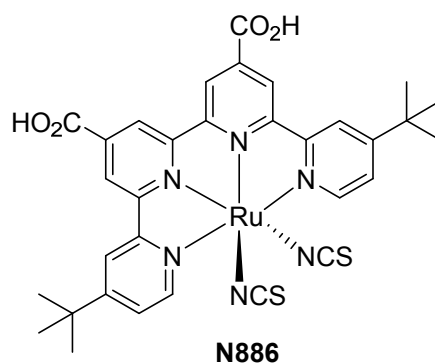


Figure 8 : Structure du colorant *N886*.

Le but maintenant est donc d'identifier des composés qui pourraient avoir une IPCE et des coefficients d'extinctions molaires élevés tout en absorbant sur une grande gamme spectrale, ce qui pourrait augmenter l'efficacité des cellules DSSC. L'extension de conjugaison des ligands polypyridines par ajouts de groupes aryles ou hétérocycles aromatiques sur le *N3* ou encore le *black dye* a donc été une première réponse.

2. Les extensions de conjugaisons par ajouts de groupes π -conjugués

En 2002, Wang et ses collègues synthétisent un colorant dérivé du *black dye* avec une substitution en 4' par un groupe 4-carboxyphényle²⁵ (**Figure 9**). Un effet bathochrome est observable comparé au *N3* mais avec une efficacité plus faible en cellule (3,9 %). Cela est dû à l'unique fonction d'ancrage ne favorisant pas l'adsorption du composé à la surface du TiO_2 .

²⁴ Barolo, C., Nazeeruddin, M. K., Fantacci, S., Di Censo, D., Comte, P., Liska, P., Viscardi, G., Quagliotto, P., De Angelis, F., Ito, S. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **45**, 4642 (2006)

²⁵ Wang, Z. S., Huang C. H., Huang Y. Y., Zhang, B. W., Xie, P. H., Hou, Y. J., Qian, H. J. & Liu, F. Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 261 (2002)

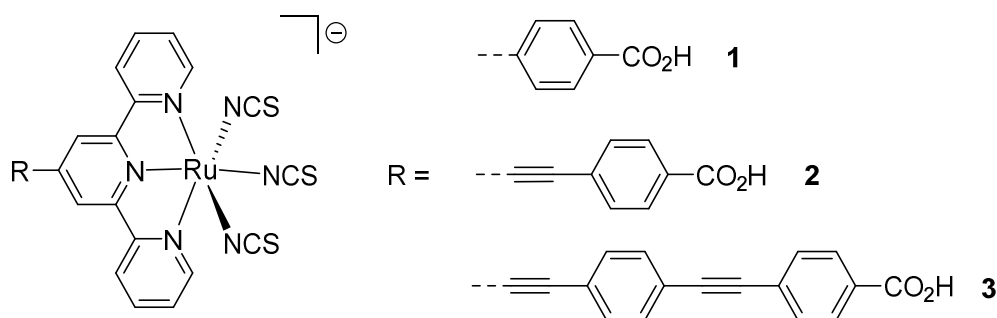


Figure 9 : Structures proposées par Wang *et al.* **(1)** et Funaki *et al.* **(2), (3)**.

L'équipe de recherche de Funaki²⁶ propose ensuite une structure similaire en insérant un groupe phénylacétylénique entre la fonction d'ancrage CO_2H et la terpy (**Figure 9**). L'injection des charges vers le semi-conducteur est moins performante comparé au *black dye*. Cependant, les coefficients d'extinctions molaires sont bien meilleurs et ils le sont d'autant plus avec l'ajout d'un second groupe phénylacétylénique en série, qui provoque également un léger effet bathochrome au niveau de l'absorption. Mais une diminution considérable de la densité de courant a lieu attribuée à une augmentation des agrégations du colorant, nuisant à l'efficacité de la cellule solaire.

Il a été prouvé grâce à la structure du Z910²⁷ (**Figure 10**) qu'améliorer le coefficient d'extinction molaire est une bonne stratégie pour augmenter les performances des DSSC. Le colorant Z910 est un dérivé du N3 où un groupe auxiliaire a été proposé, le 4,4'-di(3-méthoxystyryl)-2,2'-bipyridine, groupe à effet électro-donneur pour réduire le gap énergétique. Par conséquent, un décalage vers le rouge a été observé comparé au *black dye* avec des coefficients d'extinctions molaires plus élevés, et une stabilité du colorant plus performante. Une IPCE atteignant 87 % dans la bande MLCT a permis d'avoir un dispositif solaire avec une efficacité de 10,2 %.

²⁶ Funaki, T., Yanagida, M., Onozawa-Komatsusaki, N., Kawanishi, Y., Kasuga, K. & Sugihara, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 729 (2009)

²⁷ Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Humphru-Baker, R., Comte, P., Aranyos, V., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Adv. Mater.* **16**, 1806 (2004)

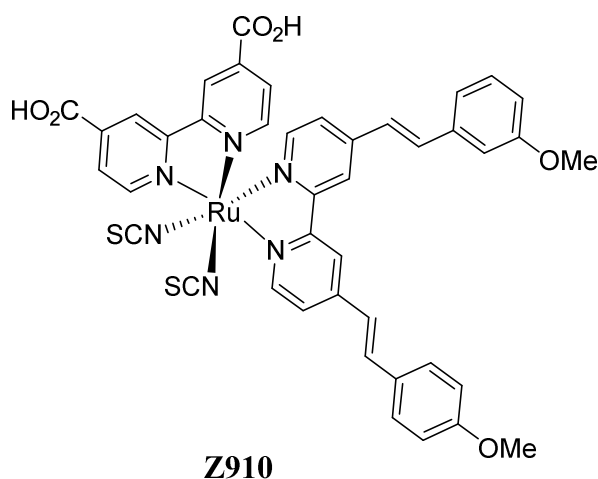


Figure 10 : Structure du complexe Z910.

L'extension de conjugaison peut aussi se faire par des bpys fonctionnalisées en 4 et 4' par des hétérocycles aromatiques. Les complexes de ruthénium (II) sont connus pour avoir des coefficients d'extinctions molaires très élevés comme pour les colorants C101 et C102²⁸ (Figure 11).

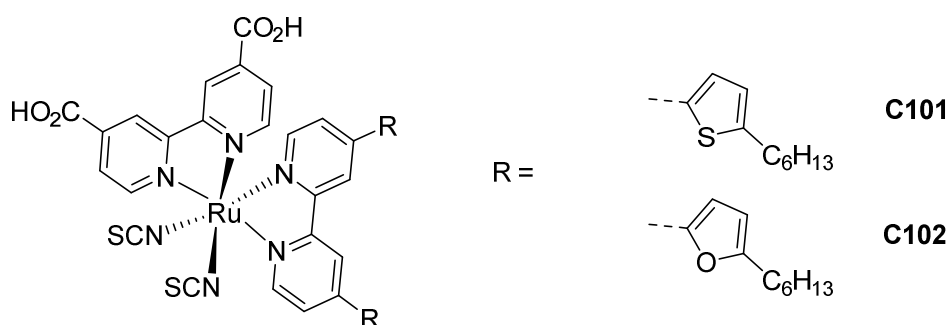


Figure 11 : Structures des colorants C101 et C102.

Les dérivés thiophènes et furanes à chaînes hexyles en positions 5 sont des groupes très riches en électrons et donc fortement électro-donneurs. L'absorption s'étend alors jusqu'au proche IR. Et parce que leurs coefficients d'extinctions molaires sont élevés, l'épaisseur du film TiO₂ peut être réduite, ce qui favorise les transferts de charges. Des rendements de conversion de l'ordre de 11 % ont été obtenus.

Les propriétés photophysiques et électrochimiques peuvent aussi être modulées par le choix des fonctions d'ancrages. En effet, il s'agit d'étudier leur caractère électro-attracteur sans oublier leur capacité à faire adsorber le colorant à la surface du TiO₂ grâce à un bon ancrage.

²⁸ Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10720 (2008)

3. Les fonctions d'ancrages

Les fonctions d'ancrages les plus utilisées sont les acides carboxyliques⁹ et ses dérivés comme les acides cyanoacryliques²⁹. L'injection des charges est d'autant plus efficace quand le colorant est bien ancré à la surface du TiO_2 . De plus, elles possèdent un effet électro-attracteur, ce qui favorise une stabilisation de la LUMO du colorant. Une étude a traduit l'importance des modes de liaisons entre le photosensibilisateur et la surface du TiO_2 sur l'efficacité des cellules³⁰.

5 modes de liaisons sont répertoriées. Les plus courantes sont les coordinations entre le titane et les oxygènes des points d'ancrages³¹. Le type de coordination dépend de la structure du composé, du pH, des fonctions d'ancrages choisies ou encore de la nature du métal³². Les modes de liaisons les plus courantes sont bidentates, chélatantes et esters (**Figure 12**). Et deux autres modes sont encore en discussions, il s'agit de liaisons hydrogènes³³ (**Figure 12**).

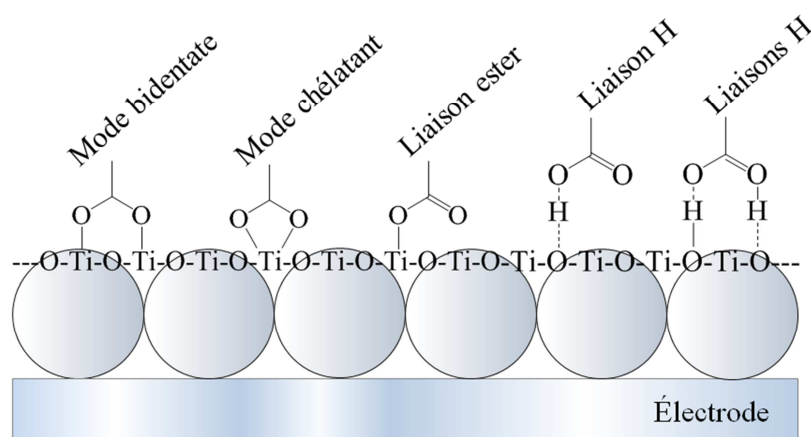


Figure 12 : Modes d'ancrages des colorants à la surface du TiO_2 .

Pour les complexes de ruthénium (II) à fonctions d'ancrage acide carboxylique, le mode de liaison le plus courant serait bidentate. Ces groupes CO_2H se lient à la surface du semi-conducteur avec les hydroxyles présents à la surface du TiO_2 .

⁹ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

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

³⁰ Murakoshi, K., Kano, G., Wada, Y., Yanagida, S., Miyasaki, H., Matsumoto, M. & Murasawa S. *J. Electroanal. Chem.* **396**, 27 (1995)

³¹ Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1283 (2004)

³² Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1300 (2000)

³³ Lee, K. E., Gomez, M. A., Elouatik, S. & Demopoulos, G. P. *Langmuir* **26**, 9575 (2010)

D'autres fonctions d'ancrages sont aussi utilisées comme les acides sulfoniques³ ou les acides boroniques³⁴. Cependant, ce sont les acides phosphoniques qui concurrencent le plus les acides carboxyliques. En effet, une étude a montré qu'un complexe de ruthénium avec une seule fonction « PO₃H » (**Figure 13**) a un ancrage au TiO₂ 80 fois supérieur que le N3 possédant pourtant 4 groupes « CO₂H »³⁵. Cependant, les acides carboxyliques sont privilégiés pour leurs stabilités et des accès simples en synthèses.

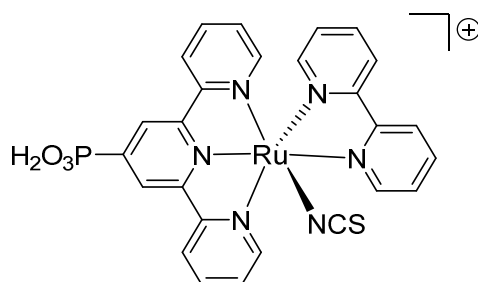


Figure 13 : Complexe de ruthénium (II) à fonction d'ancrage PO₃H₂.

Le problème majeur des acides carboxyliques, c'est qu'ils peuvent se désorber du TiO₂ en présence d'une infime quantité d'eau³⁶, ce qui entraîne une perte de l'efficacité de la cellule à long terme. Pour résoudre ce problème, des chaînes alkyles peuvent être intégrées à la structure des colorants pour les rendre hydrophobes.

4. Utilisation de chaînes alkyles hydrophobes

Initialement, les chaînes alkyles ont été étudiées dans le but de former une couche hydrophobe au sein des dispositifs pour prévenir de la désorption des colorants de la surface du semi-conducteur. C'est ainsi que le colorant Z907 (**Figure 14**) dérivé du N3, a démontré que l'ajout de 2 chaînes hydrophobes sur une bpy entraîne une stabilité thermique de la cellule solaire³⁷. Ajouté à cela un effet inductif donneur de la part de ce nouveau ligand, une IPCE de 75 % fut obtenue avec un rendement de conversion de 10,2 %.

³ Ardo, S. & Meyer, G. G. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 115 (2009)

³⁴ Altobello, S., Bignozzi, C. A., Caramori, S., Larramona, G., Quici, S., Marzanni, G. & Lakshmi R. J. *Photochem. Photobiol. Chem.* **166**, 91 (2004)

³⁵ Péchy, P., Rotzinger, F. P., Nazeeruddin, M. K., Kohle, O., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M. & Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 65 (1995)

³⁶ Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X. R. & Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 267 (1998)

³⁷ Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Exnar, I. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **24**, 2972 (2002)

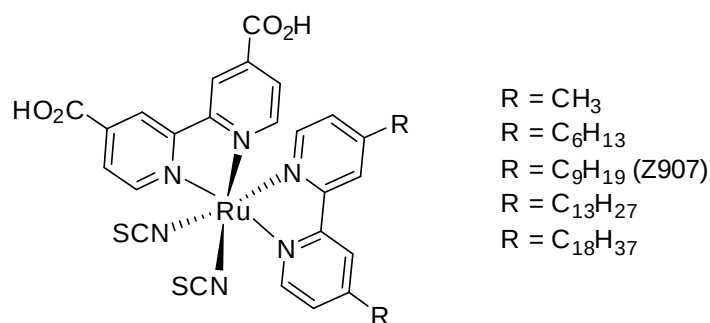


Figure 14 : Étude sur l'insertion de chaînes alkyles sur les colorants.

L'étude a été poussée plus loin en insérant différentes longueurs de chaînes alkyles sur un des ligands bpy du $\text{N}3^{20}$ (**Figure 14**). Avec de longues chaînes hydrophobes, il y a alors formation d'un réseau aliphatique jouant un rôle de barrière entre l'électrolyte d'un côté et la surface du TiO_2 de l'autre, sans nuire à l'efficacité de la cellule³⁸. Cela diminue donc les recombinaisons de charges entre les électrons injectés dans le TiO_2 et le couple rédox I_3^-/I^- qui nuisent au bon fonctionnement du matériel (**Figure 15**, réaction ①). Cependant, des chaînes trop longues (C_{13} et C_{18}) entraînent une diminution de la cinétique de la réaction de réduction entre l'état oxydé du colorant et le médiateur rédox³⁹. Les chaînes C_6 et C_9 ne relatent pas ce problème.

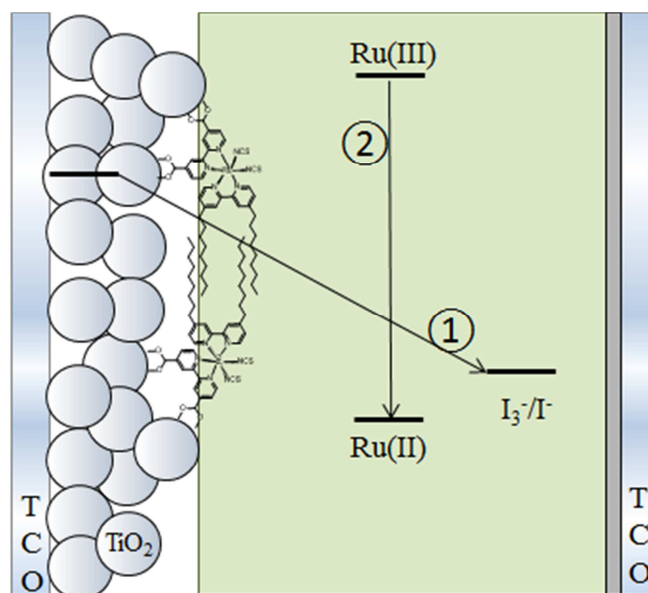


Figure 15 : Les recombinaisons de charges.

²⁰ Nazeeruddin, M. K., Branoff, E. & Grätzel, M. *Sol. Energy* **85**, 1172 (2011)

³⁸ Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *Phys. Rev. B* **63**, 205321 (2001)

³⁹ Kroeze, J. E., Hirata, N., Koops, S., Nazeeruddin, M. K., Schmidt-Mende, L., Grätzel, M. & Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16376 (2006)

Les groupes alkyles ne jouent pas seulement le rôle de barrière. En effet, ils gardent les molécules à bonnes distances les unes des autres, ce qui supprime les interactions intermoléculaires et donc la formation d'agrégats à la surface du TiO_2 ⁴⁰. Ces agrégats diminuent l'adsorption du composé au TiO_2 et favorisent malheureusement le retour de l'état excité du colorant vers son état fondamental⁴¹ (**Figure 15**, réaction ②).

Le problème de désorption du colorant n'est pas le seul inconvénient. En effet, les ligands NCS sont la partie la plus fragile des complexes de ruthénium nuisant à la stabilité chimique de ces composés.

5. Études des complexes de ruthénium à ligands polypyridines

Parce qu'ils sont monodentates, les ligands isothiocyanates peuvent facilement se décoordonner par rapport aux ligands bidentates que sont les bpys. Cela crée une perte de l'efficacité des cellules au fil des années. De plus, les NCS sont des ligands ambidentates, ils peuvent se coordonner aussi bien par l'atome d'azote que par l'atome de soufre pouvant diminuer les rendements de synthèses dus à la formation d'isomères^{42,43}.

Beaucoup de publications sont décrites pour remplacer les ligands isothiocyanates souvent par des bpys ou des tpys fonctionnalisées²². Cependant, les nouveaux ligands proposés doivent être aussi bon électro-donneurs que le sont les NCS. Ils sont la principale cause de l'absorption panchromatique des complexes de ruthénium (II) possédant des IPCE élevés proches du domaine de l'infra-rouge.

²² Saccone, D., Magistris, C., Barbero, N., Quagliotto, P., Barolo, C. & Viscardi, G. *Materials* **9**, 137 (2016)

⁴⁰ Jiang, X., Marinado, T., Gabrielsson, E., Hagberg, D. P., Sun, L. & Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. C* **128**, 16376 (2006)

⁴¹ Yum, J. H., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **1**, 699 (2008)

⁴² Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **145**, 79 (2001)

⁴³ Yang, S. H., Wu, K. L., Chi, Y. M. & Chou, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8270 (2011)

En 2016, Koyyada *et al.* ont remplacé deux ligands NCS par un ligand 4,4'-fluoren-2-yl-2,2'-bipyridine⁴⁴ (**Figure 16**).

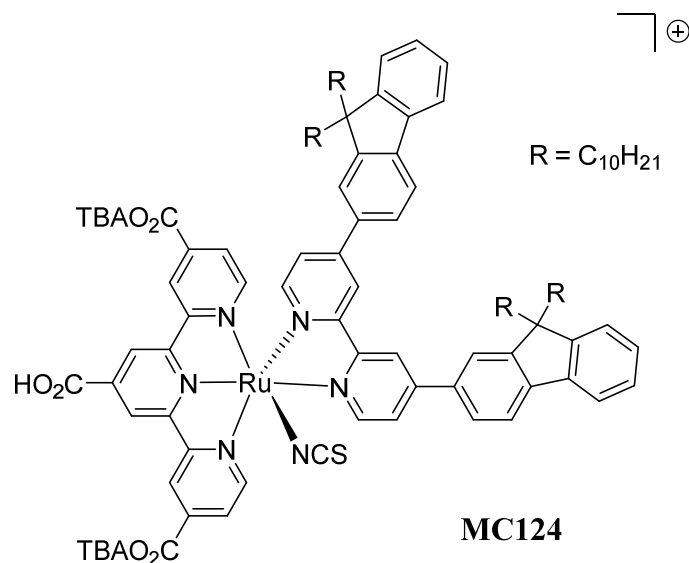


Figure 16 : Structure du *MC124*.

Ce complexe n'absorbe pas vers les basses énergies dû à l'absence de plusieurs ligands NCS. Mais ce nouveau colorant appelé *MC124* possède des coefficients d'extinctions molaires élevés dans le visible comparés à ceux du *black dye*. Cependant, l'IPCE est seulement de 20 %. L'efficacité de la cellule est donc affaiblie (2,3 %). Cela est causé par une faible injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur car pour ce type de complexe, la LUMO est défavorablement située loin de la fonction d'ancrage et donc loin du TiO₂.

Funaki *et al.*⁴⁵ ont proposé un groupe phénylpyridine comme ligand auxiliaire où l'ajout de substituants trifluorométhyle à caractères électro-attracteurs a fortement stabilisé la LUMO (**Figure 17**). Le gap énergétique a donc été réduit permettant une absorption vers les basses énergies avec une IPCE de 75 % dans la MLCT. Une efficacité de 10,7 % a été obtenue.

⁴⁴ Koyyada, G., Kumar CH, P., Salvatori, P., Marotta, G., Lobello, M. G., Bizzarri, G., De Angelis, F. & Malapaka, C. *Inorg. Chim. Acta* **442**, 158 (2016)

⁴⁵ Funaki, T., Funakoshi, H., Kitao, O., Onozawa-Komatsusaki, N., Kasuga, K., Sayama, K. & Sugihara H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7528 (2012)

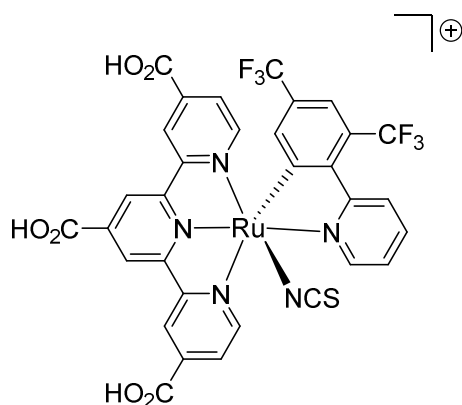


Figure 17 : Complexe de ruthénium proposé par Funaki *et al.*

Les complexes de ruthénium (II) coordonnés à 2 ligands terpyridines sont aussi un moyen de s'affranchir des ligands NCS. En effet, comme pour la structure de Houarner *et al.*⁴⁶, il suffit d'opposer à un ligand électro-donneur, un ligand électro-attracteur (**Figure 18**). De faibles performances sont observées pour ce type de complexe attribuées à une localisation de la LUMO sur les groupes donneurs et donc loin du TiO₂. Ceci qui provoque une injection de charge difficile vers le semi-conducteur.

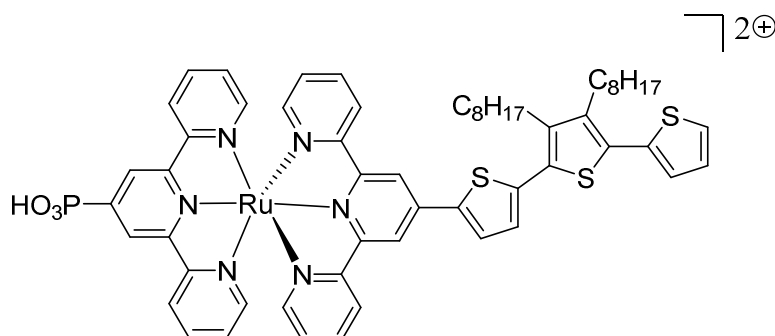


Figure 18 : Complexe de ruthénium hétéroleptique à ligands terpyridines.

D'autres ligands différents des bpys et tpys ont été étudiés, comme les porphyrines ou encore les phthalocyanines. Il en va de même pour le métal où les choix sont nombreux notamment pour réduire le coût économique par rapport au ruthénium qui se fait aussi de plus en plus rare sur terre.

⁴⁶ Houarner, C., Blart, E., Buvat, P. & Odobel, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 200 (2005)

6. Modification du métal des complexes organométalliques

Beaucoup de métaux ont été testés pour être complexés par des polypyridines à la place du ruthénium et ainsi réduire la toxicité, le coût économique ou encore étudier tout simplement les propriétés photophysiques et électrochimiques. Nous pouvons citer le fer⁴⁷ qui est plus abondant sur terre que le ruthénium mais les complexes ont des IPCE de seulement 10 %, le platine⁴³, le rhénium⁴⁸ ou encore le cuivre⁴⁹.

Le métal secondaire le plus utilisé est l'osmium pour complexer les ligands polypyridines^{50,51} (**Figure 19**). Les complexes d'osmium sont prometteurs grâce à une large absorption de la part de la MLCT et une IPCE pouvant atteindre 50 % dans le proche IR. Cependant, les DSSC basées sur l'osmium ont de faibles efficacités exprimées par un retour difficile de l'état oxydé du colorant vers l'état fondamental dû à de faibles transferts de charges⁵² avec le couple rédox. De plus, comme tout composé à l'osmium, la toxicité de ces molécules est aigüe.

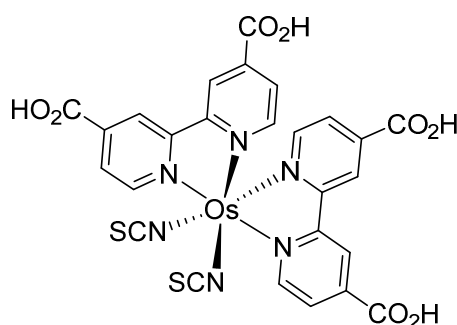


Figure 19 : Complexe d'osmium (II) à ligands bpy et NCS.

Un autre métal souvent utilisé est le zinc mais dans ce cas-là les ligands sont très souvent différents. En effet, les porphyrines⁵³ et les phtalocyanines⁵⁴ vont faire leurs apparitions avec de très nombreuses études à leurs sujets.

⁴³ Yang, S. H., Wu, K. L., Chi, Y. M. & Chou, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8270 (2011)

⁴⁷ Duchanois T., Etienne, T., Cebrián, C., Liu, L., Monari, A., Beley, M., Assfeld, X., Haacke, S. & Gros, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, 2469 (2015)

⁴⁸ Hasselmann, G. M. & Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7671 (1999)

⁴⁹ Sakaki, S., Kuroki, T. & Hamada, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **6**, 840 (2002)

⁵⁰ Sauvé, G., Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6821 (2000)

⁵¹ Sauvé, G., Cass, M. E., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3488 (2000)

⁵² Altobello, S., Argazzi, R., Caramori, S., Contado, C., Da Fr , S., Rubino, P., Choné, C., Larramona, C. & Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15342 (2005)

⁵³ Li, L. L. & Diau, E. W. G. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 291 (2012)

⁵⁴ Ragoussi, M. E., Ince, M. & Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **29**, 6475 (2013)

Ces ligands ont été choisis au départ car ils sont semblables aux colorants naturels comme la chlorophylle à l'origine de la photosynthèse des plantes, possédant donc une absorption efficace de la lumière du soleil. D'ailleurs aujourd'hui, c'est un complexe de zinc (II) à ligand porphyrinique qui détient le record d'efficacité d'une cellule DSSC (13 %), il s'agit du SM315⁵⁵ (**Figure 20**).

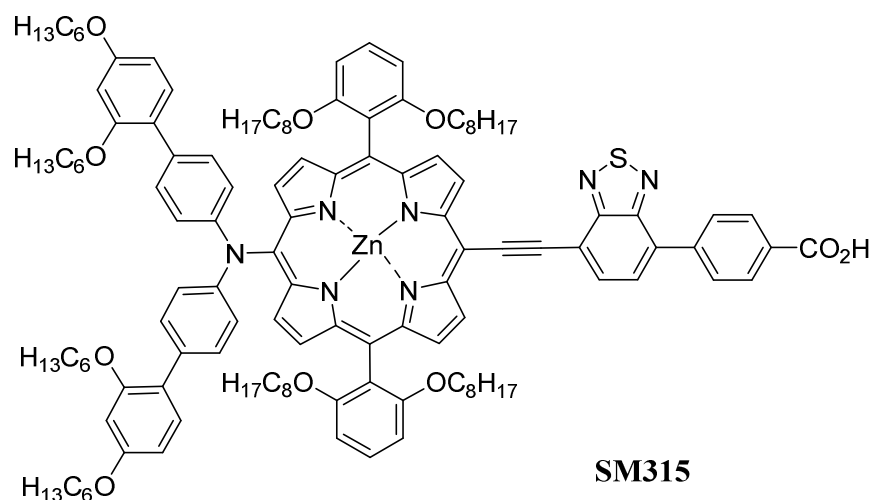


Figure 20 : Structure du complexe SM315.

Les systèmes porphyrines et phthalocyanines sont de bons candidats grâce à une réponse spectrale importante dans le visible et le proche IR⁵⁶ comparés aux complexes à ligands polypyridines. Ils possèdent de bonnes stabilités chimiques, thermiques et photophysiques. Ces nouveaux complexes ont malheureusement plusieurs défauts.

La plupart des dérivés porphyriniques ont des efficacités inférieures à celles des complexes de ruthénium. Cela provient d'un retour rapide de l'état excité du composé vers l'état fondamental, diminuant les injections de charges vers le semi-conducteur. Ceci est provoqué par des agrégations accrues du colorant à la surface du TiO₂^{57,58}. D'ailleurs, un co-adsorbant est requis lors de la fabrication de la cellule pour diminuer ces agrégations. Il en va de même pour la famille des phthalocyanines⁵⁹.

⁵⁵ Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Nat. Chem.* **6**, 242 (2014)

⁵⁶ Kay, A. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

⁵⁷ Tachibana, Y., Haque, S. A., Mercer, I. P., Durant, J. R. & Klug, D. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1198 (2000)

⁵⁸ Mozer, A. J., Wagner, P., Officer, D. L., Wallace, G. G., Campbell W. L., Miyashita, M., Sunahara, K. & Mori, S. *Chem. Commun.* **39**, 4741 (2008)

⁵⁹ He, J., Benkö, G., Korodi, F., Polívka, T., Åkerman, B., Sun, L., Hagfeldt, A. & Sundström, V. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4922 (2002)

Le composé *ZnPc 1* a été proposé et testé en cellule très récemment par Martín-Gomis *et al.* sans ajout de co-adsorbant⁶⁰ (**Figure 21**). Le rendement obtenu reste faible (0,73%) dû à un problème de sensibilisation à la surface du semi-conducteur et à des phénomènes d'agrégations.

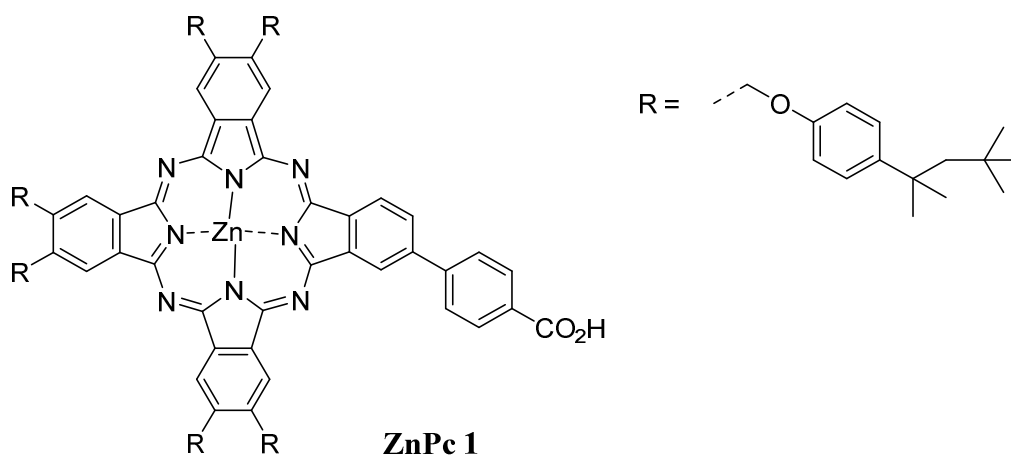


Figure 21 : Structure du *ZnPc 1*.

Les colorants testés au sein des cellules solaires ne sont pas seulement de forme organométallique. De bons rendements de conversions ont aussi été mesurés avec des colorants organiques.

B. Les colorants organiques

Les colorants organiques^{9,61} possèdent des spectres d'absorptions moins larges que les complexes de ruthénium car la majorité ne possèdent qu'une seule bande dans le visible correspondant à une transition π - π^* . Mais ces composés stables chimiquement ont des coefficients d'extinctions molaires beaucoup plus élevés.

En général, les colorants organiques sont composés d'un groupe donneur hydrophobe riche en électron connecté via un pont conjugué π à un groupe accepteur hydrophile déficient en électron, rôle joué par la fonction d'ancrage (**Figure 22**).

⁹ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

⁶⁰ Martín-Gomis, L., Parejo, C., Álvarez, J. C., Fernández-Lázaro, F. & Sastre-Santos, Á. *Inorg. Chim. Acta* (2017). doi:10.1016/j.ica.2017.07.043

⁶¹ Mishra, A., Fischer, M. K. R. & Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2474 (2009)

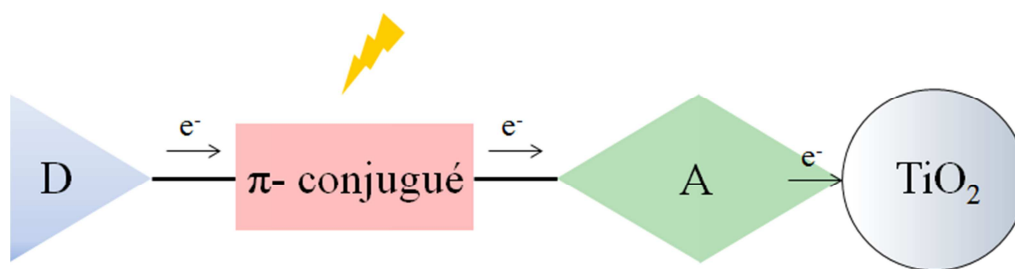


Figure 22 : Système D - π - A.

Les colorants les plus étudiés sont les structures utilisant les dérivés coumarines^{62,63}, indolines⁶⁴ ou encore triphénylamine⁶⁵. Les modifications des propriétés photophysiques et électrochimiques se font d'ailleurs de la même façon que pour les complexes.

Récemment, Joly *et al.* ont obtenus une efficacité de 10,2 % pour un colorant organique avec le *RK1*⁶⁶ (**Figure 23**). On y retrouve la triphénylamine qui est un très bon groupe donneur et limitant les recombinaisons de charges⁶⁷. La fonction acide cyanoacrylique sert d'ancrage à la surface du TiO_2 . C'est d'ailleurs la plus utilisée pour les colorants organiques. Ces deux systèmes sont reliés par un cœur benzothiadiazole qui est un très bon chromophore⁶⁸ et par un espaceur thiophène possédant une longue chaîne alkyle rendant la molécule hydrophobe.

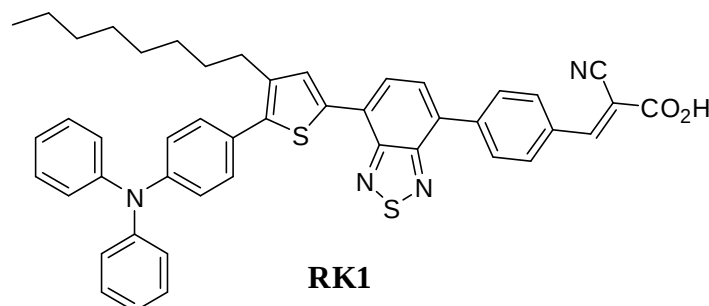


Figure 23 : Structure du colorant *RK1*.

Il existe une multitude de colorants organiques. D'ailleurs, certains sont issus directement de substances naturelles.

⁶² Hara, K., Saamya, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S. & Arakawa, H., *Chem. Commun.* **6**, 569 (2001)

⁶³ Hara, K., Kurashige, M., Dan-Oh, Y. & Arakawa, H. *New J. Chem.* **27**, 783 (2003)

⁶⁴ Dentani, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Minoura, H., Miura, H. & Matsui, M. *New J. Chem.* **33**, 93 (2009)

⁶⁵ Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q. & Wang, P. *Chem. Commun.* **16**, 2198 (2009)

⁶⁶ Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clifford, J. N., Palomares, E. & Demadrille R. *Sci. Rep.* **N°4033** (2014)

⁶⁷ Haque, S. A., Handa, S., Peter, K., Palomares, E., Thelakkat, M. & Durrant, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5740 (2005)

⁶⁸ Velusamy, M., Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Hsu, Y. C. & Ho, K. C. *Org. Lett.* **7**, 1899 (2005)

C. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont attractifs du fait de leur simple accessibilité. Ils sont peu chers, biodégradables, abondants, écologiques et non toxiques^{69,70}. Ils peuvent être extraits depuis les fruits⁷¹, les feuilles⁷², les algues ou encore les fleurs⁷³, et possèdent une large bande d'absorption dans le visible correspondant à une transition π - π^* avec de bonnes réponses sous faibles illuminations⁷⁴.

En cellule DSSC, les colorants naturels les plus communs appartiennent à la famille des flavonoïdes⁷⁵ (fougères, conifères,...), caroténoïdes⁷⁶ (carottes, tomates,...) ou encore bétalaïnes⁷⁷ (betteraves, figues, ...). Il ne faut pas aussi oublier la famille des chlorophylles qui sont des pigments verts présents dans les feuilles de la plupart des plantes. Il est donc naturel d'utiliser le pigment qui est à l'origine de la photosynthèse.

Cette approche a été proposée dès 1993, lorsque Kay *et al.* ont mis en évidence la photosensibilisation par la chlorophylle A (**Figure 24**) au sein des cellules DSSC avec un rendement de 2,6 %⁵⁶.

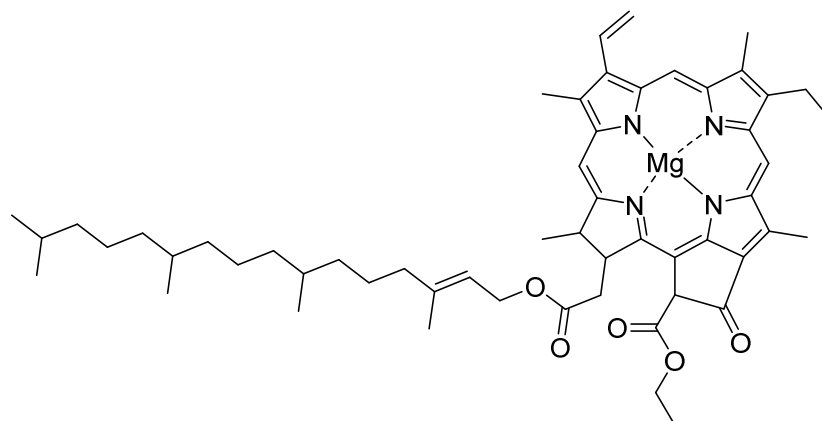


Figure 24 : Structure de la chlorophylle A.

⁵⁶ Kay, A. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)

⁶⁹ Hao, S., Wu, J., Huang, Y. & Lin, J. *Sol. Energy* **80**, 209 (2006)

⁷⁰ Sinha, K., Saha, P. D. & Datta, S. *Dyes Pigments* **2**, 212 (2012)

⁷¹ Calogero, G. & Marco, G. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1341 (2008)

⁷² Chang, H. & Lo, Y. J. *Sol. Energy* **84**, 1833 (2010)

⁷³ Shalini, S., Balasundara Prabhu, R., Prasanna, S., Mallick, T. K. & Senthilarasu, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 1306 (2015)

⁷⁴ Freeman, D. & Sridhar, N. *26th Eur. Photovol. Sol. Energy Conf. Exhib.*, 232 (2011). doi: 10.4229/26thEUPVSEC2011-1CO.10.5

⁷⁵ Harborne, J. B. *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. Chapman & Hall, Londres, Royaume Uni (1994)

⁷⁶ Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N. & Glossman-Mitnik, D. *Molecules* **15**, 4490 (2010)

⁷⁷ Isahn K. U., Ahmadu, U., Idris, A., Kimpa, M. I., Uno, U. E., Ndamitso, M. M. & Noble, A. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **4**, 39 (2015)

Et comme pour cette substance, les pigments naturels ont des fonctions d'ancrage du type carbonyle, ou même hydroxyle, loin des fonctions acides carboxyliques habituellement voulues. Il en résulte de faibles performances dépassant rarement les 2% de rendement de conversion.

D. Les objectifs de la thèse

L'objectif du travail effectué pendant cette thèse, consiste en la synthèse de nouveaux complexes de ruthénium (II) analogues au *black dye*. En s'appuyant sur ce qui vient d'être décrit, des modifications structurales vont être apportées dans le but d'obtenir une meilleure efficacité des DSSC. Et nous allons voir que les calculs DFT ont permis de cibler des molécules prometteuses.

Néanmoins, on peut déjà retrouver le ruthénium, métal connu pour ses propriétés sensibilisatrices. Ce dernier sera complexé par 3 ligands isothiocyanates pour garder l'effet panchromatique du système. Et c'est sur le ligand 2,2':6',2''-terpyridine que des substitutions vont être effectuées pour moduler les propriétés photophysiques et électrochimiques des colorants (**Figure 25**).

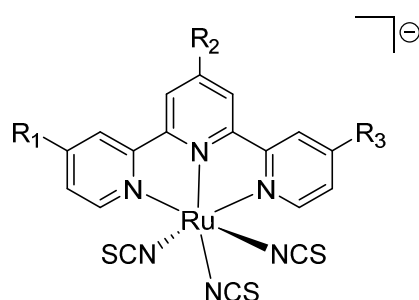


Figure 25 : Squelette moléculaire des différents complexes étudiés.

Des extensions de conjugaisons vont avoir lieu par substitution de différents groupes phényles ou hétérocycles aromatiques en position 4'. Le but est d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires et par la même occasion ajouter des groupes à effets électro-donneurs sur les colorants. L'insertion de chaînes alkyles sera privilégiée pour rendre les colorants hydrophobes et par la même occasion limiter les recombinaisons de charges durant le fonctionnement du dispositif photovoltaïque. Les fonctions d'ancrages que nous avons privilégiées sont les acides carboxyliques et les acides cyanoacryliques.

Nous nous sommes également intéressés à l'élaboration de complexes bis-terpyridine et terpyridine-bipyridine notés $[Ru(tpy)_2]$ et $[Ru(tpy)(bpy)NCS]$ respectivement (**Figure 26**).

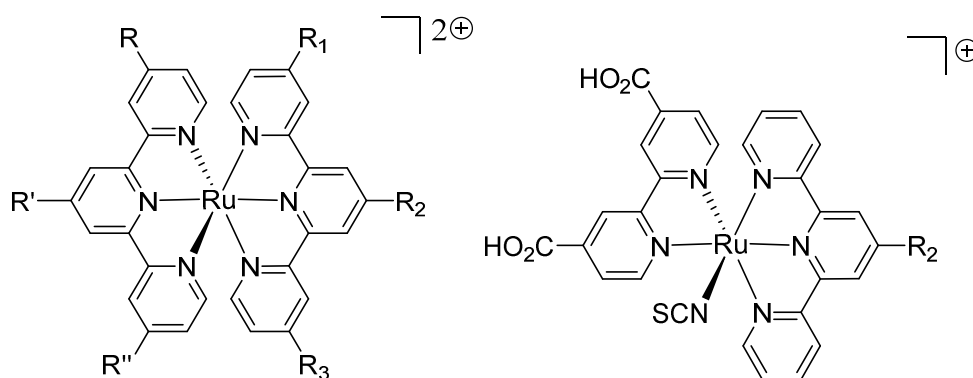


Figure 26 : Structures moléculaires des colorants $[Ru(tpy)_2]$ et $[Ru(tpy)(bpy)NCS]$.

L'idée est de se séparer entièrement ou partiellement des ligands isothiocyanates afin d'accéder à des composés plus stables dans le temps. Pour ce faire, certaines terpyridines fonctionnalisées par des groupes à effets électro-donneurs vont être opposées à des terpyridines ou bipyridines à caractères électro-attracteurs.

De plus, nous avons souhaité lier la synthèse des ligands terpyridines à la chimie verte, notamment en utilisant des aldéhydes de départ dérivés de la biomasse comme la vanilline, le syringaldéhyde ou encore le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) (**Figure 27**). Il s'agit de produits abondants et bons marchés.

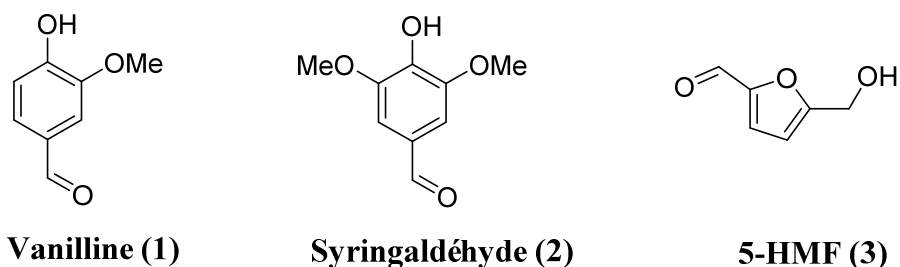


Figure 27 : Structures de la vanilline, du syringaldéhyde et du 5-HMF.

Chapitre 2 : 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 Warner⁷⁸, 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 2003⁷⁹.

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

⁷⁹ 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 furfural⁸⁰ (**Figure 28**). Ce dernier peut être disponible à partir de l'hémicellulose qui est un composant majoritaire du bois⁸¹. 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.

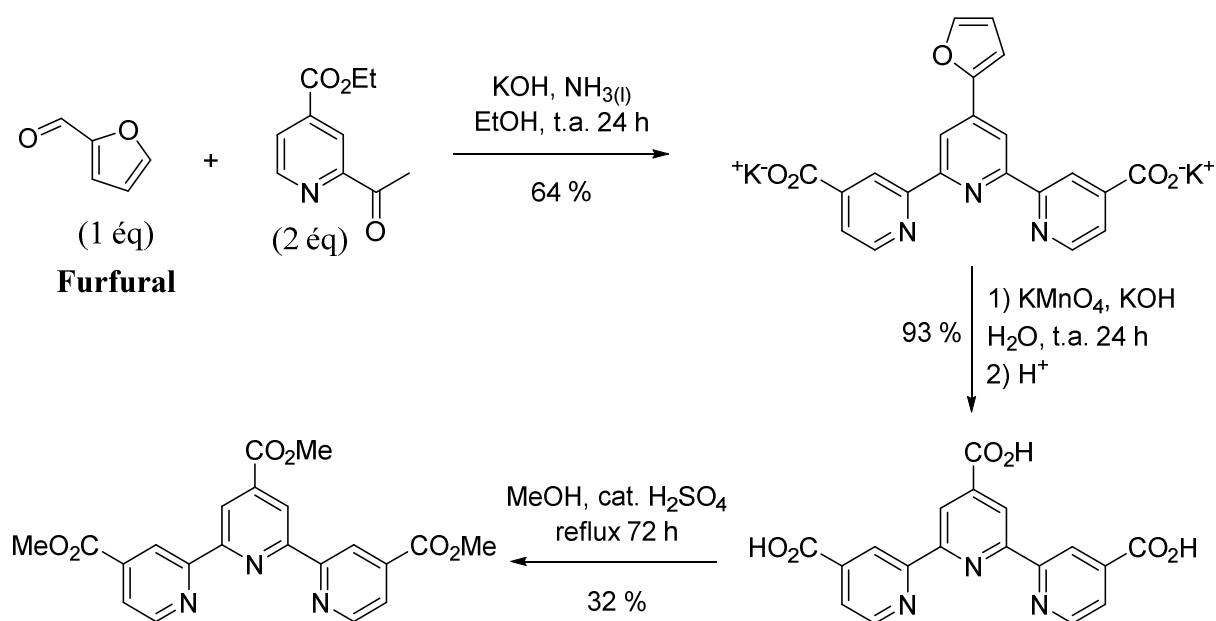


Figure 28 : Synthèse alternative de la 4,4'4''-triméthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine utilisé comme ligand pour le *black dye*.

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

⁸¹ 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 lignine⁸². 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 syringyles⁸³ (**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.

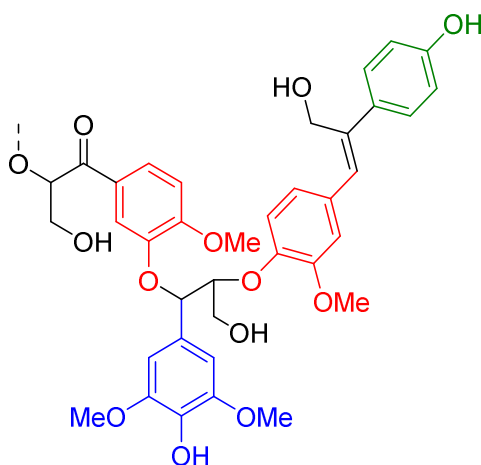


Figure 29 : Cette partie de la lignine présente une unité hydroxyphényle (en vert), 2 unités guaiacyles (en rouge) et une unité syringyle (en bleu). La structure entière de la lignine n'a pas encore été décrite à ce jour.

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^{84,85}.

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

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

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

⁸⁵ 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 heures⁸⁶. Puis ils ont procédé à la dépolymérisation oxydative en utilisant du dioxygène en présence du même liquide ionique⁸⁷ (**Figure 30**), pour au final obtenir la vanilline **1**.

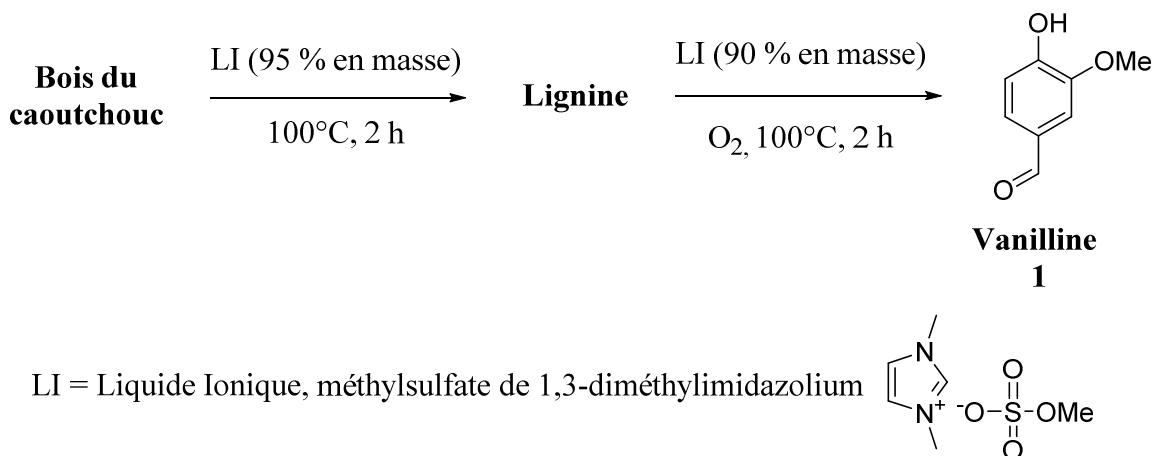


Figure 30 : Extraction et oxydation de la lignine pour la production de la vanilline.

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'oxygène⁸⁸. 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 polaire⁸⁹. Près de 95 % du syringaldéhyde présent dans la liqueur peut alors être isolé.

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

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

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

⁸⁹ 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 biocarburants⁹⁰ que dans un laboratoire de chimie organique comme solvants bio-sourcés, par exemple le diméthyltétrahydrofurane⁹¹. 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 organiques⁹². Cependant, dans ces conditions de synthèses, les multiples réactions secondaires limitent la sélectivité du 5-HMF⁹³. 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 tétraéthylammonium⁹⁴ (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.

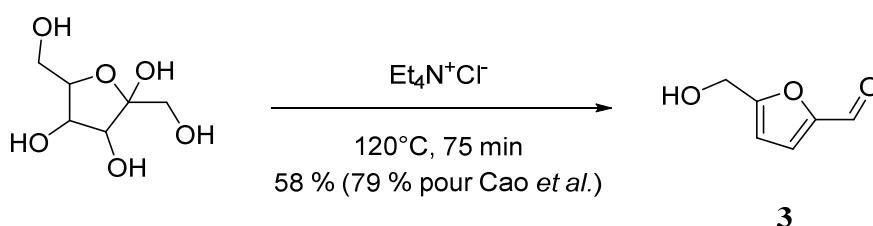


Figure 31 : Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural.

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.

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

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

⁹² Lai, L. & Zhang, Y. *ChemSusChem* **4**, 1745 (2011)

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

⁹⁴ 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 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-conducteur⁹⁵, 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**).

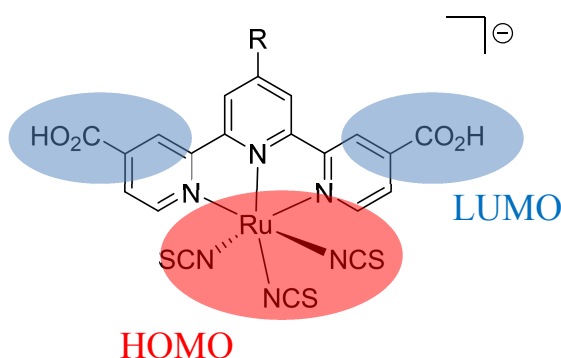


Figure 32 : Localisation électronique schématique souhaitée de la LUMO et de la HOMO.

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_2H 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.

⁹⁵ 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.

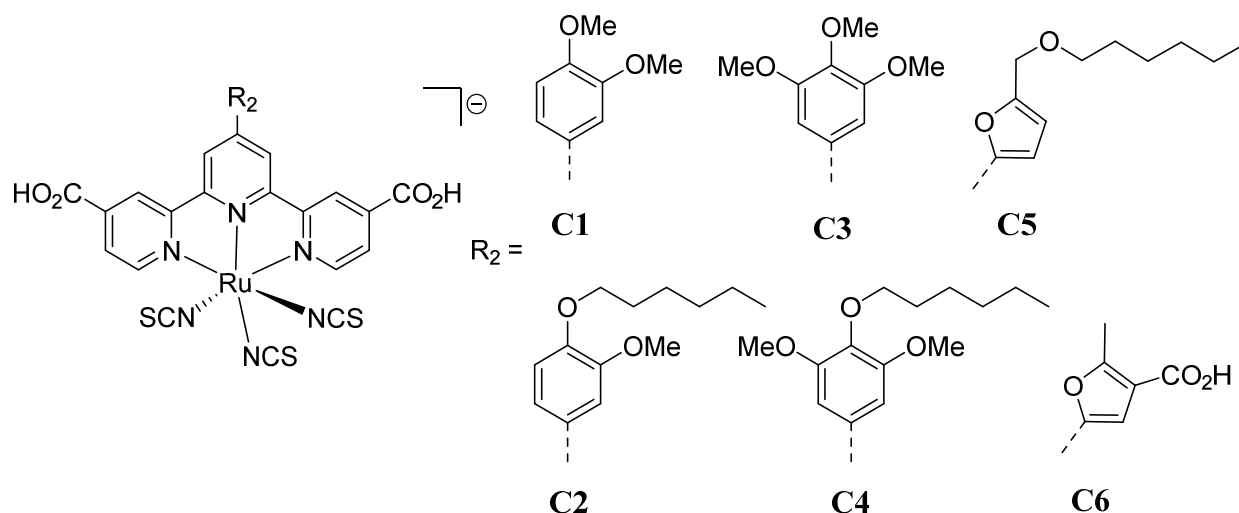


Figure 33 : Structures retenues pour les calculs DFT.

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**).

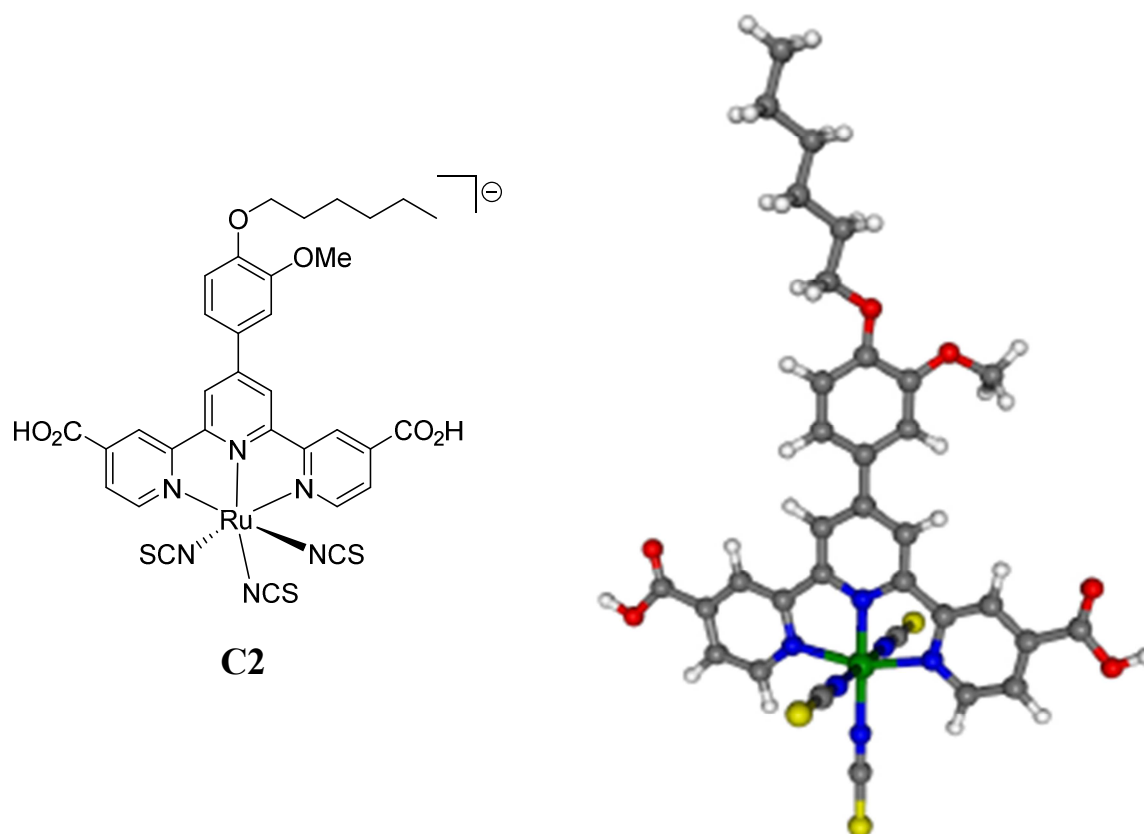


Figure 34 : Optimisation de la géométrie du complexe **C2**.

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.

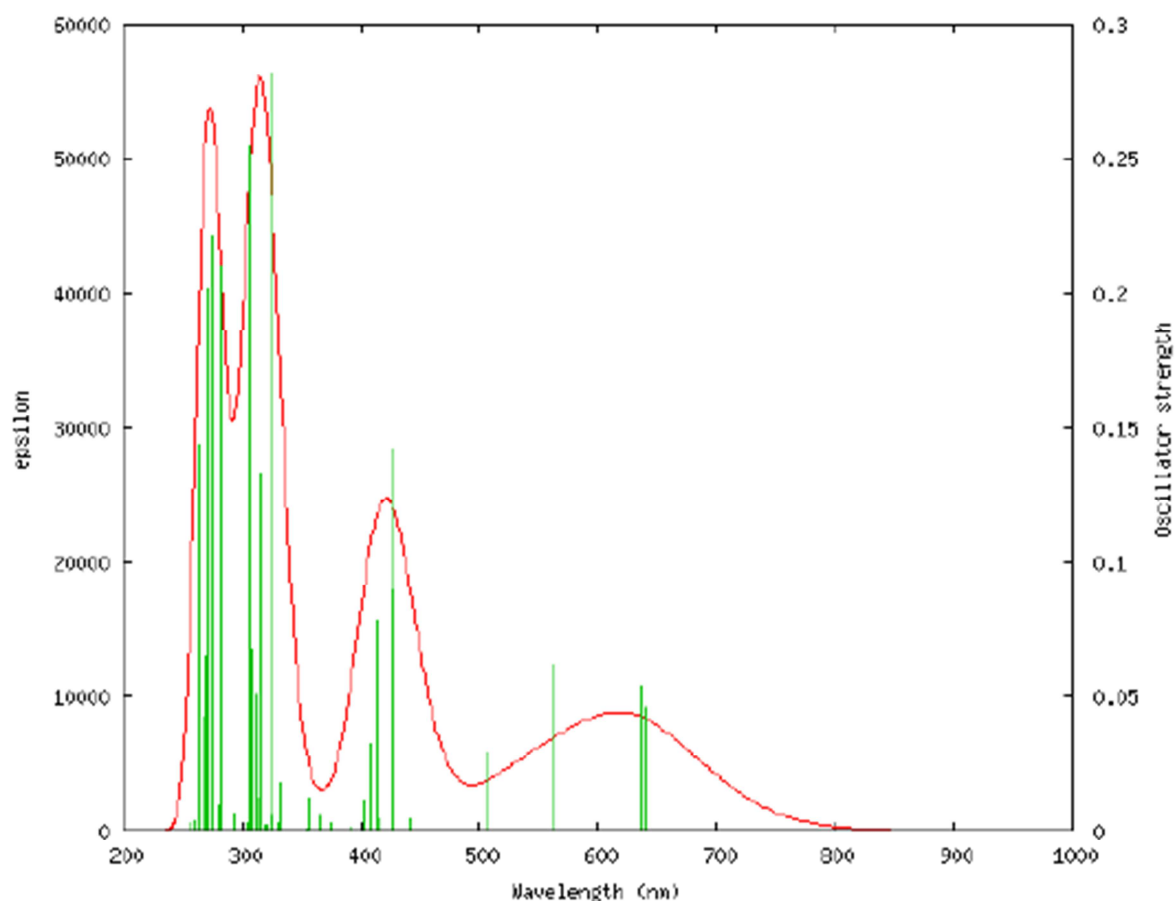


Figure 35 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C2**.

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 π^* 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).

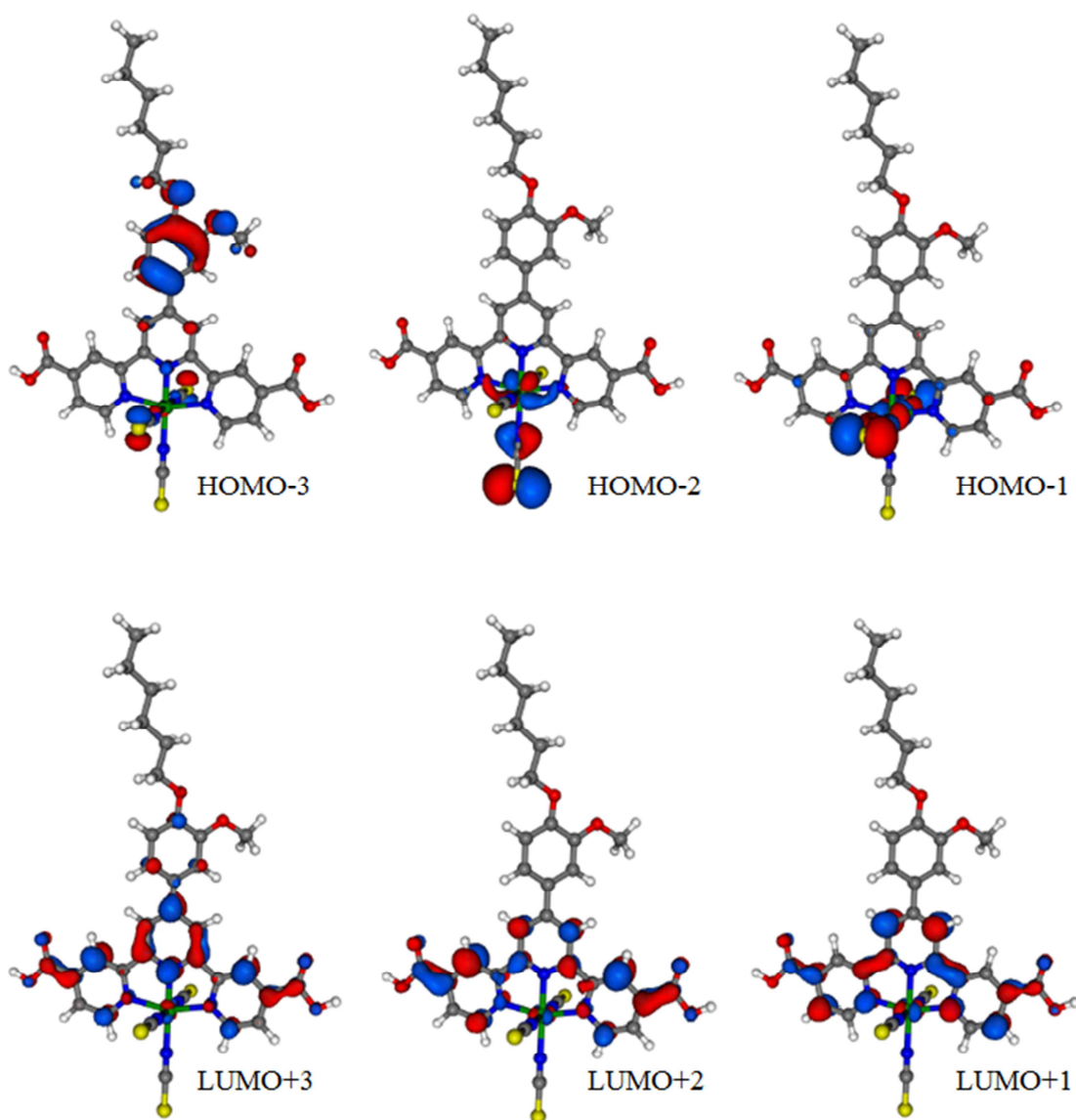


Figure 36 : Localisations électroniques des orbitales HOMO-n et LUMO+n pour le complexe C2 (n = 1, 2 et 3).

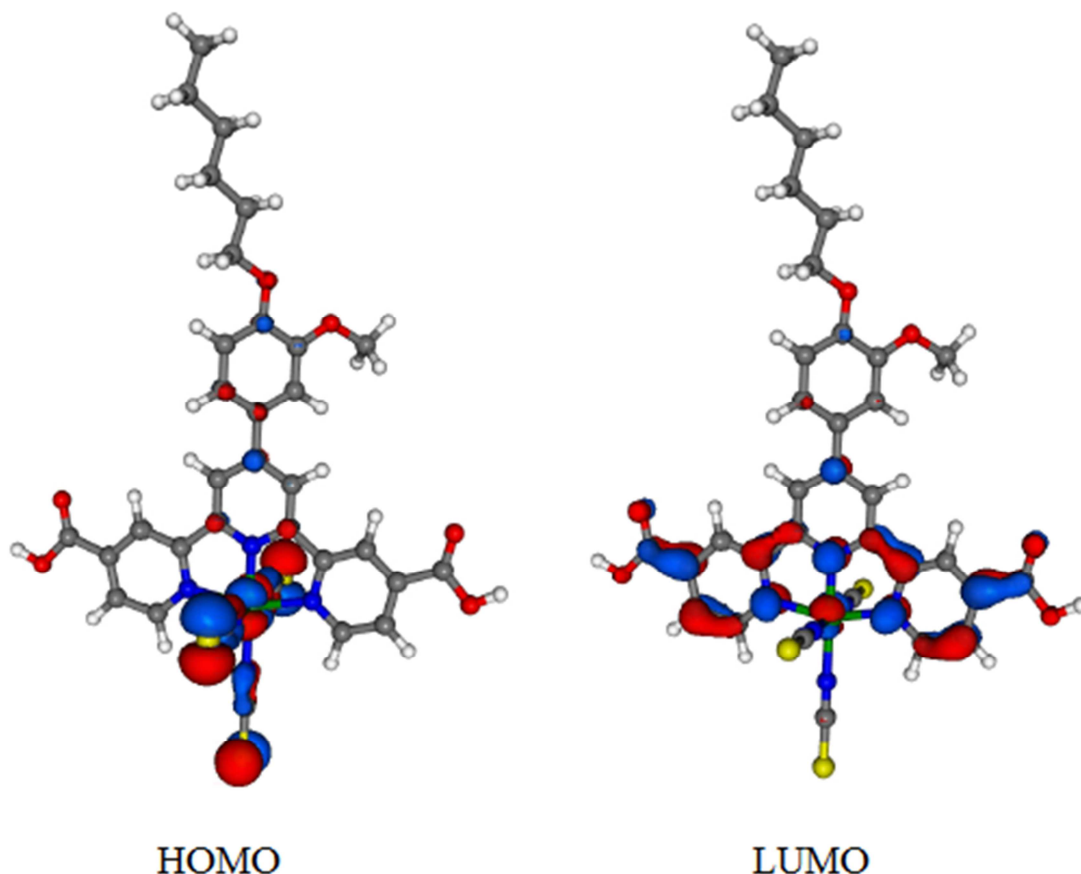


Figure 37 : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C2**.

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 π centrée sur le groupe 3-méthoxy-4-hexyloxyphényle et la LUMO+3 est une orbitale π^* 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 π - π^* (ILCT).

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

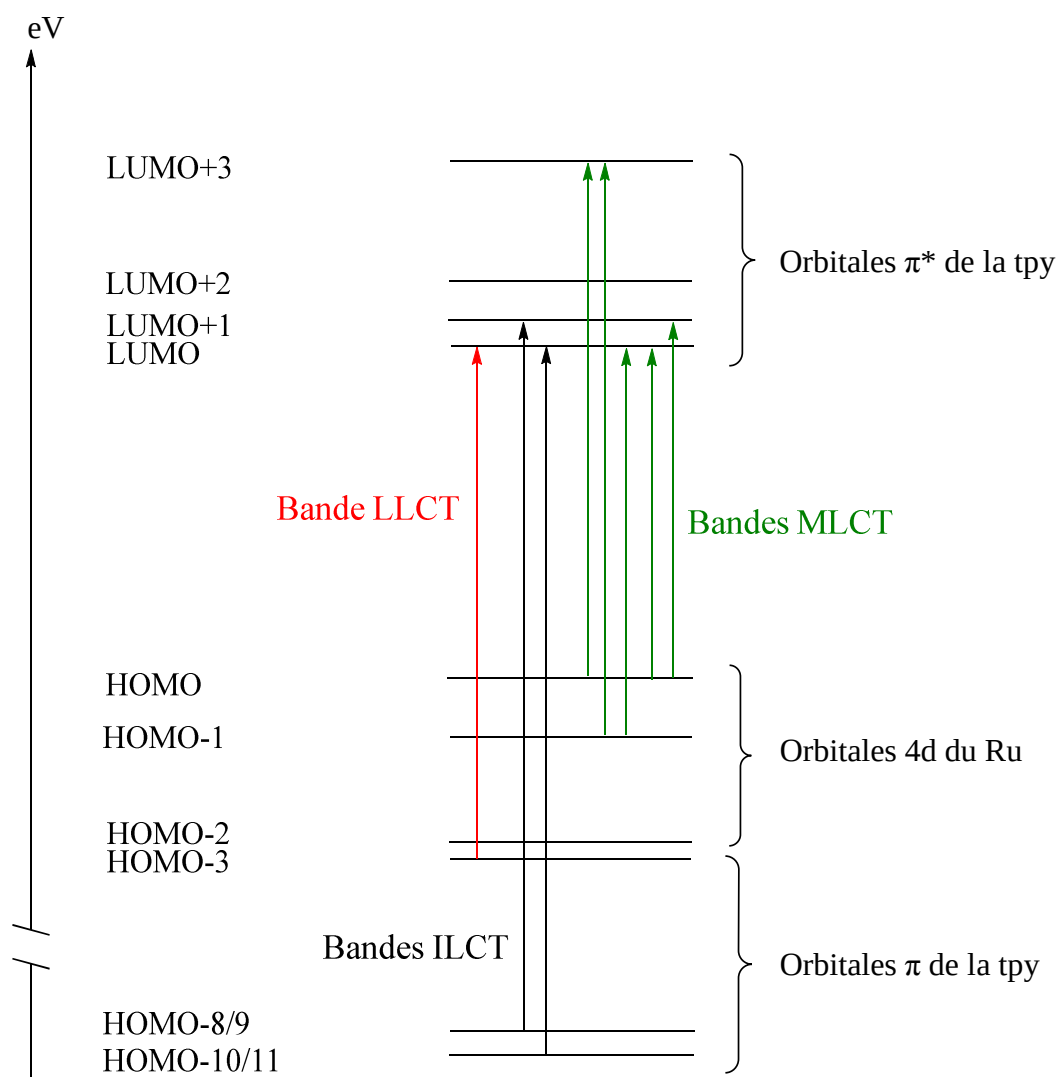


Figure 38 : Principales excitations électroniques calculées pour le complexe **C2**.

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 TiO_2 par les fonctions d'ancrages, il est donc préférable d'avoir une orbitale moléculaire la plus basse vacante située sur les groupes CO_2H 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 CO₂H. 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 CO₂H présent en position 4'' sur le ligand tpy peut être remplacé par une chaîne hexyloxyméthyle pour obtenir le colorant **C8** (**Figure 39**).

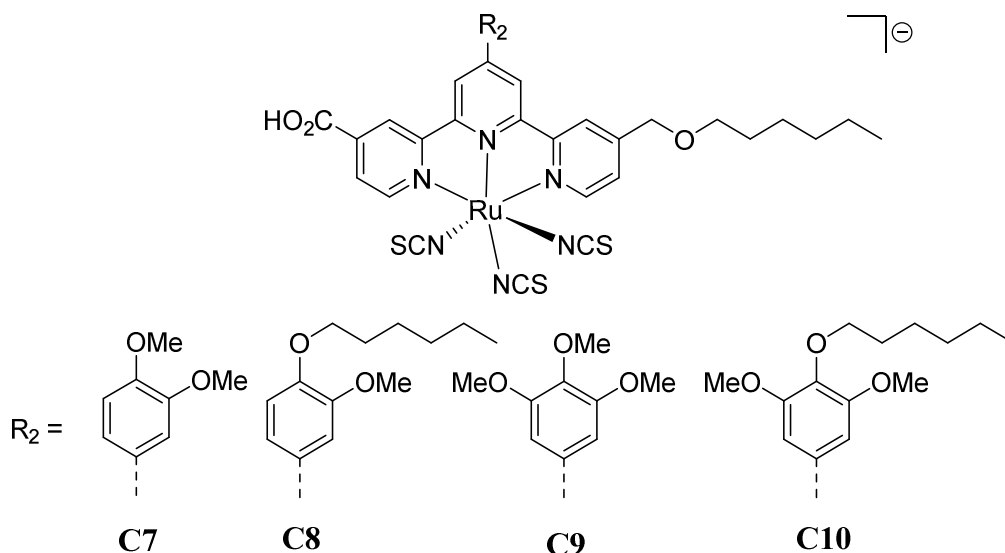


Figure 39 : Structures retenues pour les calculs DFT.

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 CO₂H (**Figure 40**) comparé au composé **C2**. Ceci pouvant permettre d'améliorer les injections de charges depuis le colorant vers le semi-conducteur.

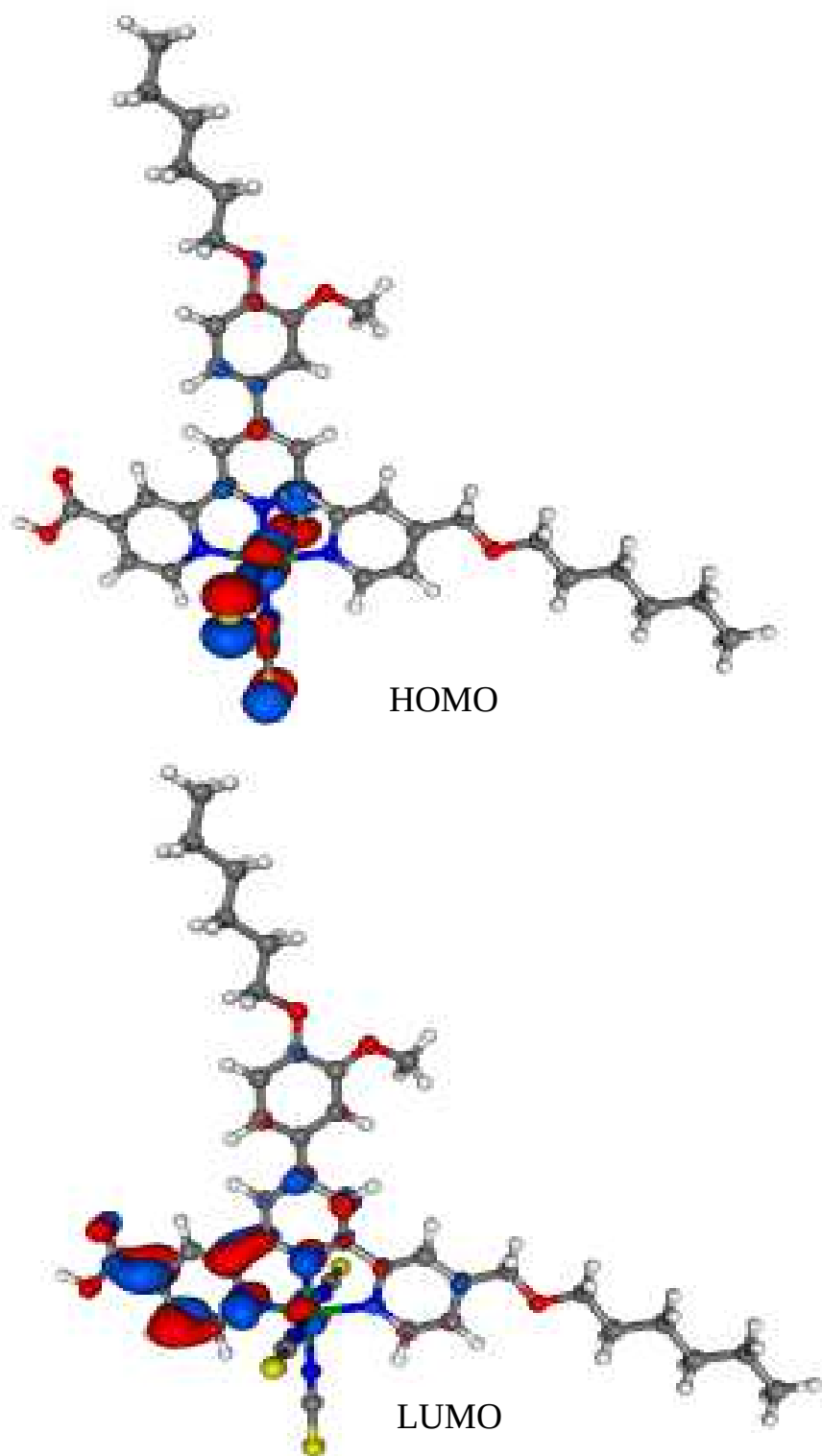


Figure 40 : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C8**.

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.

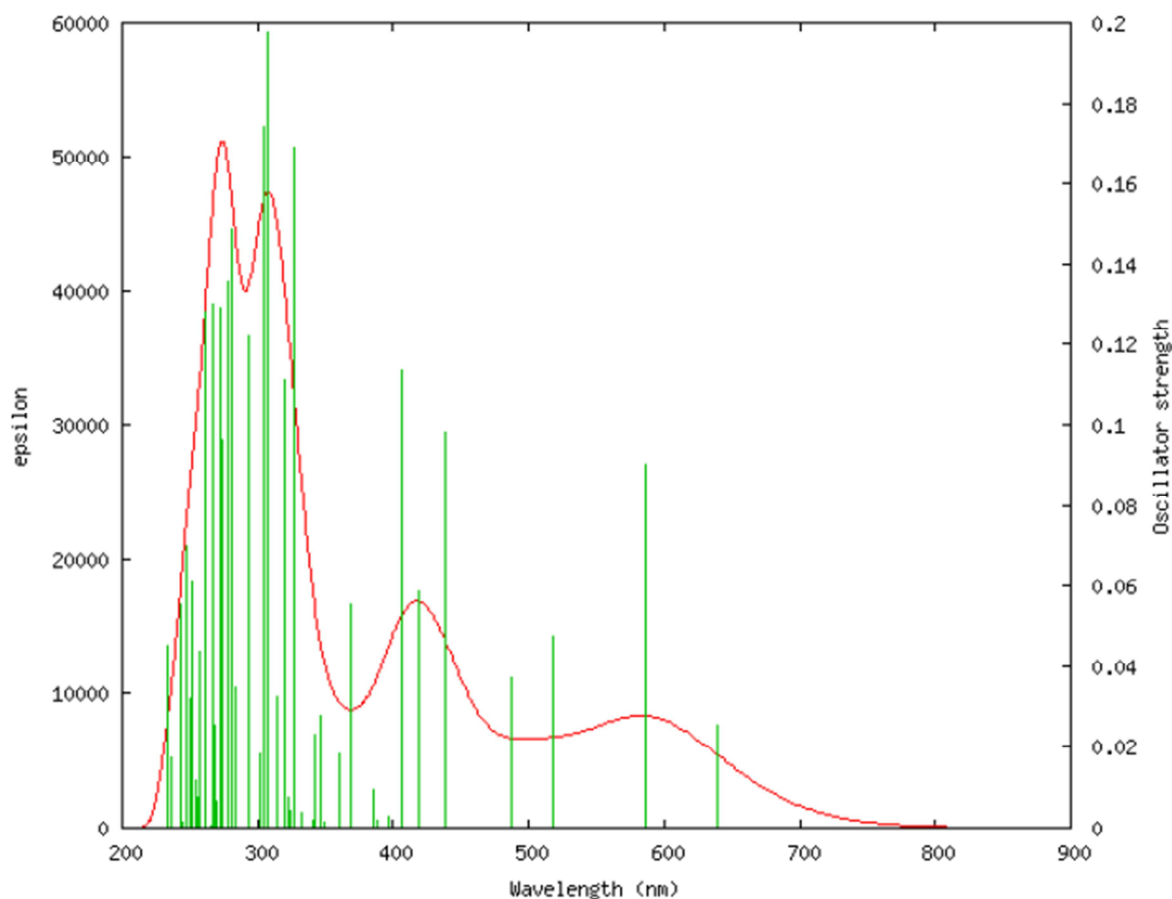


Figure 41 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C8**.

Ce problème peut être résolu, toujours en théorie, en remplaçant la fonction d'ancrage CO_2H du composé **C8** par une fonction acide cyanoacrylique formant ainsi un nouveau complexe, le colorant **C12** (**Figure 42**).

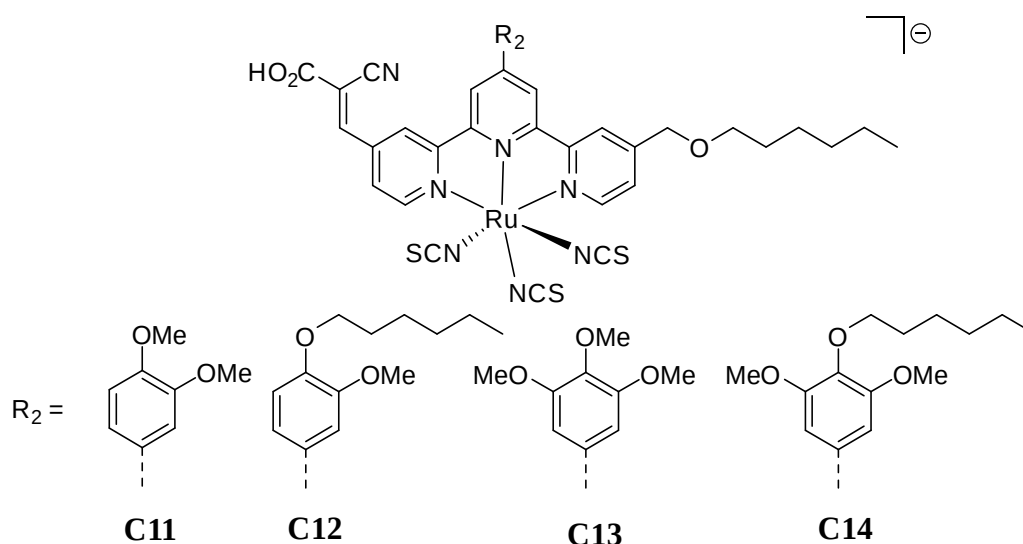


Figure 42 : Structures proposées pour les calculs DFT.

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 π -conjugués permet d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires créant un effet hyperchrome sur l'absorption.

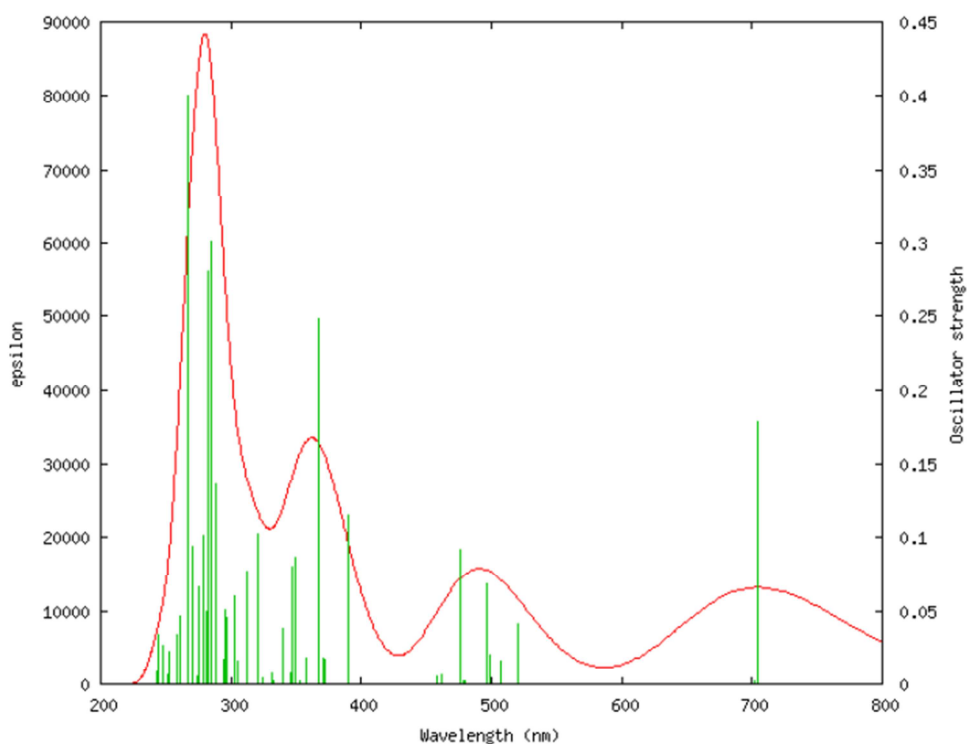


Figure 43 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C12**.

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.

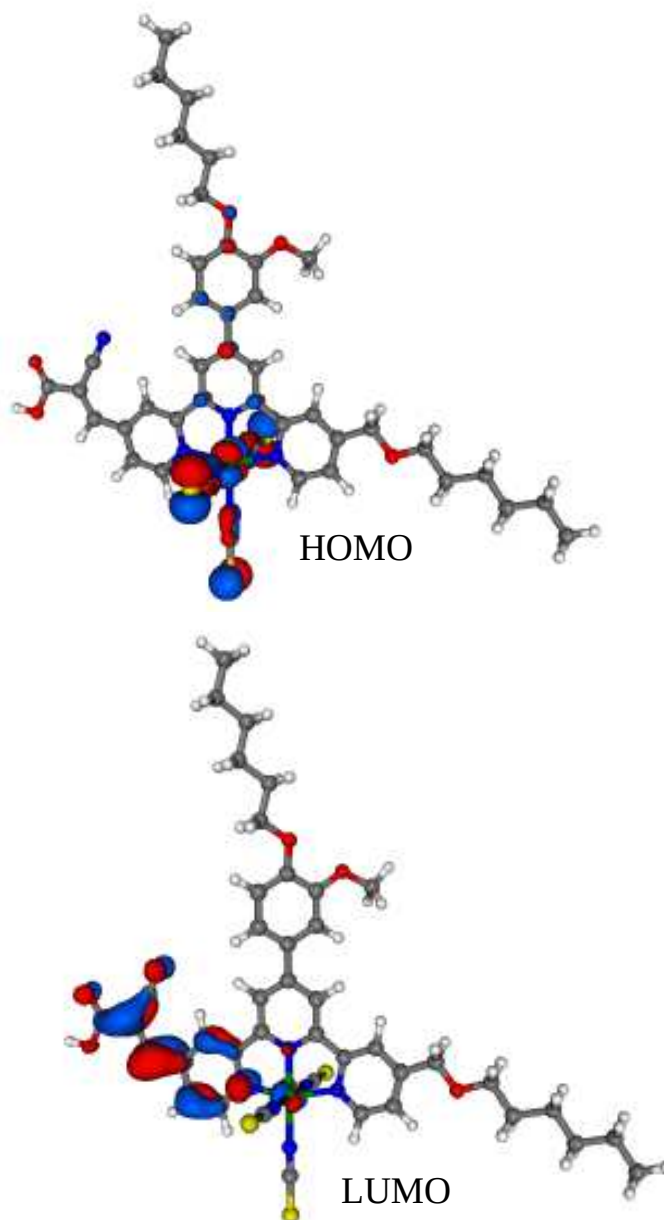


Figure 44 : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C12**.

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**).

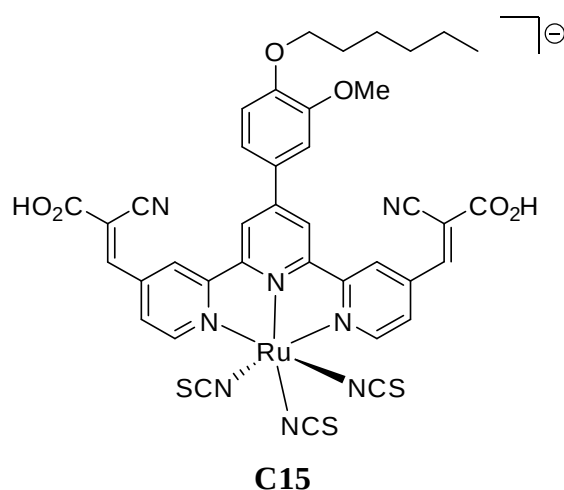


Figure 45 : Structure du complexe **C15** proposée pour les calculs DFT.

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**).

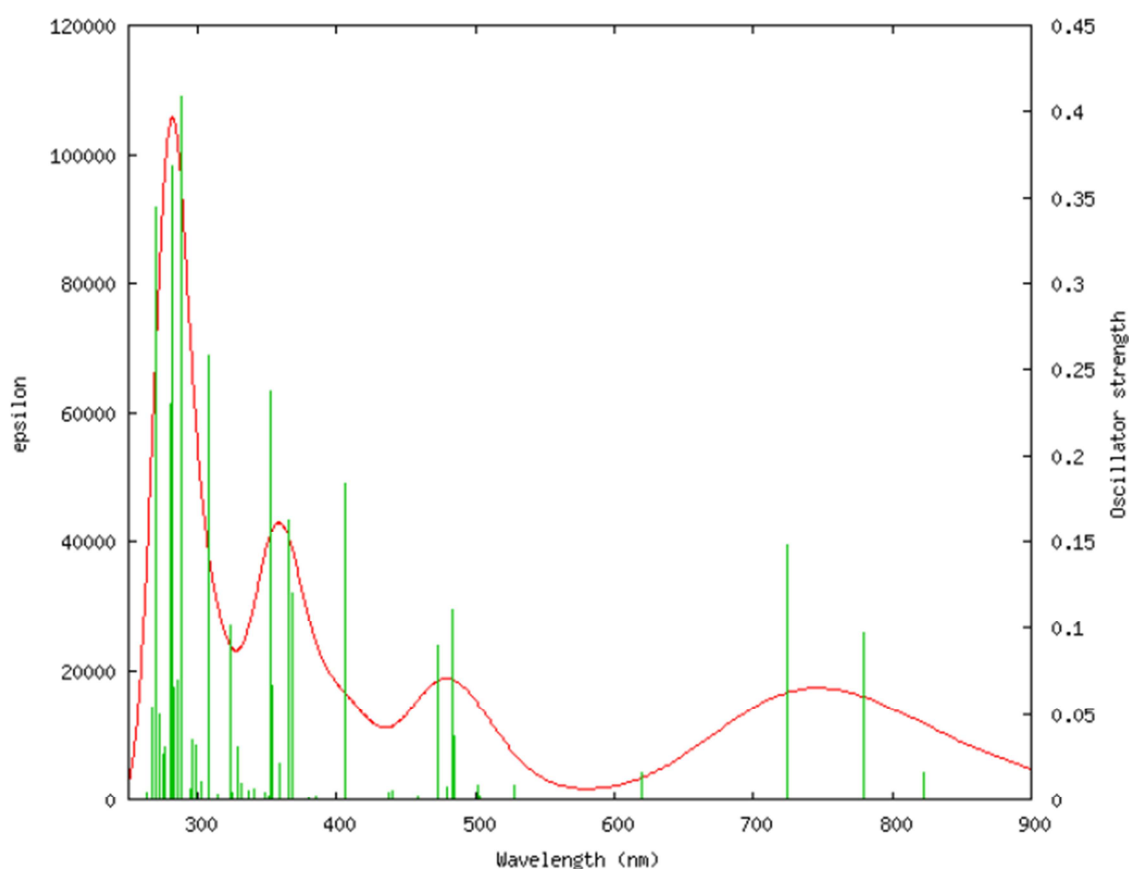


Figure 46 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C15**.

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**.

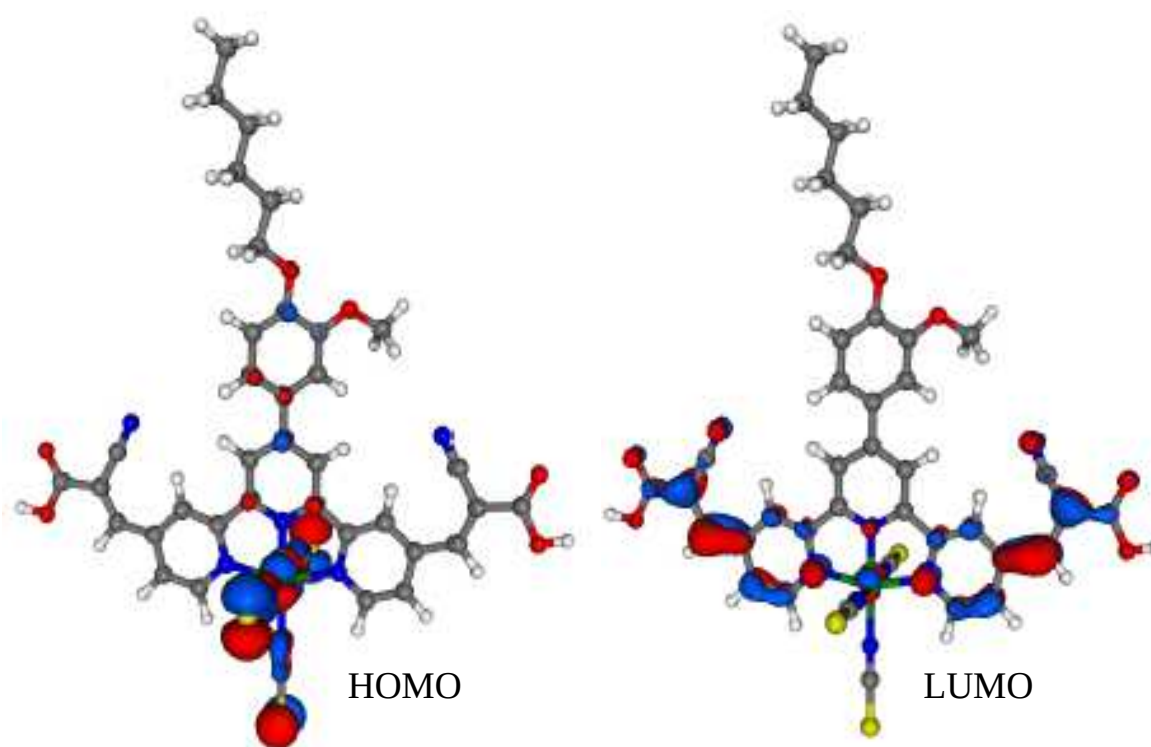


Figure 47 : Localisations électroniques de la HOMO et de la LUMO du complexe **C15**.

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**.

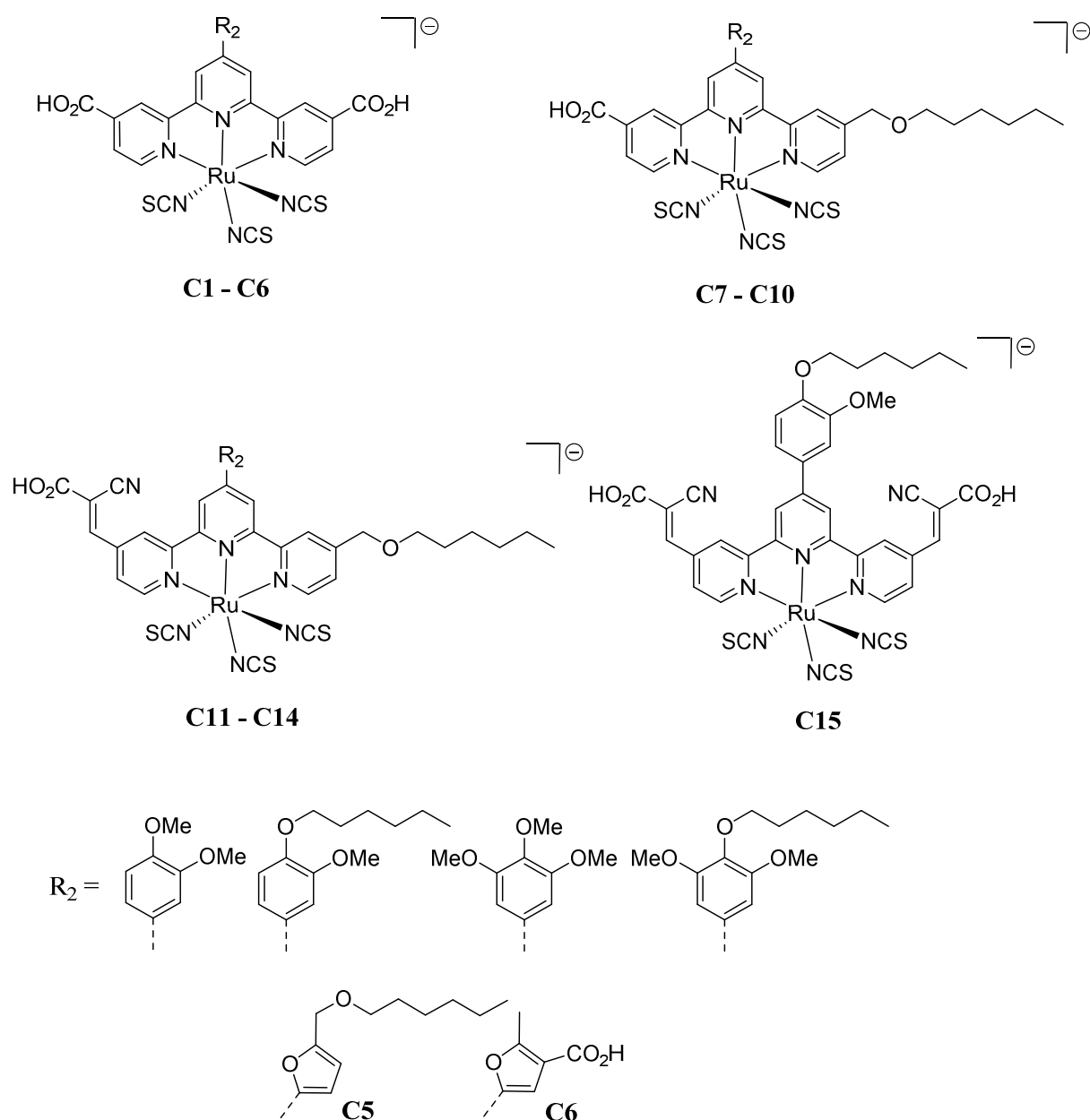


Figure 48 : Complexes retenus pour la synthèse de nouveaux colorants.

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 minima 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 09⁹⁶ avec la fonctionnelle PBE0⁹⁷. 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 orbitales⁹⁸. Pour tous les calculs, nous avons considéré la pseudo potentiel relativiste LANL2DZ^{99,100} 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 soufres 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)¹⁰¹, 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 Gaussian (FWHM = 3000 cm⁻¹), 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**).

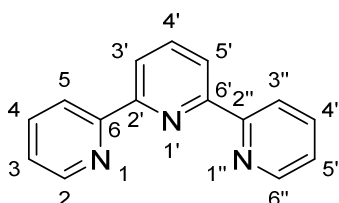


Figure 49 : Structure moléculaire de la 2,2':6',2''-terpyridine.

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 Burstall¹⁰². De nombreuses fonctionnalisations y sont possibles et sa facilité à se coordonner avec de nombreux métaux lui vaudra de très nombreuses applications¹⁰³.

⁹⁶ 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)

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

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

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

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

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

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

¹⁰³ 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 gaz¹⁰⁴, la dépollution des eaux^{105,106}, la catalyse¹⁰⁷, le domaine de la radiothérapie¹⁰⁸, la recherche anti-tumorale¹⁰⁹ ou encore les applications photovoltaïques. Aujourd'hui, il existe un grand inventaire des voies de synthèses de la terpyridine¹⁰³. 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 β -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 Kröhnke¹¹⁰ (**Figure 50**).

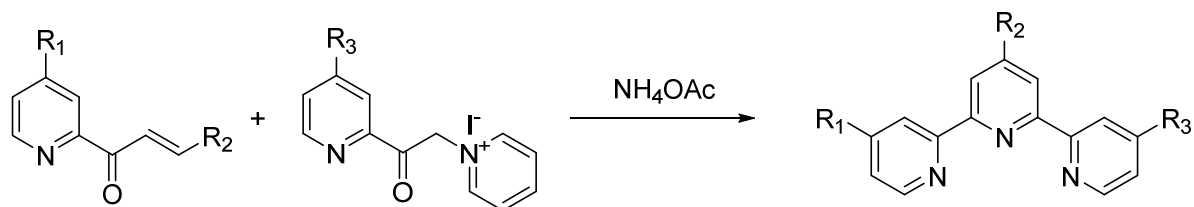


Figure 50 : Méthode de Kröhnke pour la synthèse des 2,2':6',2''- terpyridines.

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**).

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

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

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

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

¹⁰⁷ Liu, H. & Hua, R. *Tetrahedron* **72**, 1200 (2016)

¹⁰⁸ Ismail, M. B., Booysen, I. N., Hosten, E. & Akerman, M. P. *J. Organomet. Chem.* **1**, 833 (2017)

¹⁰⁹ 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)

¹¹⁰ Kröhnke, F. *Synthesis* **1**, 1 (1976)

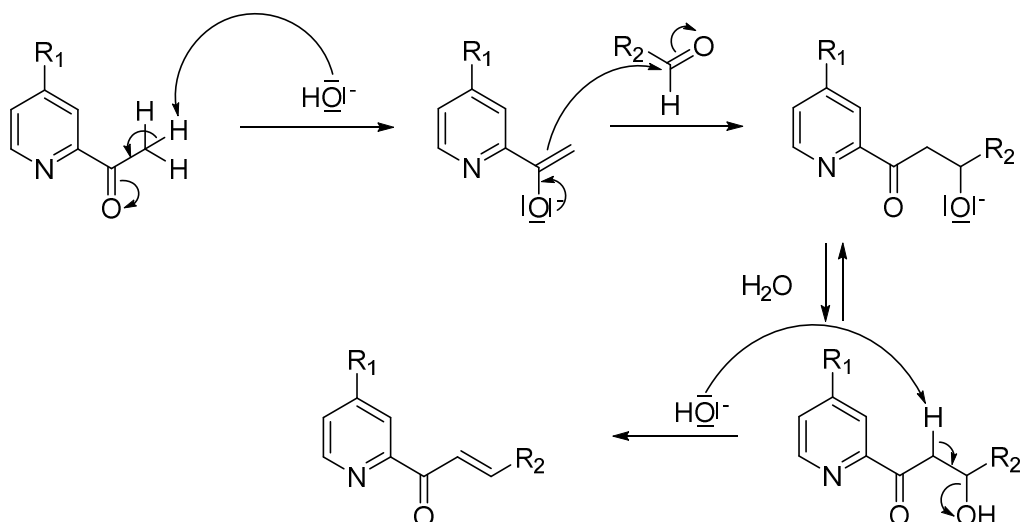


Figure 51 : Formation de l'azachalcone par une réaction d'aldolisation-crotonisation.

Dans un deuxième temps, un sel de pyridinium activé est préparé selon la réaction d'Ortoleva-King¹¹¹. Le dérivé acétylpyridine est chauffé au reflux de la pyridine en présence d'iode (**Figure 52**).

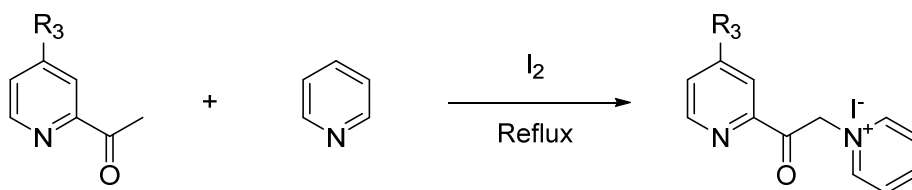


Figure 52: Préparation du sel de pyridinium.

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.

¹¹¹ Kröhnke, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 225 (1963)

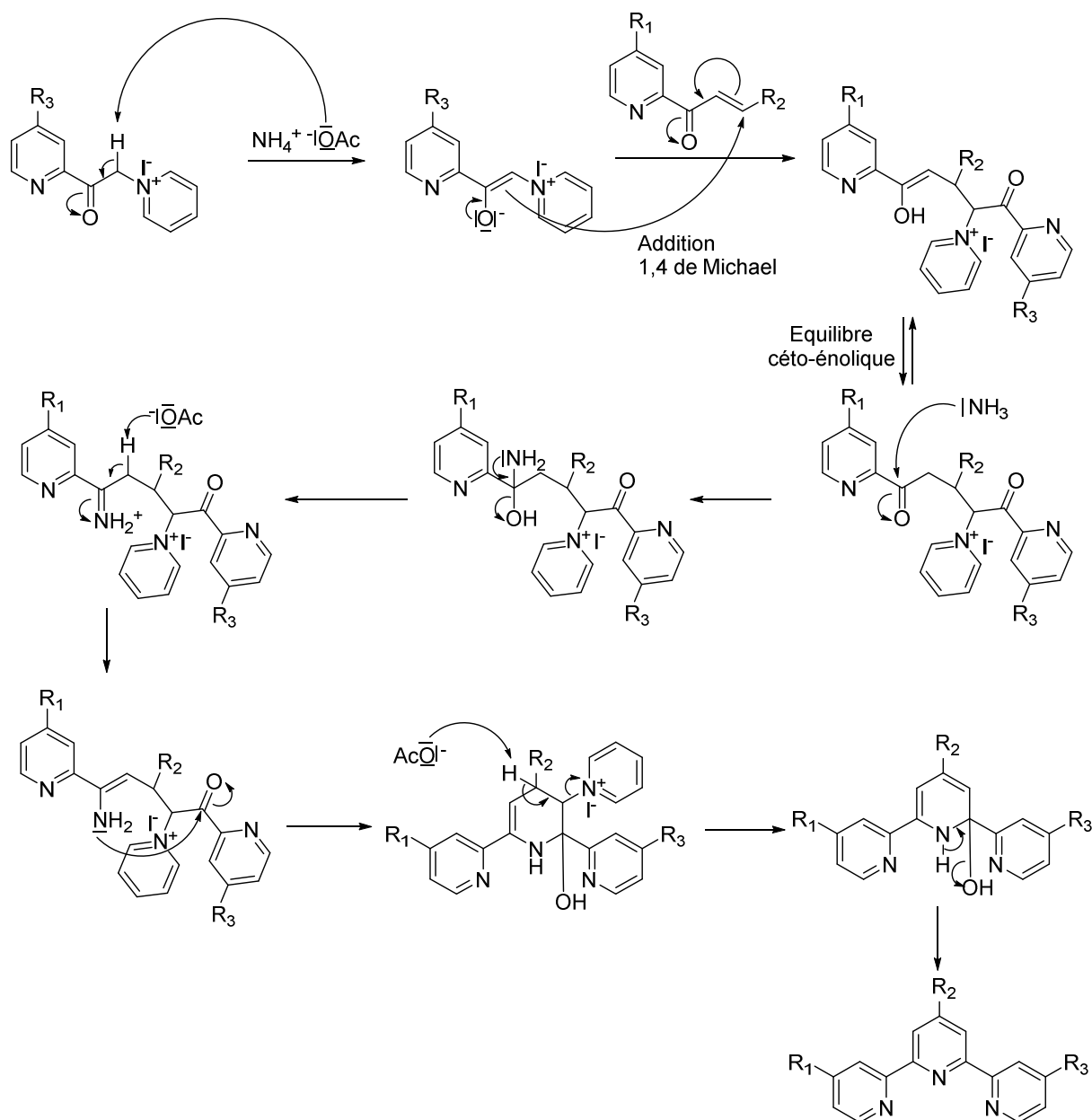


Figure 53 : Dernières étapes de la méthode de Kröhnke.

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 ioniques¹¹², d'irradiations micro-ondes¹¹³ ou encore en utilisant des conditions sans « solvants »¹¹⁴. La limitation des déchets peut aussi avoir lieu en synthétisant la terpyridine en one-pot selon la méthode de Hanan.

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

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

¹¹⁴ 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'ammoniaque¹¹⁵ (**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.

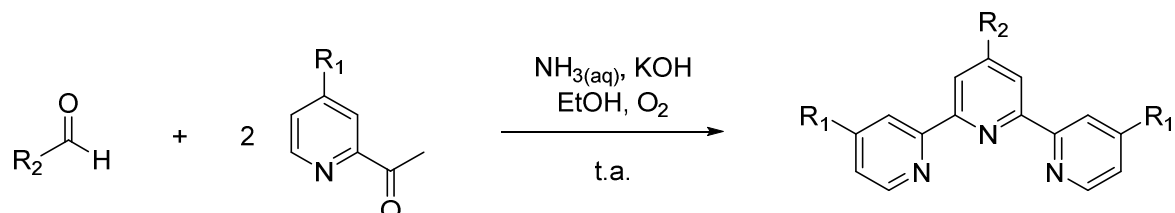


Figure 54 : Méthode de Hanan pour la synthèse des 2,2':6',2''-terpyridines.

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 symétriques avec des substituants en positions 4 et 4'' qui sont identiques, c'est la contrainte de cette approche.

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

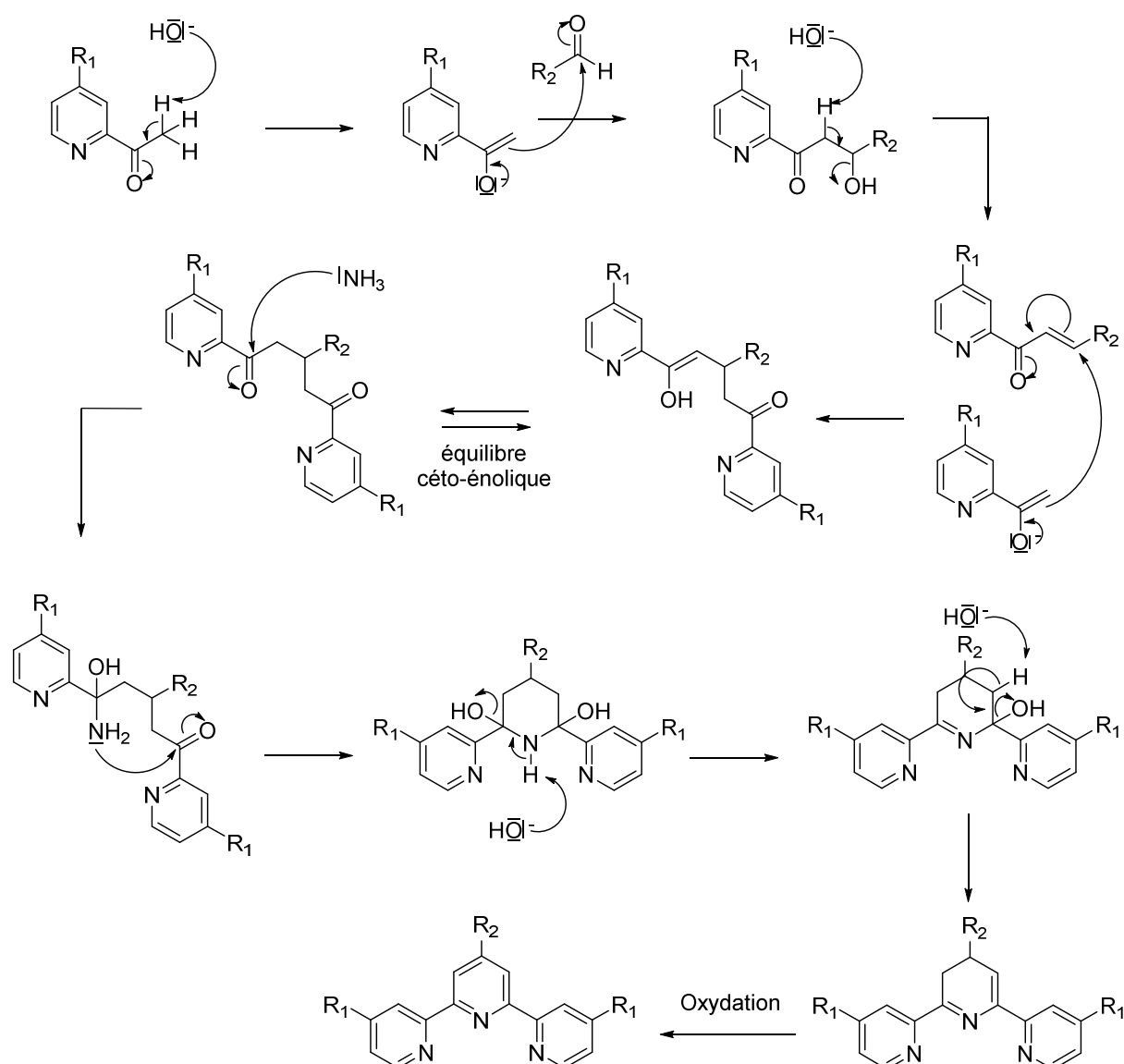


Figure 55 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une terpyridine par la méthode de Hanan.

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 électro-donneurs. 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-Alder¹¹⁶, la méthode de Pott introduisant des dithioacétales¹¹⁷, les conditions de Fallahpour pour des tpy 5,5''-disubstituées¹¹⁸ 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 Stille¹¹⁹. 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**).

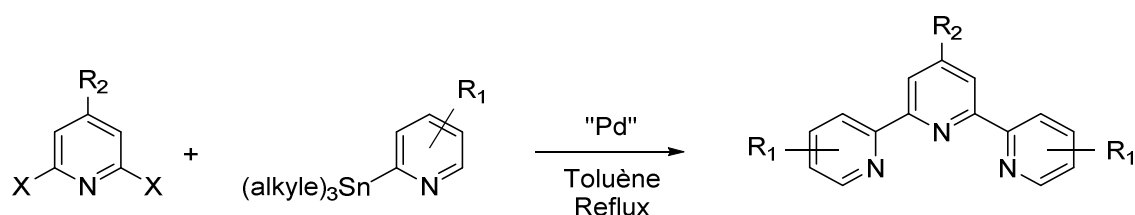


Figure 56 : Couplage de Stille pour la formation d'une 2,2':6',2''-terpyridine.

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''.

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

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

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

¹¹⁹ Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Ilarduya, J. M. & Espinet, P. *ACS Catal.* **5**, 3040 (2015)

**Chapitre 3 : Synthèses et études de
complexes de ruthénium à ligands
isothiocyanates et 2,2':6', 2''-
terpyridines trisubstituées**

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

I. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines symétriques

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

A. Élaboration des précurseurs aldéhydes et acétylpyridines

La première étape est la préparation des aldéhydes aromatiques. Ces intermédiaires ont été obtenus par *O*-alkylation avec un iodoalcane sur les substrats de départ préparés depuis la biomasse que nous avons privilégiés. 2 voies de synthèses ont été envisagées. La substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2) est d'abord possible grâce à la déprotonation de la fonction alcool par l'hydruure de sodium dans le DMF à 0°C (**Voie A, Figure 57**).

Voie A

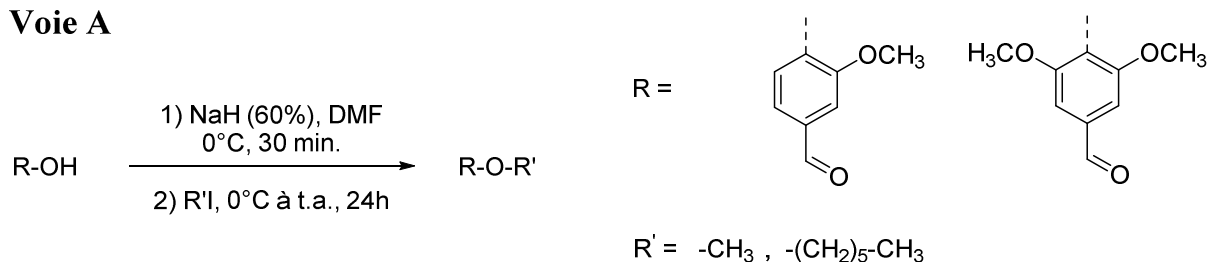


Figure 57 : Alkylation de la vanilline et du syringaldéhyde par la **voie A**.

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

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

Voie B

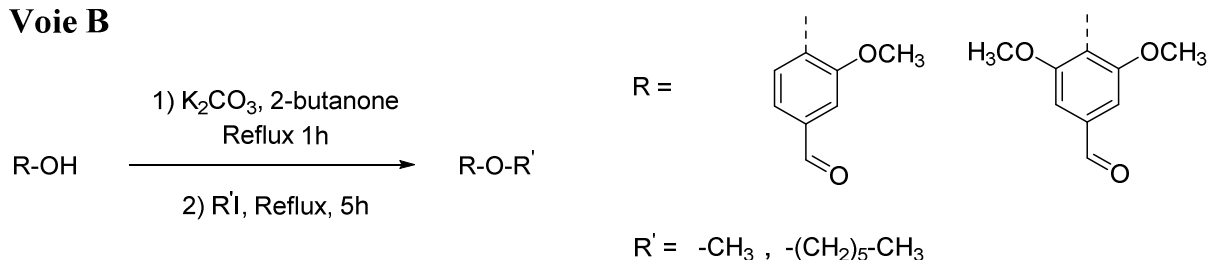
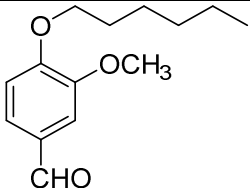
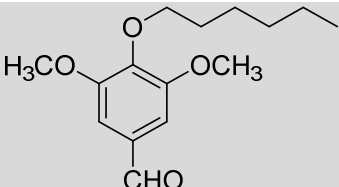
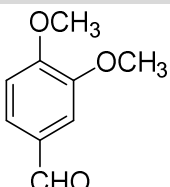
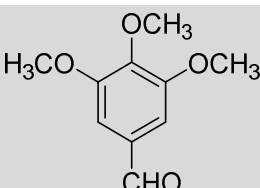


Figure 58 : Alkylation de la vanilline et du syringaldéhyde par la **voie B**.

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

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

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

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

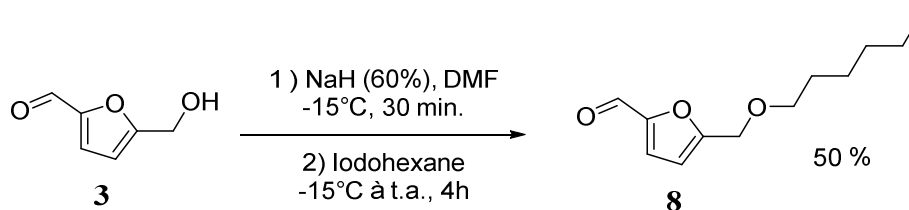


Figure 59 : Synthèse du 5-((hexyloxy)méthyl)furan-2-carbaldéhyde **8**.

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

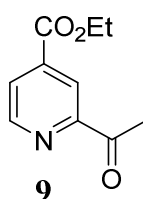


Figure 60 : Structure du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9**.

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

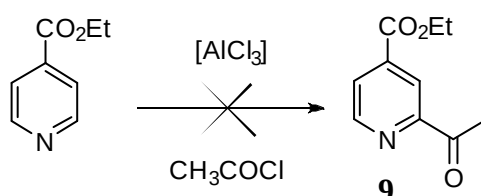


Figure 61 : Acylation de Friedel et Crafts impossible sur le 4-isonicotinate d'éthyle.

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

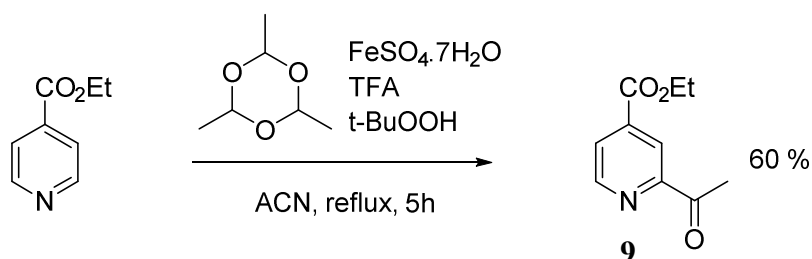


Figure 62 : Synthèse du 2-acétylisonicotinate d'éthyle **9**.

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

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

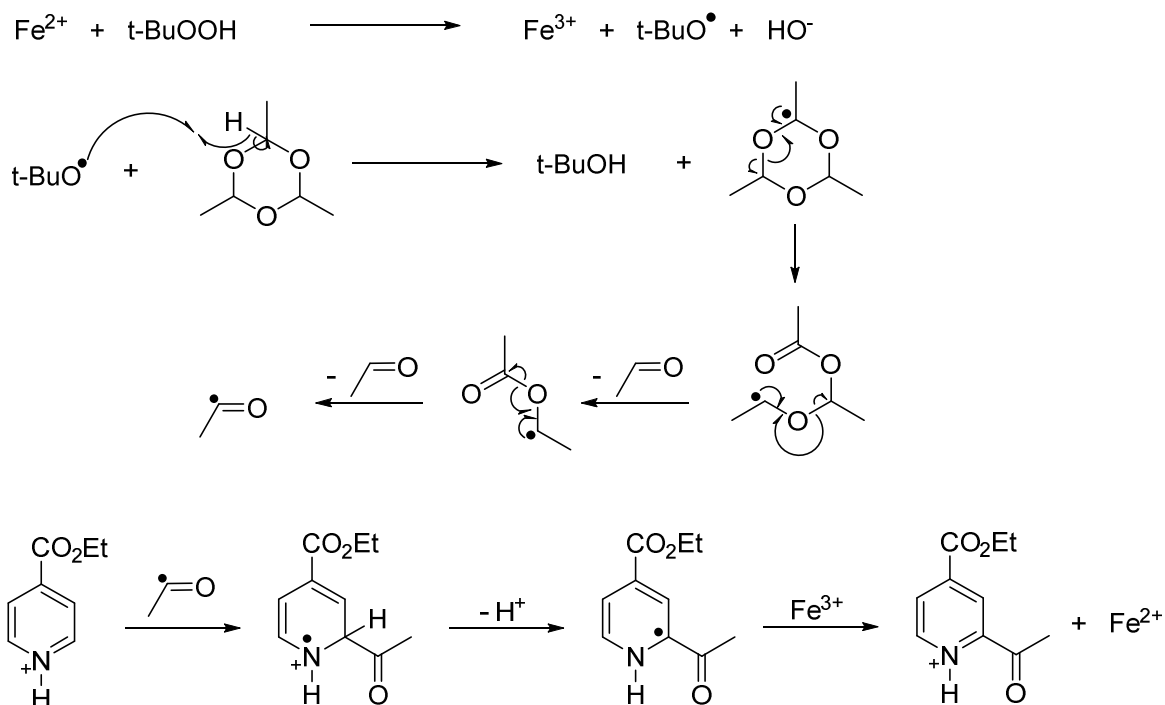


Figure 63 : Mécanisme radicalaire de la réaction d'acylation.

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

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

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

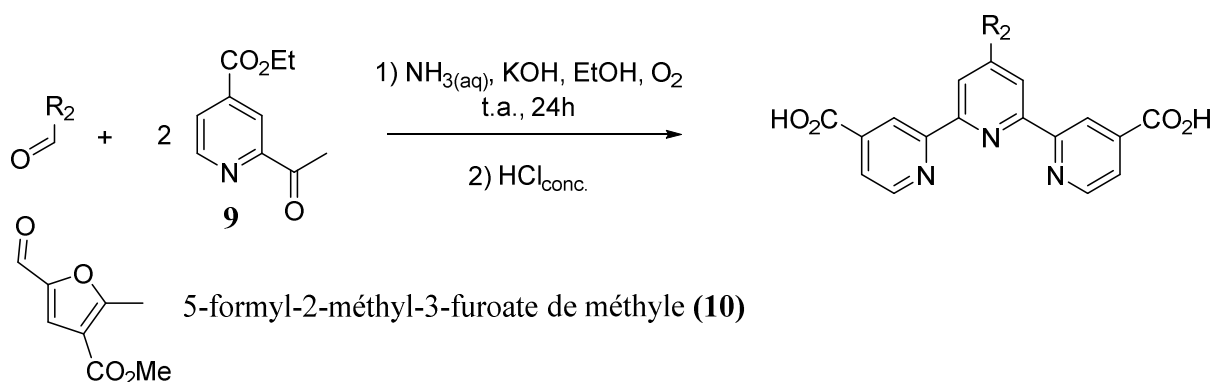
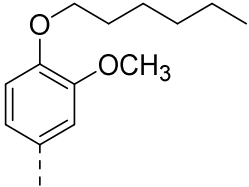
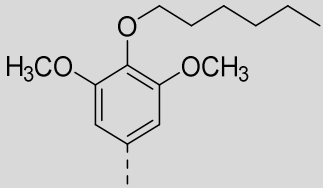
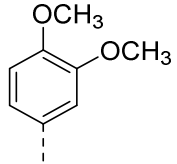
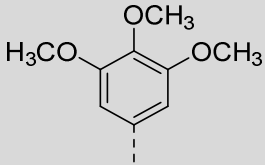
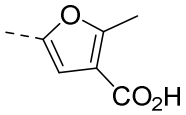
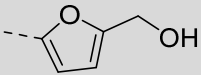
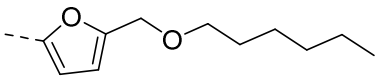


Figure 64 : Synthèses des dérivés acide [2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylique.

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

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

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

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

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

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

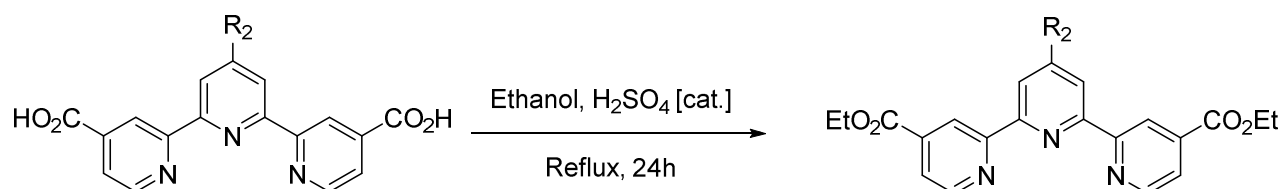


Figure 65 : Estérification des ligands terpyridines.

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

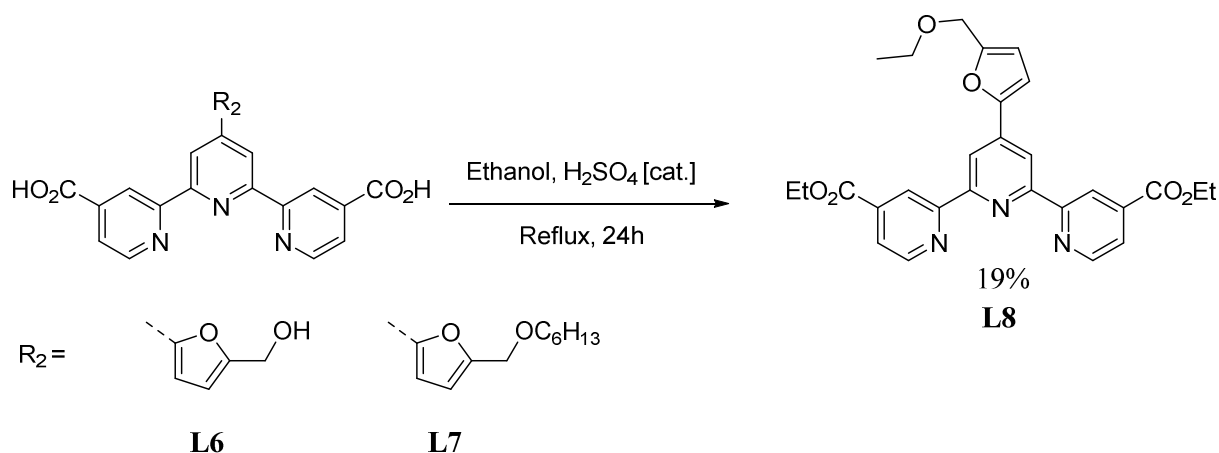


Figure 66 : Estérification des dérivés terpyridines substituées en 4' par des dérivés furanes.

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

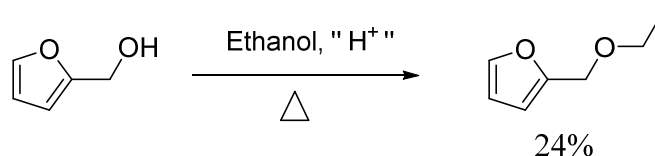


Figure 67 : Synthèse du 2-éthoxyméthylfurane.

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

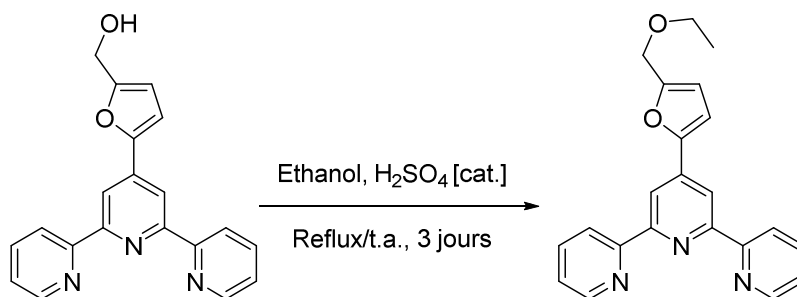


Figure 68 : Étude de la stabilité d'une terpyridine en conditions acides.

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

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

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

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

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

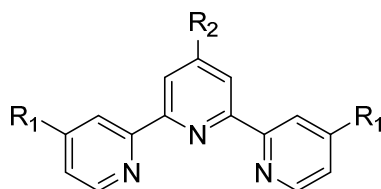


Tableau 3 : Résultats des synthèses d'estérifications.

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

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

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

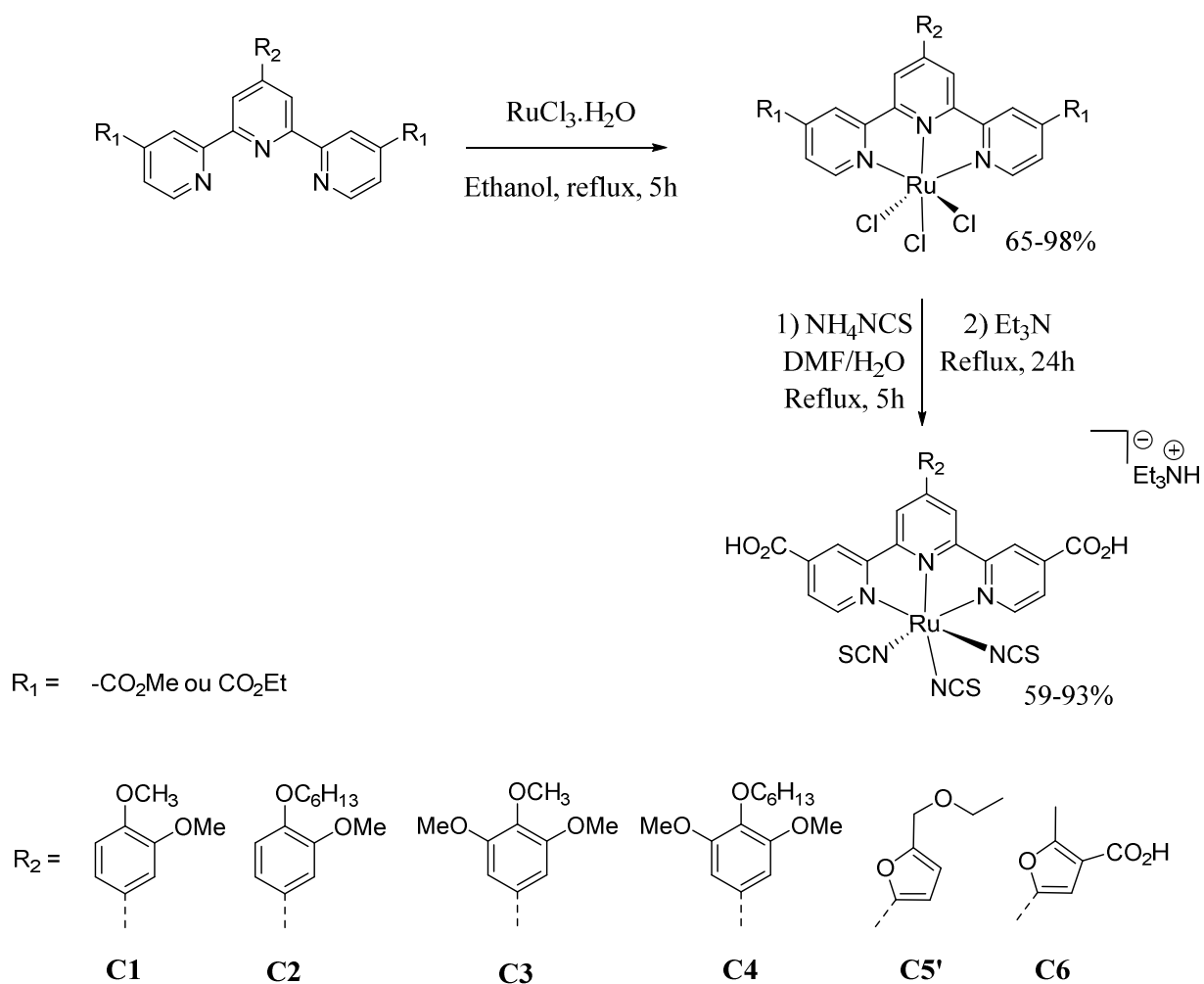


Figure 69 : Élaboration des complexes de ruthénium.

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

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

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

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

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

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

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

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

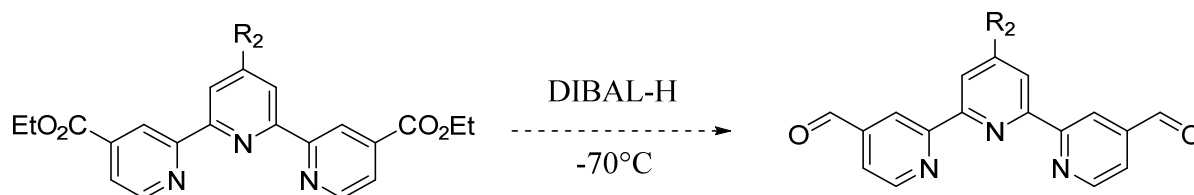


Figure 70 : Conditions de réductions d'esters en aldéhydes par le DIBAL-H.

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

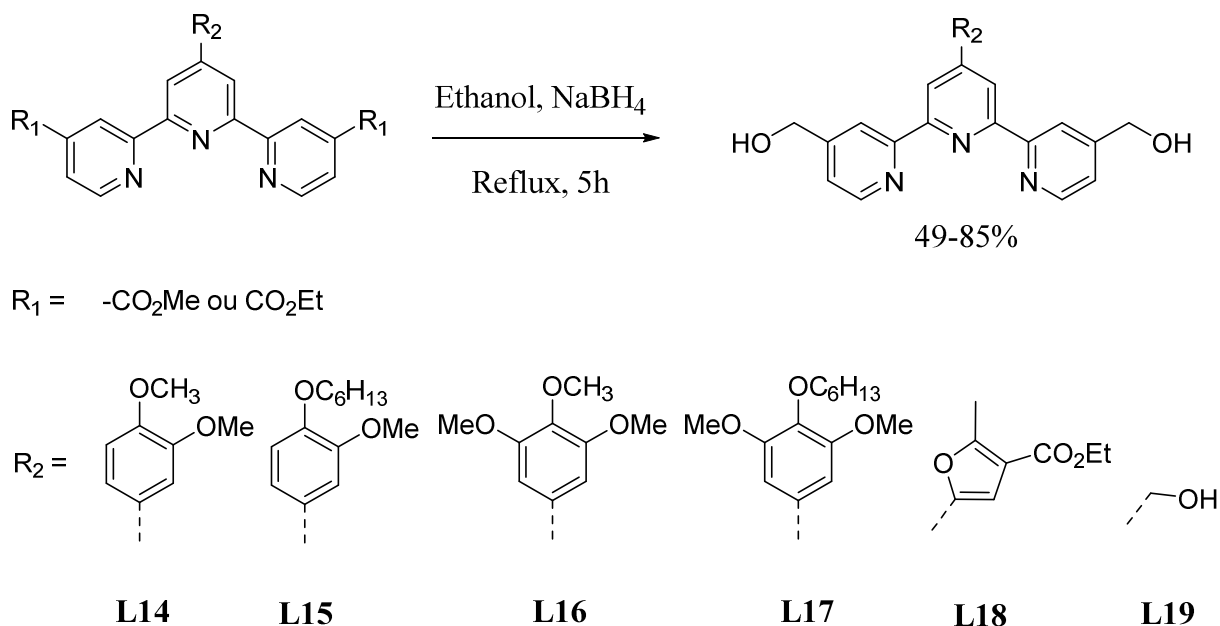


Figure 71 : Synthèse des dérivés 4,4''-dihydroxyméthyl-2,2':6',2''-terpyridines.

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

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

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

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

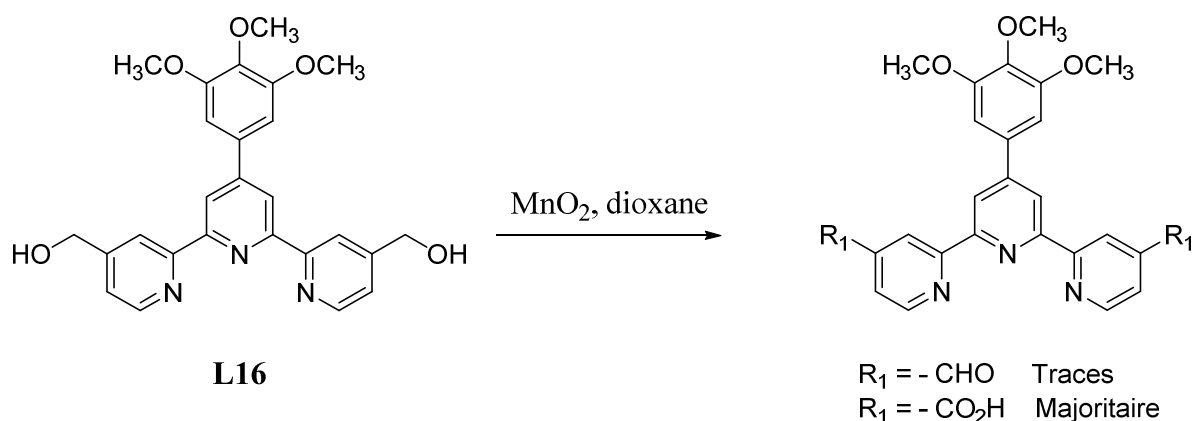


Figure 72 : Oxydation du diol par MnO₂ dans le dioxane.

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

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

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

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

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

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

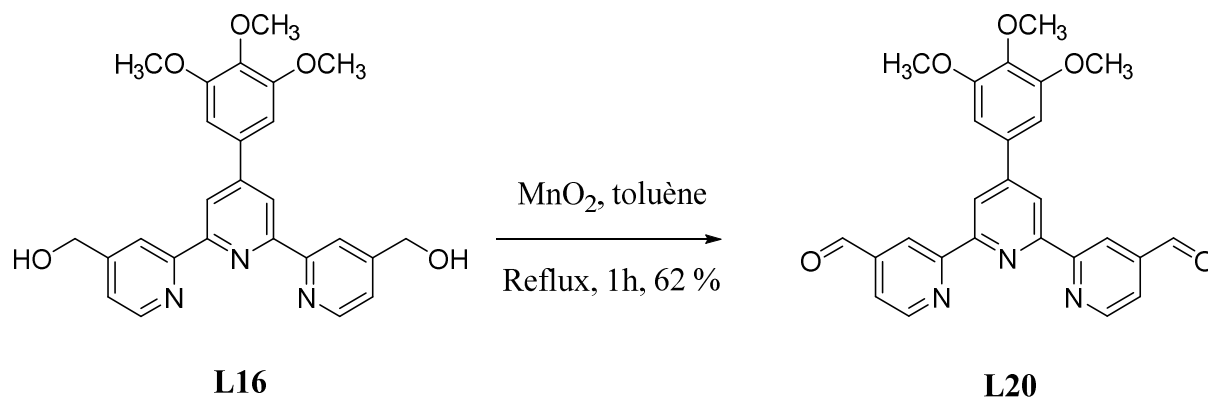


Figure 73 : Obtention du dérivé dialdéhyde **L20**.

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

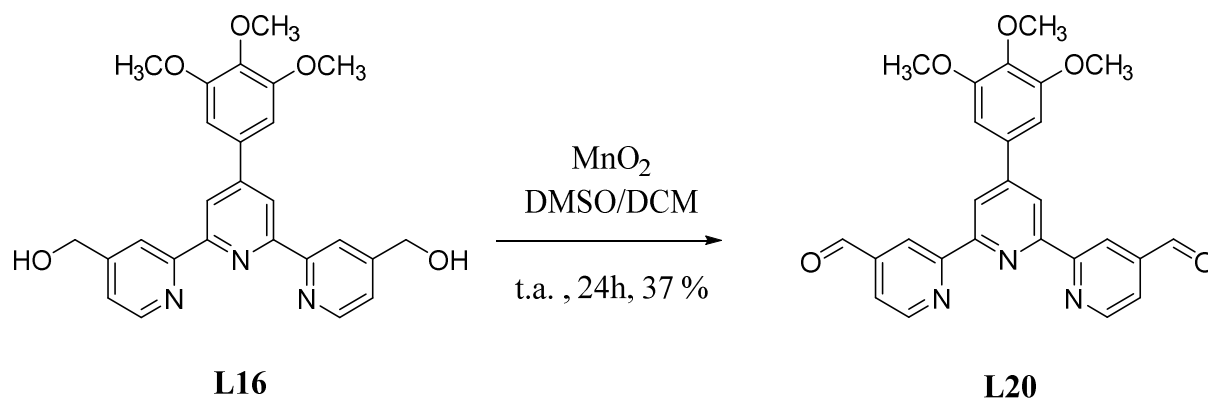


Figure 74 : Utilisation du mélange DMSO/DCM comme solvant pour l'oxydation de **L16**.

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

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

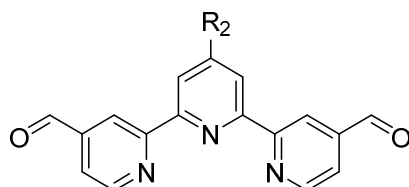


Tableau 4 : Récapitulatif des rendements obtenus pour les réactions d'oxydations.

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

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

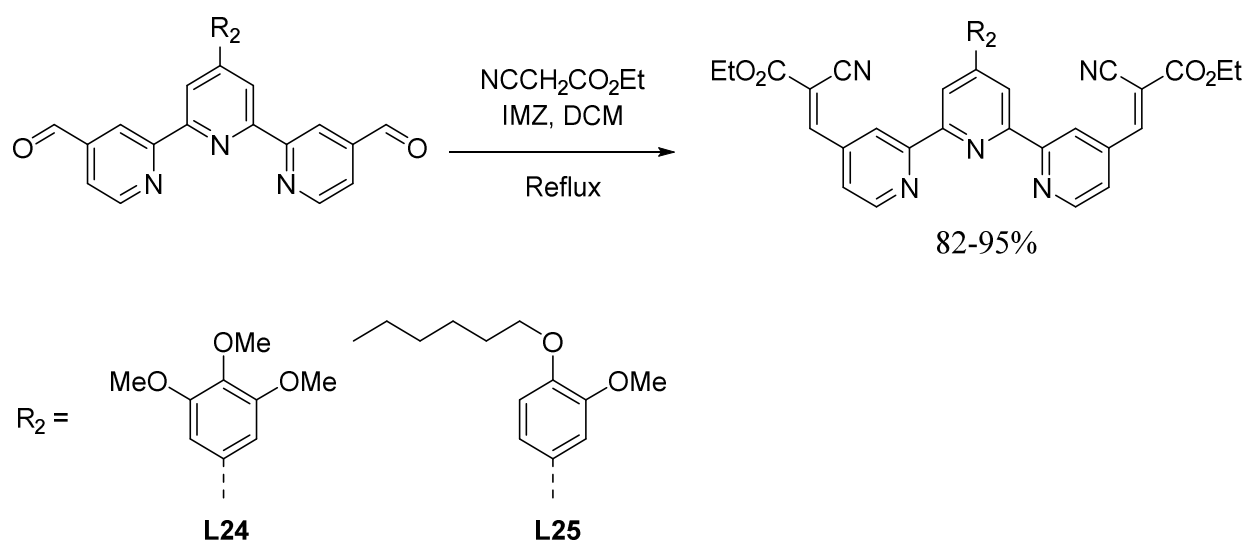


Figure 75 : Condensation de Knoevenagel sur les dérivés dialdéhydes.

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

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

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

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

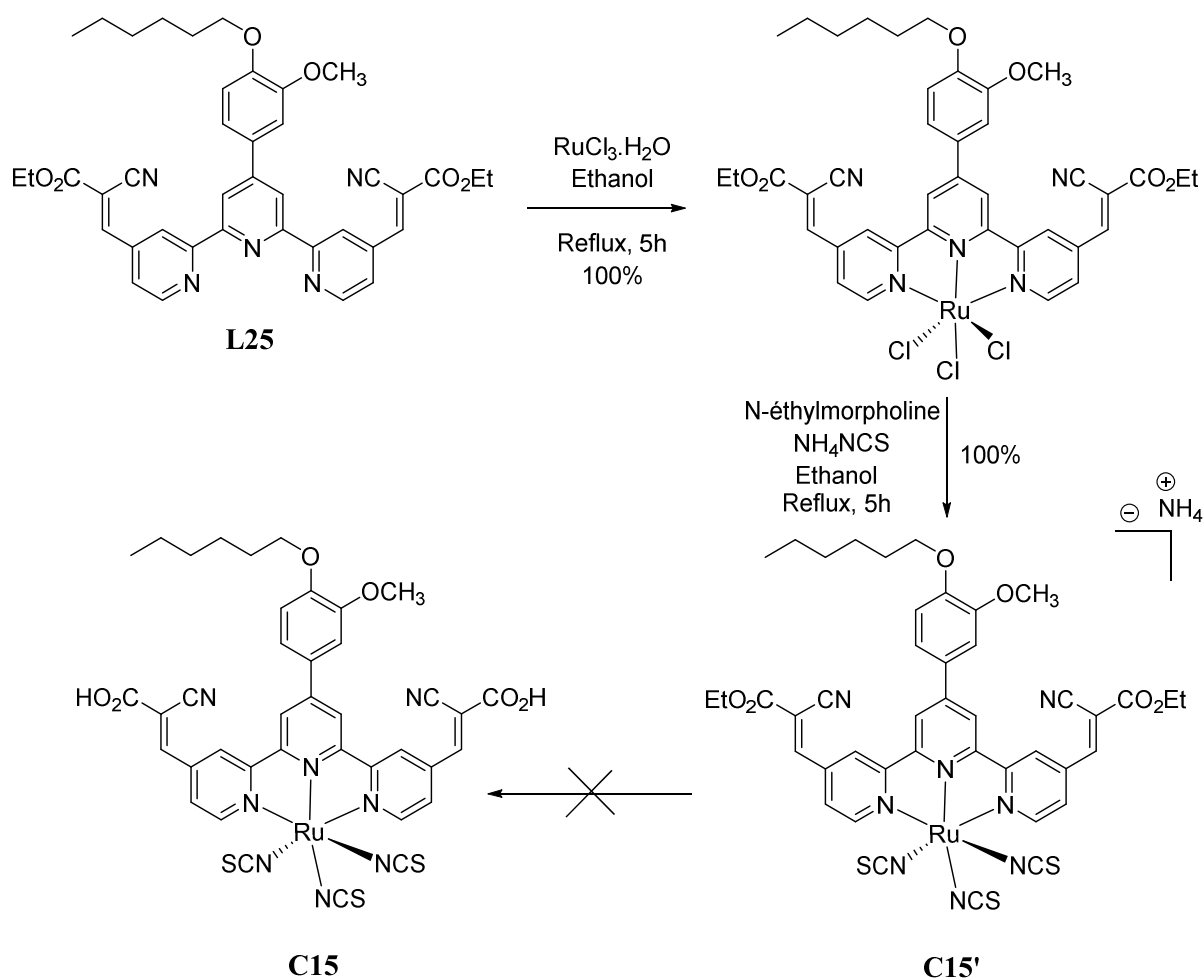


Figure 76 : Synthèse du complexe **C15'**.

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

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

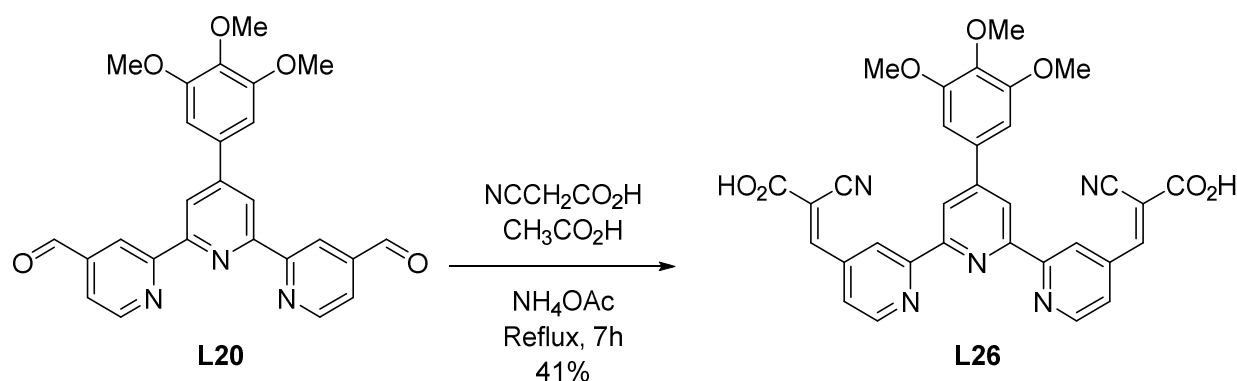


Figure 77 : Condensation de Knoevenagel sur le dérivé dialdéhyde **L20**.

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

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

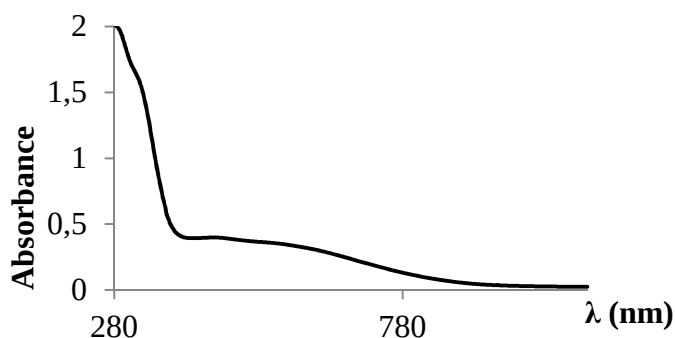


Figure 78 : Spectre d'absorption du solide obtenue après les étapes de complexation du ligand **L26**.

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

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

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

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

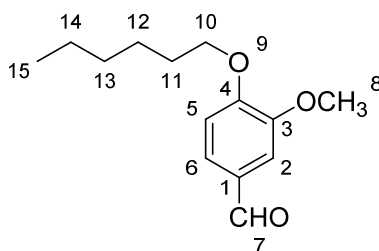
D. Partie expérimentale

Méthodes générales

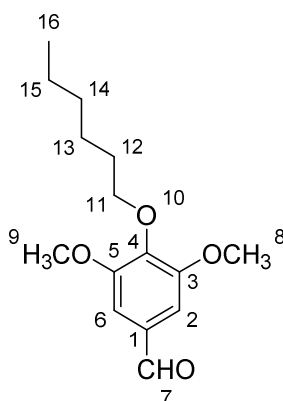
Tous les réactifs et solvants ont été achetés chez différents fournisseurs (Acros, VWR, Fischer Scientific) et utilisés sans purification supplémentaire. Les purifications par chromatographies flash ont été réalisées avec Combiflash Rf⁺ Lumen (Teledyne ISCO, Lincol, NE, USA) utilisant des colonnes de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

Procédure générale pour la préparation des aldéhydes aromatiques

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

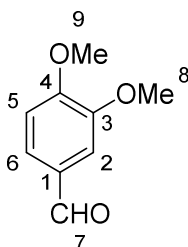
4-hexyloxy-3-méthoxybenzaldéhyde (4)

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

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

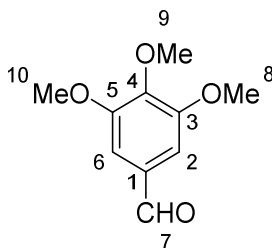
Obtenu à partir de 1,00 g de syringaldéhyde (**2**), (0,76 g, 52 %), huile incolore. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,85 (s, 1H₇), 7,11 (s, 2H_{2,6}), 4,06 (t, 2H₁₁, ³J = 6,7 Hz), 3,90 (s, 6H_{8,9}), 1,75 (quint, 2H₁₂, ³J = 5,6 Hz), 1,48-1,32 (m, 6H₁₃₋₁₅), 0,89 (t, 3H₁₆, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃,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

3,4-diméthoxybenzaldéhyde (6)

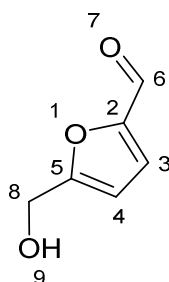


Obtenu à partir de 5,00 g de vanilline (**1**), (5,11 g, 93 %), solide blanc, pf = 44°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,85 (s, 1H₇), 7,46 (d, 1H₆, ³J = 8,3 Hz), 7,41 (s, 1H₂), 6,98 (d, 1H₅, ³J = 8,3 Hz), 3,97 (s, 3H₈), 3,94 (s, 3H₉). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 190,8 ; 154,4 ; 149,5 ; 130,0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

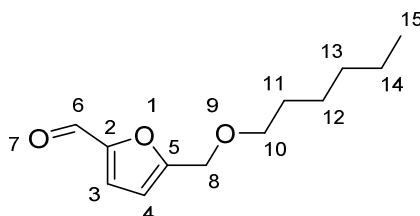
3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (7)



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

5-hydroxyméthylfurfural (3)

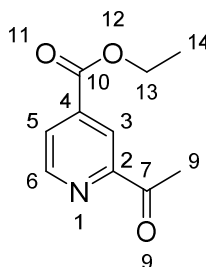
Le chlorure de tétraéthylammonium (10,1 g, 67 % en masse) est fondu à 120°C. Le fructose (4,90 g, 33 % en masse) est ajouté et le milieu est agité à 120°C durant 75 minutes. 30 mL de THF sont ajoutés et le milieu est agité au reflux durant 10 minutes. Une solution biphasique est obtenue une fois le milieu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

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

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

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

2-acétylisonicotinate d'éthyle (9)



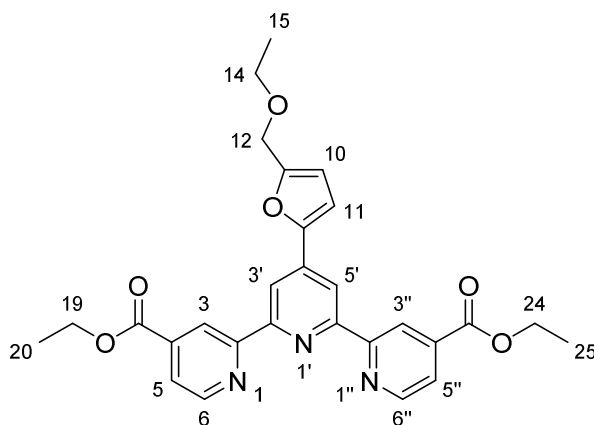
L'isonicotinate d'éthyle (7,00 g, 46,3 mmol, 1 éq) est dissout dans l'acétonitrile (90 mL). Le paralaldéhyde (30 mL, 228 mmol, excès) est ensuite ajouté. Puis, FeSO₄·7H₂O (219 mg, 0,787 mmol, 1,7 % mol), l'acide trifluoroacétique (3,61 mL, 47,2 mmol, 1,02 éq) et *t*-BuOOH à 70% dans l'eau (11,9 g, 92,6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

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

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

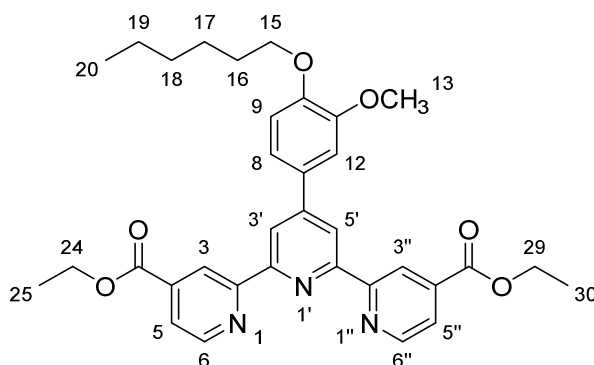
ajouté et le milieu réactionnel est agité au reflux durant 24 heures. Pour les esters éthyliques, après évaporation du solvant, une solution saturée de carbonate de sodium est ajoutée (50 mL) et la phase aqueuse est extraite avec du DCM (3x60 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (2x50 mL),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

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



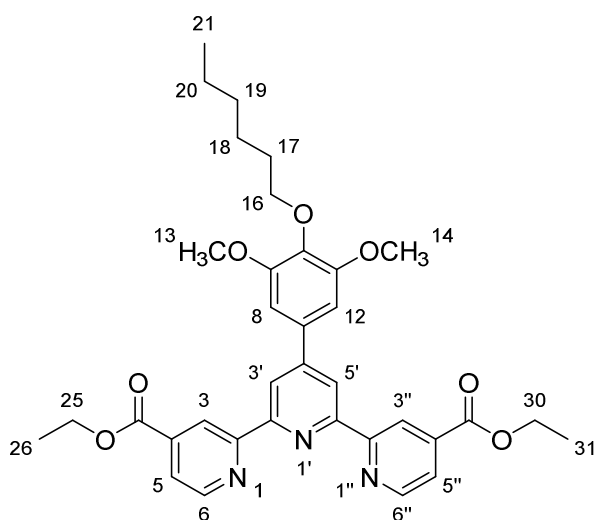
Obtenu à partir de 2,12 g du 5-(hexyloxyméthyl)furan-2-carbaldéhyde (**8**), utilisant l'éthanol pour l'estérification. (0,96 g, 19 %), pf = 118-119°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,19 (s, 2H_{3, 3''}), 8,89 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,75 (s, 2H_{3', 5'}), 7,93 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,9 Hz),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

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



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

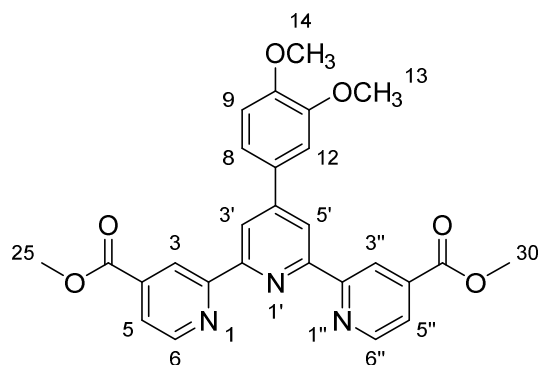
4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle
(L10)



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

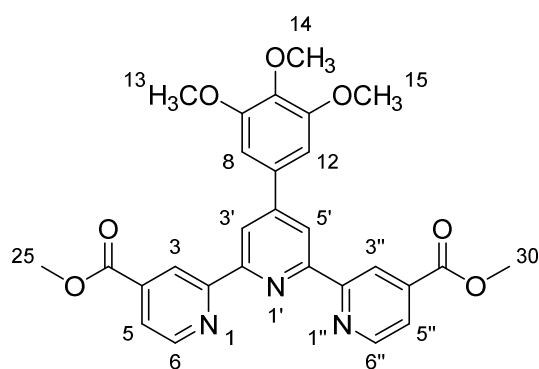
= 7,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) = 1652 ; 157,1 ; 155,3 ; 154,0 ; 150,9 ; 149,7 ; 139,0 ; 138,5 ; 133,8 ; 123,0 ; 120,9 ; 119,5 ; 104,8 ; 73,7 ; 61,9 ; 56,5 ; 31,7 ; 30,1 ; 25,5 ; 22,7 ; 14,2 ; 14,1.

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



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

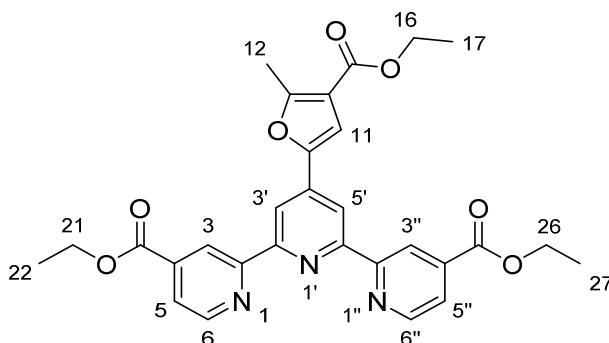
4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (L12)



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

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

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

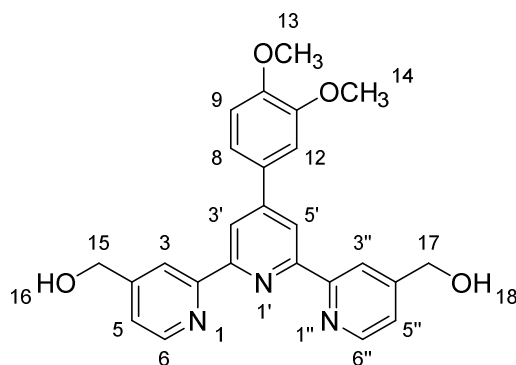


Obtenu à partir de 1,70 g du 5-formyl-2-méthyl-3-furoate de méthyle, utilisant l'éthanol pour l'estérification. (1,50 g, 24 %), pf = 153-154°C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) = 9,15 (s, 2H_{3, 3''}), 8,87 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,67 (s, 2H_{3', 5'}), 7,92 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 4,8 Hz), 7,36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

Procédure générale pour la synthèse des poly-diols.

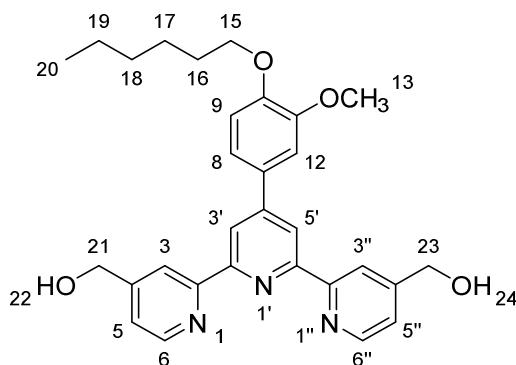
100 mL d'éthanol sont versés sur le dérivé diester (1,00 g, 1 éq). Le borohydrure de sodium est ensuite ajouté (10 éq) et le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est évaporé et 50 mL d'eau distillée sont additionnés. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec l'eau distillée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

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



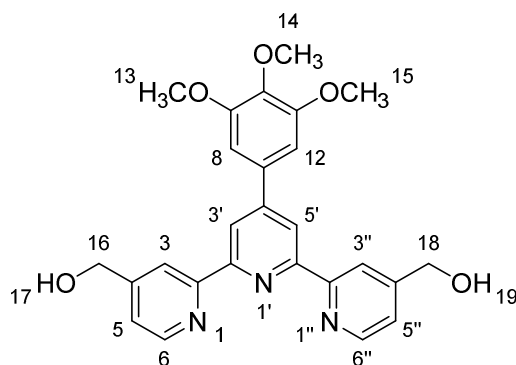
(0,75 g, 85 %), pf = 227°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,67 (s, 2H_{3',5'}), 8,57 (s, 2H_{3,3''}), 7,46 (m, 4H_{5,5'',8,12}), 7,15 (d, 1H₉, ³J = 8,4 Hz), 5,58 (t, 2H_{16,18}, ³J = 5,4 Hz), 3,78 (d, 4H_{15,17}, ³J = 5,4 Hz), 3,91 (s, 3H₁₄), 3,84 (s, 3H₁₃).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

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



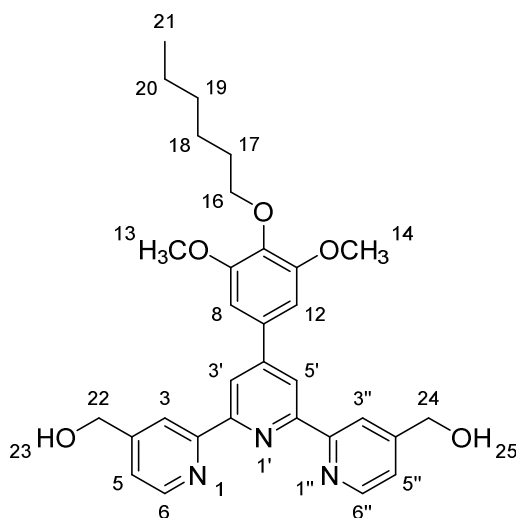
(0,62 g, 72 %), pf = 180-182 °C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,67 (s, 2H_{3',5'}), 8,58 (s, 2H_{3,3''}), 7,46 (m, 4H_{5,8,12,5''}), 7,13 (d, 1H₉, ³J = 8,1 Hz), 5,65 (t, 2H_{22,24}, ³J = 5,3 Hz), 4,72 (d, 4H_{21,23}, ³J = 5,3 Hz), 4,02 (t, 2H₁₅, ³J = 6,5 Hz),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

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



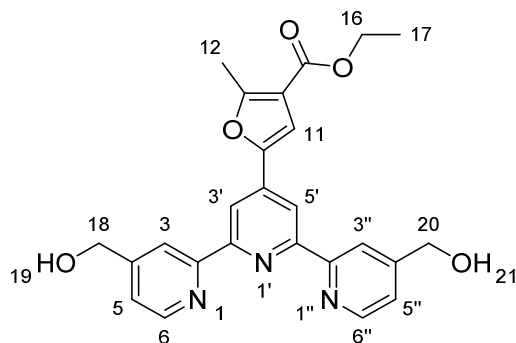
(0,61 g, 68 %), pf = 117-125°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,70 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,65 (s, 2H_{3', 5'}), 8,57 (s, 2H_{3, 3''}), 7,46 (d, 2H_{5, 5''}, ³J = 5,1 Hz), 7,11 (s, 2H_{8, 12}), 5,62 (t, 2H_{17, 19}, ³J = 5,4 Hz), 4,71 (d, 4H_{16, 18}, ³J = 5,4 Hz), 3,92 (s, 6H_{13, 15}),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

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



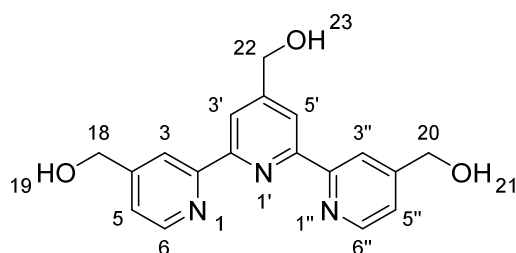
(0,61 g, 70 %), pf = 150-155°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,65 (m, 6H_{6, 6''}, 3, 3'', 3', 5'), 7,46 (m, 2H_{5, 5''}), 7,10 (m, 2H_{8, 12}), 5,67 (m, 2H_{23, 25}), 4,72 (m, 4H_{22, 24}), 3,90 (m, 8H_{13, 14, 16}), 1,63 (m, 2H₁₇), 1,42-1,30 (m, 6H₁₈₋₂₀), 0,88 (m, 3H₂₁). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75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

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



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

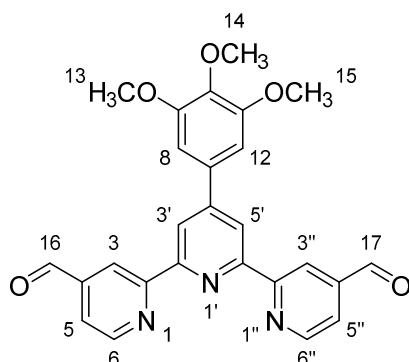
4,4',4''-trihydroxyméthyl-[2,2':6',2''-terpyridine] (L19)



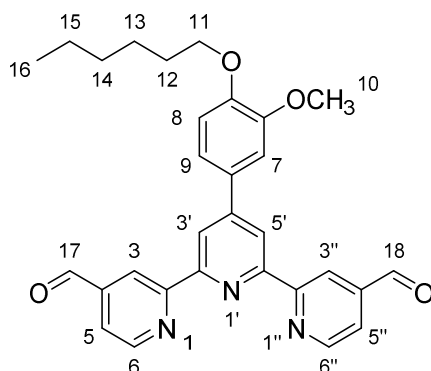
(0,47 g, 59 %), pf = 208-210°C. RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz), δ (ppm) = 8,65 (d, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz), 8,54 (s, 2H_{3',5'}), 8,44 (s, 2H_{3,3''}), 7,44 (d, 2H_{5,5''}, ³J = 4,8 Hz), 5,06 (s, 3H_{19,21,23}), 4,73 (s, 2H₂₂), 4,70 (s, 4H_{18,20}). RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz), δ (ppm) = 155,6 ; 155,4 ; 154,5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

Procédure générale pour la préparation des dialdéhydes

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

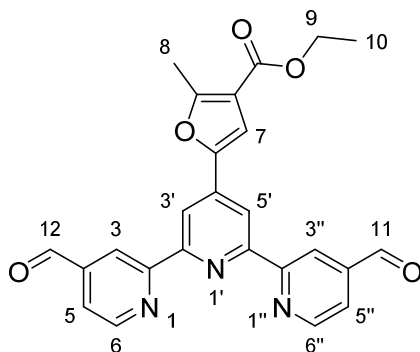
4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L20**)


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

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


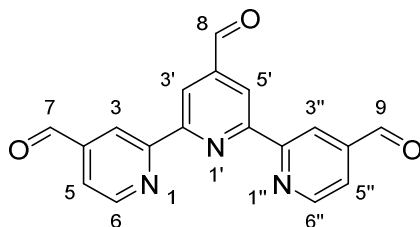
Obtenu à partir de 500 mg de 4,4''-dihydroxyméthyl-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**L15**), solide jaune pâle, (153 mg, 32 %), pf = 148-151°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,27 (s, 2H_{17, 18}), 9,01 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 1,3 Hz), 8,95 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,9 Hz),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

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



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

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

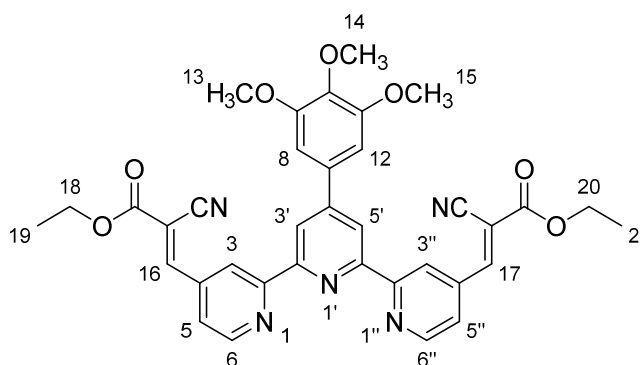


Le dérivé triol (**L19**) (250 mg, 0,773 mmol, 1 éq) est dissout dans le minimum de DMSO (5 mL) et 20 mL de DCM sont ajoutés. MnO₂ activé 88% (4,58 g, 46,4 mmol, 60 éq) est ajouté et le milieu est agité au reflux du DCM durant une heure. Le milieu est filtré sur célite et rincé avec un mélange DMSO/DCM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

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

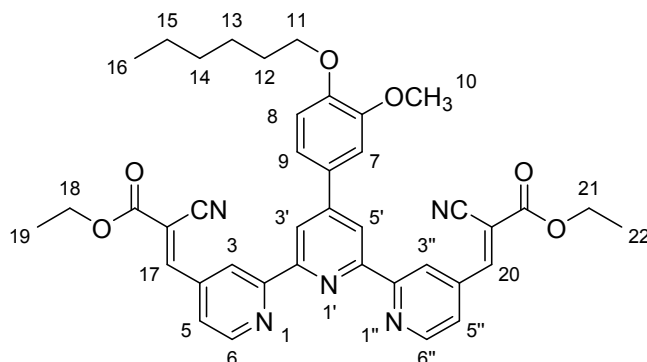
Le dérivé dialdéhyde (1 éq), l'imidazole (30 % mol) et le cyanoacétate d'éthyle (1 éq) sont dissouts dans du DCM (20 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 3 heures. De l'eau distillée est ajoutée (25 mL) ainsi qu'une solution saturée de chlorure de sodium (25 mL). La phase aqueuse est extraite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

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



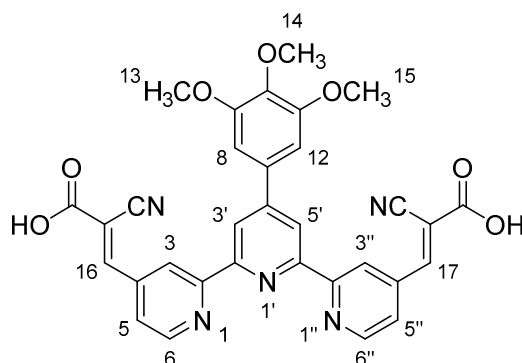
Obtenu à partir de 60 mg de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarbaldéhyde (**L20**), (78 mg, 95 %), pf = 233-235°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,39 (d, 2H_{3, 3''}, ⁴J = 0,8 Hz), 8,89 (d, 2H_{6, 6''}, ³J = 5,1 Hz), 8,72 (s, 2H_{3', 5'}), 8,45 (s, 2H_{16, 17}), 7,85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

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



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

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



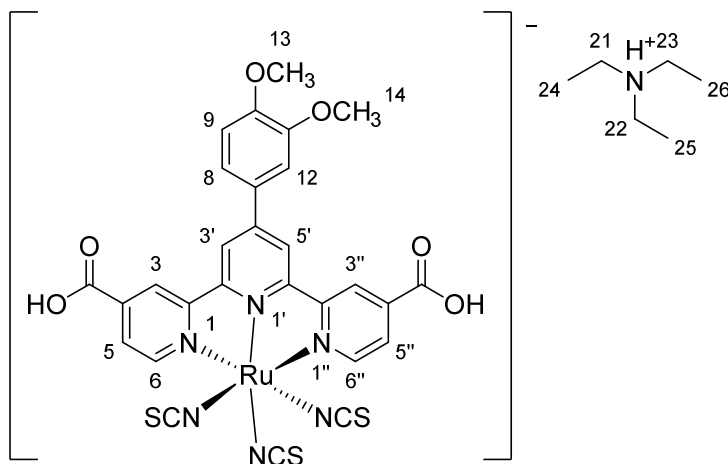
Dans un tube de schlenk sous atmosphère inerte, le dialdéhyde (**L20**) (200 mg, 0,439 mmol, 1 éq) est mis avec 3 cristaux d'acétate d'ammonium et l'acide cyanoacétique (3 éq). Le milieu subit des cycles vide/argon durant 15 minutes. Puis l'acide acétique glacial est ajouté

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

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

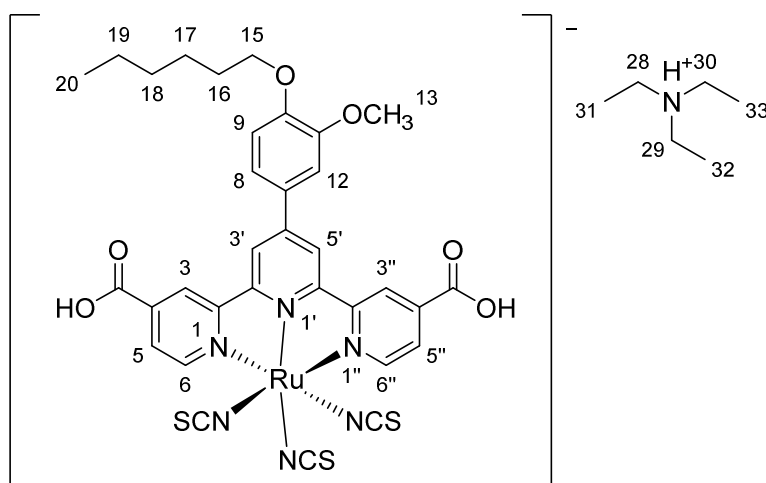
Le diester (1 éq) est dissout dans le minimum de chloroforme. Le trichlorure de ruthénium (III) monohydraté (1,25 éq) est ajouté avec de l'éthanol (100 mL/g). Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le chloroforme est évaporé. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'éthanol jusqu'à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

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



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

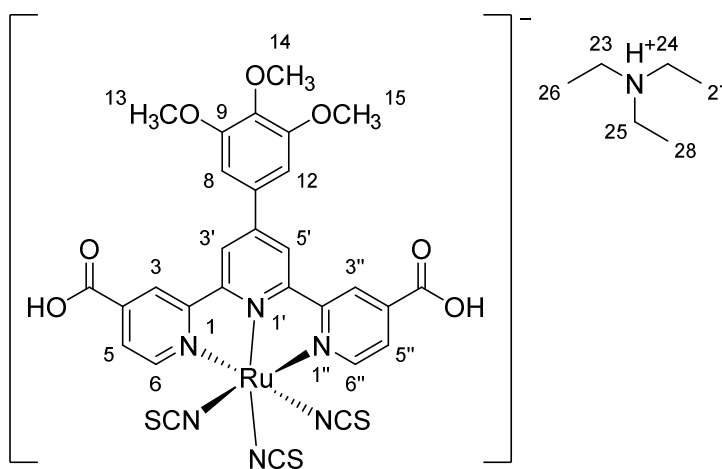
Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]
ruthénium (II) de triéthylammonium (**C2**)



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

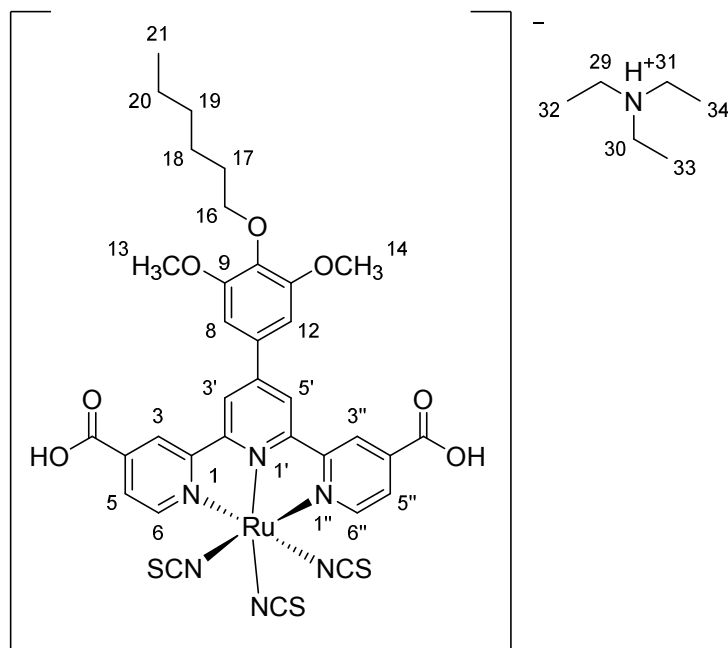
MHz), δ (ppm) = 9,11 (m, 2H₃, 3''), 8,37 (m, 2H₆, 6''), 8,07-7,95 (m, 5H₉, 3', 5', 5, 5''), 7,40 (m, 1H₁₂), 6,86 (m, 1H₈), 4,09 (t, 2H₁₅, ³J = 6,3 Hz), 4,00 (s, 3H₁₃), 3,10 (q, 6H₂₈₋₃₀, ³J = 7,2 Hz), 1,78 (quint, 2H₁₆, ³J = 6,9 Hz), 1,47-1,35 (m, 6H₁₇₋₁₉), 1,18 (t, 9H₃₁₋₃₃, ³J = 7,2 Hz), 0,91 (t, 3H₂₀, ³J = 6,2 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,2 ; 160,0 ; 154,0 ; 150,3 ; 149,8 ; 144,8 ; 139,1 ; 137,1 ; 137,0 ; 129,6 ; 127,2 ; 122,7 ; 121,6 ; 120,3 ; 113,5 ; 112,6 ; 68,8 ; 56,7 ; 46,2 ; 31,5 ; 29,2 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,4 ; 9,1.

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



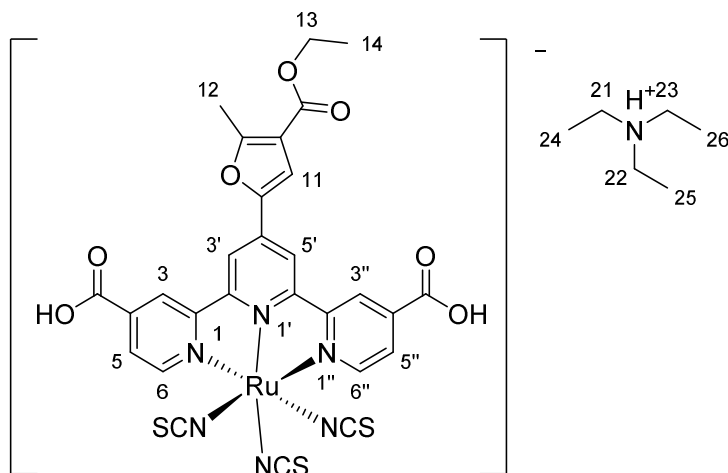
Obtenu à partir de 100 mg de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diméthyle (**L11**), (85 mg, 65 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,14 (s, 2H₃, 3''), 9,06 (d, 2H₆, 6'', ³J = 4,8 Hz), 9,03 (s, 2H_{3'}, 5'), 8,24 (d, 2H₅, 5'', ³J = 4,8 Hz), 7,47 (s, 2H₈, 12), 4,02 (s, 6H₁₃, 15), 3,78 (s, 3H₁₄), 3,10 (m, 6H₂₃₋₂₅), 1,18 (t, 9H₂₆₋₂₈, ³J = 6,2 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,8 ; 160,1 ; 160,0 ; 154,0 ; 153,8 ; 145,1 ; 139,3 ; 138,8 ; 137,2 ; 133,1 ; 129,7 ; 127,3 ; 122,7 ; 121,2 ; 106,5 ; 60,7 ; 57,0 ; 46,2 ; 9,1.

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



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

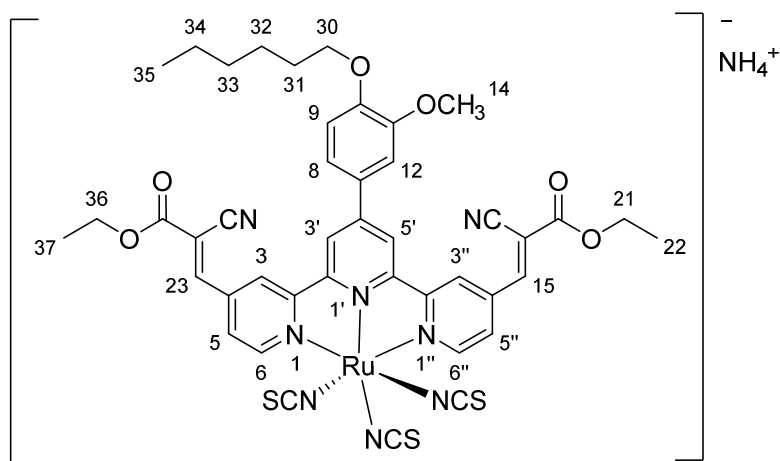
Triisothiocyanato-4,4''-dicarboxy-4'-(4-(carboxyéthyl)-5-méthylfuran)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) triisothiocyanate de triéthylammonium (C6)



Obtenu à partir de 300 mg de 4'-(4-(éthoxycarbonyl)-5-méthylfuran-2-yl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4,4''-dicarboxylate de diéthyle (**L13**), (356 mg, 70 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,07-8,81 (m, 6H₆, 6'', 3', 5', 3, 3''), 8,82 (d, 2H₅, 5'', ³J = 4,6 Hz), 7,96 (s, 1H₁₁), 4,32 (q, 2H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 3,09 (q, 6H₂₁₋₂₃, ³J = 7,1 Hz), 2,62 (s, 3H₁₂), 1,37 (t, 3H₁₄, ³J = 7,0 Hz), 1,17 (t, 9H₂₄₋₂₆, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (DMSO d₆, 100 MHz), δ (ppm) = 165,1 ; 165,6 ; 160,5 ; 159,6 ; 159,0 ; 153,3 ; 148,3 ; 138,9 ; 136,9 ; 132,2 ; 129,4 ; 126,8 ; 121,9 ; 115,7 ; 115,6 ; 111,3 ; 60,2 45,6 ; 40,0 ; 14,1 ; 8,5.

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

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



(80 mg, quantitatif). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,30-7,45 (m, 13H_{arom}, 15, 23), 4,40 (m, 4H_{21,36}), 4,10 (m, 2H₃₀), 3,99 (s, 3H₁₄), 1,78 (m, 2H₃₁), 1,47-1,34 (m, 6H₃₂₋₃₄), 1,36 (m, 6H_{22, 37}), 0,91 (m, 3H₃₅).

II. Préparation des complexes de ruthénium à ligands terpyridines dissymétriques

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

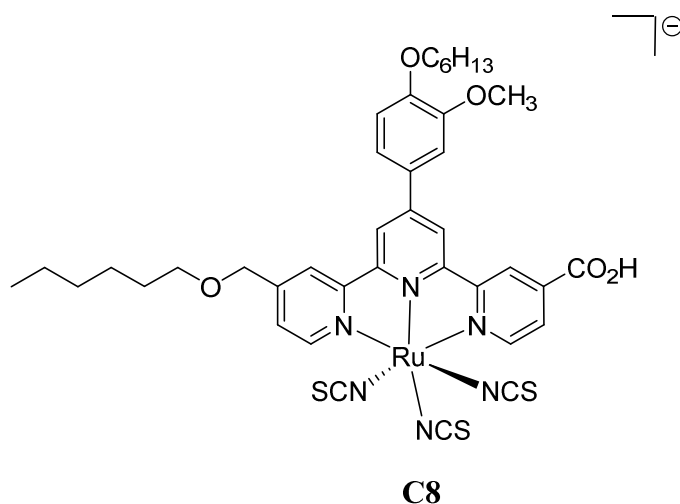


Figure 79 : Structure du complexe **C8**.

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

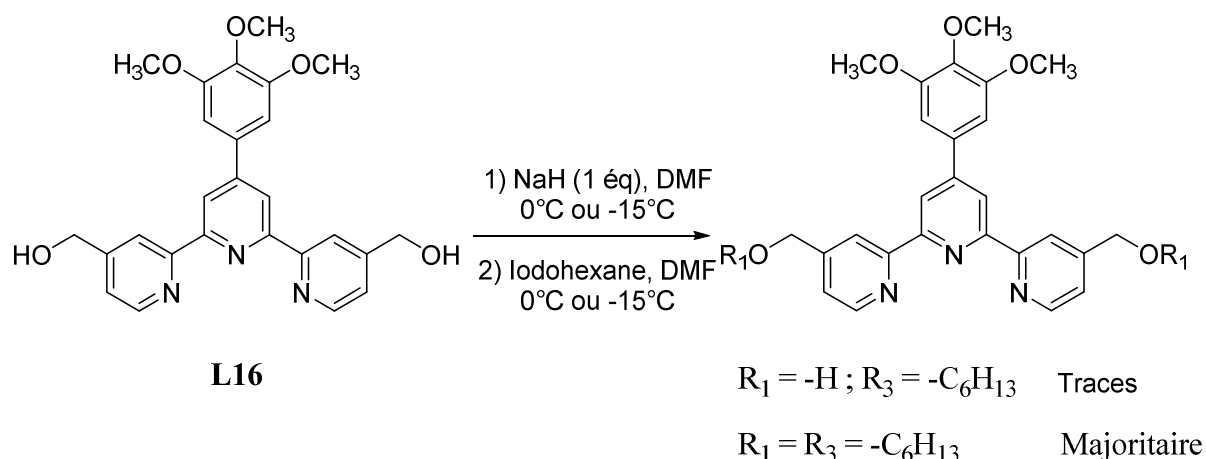


Figure 80 : Alkylation du dérivé diol **L16**.

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

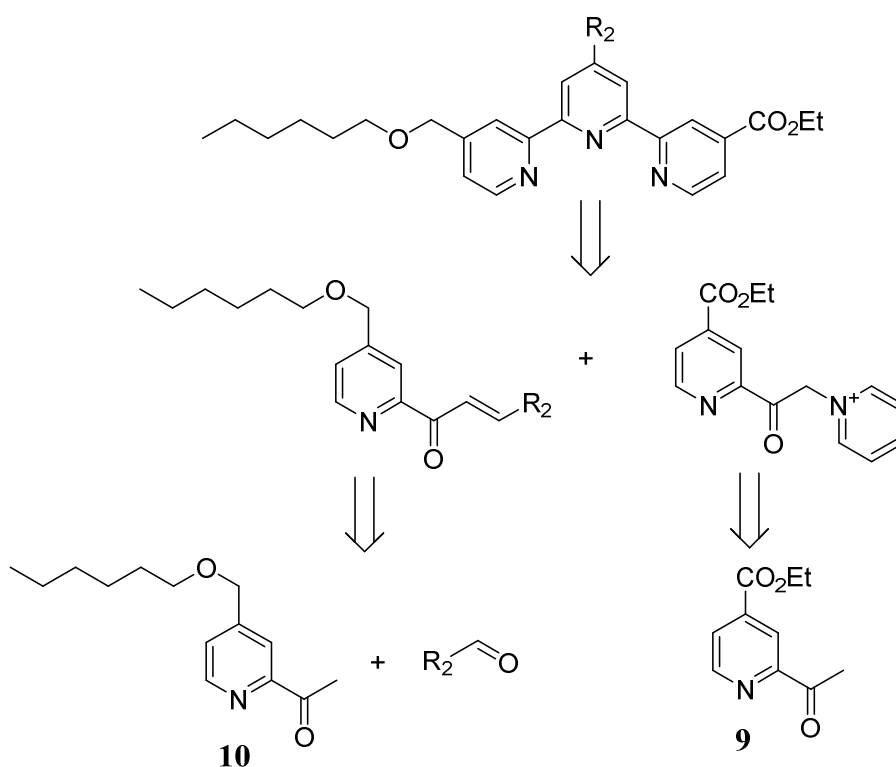


Figure 81 : Rétrosynthèse pour l'élaboration de terpyridines dissymétriques.

A. 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.

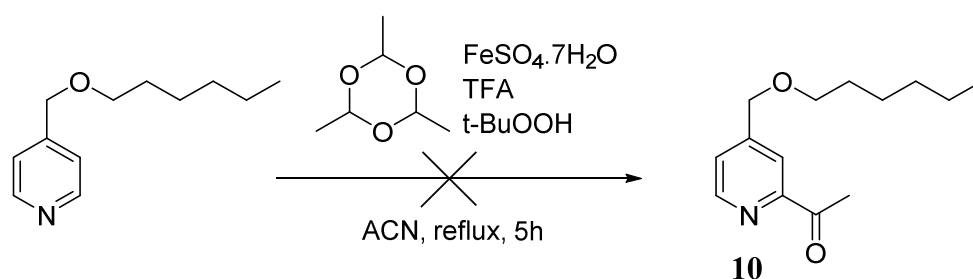


Figure 82 : Échec de l'acylation sur la 4-(hexyloxyméthyl)pyridine par la méthode de Caronna.

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)

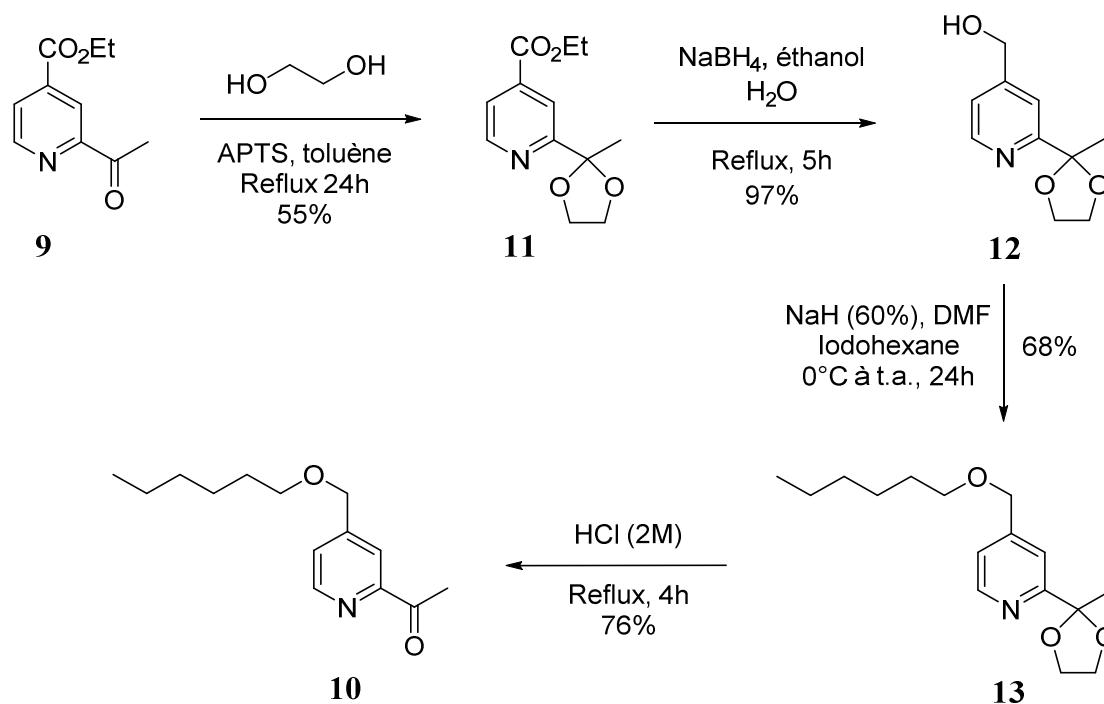


Figure 83 : Synthèse de la 1-[(4-hexyloxyméthyl)pyridin-2-yl]éthanone **10**.

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.

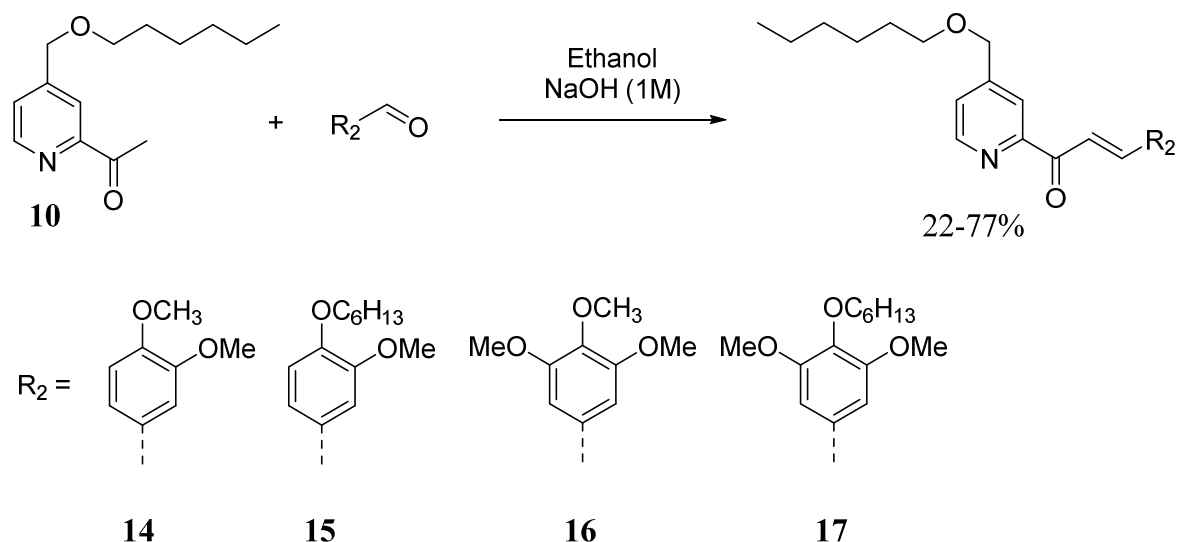
B. Élaboration des azachalcones

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**).

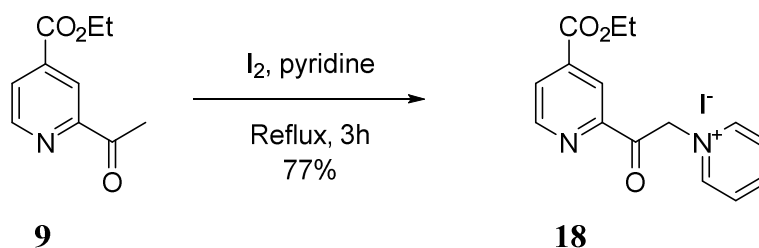


Figure 85 : Synthèse du iodure de 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium (**18**).

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)

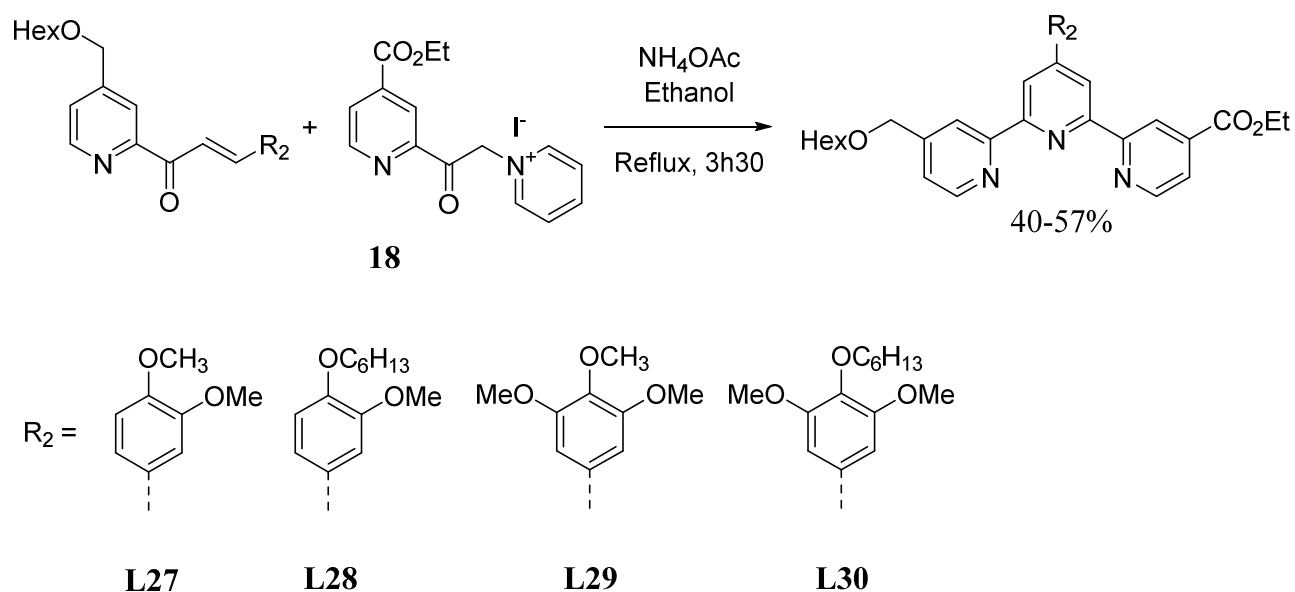
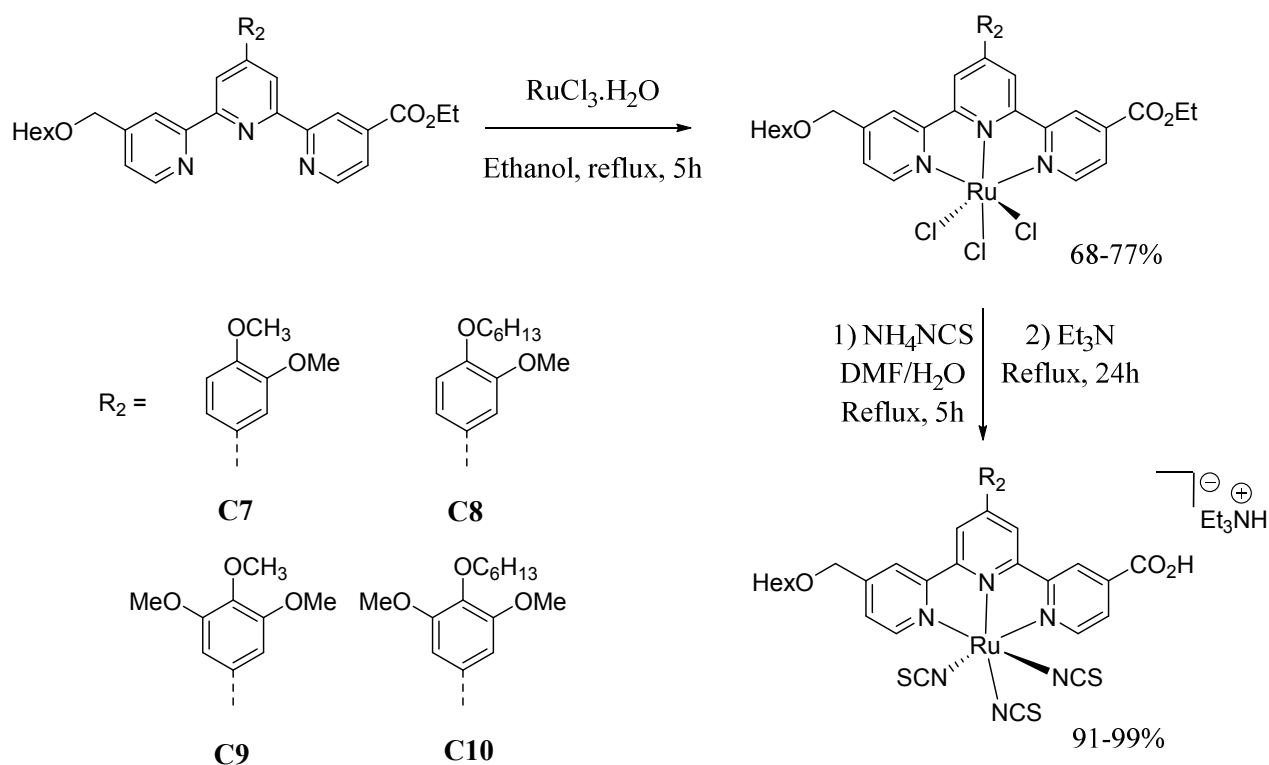


Figure 86 : Synthèse des terpyridines d'après la méthode de Kröhnke.

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.

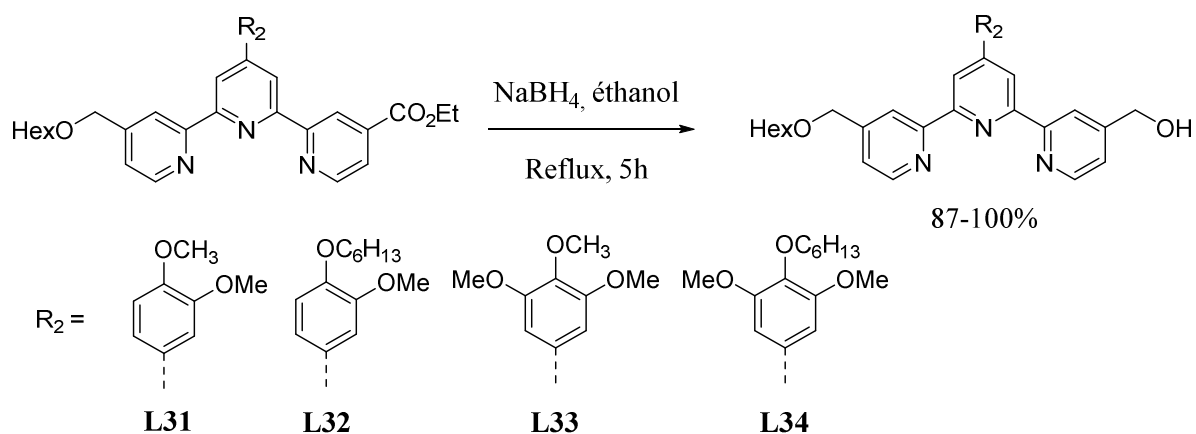
D. Synthèses des complexes à une fonction d'ancrage CO₂H en position 4

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.

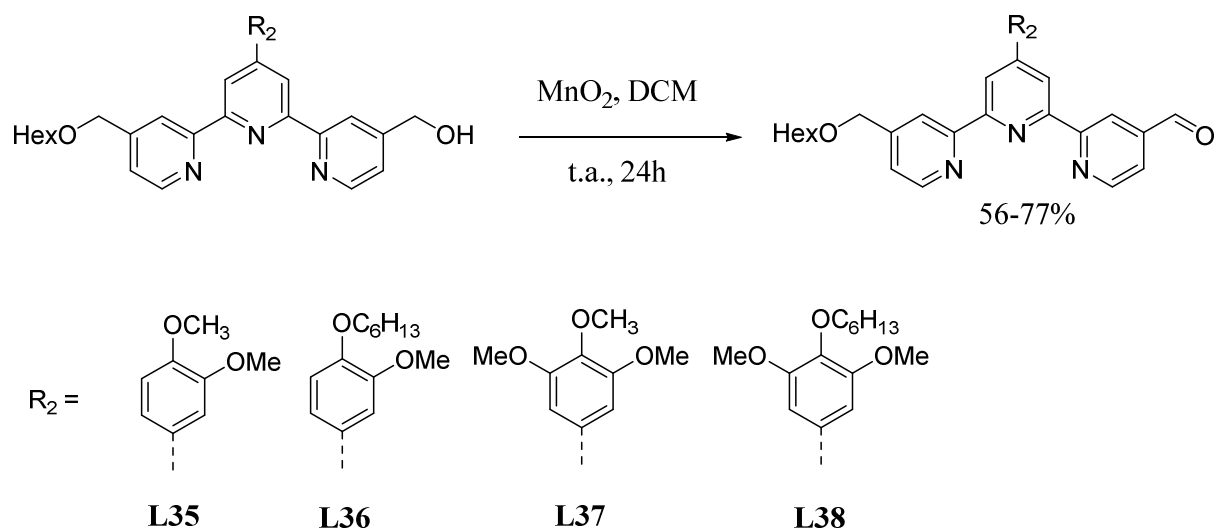


Figure 89 : Synthèse des terpyridines **L35** à **L38**.

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**.

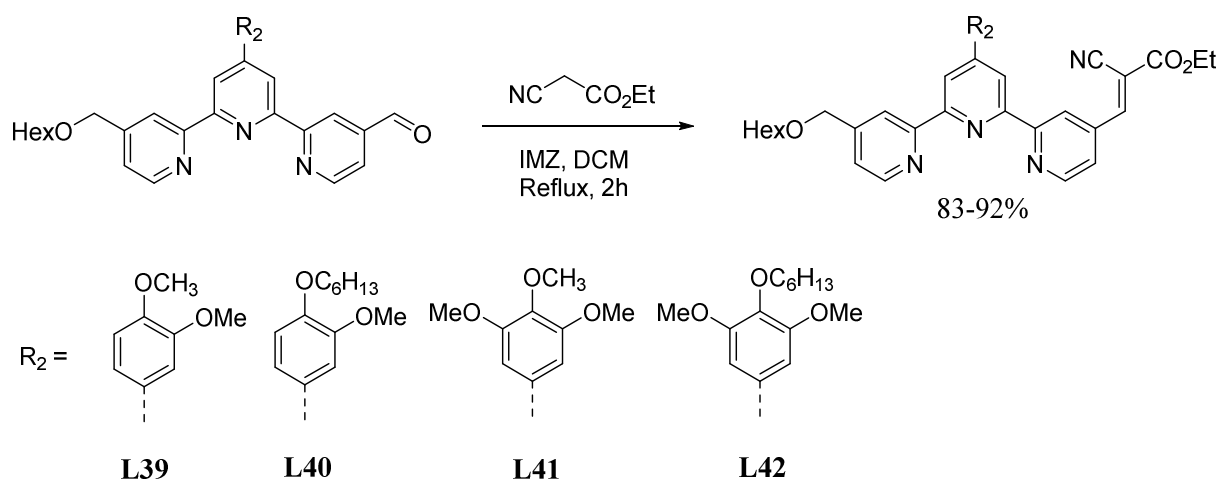


Figure 90 : Réaction de Knoevenagel pour aboutir aux composés **L39** à **L42**.

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**).

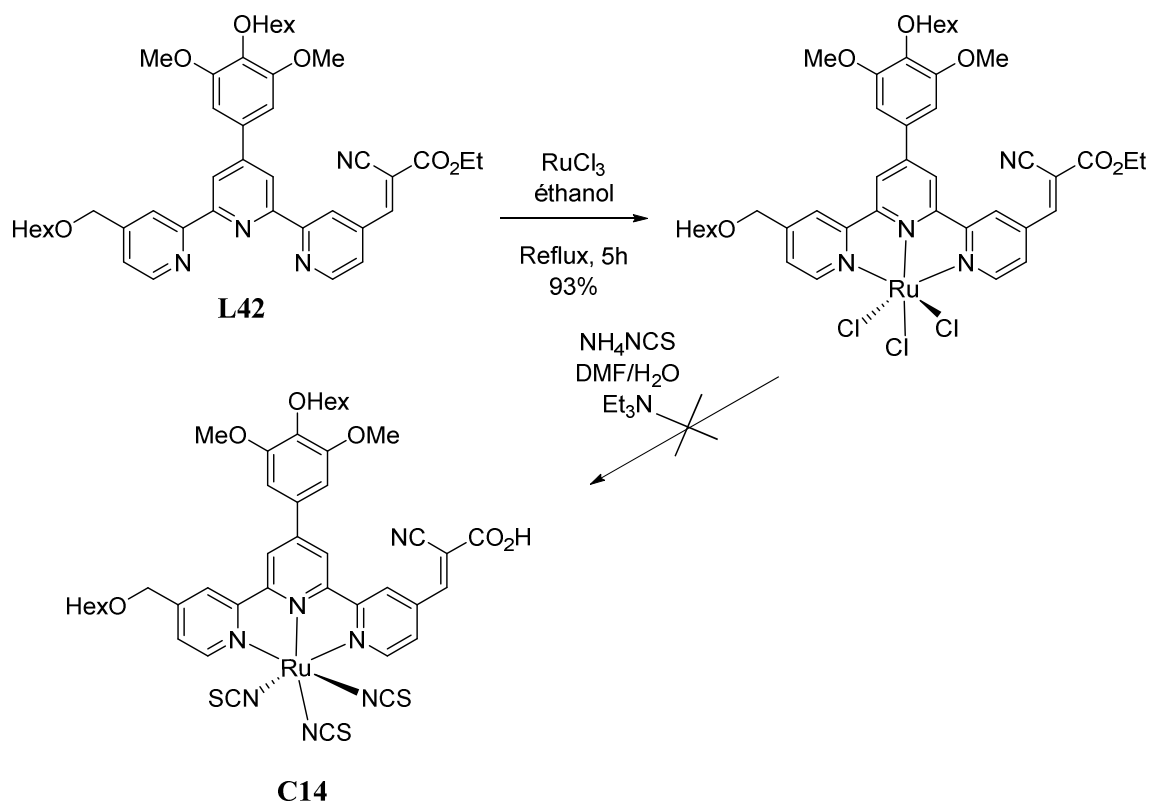


Figure 91 : Échec de la complexation par les ligands isothiocyanates au reflux du DMF.

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

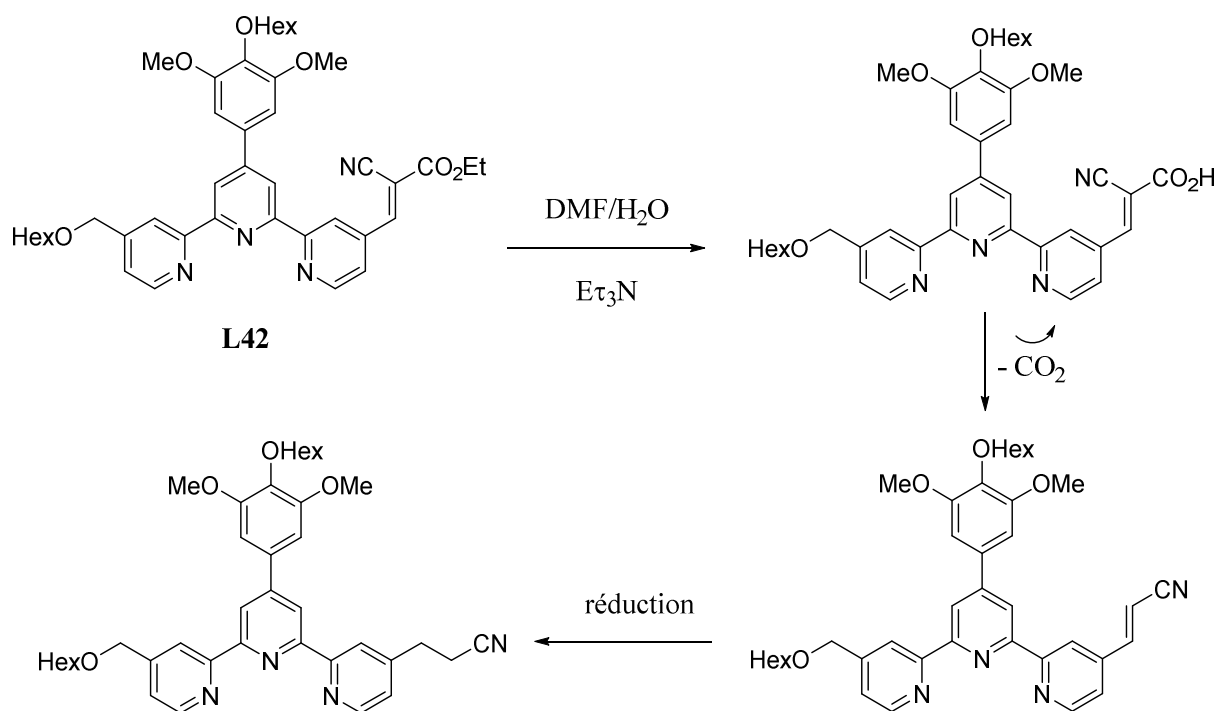


Figure 92 : Dégradation du groupe acide cyanoacrylique dans le DMF à chaud.

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)

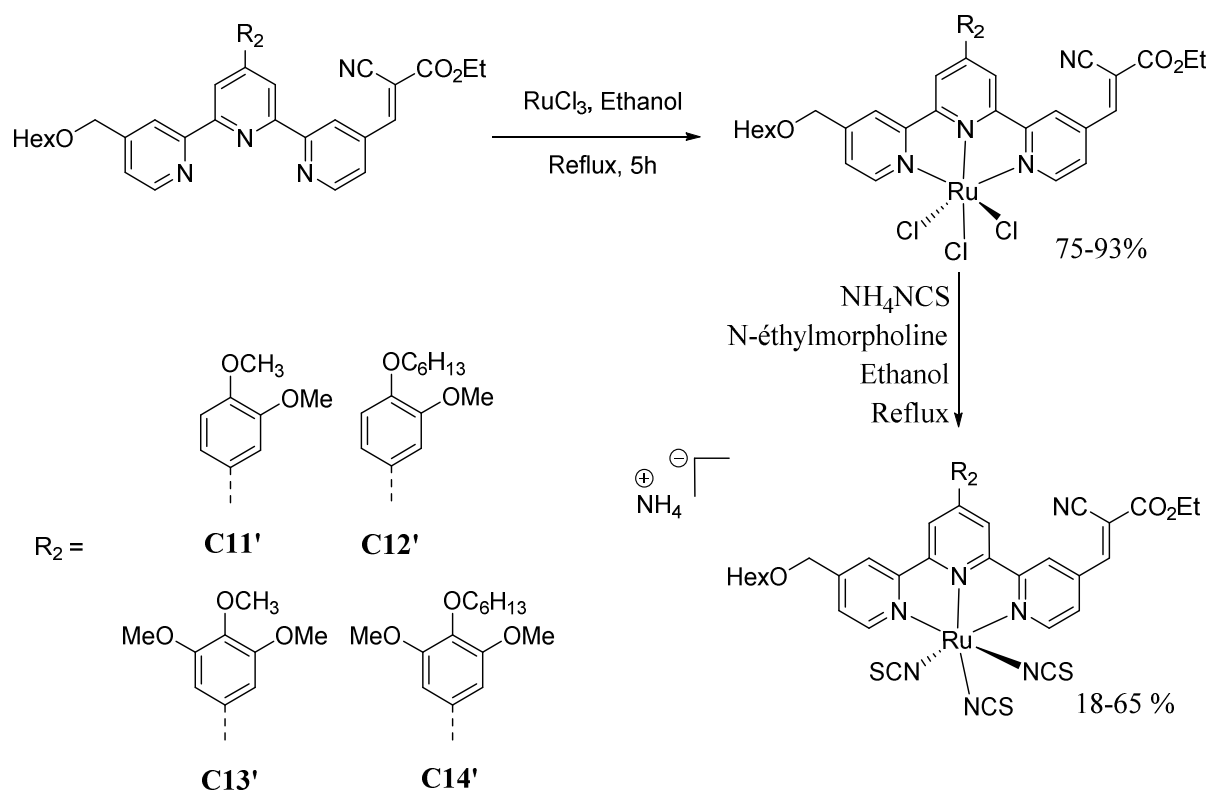


Figure 93 : Synthèse des complexes de ruthénium (II) **C11'** à **C14'**.

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**).

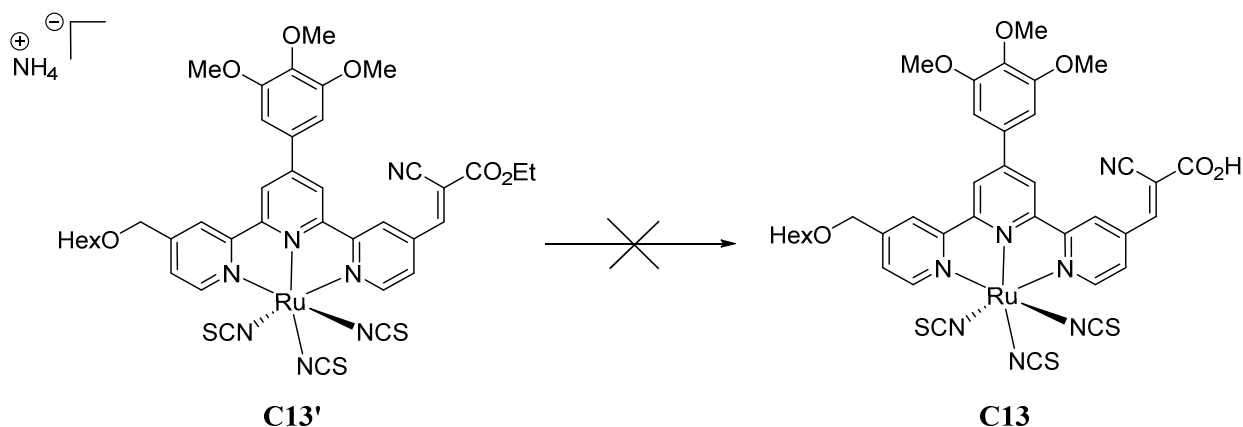
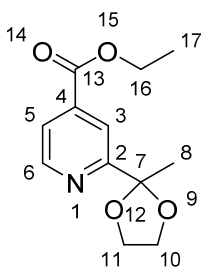


Figure 94 : Échec de l'hydrolyse de la fonction ester à partir du complexe **C13'**.

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.

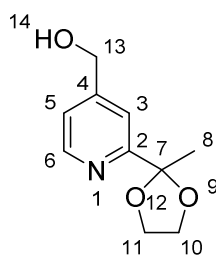
F. Partie expérimentale

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



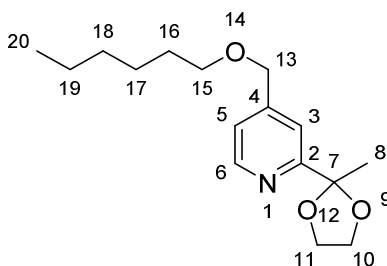
Le 2-acétylisonicotinate d'éthyle (**9**) (5,06 g, 26,2 mmol, 1 éq), l'APTS (150 mg, 0,786 mmol, 3 % mol) et l'éthylène glycol (2,20 mL, 39,3 mmol, 1,5 éq) sont versés dans 100 mL de toluène distillé. Le milieu est agité au reflux durant 24 heures avec un appareil de Dean et Stark. Après refroidissement, 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.

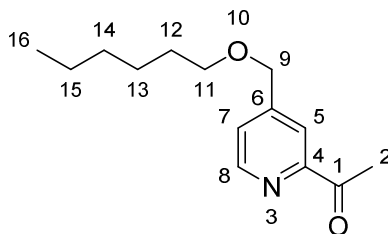
4-((hexyloxy)méthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridine (**13**)



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**)



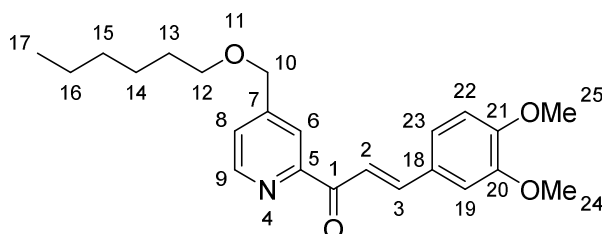
La 4-((hexyloxy)méthyl)-2-(2-méthyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridine (**13**) (4,16 g, 14,9 mmol, 1 éq) est versée dans 30 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 mol.L⁻¹). Le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Après refroidissement, 30 mL d'une solution saturée de carbonate de sodium sont 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

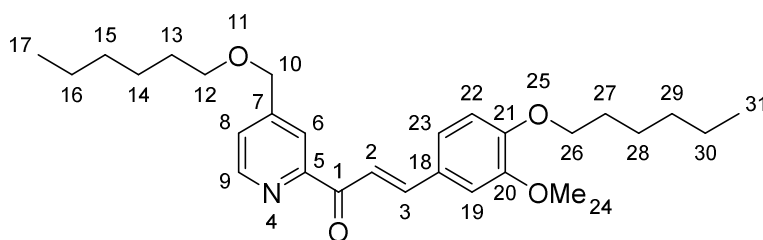
une solution saturée de chlorure de sodium (50 mL), séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Une purification par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : Hexane/AcOEt : 90/10 => 70/30) donne un solide jaune.

(E)-3-(3,4-diméthoxyphényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (14)



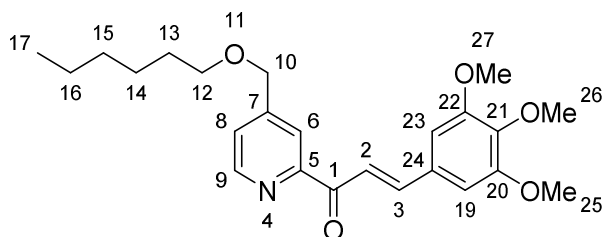
(1,04 g, 44 %), pf = 54-55°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (d, 1H₉, ³J = 4,9 Hz), 8,14 (d, 1H₂, ³J = 16,1 Hz), 8,12 (s, 1H₆), 7,91 (d, 1H₃, ³J = 16,1 Hz), 7,50 (d, 1H₈, ³J = 4,9 Hz), 7,30-7,27 (m, 2H_{19, 23}), 6,89 (d, 1H₂₂, ³J = 8,2 Hz), 4,60 (s, 2H₁₀), 3,97 (s, 3H₂₄), 3,93 (s, 3H₂₅), 3,53 (t, 2H₁₂, ³J = 6,6 Hz), 1,65 (quint, 2H₁₃, ³J = 7,0 Hz), 1,41-1,32 (m, 6H₁₄₋₁₆), 0,90 (t, 3H₁₇, ³J = 6,7 Hz), RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 189,3 ; 154,5 ; 151,5 ; 149,5 ; 149,2 ; 148,2 ; 145,1 ; 128,2 ; 124,8 ; 124,0 ; 121,0 ; 118,7 ; 111,0 ; 110,2 ; 71,4 ; 71,0 ; 56,1 ; 56,0 ; 31,7 ; 29,7 ; 25,8 ; 22,6 ; 14,1.

(E)-3-((4-hexyloxy-3-méthoxy)phényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (15)



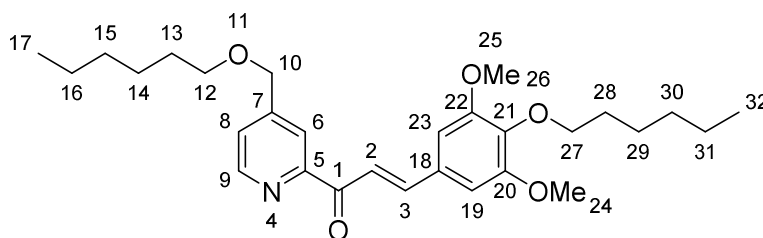
(1,53 g, 56 %), pf = 63-65°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,72 (d, 1H₉, ³J = 4,8 Hz), 8,15 (m, 2H_{6, 2}), 7,92 (d, 1H₃, ³J = 15,9 Hz), 7,54 (d, 1H₈, ³J = 4,8 Hz), 7,28 (m, 2H_{19, 23}), 6,91 (d, 1H₂₂, ³J = 8,8 Hz), 4,62 (s, 2H₁₀), 4,08 (t, 2H₂₆, ³J = 6,9 Hz), 3,97 (s, 3H₂₄), 3,55 (t, 2H₁₂, ³J = 6,6 Hz), 1,88 (quint, 2H₂₇, ³J = 6,9 Hz), 1,67 (quint, 2H₁₃, ³J = 6,7 Hz), 1,23 (m, 12H_{14-16, 28-30}), 0,90 (m, 6H_{17, 31}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 189,4 ; 154,6 ; 151,3 ; 149,5 ; 149,4 ; 148,9 ; 145,2 ; 127,9 ; 124,7 ; 124,0 ; 120,9 ; 118,5 ; 112,2 ; 110,6 ; 71,4 ; 71,0 ; 69,0 ; 56,1 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,7 ; 29,0 ; 25,8 ; 25,6 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,0,

(E)-3-(3,4, 5-triméthoxyphényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (16)



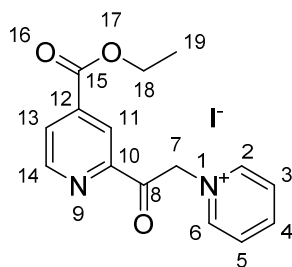
(2,04 g, 77 %), pf = 77-79 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,69 (d, 1H₉, ³J = 4,9 Hz), 8,15 (d, 1H₂, ³J = 15,9 Hz), 8,11 (s, 1H₆), 7,85 (d, 1H₃, ³J = 15,9 Hz), 7,50 (d, 1H₈, ³J = 4,9 Hz), 6,94 (s, 2H_{19, 23}), 4,58 (s, 2H₁₀), 3,92 (s, 6H_{25, 27}), 3,89 (s, 3H₂₆), 3,52 (t, 2H₁₂, ³J = 6,6 Hz), 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)

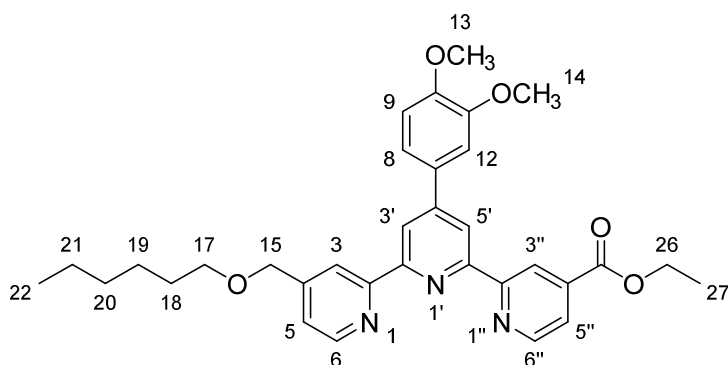


Le 2-acétylisonicotinate d'éthyle (**9**) (2,00 g, 10,4 mmol, 1 éq) est ajouté dans 6,5 mL de pyridine (80,7 mmol, excès). L'iode est ensuite ajouté (3,15 g, 12,4 mmol, 1,2 éq) et le milieu est agité au reflux durant 3 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec 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

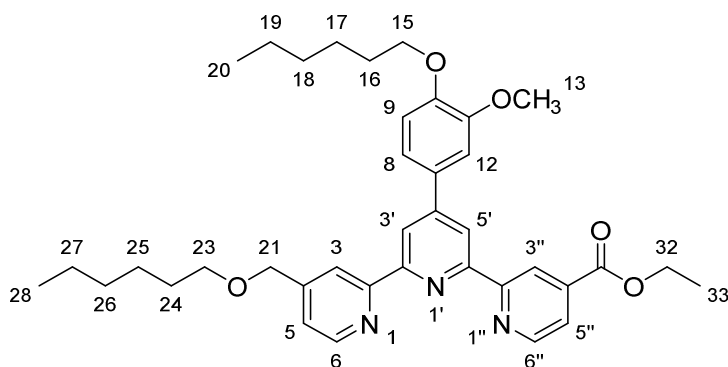
L'azachalcone (1éq), l'iodure de 1-(2-(4-(éthoxycarbonyl)pyridin-2-yl)-2-oxoéthyl)pyridin-1-ium (**18**) (1 éq) et NH₄OAc (10 éq) sont ajoutés dans l'éthanol (10 mL.mmol⁻¹ d'azachalcone). Le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est ensuite évaporé et 100 mL de DCM sont ajoutés. La phase 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_{3, 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.

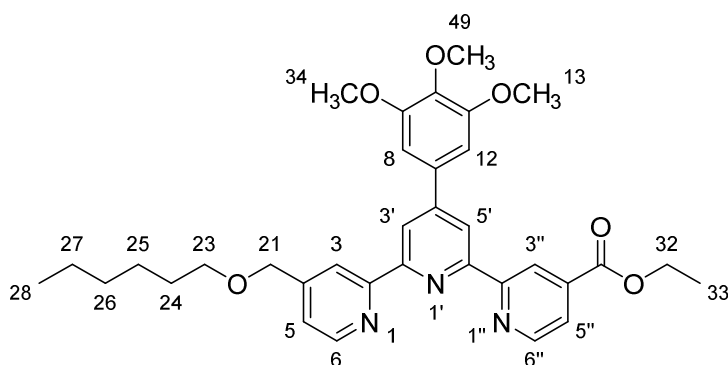
4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L28**)



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

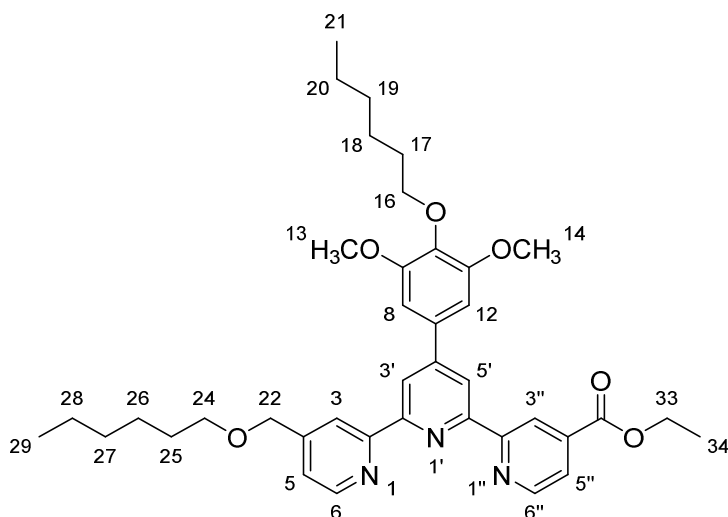
(quint, 2H₂₄, ³J = 7,1 Hz), 1,52-1,33 (m, 12H_{17-19, 25-27}), 0,91 (m, 6H_{20, 28}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 165,4 ; 157,6 ; 156,2 ; 156,1 ; 155,2 ; 150,3 ; 149,8 ; 149,8 ; 149,7 ; 149,3 ; 149,1 ; 138,8 ; 130,9 ; 122,8 ; 122,1 ; 120,9 ; 120,2 ; 119,6 ; 119,0 ; 118,8 ; 112,9 ; 110,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 69,1 ; 61,8 ; 56,4 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,7 ; 29,1 ; 25,9 ; 25,7 ; 22,6 ; 22,6 ; 14,3 ; 14,1 ; 14,1.

4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4,5-triméthoxyphényle)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate
d'éthyle (**L29**)



Obtenu à partir de 950 mg (2,30 mmol) du (*E*)-3-(3,4, 5-triméthoxyphényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (**16**), (678 mg, 50 %), pf = 122-123°C, RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,19 (dd, 1H_{3'}, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,90 (dd, 1H_{6'}, ³J = 5,0 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,74-8,69 (m, 3H_{3', 5', 6}), 8,61 (s, 1H₃), 7,94 (dd, 1H_{5'}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,45 (m, 1H₅), 7,08 (s, 2H_{8, 12}), 4,72 (s, 2H₁₆), 4,52 (q, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 4,02 (s, 6H_{13, 15}), 3,95 (s, 3H₁₄), 3,61 (t, 2H₁₈, ³J = 6,7 Hz), 1,72 (quint, 2H₁₉, ³J = 7,0 Hz), 1,51 (t, 3H₂₈, ³J = 7,1 Hz), 1,45-1,33 (m, 6H₂₀₋₂₂), 0,90 (t, 3H₂₃, ³J = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 165,4 ; 157,4 ; 156,0 ; 155,9 ; 153,7 ; 150,6 ; 149,8 ; 149,4 ; 149,2 ; 139,1 ; 138,8 ; 134,3 ; 122,8 ; 122,2 ; 120,9 ; 119,7 ; 119,5 ; 119,2 ; 104,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 61,9 ; 61,0 ; 56,5 ; 31,7 ; 29,7 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,3 ; 14,1.

4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L30**)

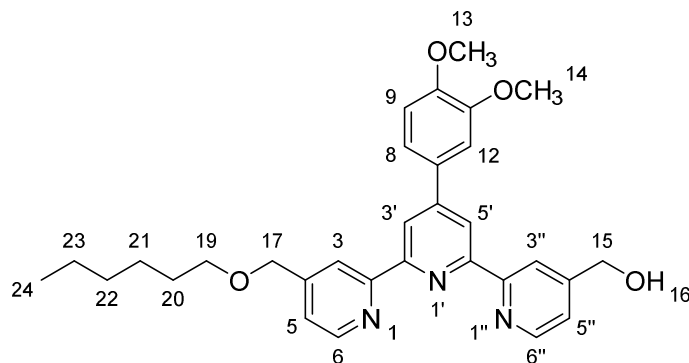


Obtenu à partir de 0,76 g (1,57 mmol) du (*E*)-3-((4-hexyloxy-3,5-diméthoxy)phényl)-1-(4-((hexyloxy)méthyl)pyridin-2-yl)prop-2-èn-1-one (**17**), (0,58 g, 57 %), *pf* = 89-90°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,16 (dd, 1H_{3''}, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,6 Hz), 8,88 (dd, 1H_{6''}, ³J = 5,0 Hz, ⁵J = 0,6 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

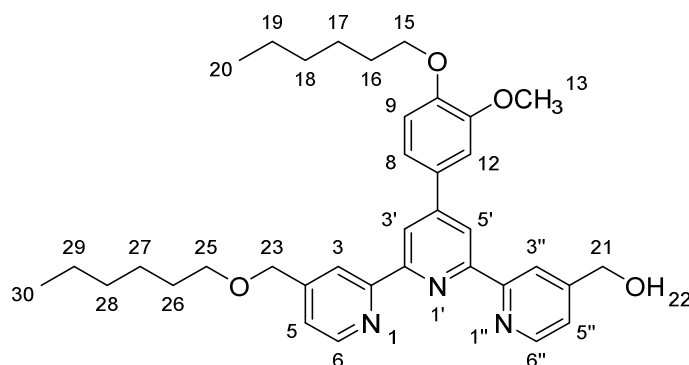
Chacun des ligands **L27**, **L28**, **L29** ou **L30** (1,00 g, 1 éq) est versé dans 100 mL d'éthanol. Le borohydrure de sodium est alors ajouté (10 éq) et le milieu est agité au reflux durant 4 heures. Le solvant est évaporé et 50 mL d'eau distillée sont additionnées. Dans le cas où un précipité apparaît, 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 ; 144,9,1 ; 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.

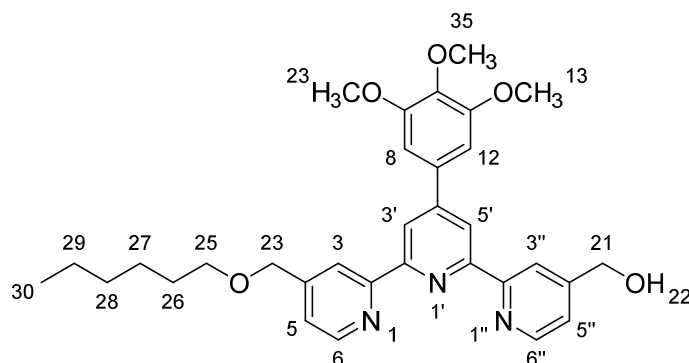
4-hydroxyméthyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] **(L32)**



(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}),

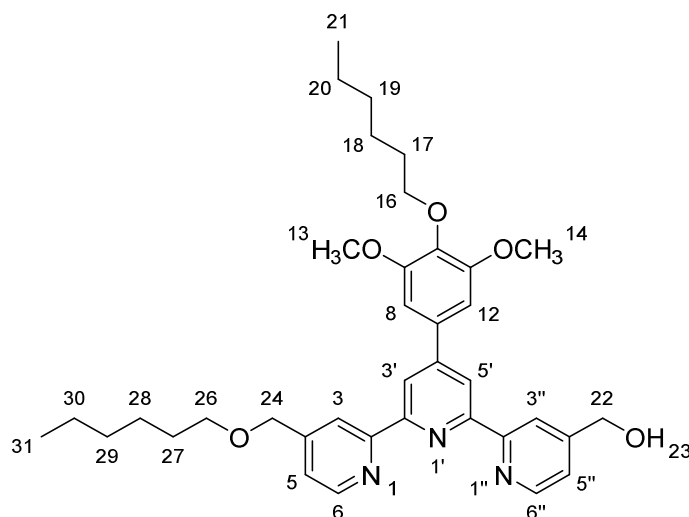
0,94 (t, 3H₂₀, ³J = 7,0 Hz) ; 0,89 (t, 3H₃₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,3 ; 156,3 ; 155,7 ; 155,7 ; 151,2 ; 150,0 ; 149,7 ; 149,2 ; 149,1 ; 130,8 ; 121,9 ; 121,3 ; 120,2 ; 119,5 ; 118,9 ; 118,7 ; 118,6 ; 122,8 ; 110,7 ; 77,4 ; 77,1 ; 76,7 ; 71,4 ; 71,2 ; 69,1 ; 63,8 ; 56,4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

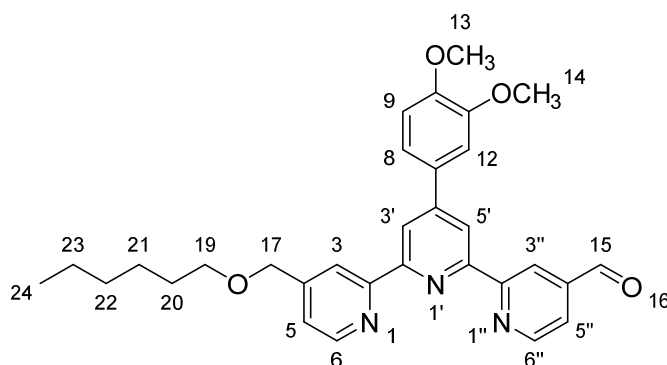


(0,81 g, 87 %), pf = 28-30°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,68-6,51 (m, 6H₃, 3'', 6, 6'', 3', 5'), 7,38 (m, 2H₅, 5''), 7,04 (s, 2H₈, 12), 4,88 (s, 2H₂₂), 4,67 (s, 2H₂₄), 4,04 (t, 2H₁₆, ³J = 6,8 Hz), 3,96 (s, 6H₁₃, 14), 3,57 (t, 2H₂₆, ³J = 6,6 Hz), 1,79 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,2 Hz), 1,70 (quint, 2H₂₇, ³J = 7,1 Hz), 1,49-1,31 (m, 12H₁₈₋₂₀, 28-30), 0,93-0,86 (m, 6H₂₁, 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.

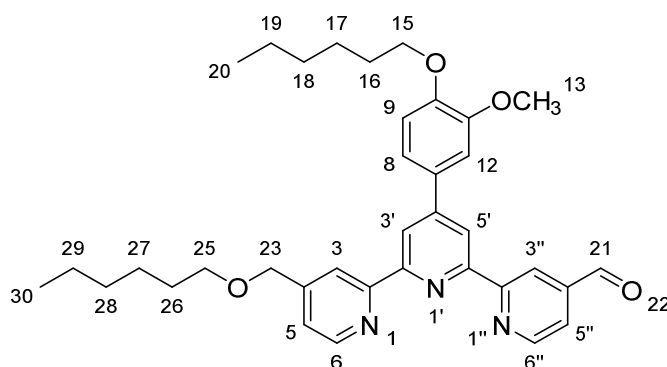
Chacun des ligands **L31**, **L32**, **L33** ou **L34** (0,50 g, 1 éq) est ajouté dans 30 mL de DCM. MnO₂ activé à 88% est alors ajouté (20 éq) et le milieu est agité à température ambiante durant 24 heures. Le milieu est filtré sur célite et rincé avec du DCM. Le solvant est évaporé et une purification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

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



(0,28 g, 56 %), *pf* = 203-206°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,2 (s, 1H₁₅), 8,97 (d, 1H_{3''}, ⁴*J* = 1,5 Hz), 8,88 (d, 1H_{6''}, ³*J* = 4,9 Hz), 8,66-8,64 (m, 3H_{3'}, 5', 6), 8,50 (s, 1H₃), 7,69 (dd, 1H_{5''}, ³*J* = 4,9 Hz, ⁴*J* = 1,5 Hz), 7,42 (dd, 1H₈, ³*J* = 8,3 Hz, ⁴*J* = 2,1 Hz), 7,34-7,32 (m, 2H₅, 12), 6,93 (d, 1H₉, ³*J* = 8,4 Hz), 4,63 (s, 2H₁₇), 3,96 (s, 3H₁₄), 3,89 (s, 3H₁₃), 3,52 (t, 2H₁₉, ³*J* = 6,3 Hz), 1,64 (quint, 2H₂₀, ³*J* = 7,1 Hz), 1,38-1,24 (m, 6H₂₁₋₂₃), 0,81 (t, 3H₂₄, ³*J* = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,9 ; 158,3 ; 156,2 ; 156,1 ; 154,8 ; 150,4 ; 150,2 ; 149,4 ; 149,3 ; 149,2 ; 142,6 ; 131,0 ; 122,1 ; 121,2 ; 121,0 ; 120,2 ; 119,4 ; 119,4 ; 118,8 ; 111,4 ; 110,2 ; 71,5 ; 71,3 ; 56,3 ; 56,0 ; 31,7 ; 29,8 ; 25,9 ; 22,6 ; 14,1.

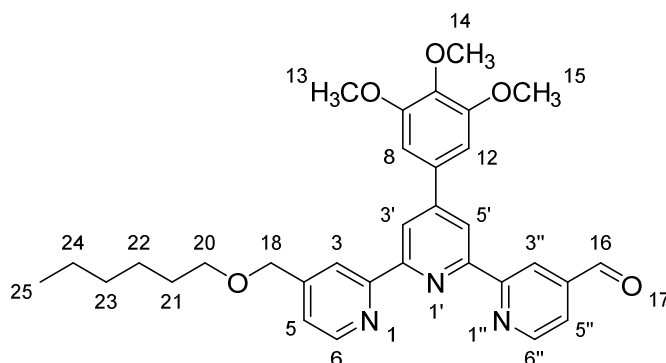
4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxaldéhyde (**L36**)



(373 mg, 75 %), *pf* = 67-69°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,25 (s, 1H₂₁), 9,04 (d, 1H_{3''}, ⁴*J* = 1,5 Hz), 8,95 (d, 1H_{6''}, ³*J* = 4,9 Hz), 8,73-8,70 (m, 3H_{3'}, 5', 6), 8,59 (s, 1H₃), 7,76 (dd, 1H_{5''}, ³*J* = 4,9 Hz, ⁴*J* = 1,5 Hz), 7,47 (dd, 1H₈, ³*J* = 8,4 Hz, ⁴*J* = 2,1 Hz), 7,40-7,39 (m, 2H₅, 12), 6,99 (d, 1H₉, ³*J* = 8,4 Hz), 4,70 (s, 2H₂₃), 4,09 (t, 2H₁₅, ³*J* = 7,0 Hz), 4,00 (s, 3H₁₃), 3,59 (t, 2H₂₅, ³*J* = 6,6 Hz), 1,89 (quint, 2H₁₆, ³*J* = 7,2 Hz), 1,70 (quint, 2H₂₆, ³*J* = 7,1 Hz), 1,51-1,30 (m, 12H₂₇₋₂₉, 17-19), 0,92 (t, 3H₂₀, ³*J* = 6,9 Hz), 0,87 (t, 3H₃₀, ³*J* = 7,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 191,9 ; 158,4 ; 156,2 ; 156,1 ; 154,8 ; 150,4 ; 150,3 ;

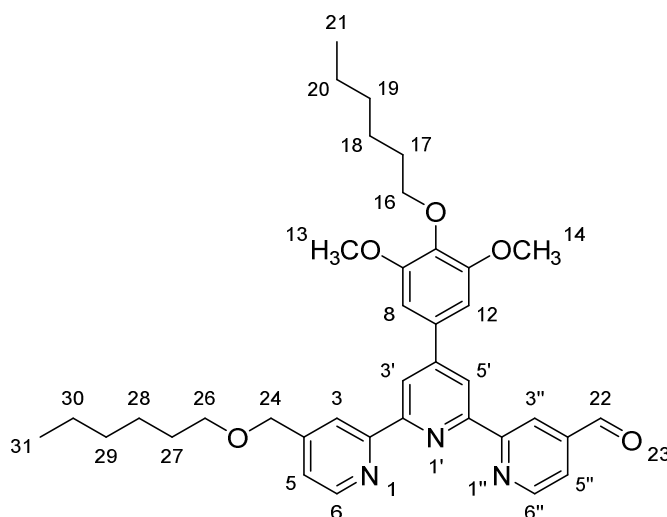
149,8 ; 149,3 ; 149,2 ; 142,6 ; 130,8 ; 122,1 ; 121,2 ; 121,0 ; 120,2 ; 119,4 ; 119,3 ; 118,5 ; 122,6 ; 110,7 ; 71,5 ; 71,3 ; 69,1 ; 56,4 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,8 ; 29,1 ; 25,9 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,1.

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**)

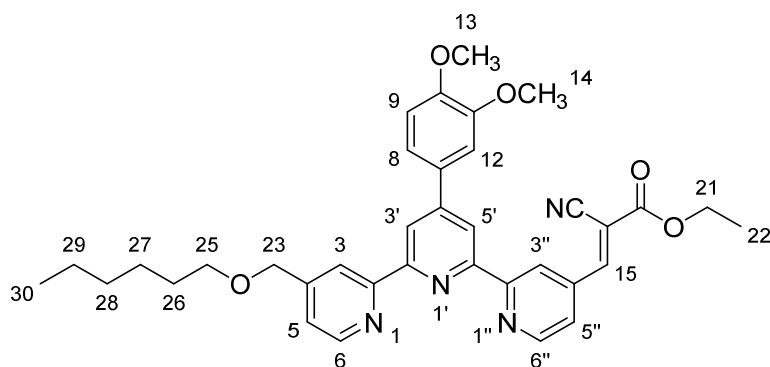


(354 mg, 71 %), *pf* = 120-122°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 10,30 (s, 1H₂₂), 9,07 (d, 1H_{3''}, ⁴J = 1,4 Hz), 8,98 (d, 1H_{6''}, ³J = 4,9 Hz), 8,72 (m, 3H_{3'}, 5', 6), 8,60 (s, 1H₃), 7,79 (dd, 1H_{5''}, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1,4 Hz), 7,43 (m, 1H₅), 7,07 (s, 2H_{8, 12}), 4,73 (s, 2H₂₄), 4,07 (t, 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.

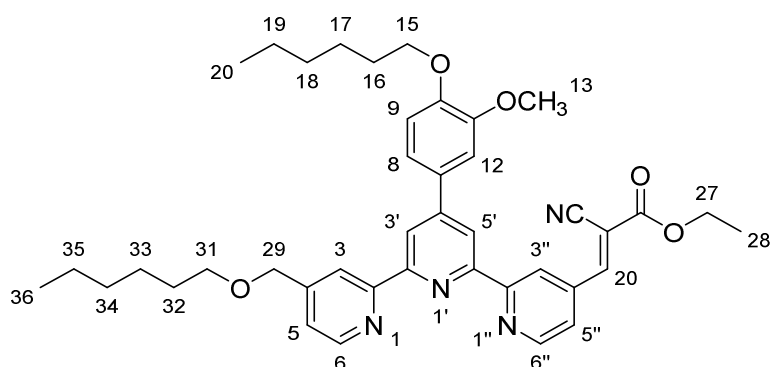
Chacun des ligands **L35**, **L36**, **L37** ou **L38** (200 mg, 1 éq), l'imidazole (30 % mol) et le cyanoacétate d'éthyle (1 éq) est ajoutée dans 4 mL de DCM. Le milieu est agité au reflux durant 3 heures. De l'eau distillée est ajouté au milieu réactionnel (10 mL) ainsi qu'une solution saturée de chlorure 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.

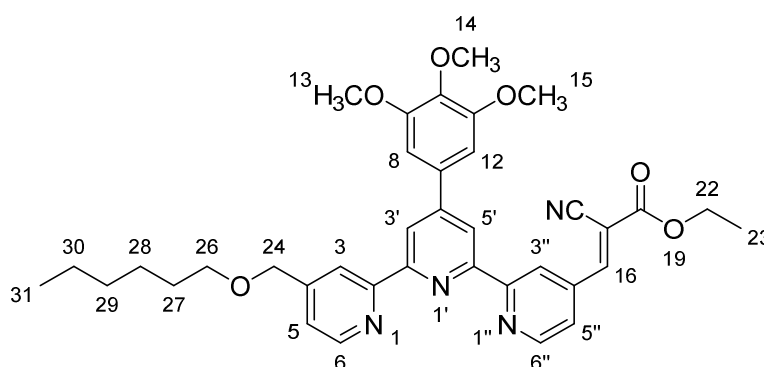
2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle (**L40**)



(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''}, 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),

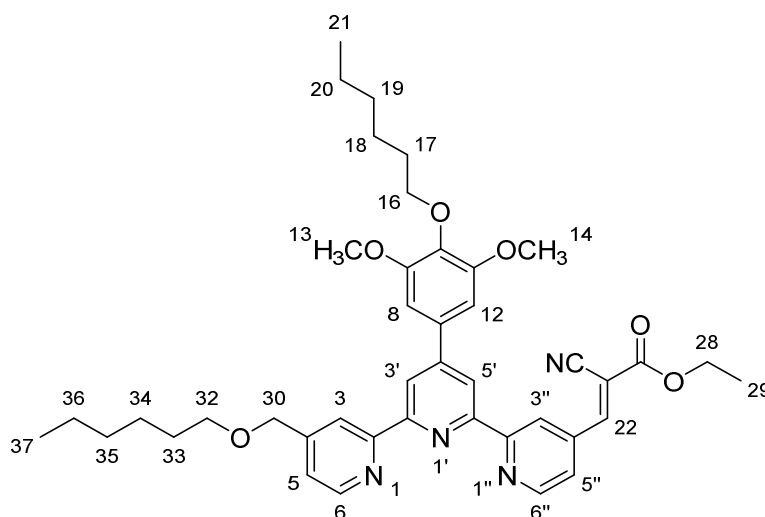
1,39-1,23 (m, 12H_{17-19, 33-35}), 1,37 (t, 3H₂₈, ³J = 7,1 Hz), 0,88 (t, 3H₃₆, ³J = 6,9 Hz), 0,81 (t, 3H₂₀, ³J = 7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,6 ; 157,9 ; 156,1 ; 155,8 ; 154,5 ; 152,5 ; 150,4 ; 150,3 ; 149,8 ; 149,7 ; 149,5 ; 149,3 ; 138,8 ; 130,8 ; 123,4 ; 122,1 ; 120,9 ; 120,2 ; 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**)



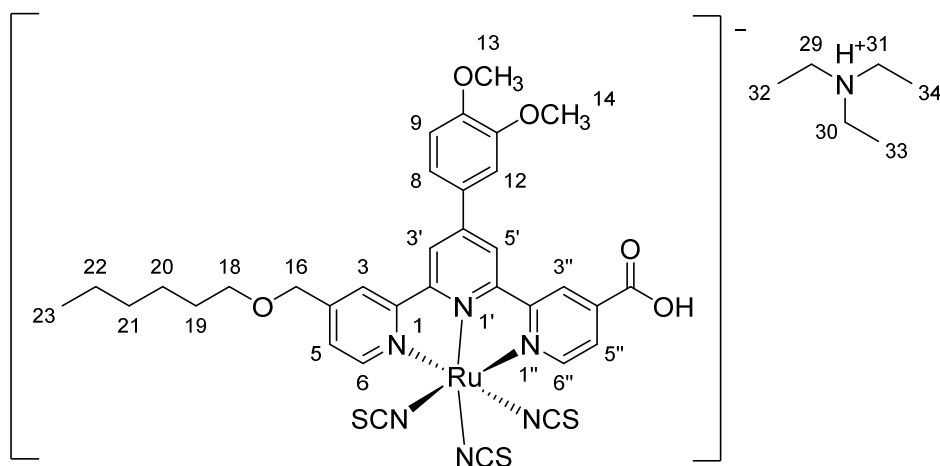
(202 mg, 88 %), pf = 94-95°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,31 (d, 1H₃, ⁴J = 1,7 Hz), 8,90 (d, 1H₆, ³J = 5,0 Hz), 8,72-8,67 (m, 4H_{3', 5', 3'', 6''}), 8,36 (s, 1H₂₂), 7,77 (dd, 1H₅, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,7 Hz), 7,45 (dd, 1H_{5''}, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,4 Hz), 7,05 (s, 2H_{8, 12}), 4,73 (s, 2H₃₀), 4,46 (q, 2H₂₈, ³J = 7,1 Hz), 4,05 (t, 2H₃₂, ³J = 6,8 Hz), 3,98 (s, 6H_{13, 14}), 3,59 (t, 2H₁₆, ³J = 6,6 Hz), 1,79 (quint, 2H₃₃, ³J = 7,2 Hz), 1,69 (quint, 2H₁₇, ³J = 7,1 Hz), 1,51-1,29 (m, 12H_{18-20, 34-36}), 1,46 (t, 3H₂₉, ³J = 7,1 Hz), 0,93-0,87 (m, 6H_{21, 37}). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 161,6 ; 157,9 ; 156,2 ; 155,8 ; 154,6 ; 154,0 ; 152,5 ; 150,9 ; 150,5 ; 149,5 ; 149,3 ; 138,9 ; 138,5 ; 133,9 ; 123,5 ; 122,2 ; 121,0 ; 119,9 ; 119,6 ; 119,0 ; 114,5 ; 108,1 ; 104,9 ; 73,7 ; 71,3 ; 71,1 ; 63,3 ; 56,5 ; 31,7 ; 31,7 ; 30,1 ; 29,8 ; 25,9 ; 25,6 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,1 ; 14,1.

Procédure générale pour la préparation des colorants à une fonction d'ancrage CO₂H en position 4'' sur le ligand terpyridine.

Le dérivé ester (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 est ajouté dans le DMF (100 mL.g⁻¹). Une solution aqueuse d'isothiocyanate d'ammonium est ajoutée (2,6 M, 30 mL/g) et le milieu est agité au reflux durant 5 heures. La triéthylamine (40 mL/g) et l'eau distillée (20 mL/g) sont ajoutés et le milieu est agité au reflux durant 24 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL puis de l'eau distillée est ajoutée (50 mL). Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20mL) puis de

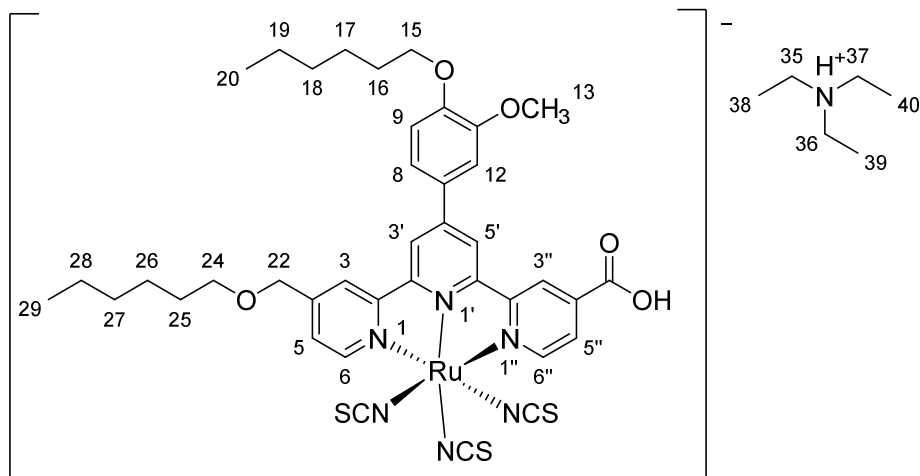
l'éther diéthylique (20 mL) et est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Un solide noir est obtenu.

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



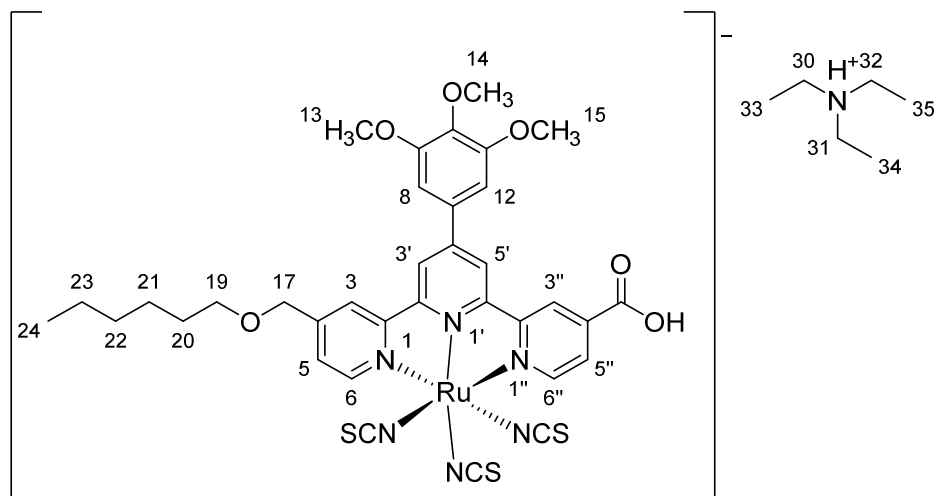
Obtenu à partir de 200 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L27**), (190 mg, 67 %). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,07-8,62 (m, 6H_{3'', 6'', 5', 6, 3, 3'}), 8,16 (dd, 1H₅, ³J = 5,6 Hz, ⁴J = 1,6 Hz), 7,79-7,69 (m, 3H_{5'', 8, 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-éthoxycarbonyl-4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] ruthénium (II) de triéthylammonium (**C8**)



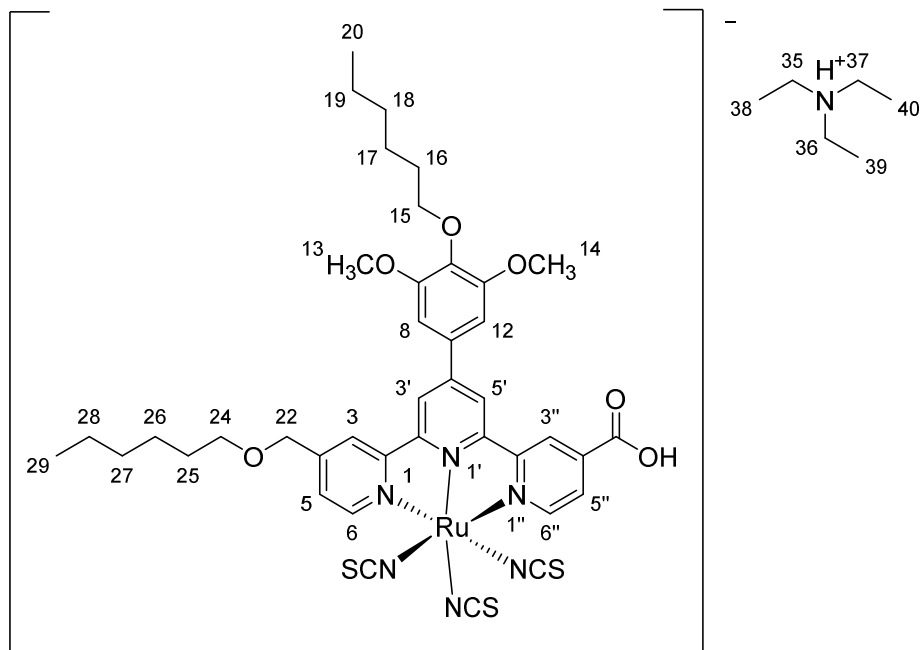
Obtenu à partir de 210 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L28**), (233 mg, 74%). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,09-8,63 (m, 6H_{3'', 5', 6, 6'', 3, 3'}), 8,18 (d, 1H₅, ³J = 5,6 Hz), 7,75 (m, 3H_{5'', 8, 12}), 7,14 (d, 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-éthoxycarbonyl-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, 2H₈, 12), 4,78 (s, 2H₁₇), 4,00 (s, 6H₁₃, 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)



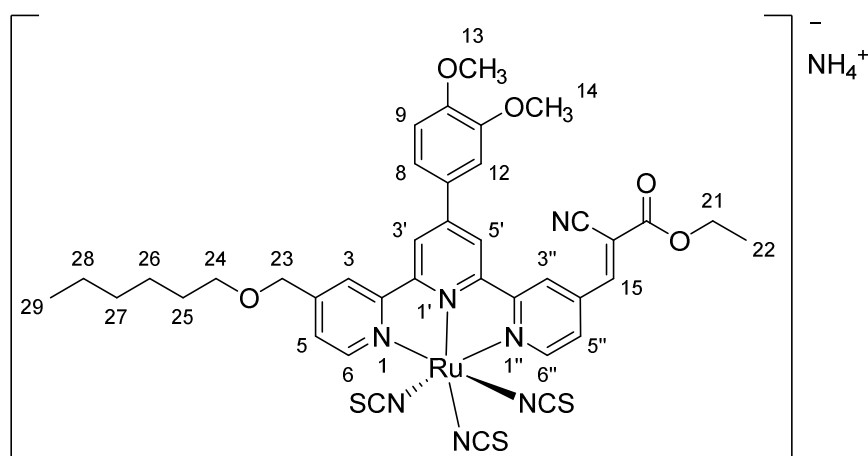
Obtenu à partir de 200 mg de 4'-(4-hexyloxy-3,5-diméthoxyphényl)-4''-((hexyloxy)méthyl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L30**), (220 mg, 71%). RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,09-8,64 (m, 6H_{3'', 6'', 3, 5', 6'', 3'}), 8,19 (m, 1H₅), 7,77 (m, 1H_{6''}), 7,39 (s, 2H_{8, 12}), 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

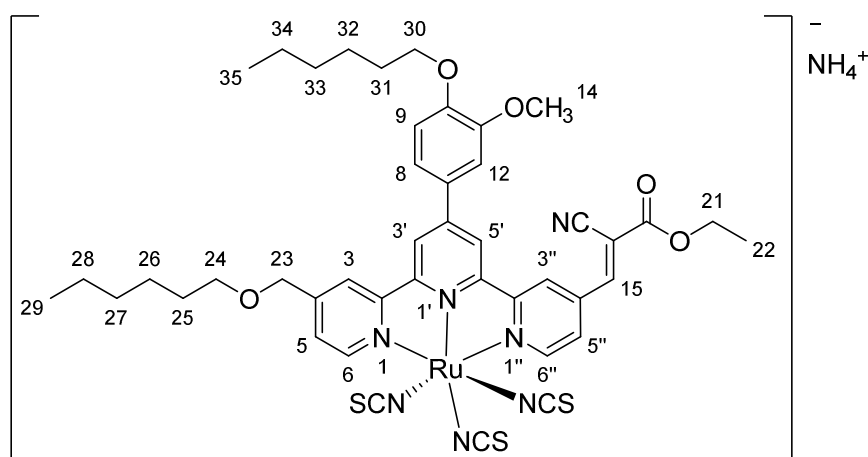
5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL et une solution saturée d'isothiocyanate d'ammonium est versée sur le milieu. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x20mL) et de l'éther diéthylique (20 mL). Le solide est séché à l'étuve à 70°C durant la nuit. Une purification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

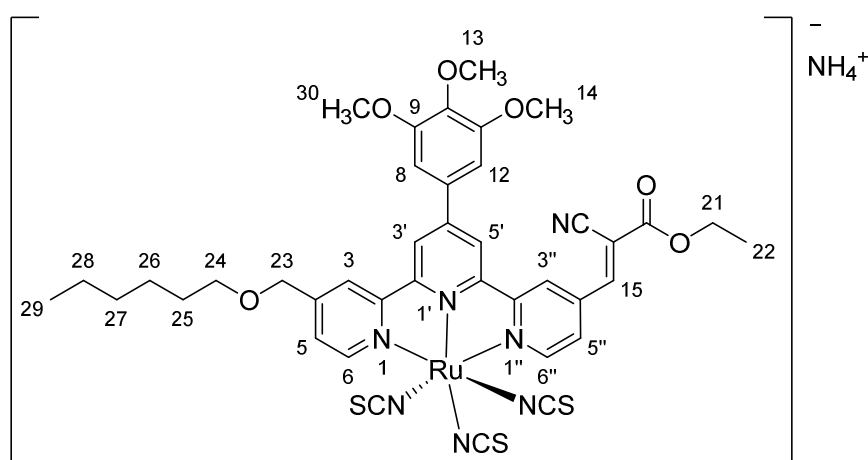
Triisothiocyanato de (2-cyano-3-(4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-yl)acrylate d'éthyle) ruthénium (II) d'ammonium (C12')



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

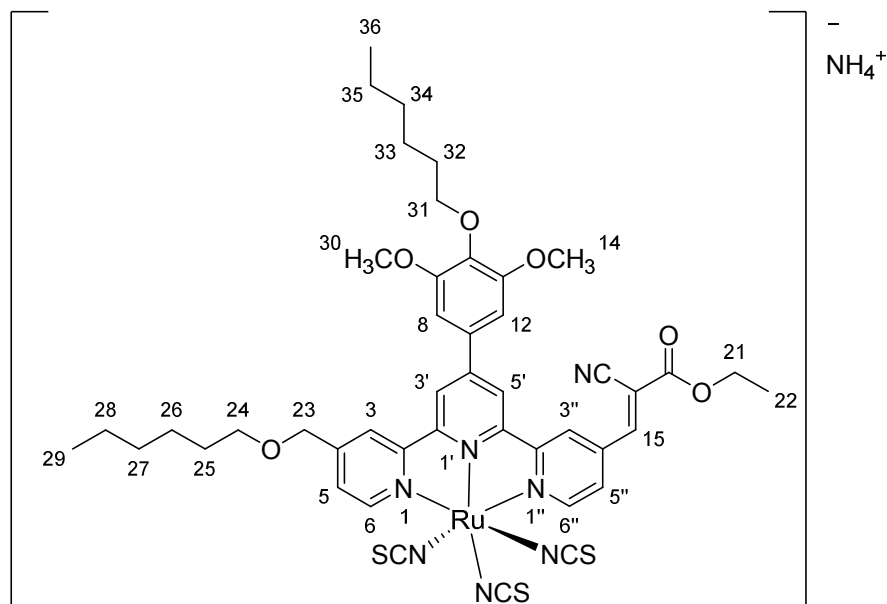
(DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,08-8,94 (m, 2H_{3,6}), 8,80-8,59 (m, 4H_{3'',3',6'',5'}), 8,45 (m, 1H₁₅), 8,31 (m, 1H₅), 7,78-7,59 (m, 3H_{8,5'',12}), 7,15 (m, 1H₉), 4,76 (s, 2H₂₃), 4,38 (q, 2H₂₁, ³J = 7,0 Hz), 4,08 (t, 2H₂₄, ³J = 5,0 Hz), 3,96 (s, 3H₁₄), 3,58 (t, 2H₃₀, ³J = 5,8 Hz), 1,77 (quint, 2H₂₅, 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, 8H₃, 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.

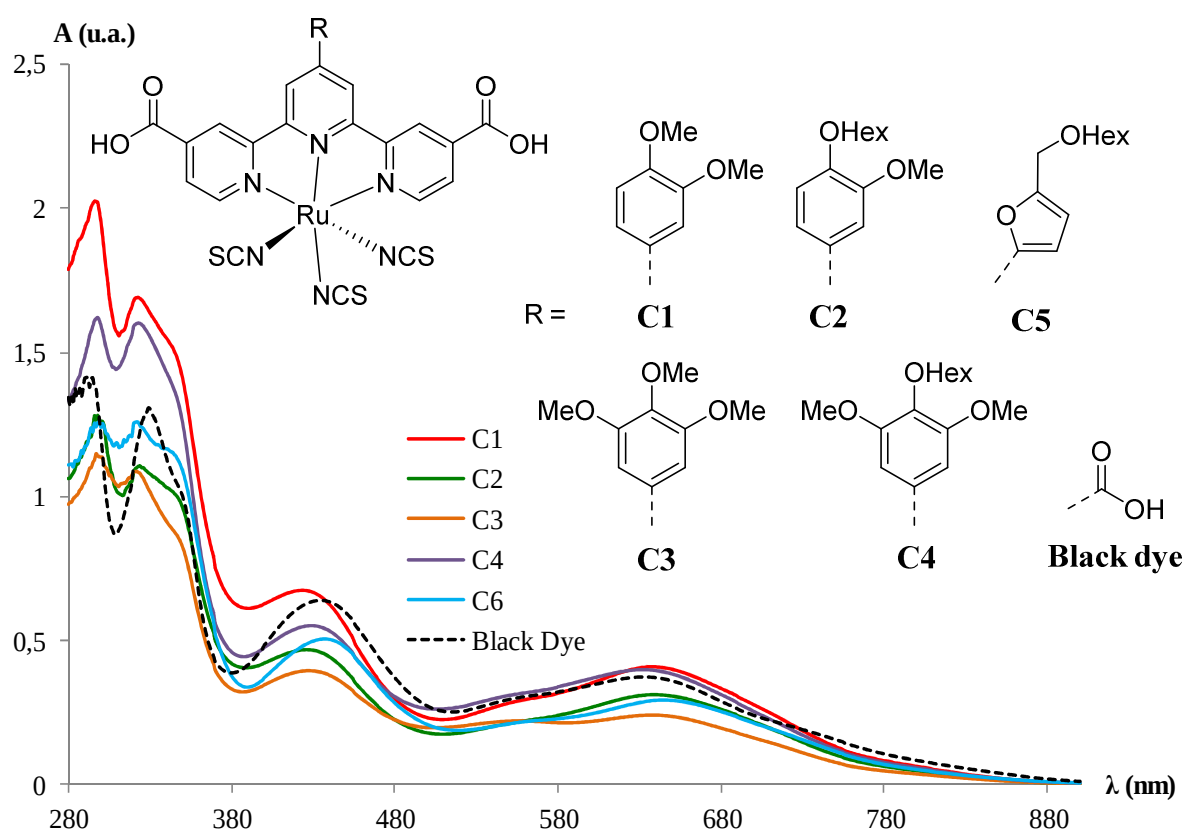


Figure 95 : Spectres d'absorptions des complexes **C1** à **C4** et **C6**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 5,10^{-5}$ M.

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.

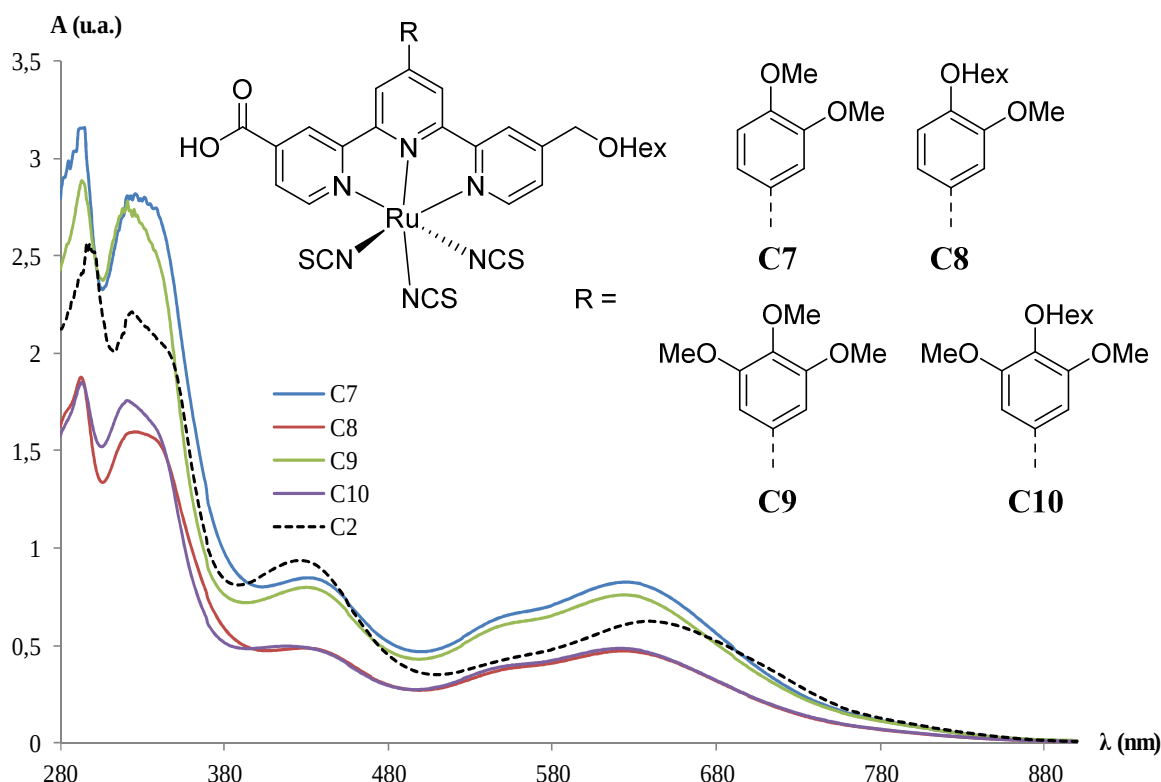


Figure 96 : Spectres d'absorptions des complexes **C7** à **C10** comparés au complexe **C2**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

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.

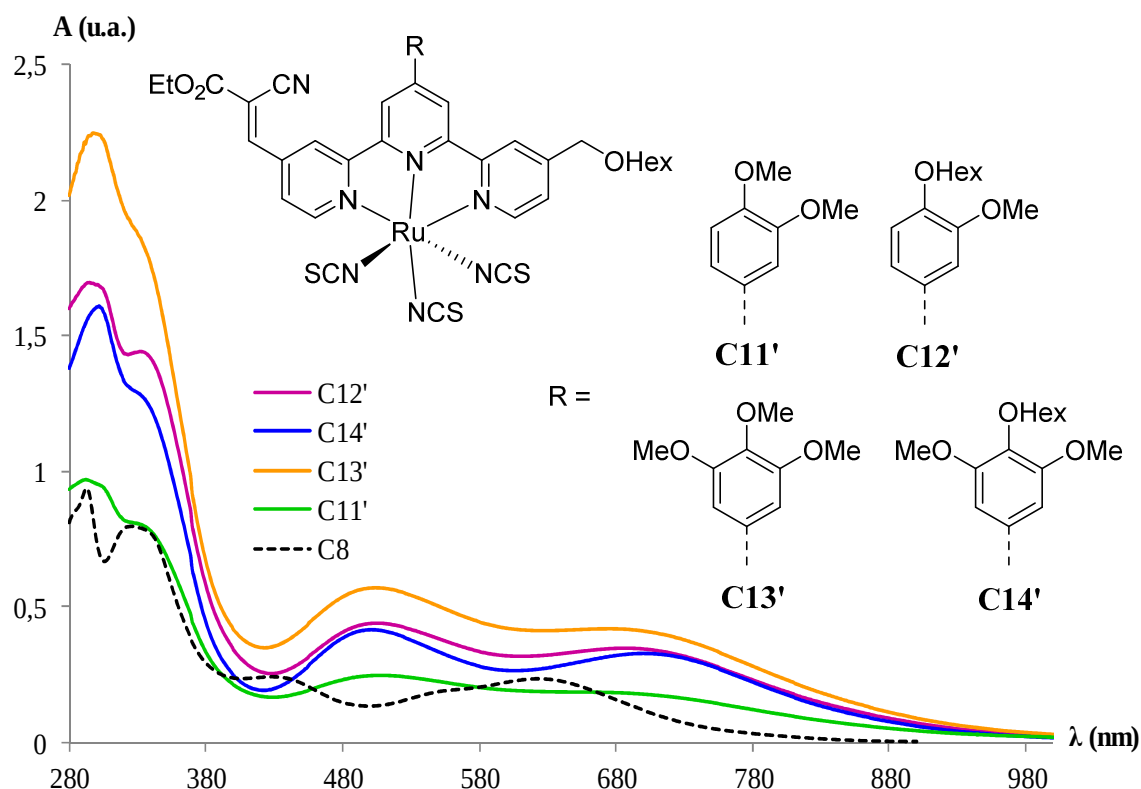


Figure 97 : Spectres d'absorptions des complexes **C11'** à **C14'** comparés au complexe **C8**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 5,10^{-5}$ M.

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.

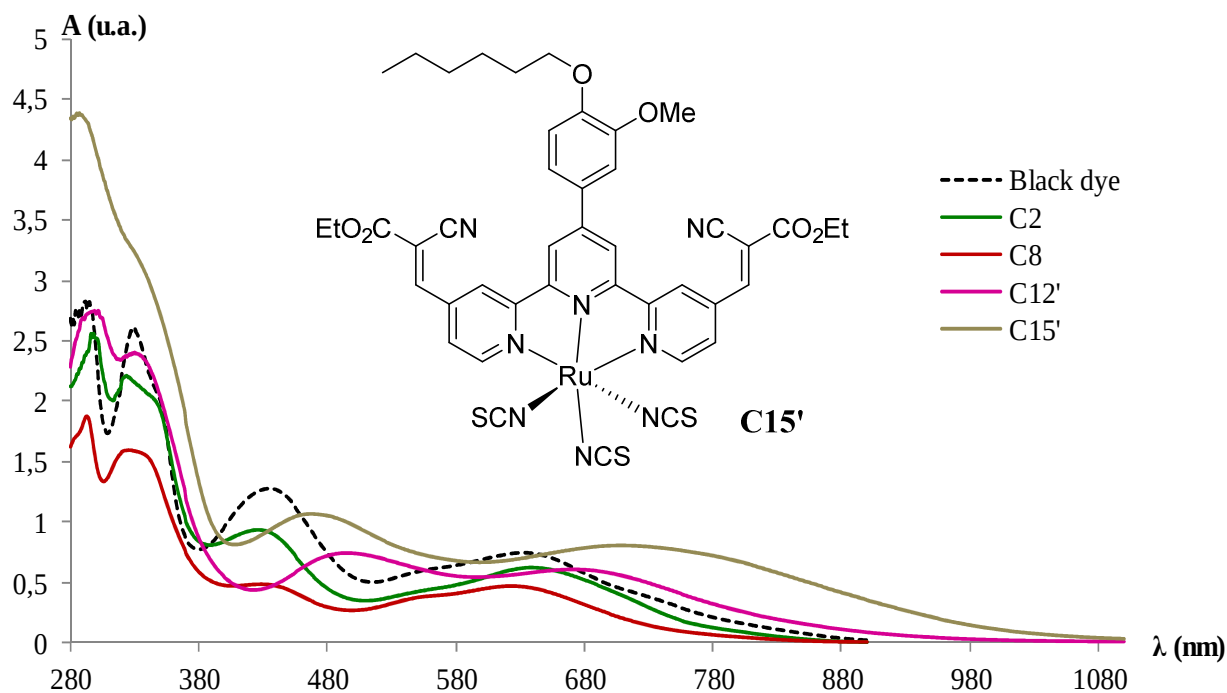


Figure 98 : Spectre d'absorption du complexe **C15'** comparé à ceux du *black dye* et de ses analogues **C2**, **C8** et **C12'**. Spectres réalisés dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

B. Études des courbes d'émissions

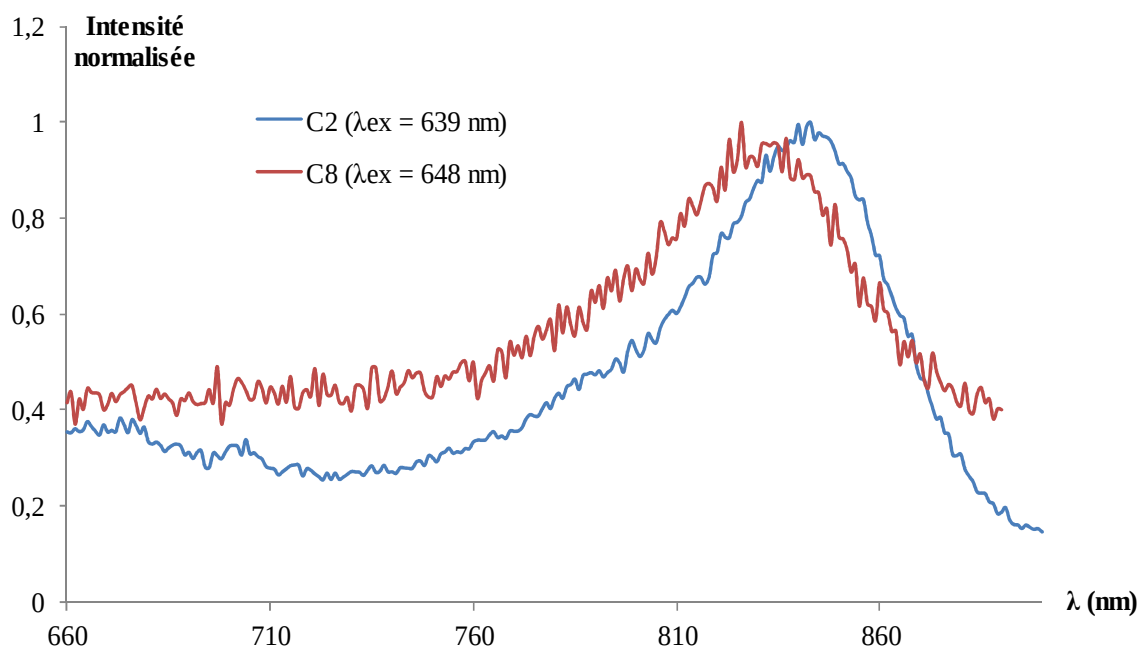


Figure 99 : Spectres d'émissions des complexes **C2** et **C8** réalisées dans le DMF, $C = 10^{-4}$ M.

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**).

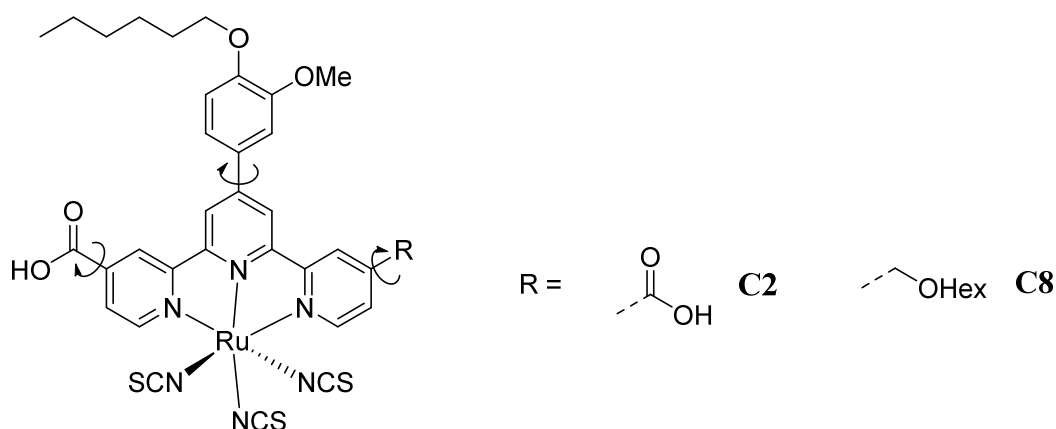


Figure 100 : Structures des complexes **C2** et **C8**.

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., Benkö, 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 tpys 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.

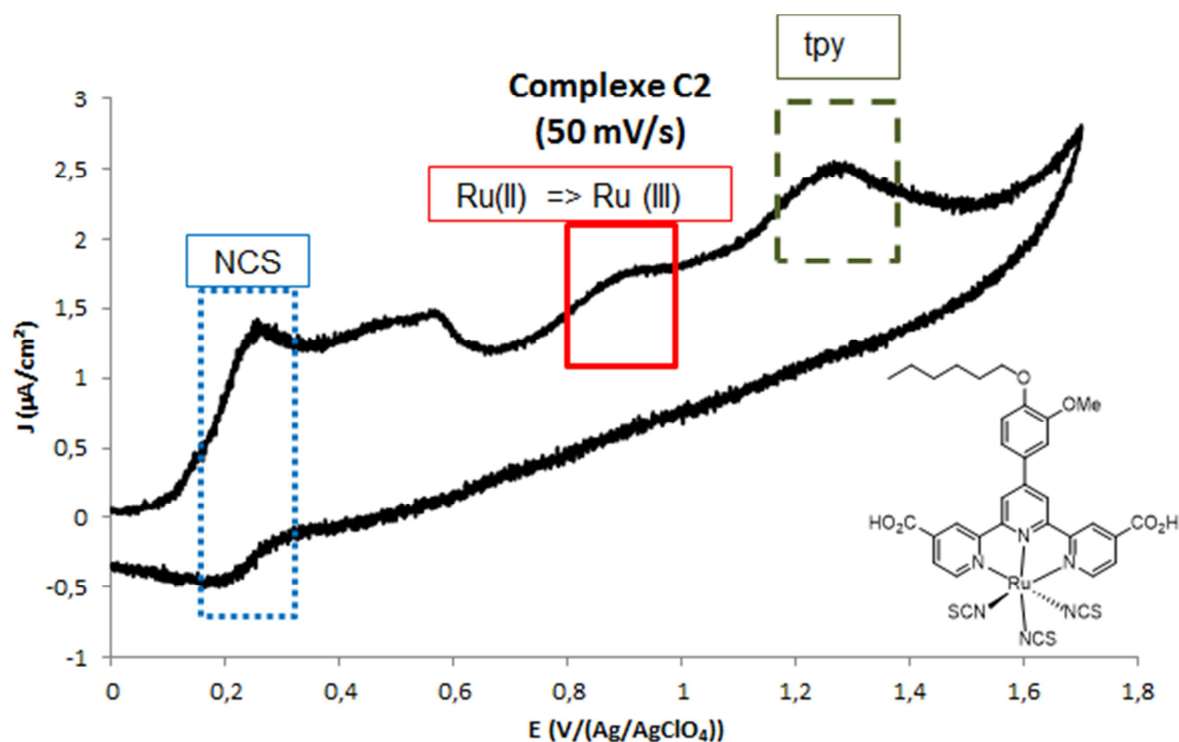


Figure 101 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C2**.

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.

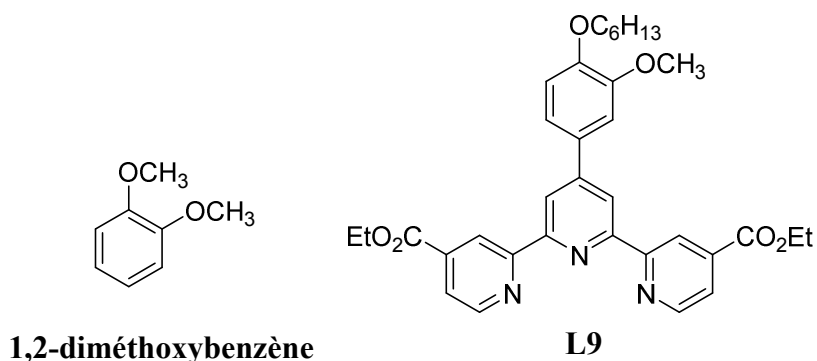


Figure 102 : Structures du 1,2-diméthoxybenzène et du ligand **L9**.

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)

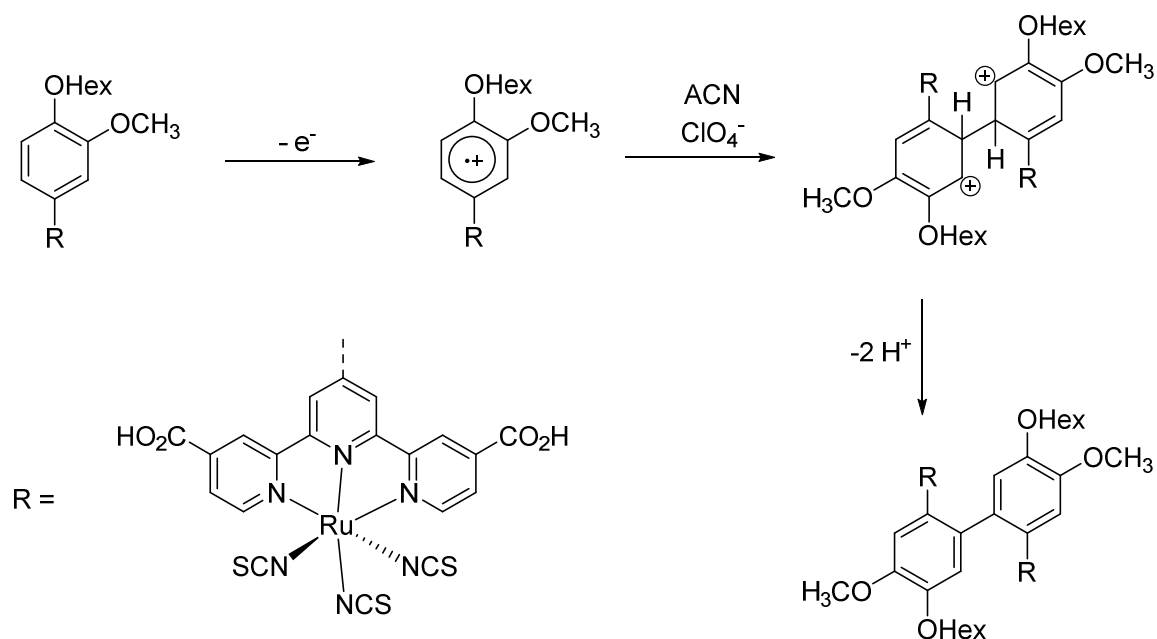


Figure 103 : Formation d'un dimère par voie électrochimique.

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**).

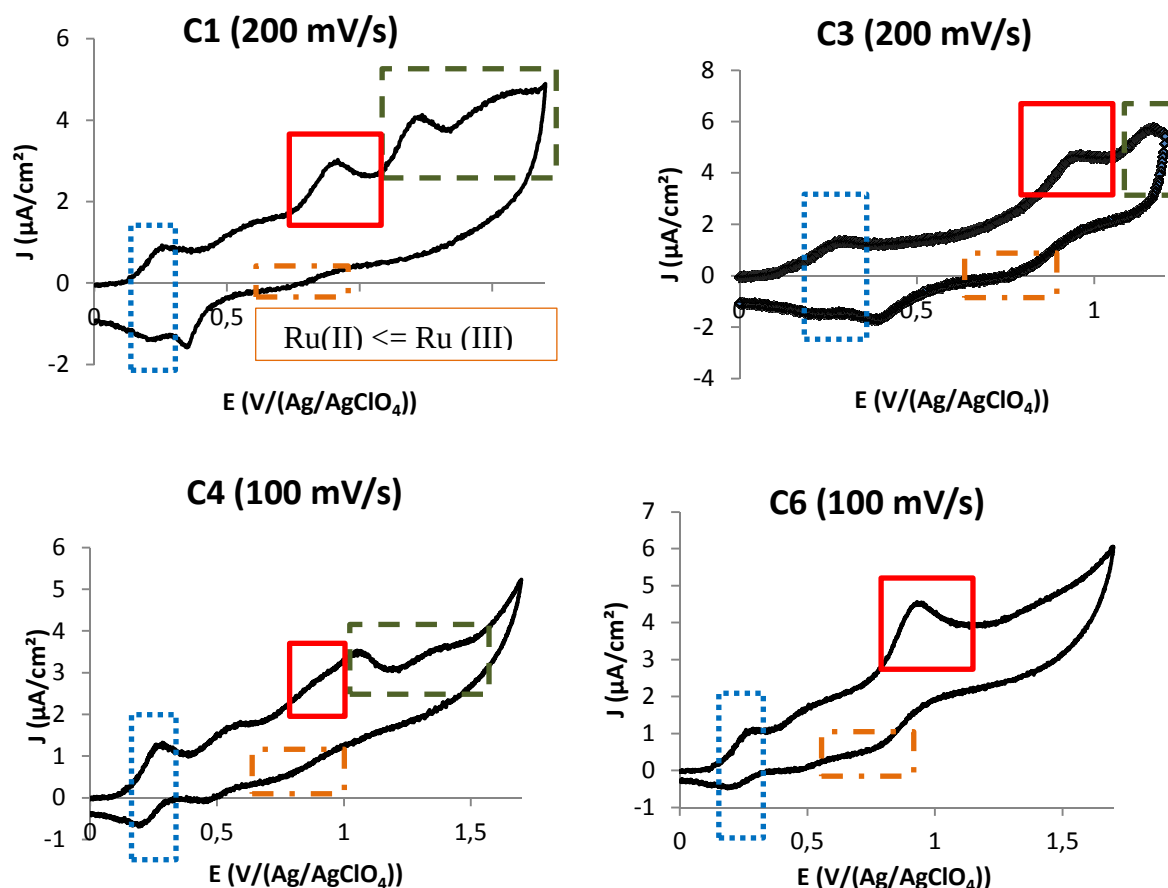


Figure 104 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C1**, **C3**, **C4** et **C6**.

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.

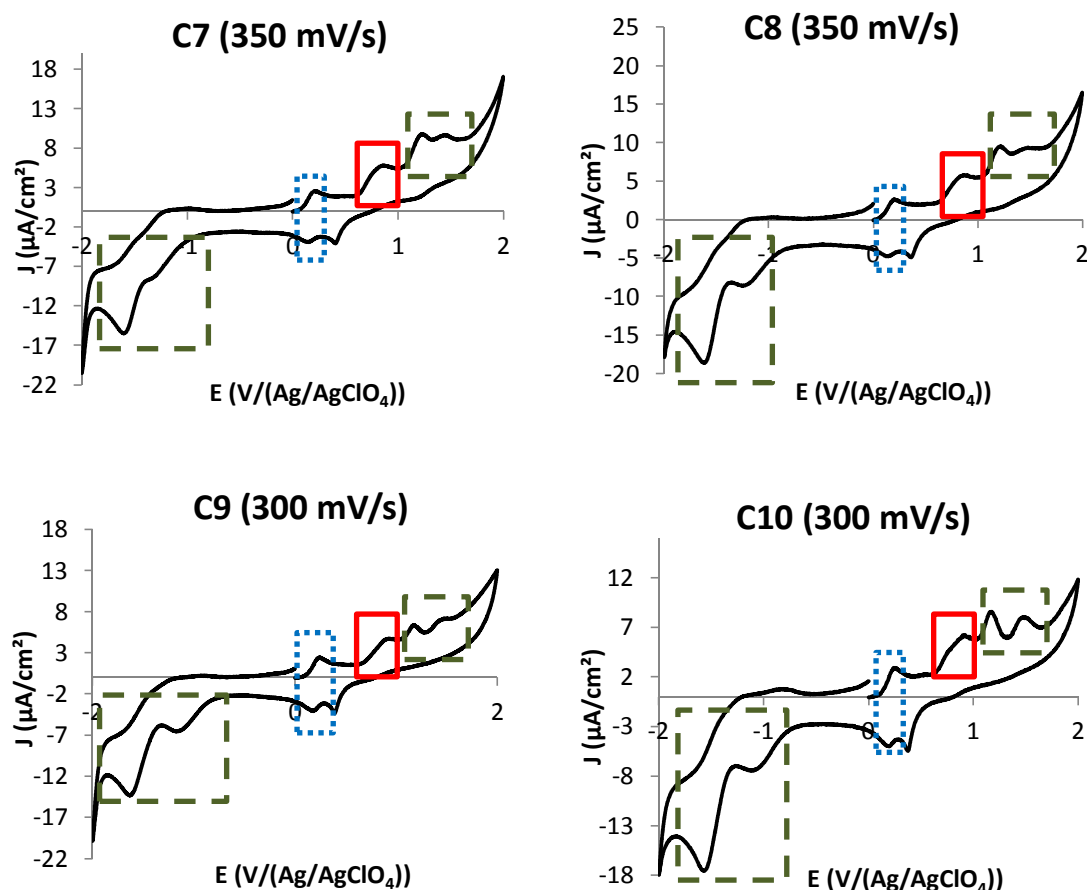


Figure 105 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C7** à **C10**.

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.

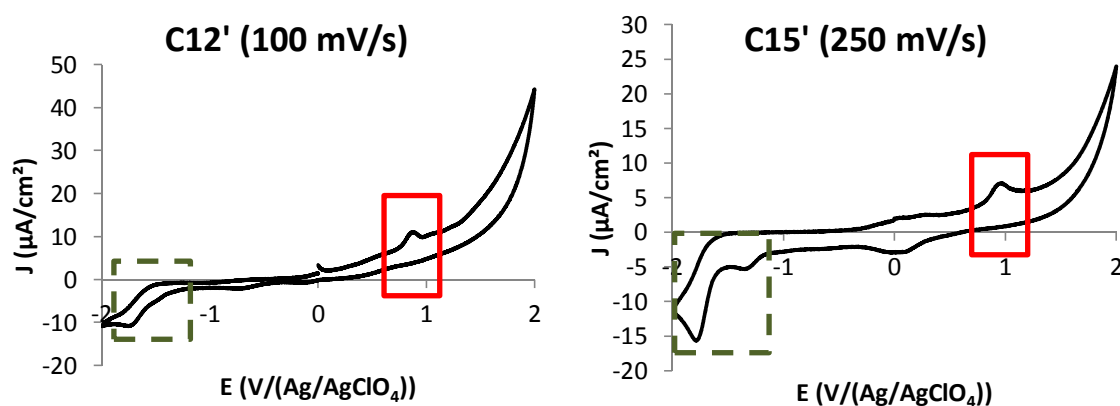


Figure 106 : Cyclovoltampérogrammes des complexes **C12'** et **C15'**.

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 :

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

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.

Tableau 7 : Principales données photophysiques et électrochimiques des sensibilisateurs étudiés. Les énergies sont exprimées en eV.

	$\lambda_{\text{max}_{\text{abs}}} \text{ (nm)}$ $[\epsilon \times 10^4 \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})]$	$\lambda_{\text{max}_{\text{em}}} \text{ (nm)}$	E_{00}	E_{LUMO}	E_{HOMO}
C1	296 [4,05], 323 [3,38], 423 [1,35], 638 [0,82]	840	1,63	-0,71	0,92
C2	298 [2,56], 234 [2,21], 426 [0,94], 639 [0,62]	843	1,65	-0,75	0,90
C3	297 [2,30], 322 [2,17], 427 [0,79], 637 [0,83]	840	1,67	-0,71	0,96
C4	298 [3,24], 323 [3,20], 429 [1,10], 632 [0,80]	845	1,66	-0,76	0,90
C6	299 [2,51], 322 [2,52], 437 [1,01], 644 [0,59]	842	1,77	-0,84	0,93
C7	294 [3,16], 326 [2,82], 431 [0,85], 625 [0,82]	841	1,75	-0,89	0,86
C8	293 [1,88], 325 [1,60], 429 [0,49], 624 [0,47]	842	1,75	-0,88	0,87
C9	293 [2,89], 321 [2,78], 430 [0,80], 624 [0,76]	836	1,74	-0,80	0,94
C10	293 [1,85], 321 [1,76], 417 [0,50], 621 [0,48]	830	1,75	-0,83	0,92
C12'	295 [3,40], 332 [2,89], 505 [0,88], 688 [0,39]	Non caractérisés			0,87
C15'	285 [4,38], 329 [3,25], 468 [1,07], 708 [0,81]	Non caractérisés			0,97

Ces données permettent de construire un diagramme des niveaux d'énergies (**Figure 107**) où l'on s'aperçoit que chaque composé offre une HOMO moins stable par rapport à celui du *black dye*. Cette caractéristique provient de la fonctionnalisation de la terpyridine par des groupes à effets électro-donneurs. On peut donc s'attendre à un retour de l'état oxydé vers l'état fondamental un peu plus difficile. La diminution du nombre de fonctions d'ancrages entraîne également une déstabilisation de la LUMO par rapport au *black dye*. Ce phénomène pourra être à l'origine de l'amélioration de la force motrice de l'injection des charges vers le semi-conducteur.

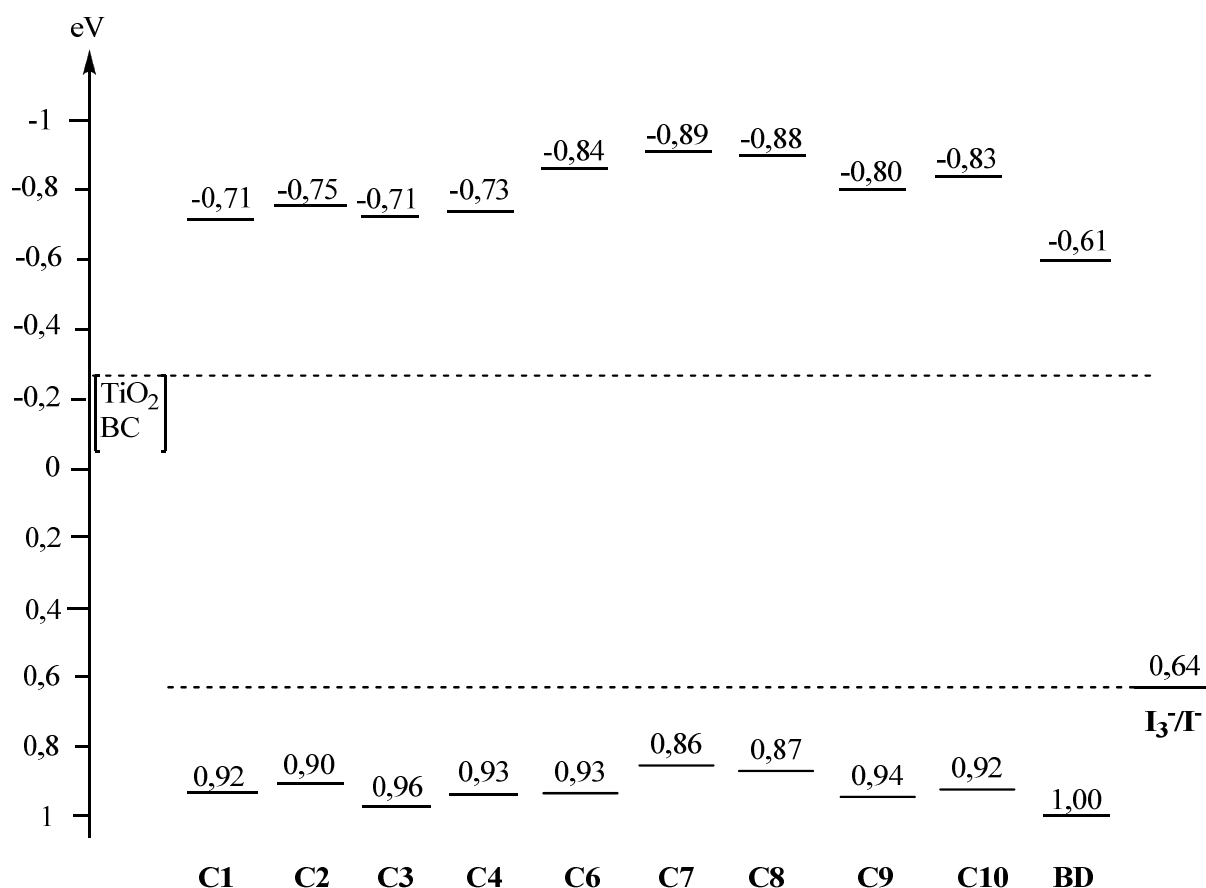


Figure 107 : Diagramme des niveaux d'énergies des complexes **C1** à **C4** et **C6** à **C10**.

Les niveaux d'énergies des orbitales HOMO des composés **C7** à **C10** sont légèrement moins stables comparés aux colorants **C1** à **C4**. Ceci est assimilé à l'ajout de la chaîne hexyloxyméthyle à caractère électro-donneur en position 4'' sur le ligand terpyridine. Une différence plus marquée a lieu pour les niveaux d'énergies des orbitales LUMO où la présence d'une unique fonction d'ancrage CO₂H pour les colorants **C7** à **C10** ne favorise pas leur stabilisation.

Le niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO₂ se situe entre -0,26 et -0,06 eV. La valeur exacte est à définir selon la taille des particules et leur morphologie, la nature de la solution électrolyte et son pH, et le colorant choisi¹⁴³. Le couple I₃⁻/I⁻ possède un niveau d'énergie d'environ +0,64 eV pour son orbitale HOMO. Les valeurs des niveaux d'énergies des colorants étudiés sont cohérentes et permettent d'espérer un fonctionnement optimal des dispositifs photovoltaïques.

¹⁴³ Lee, M. S., Cheon, I. C. & Kim, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 1155 (2003)

Chapitre 4 : Synthèses et études de complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCS}]$

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

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

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

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

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



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

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

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

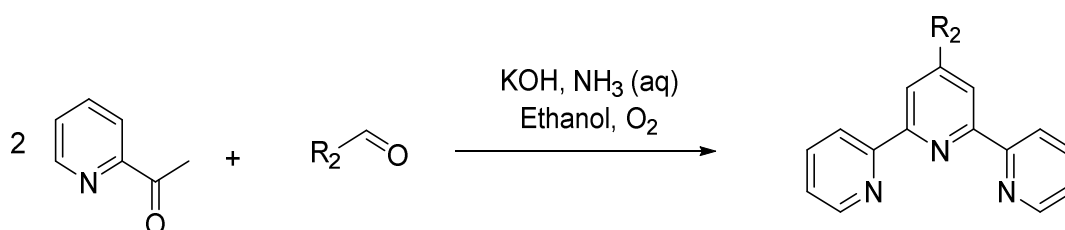
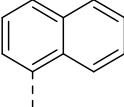
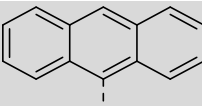
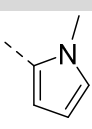
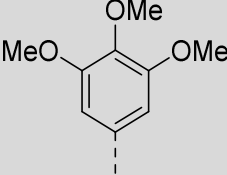
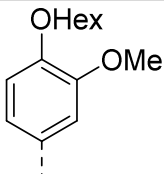
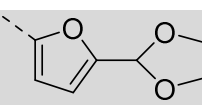
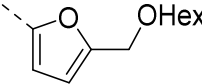


Figure 109 : Synthèse des terpyridines monosubstituées en position 4'.

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

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

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

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

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

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

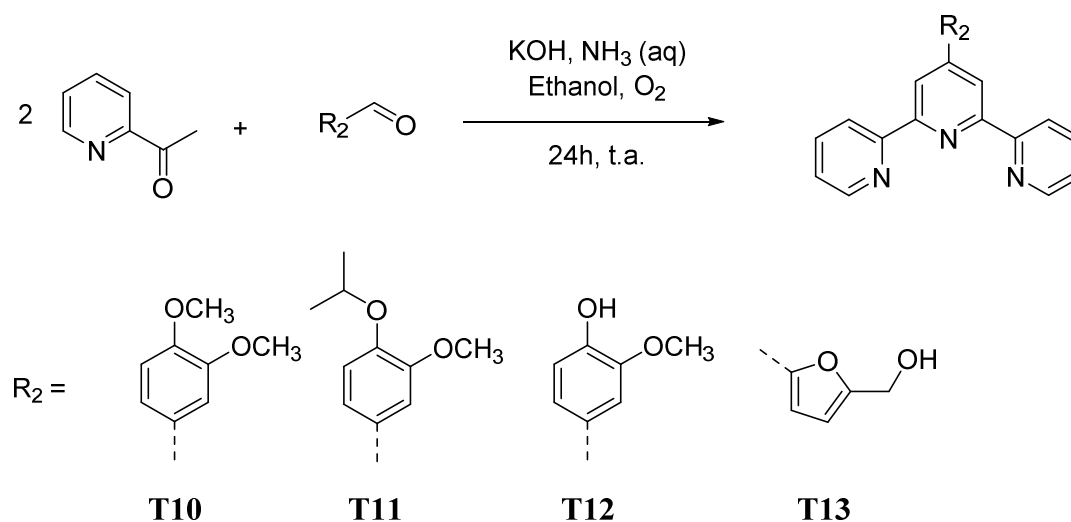


Figure 110 : Synthèse d'une série de terpyridines monosubstituées en position 4'.

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

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

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

II. Synthèses de complexes [Ru(tpy)₂]

A. Études préliminaires en modélisation moléculaire

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

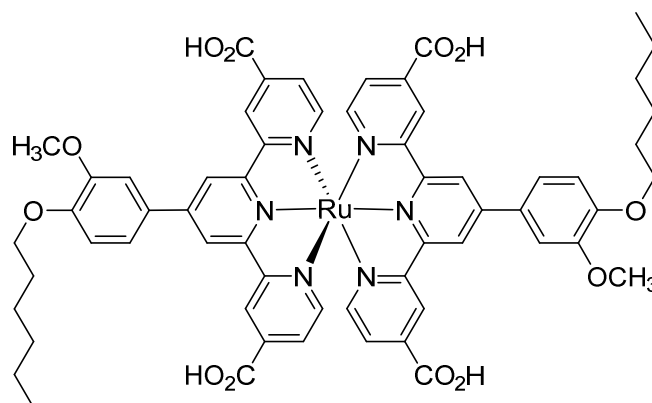


Figure 111 : Complexe homoleptique [Ru(tpy)₂] **C16**.

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

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

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

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

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

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

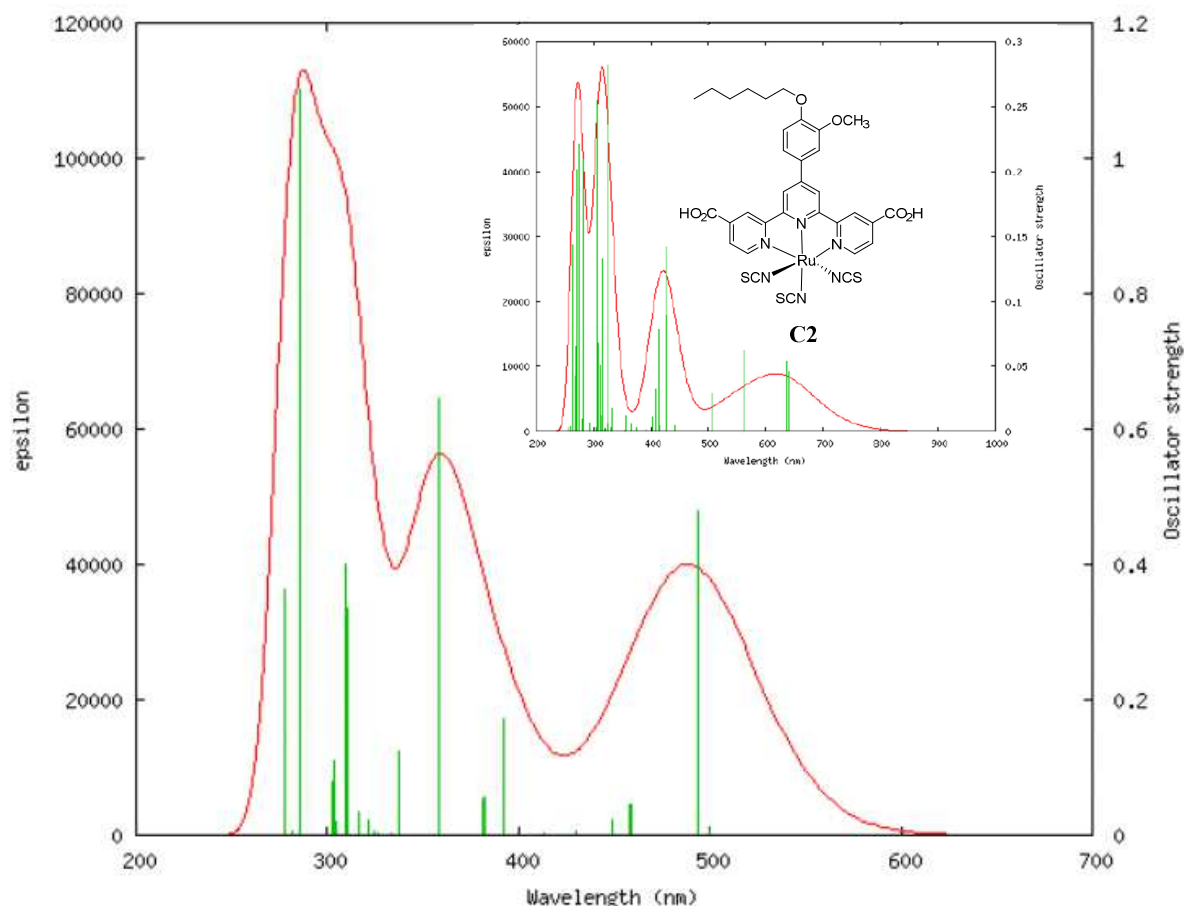


Figure 112 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C16**.

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

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

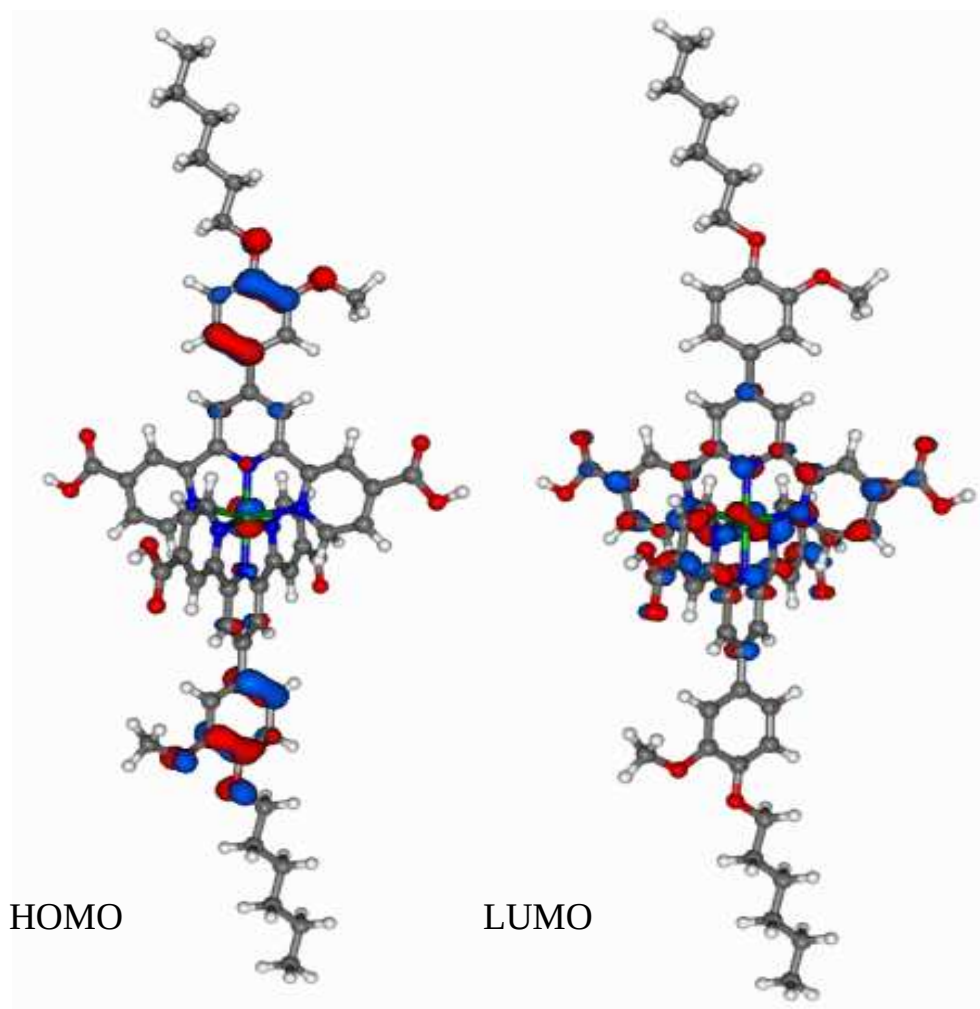


Figure 113 : Localisations électroniques des orbitales HOMO et LUMO du complexe **C16**.

L'orbitale LUMO est située sur les cycles pyridiniques et pas du tout proche des fonctions d'ancrages. Cela entraînera sûrement une faiblesse dans les injections de charges vers le TiO_2 . La synthèse et les caractérisations de ce nouveau complexe sont toutefois intéressantes pour deux raisons majeures abordées : la présence de 4 points d'ancrages et des coefficients d'extinctions molaires qui pourraient être élevés.

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

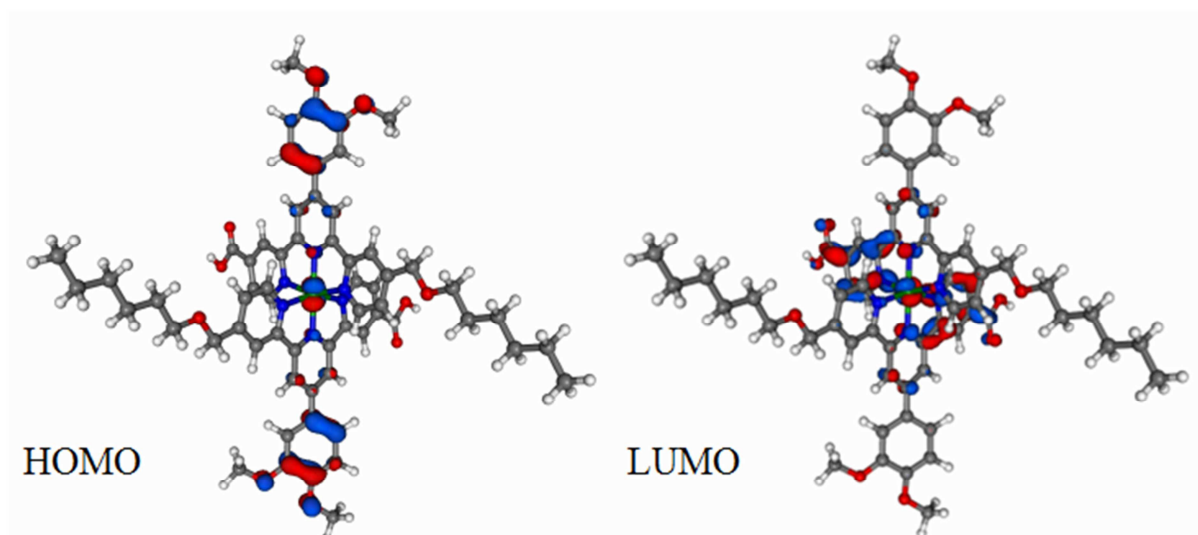


Figure 114 : Localisations électroniques des orbitales HOMO et LUMO du complexe **C17**.

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

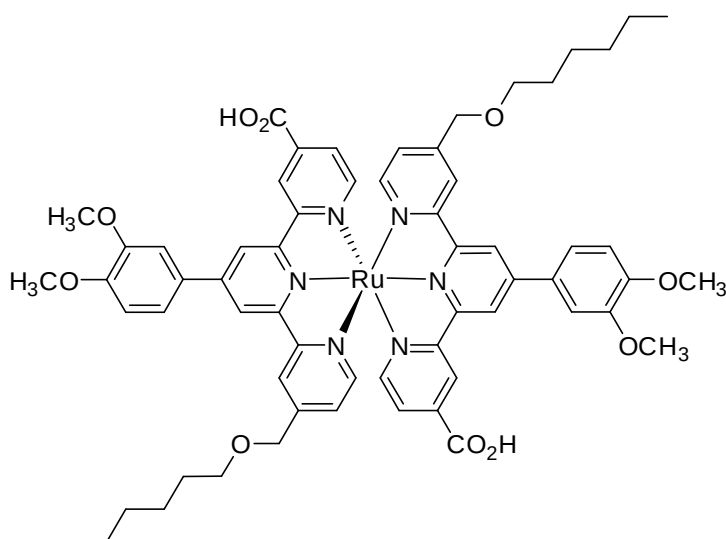


Figure 115 : Structure du complexe **C17**.

Le spectre d'absorption théorique de ce nouveau colorant est assez semblable à celui de la précédente structure [Ru(tpy)₂] étudiée **C16 (Figure 116)**. Néanmoins la suppression de deux fonctions acides carboxyliques entraîne un léger déplacement de 20 à 30 nm vers les hautes énergies, ce qui éloigne la courbe encore un peu plus du proche infra-rouge.

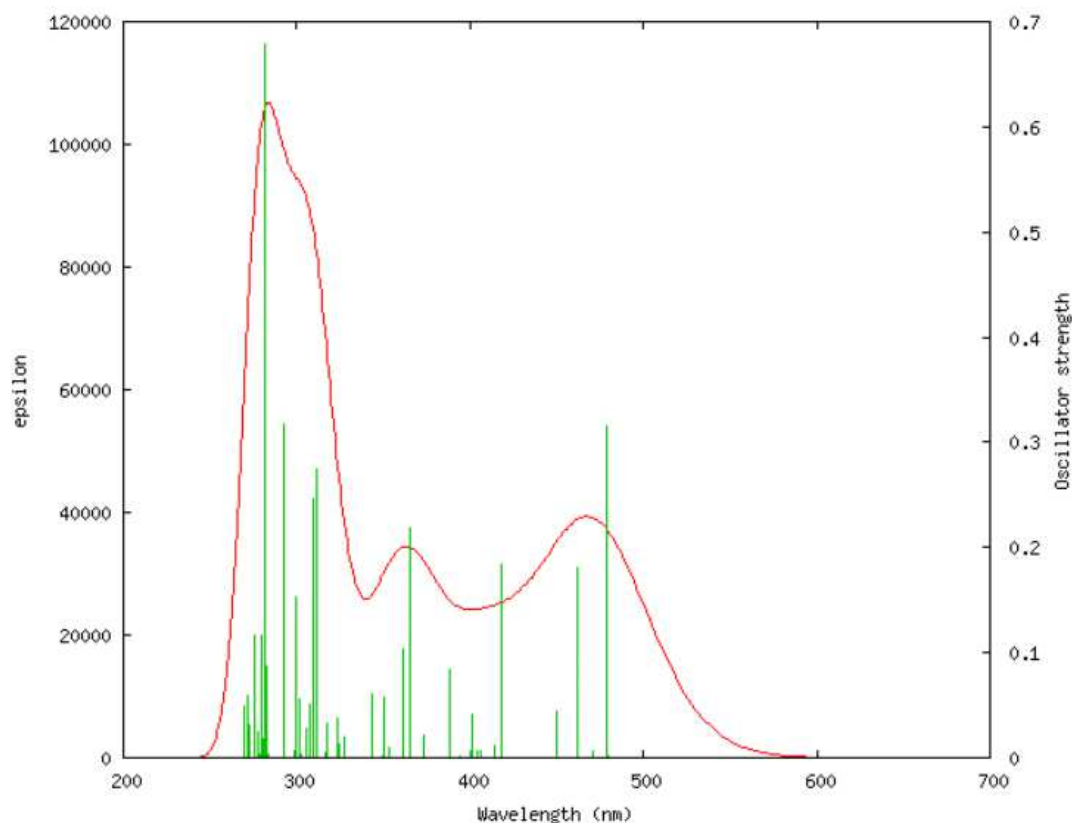


Figure 116 : Spectre d'absorption théorique du complexe **C17**.

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

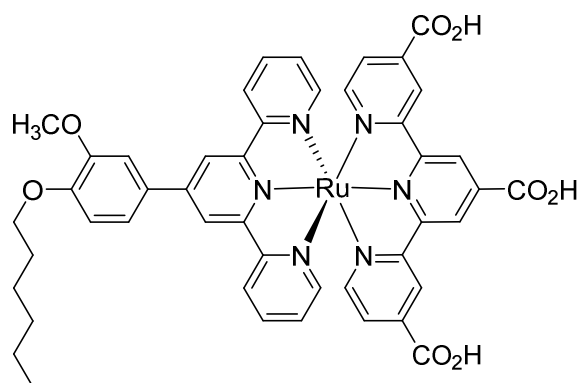


Figure 117 : Structure du complexe **C18**.

B. Synthèses des complexes de ruthénium (II)

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

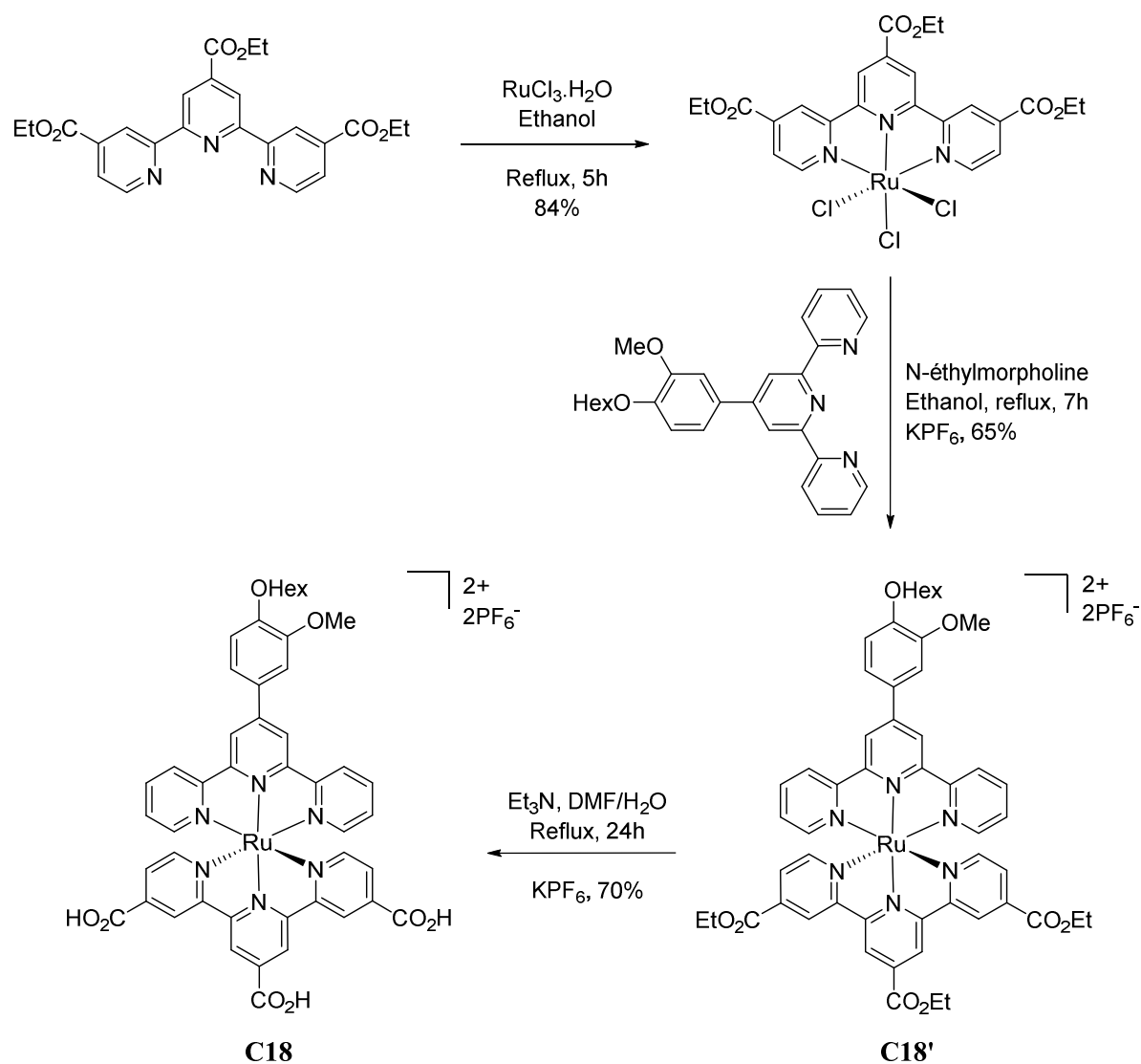


Figure 118 : Synthèse du complexe **C18**.

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

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

Une autre approche qui aurait pu être envisagée est de procéder à l'utilisation de tétrafluoroborate d'argent (AgBF_4) au reflux du DMF. AgBF_4 est un sel qui permet de soustraire les chlores par des molécules de solvant qui vont pouvoir être échangées plus efficacement par la seconde terpyridine employée¹⁵⁰.

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

III. Synthèse de complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCS}]$

L'intérêt de la structure moléculaire pour laquelle nous avons opté (**Figure 119**) est tout d'abord, et comme ce fut le cas pour les complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$, un renforcement des systèmes π -conjugués dans le but d'obtenir des coefficients d'extinctions molaires élevés.

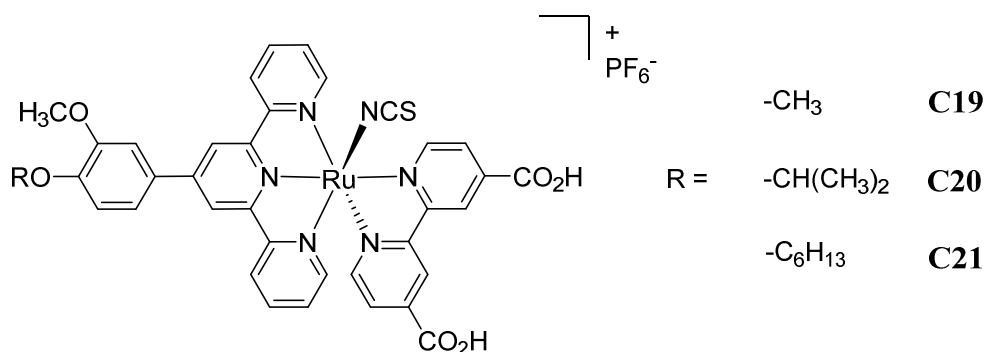


Figure 119 : Structures moléculaires des sensibilisateurs **C19** à **C21**.

Le caractère électro-attracteur apporté par le ligand acide [2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylique (**dc bpy**) assurera par la même occasion l'ancrage du colorant à la surface du TiO_2 . Il sera opposé à une terpyridine monosubstituée en position 4' (**T7**, **T10** ou **T11**) accessible depuis un aldéhyde aromatique dérivé de la vanilline. Cependant, nous savons que sa contribution en tant qu'espèce électro-donneur est limitée. La présence d'un ligand NCS pourra *a priori* déplacer l'absorption vers les basses énergies. L'avantage sera donc de profiter à la fois de bons coefficients d'extinctions molaires et d'une absorption pouvant se décaler vers le proche IR.

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

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

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

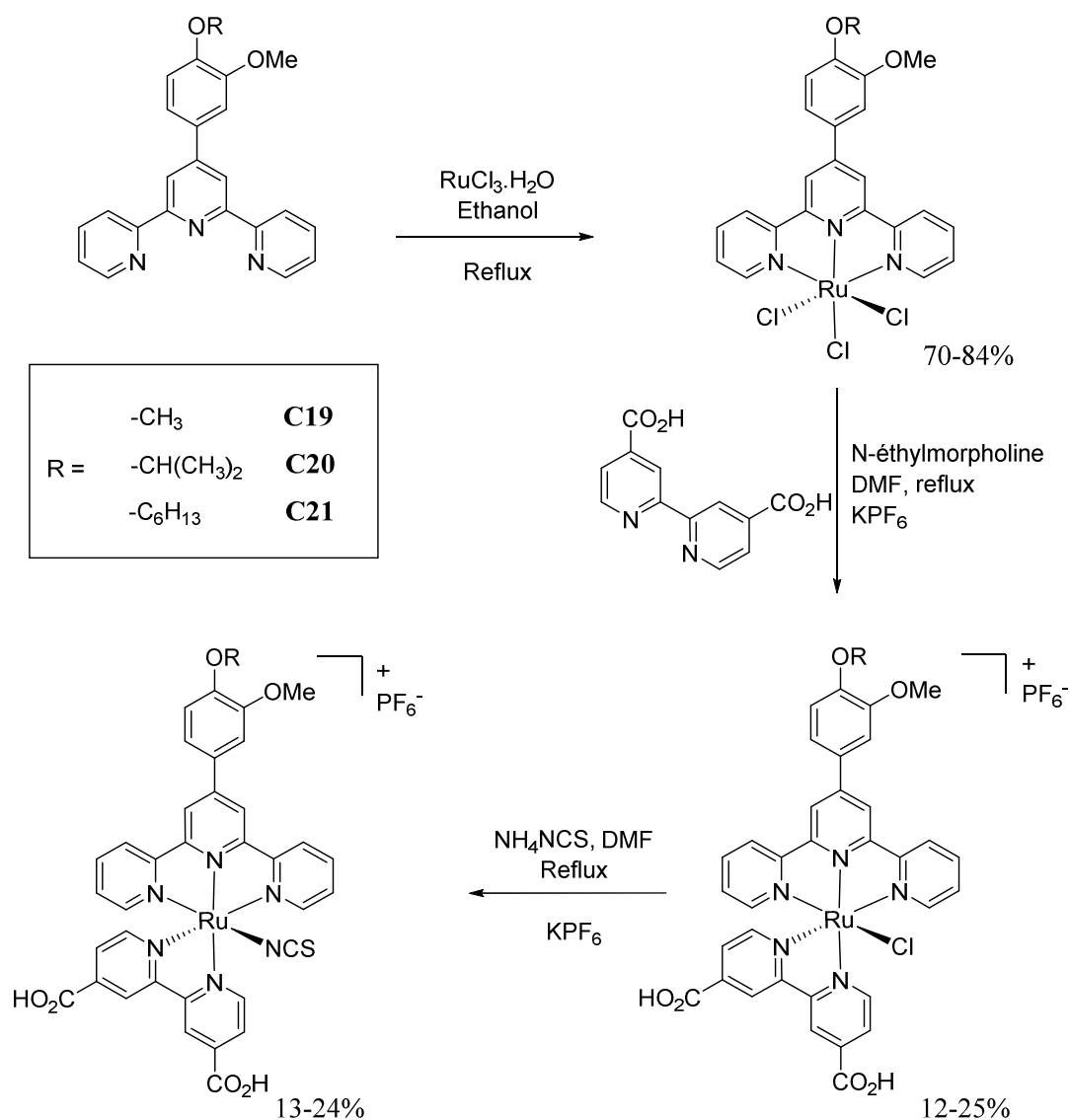


Figure 120 : Synthèse des complexes **C19**, **C20** et **C21**.

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

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

IV. *Caractéristiques photophysiques et électrochimiques des complexes obtenus*

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

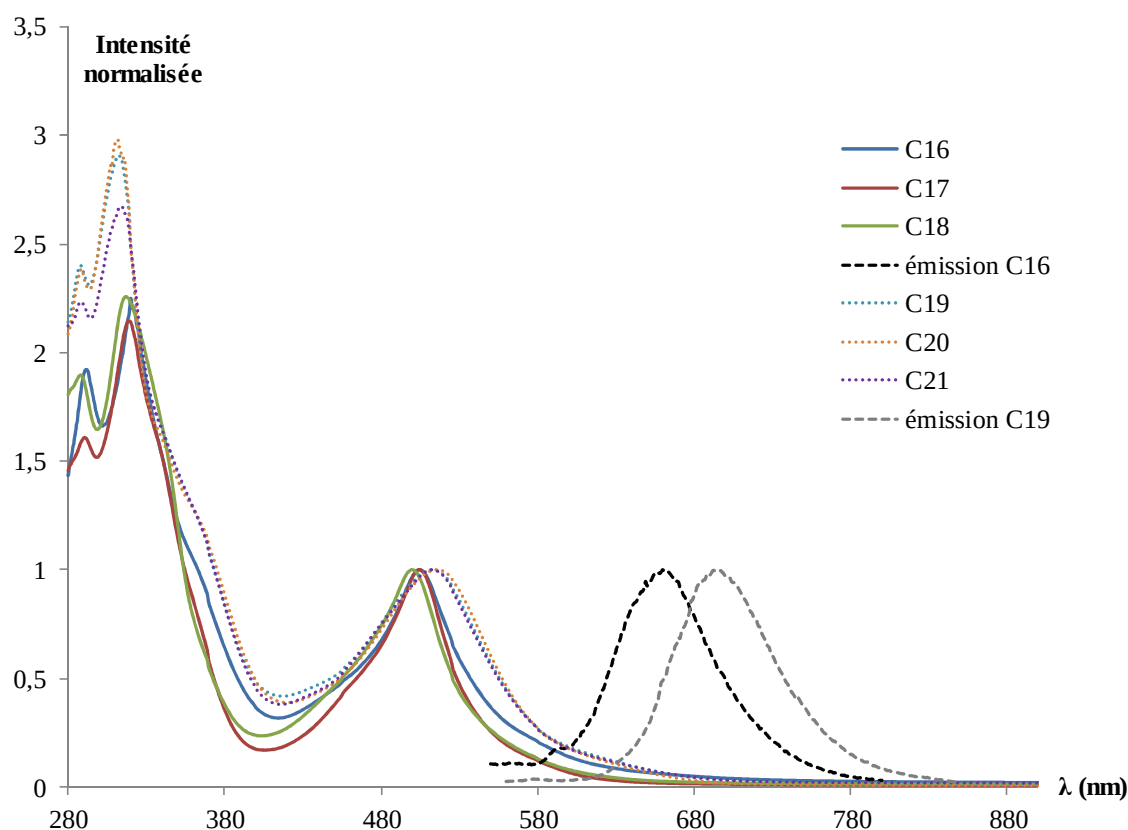


Figure 121 : Spectres d'absorptions normalisées des complexes **C16** à **C21** et spectres d'émissions normalisées des complexes **C16** ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ nm) et **C19** ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ nm).

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

B. Études des courbes électrochimiques

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

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

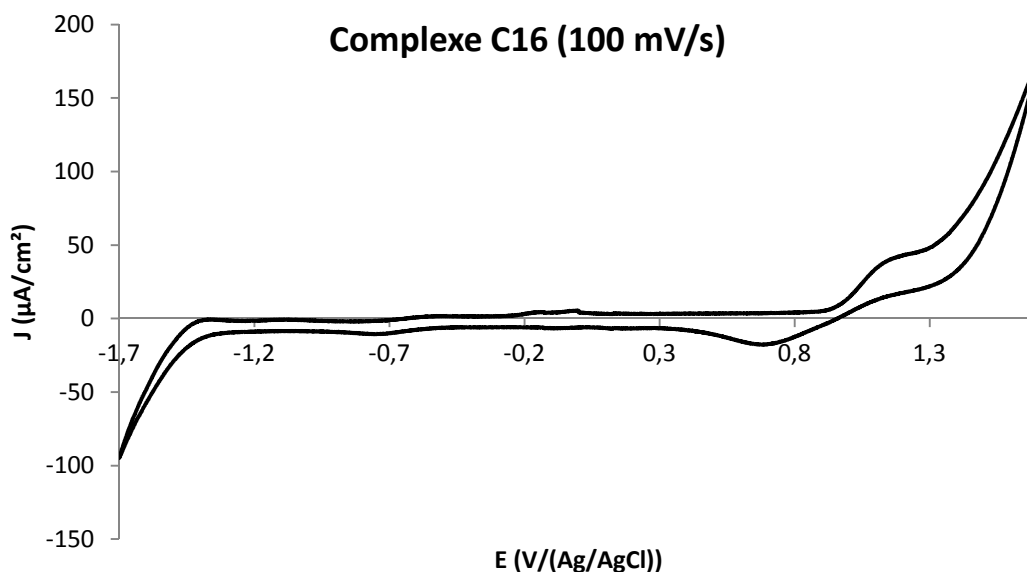


Figure 122 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C16**.

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

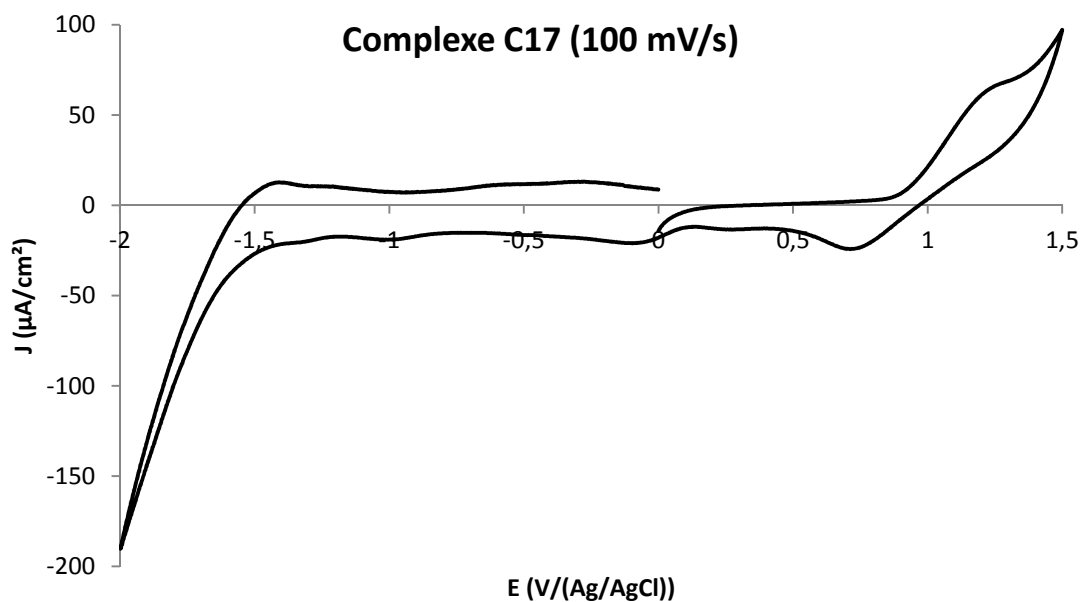


Figure 123 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C17**.

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

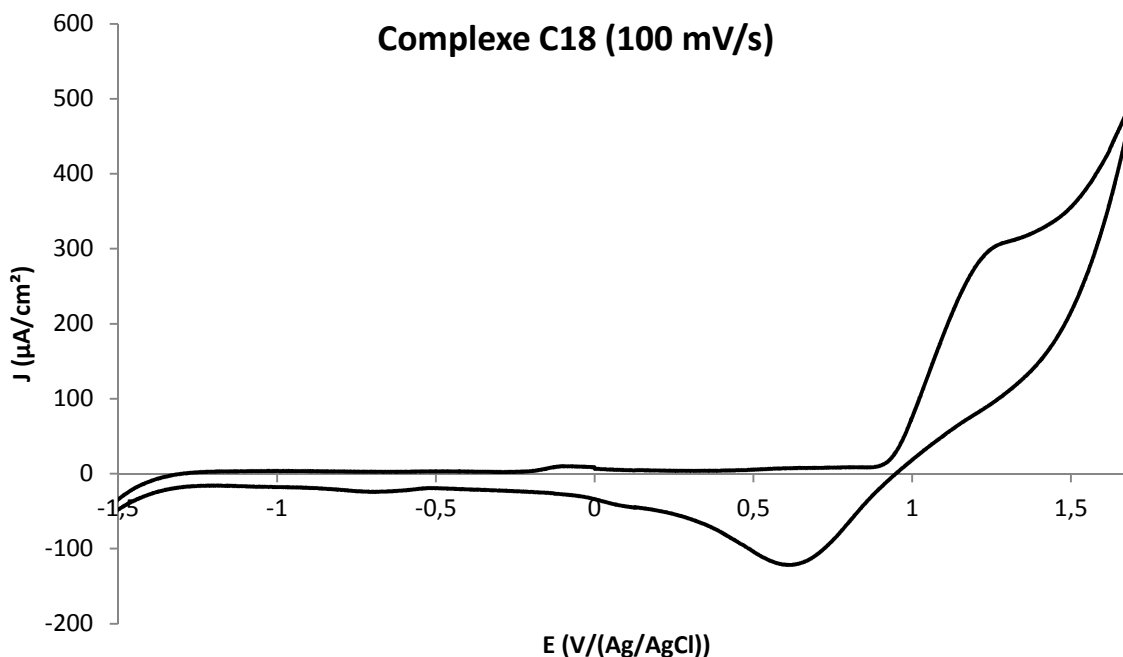


Figure 124 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C18**.

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

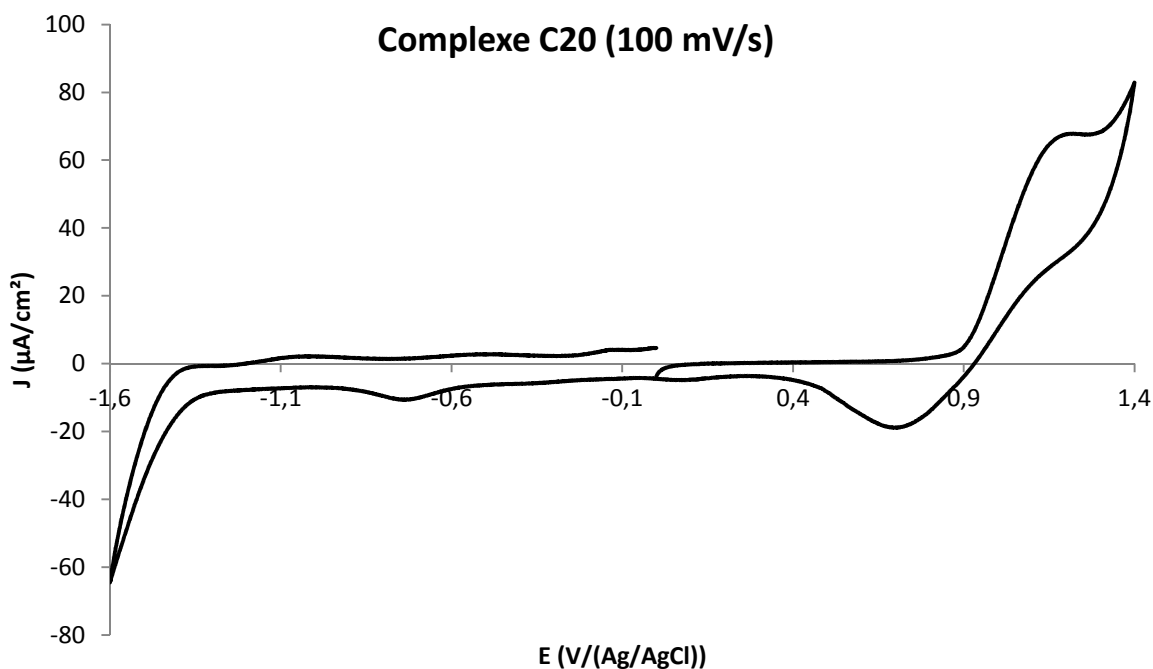


Figure 125 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C20**.

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

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

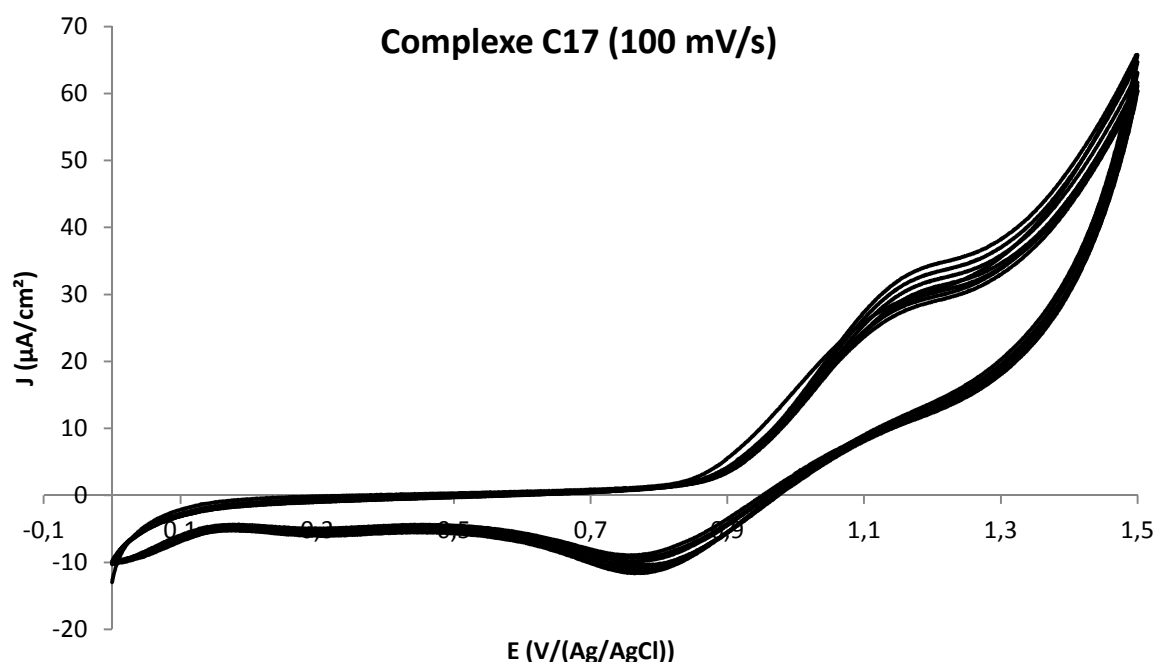


Figure 126 : Cyclovoltampérogramme du complexe **C17**, étude de la stabilité.

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

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

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

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

C. Ébauche du diagramme des niveaux d'énergies

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

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

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

*Spectre d'absorption réalisé dans le méthanol

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

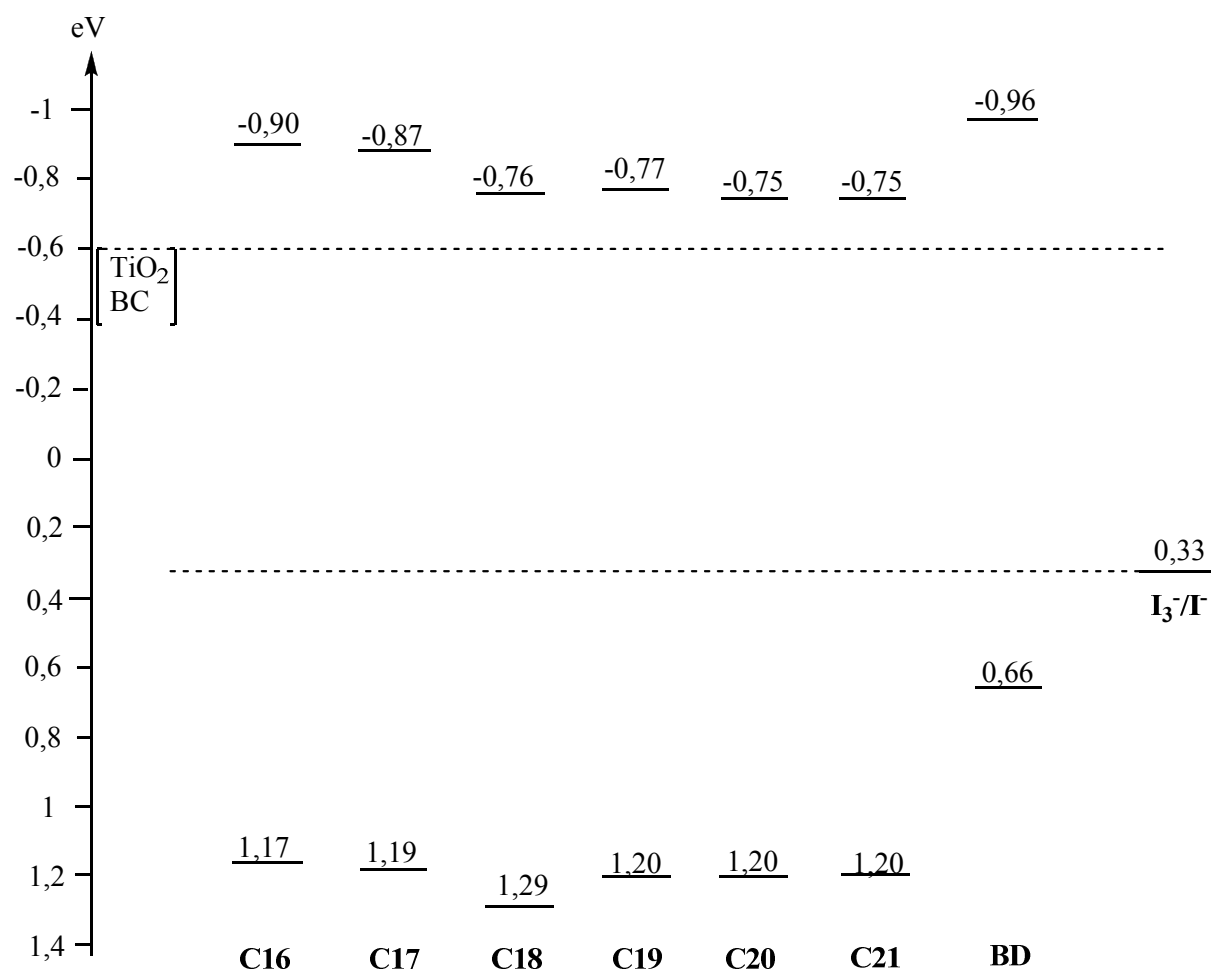


Figure 127 : Diagramme énergétique des complexes **C16** à **C21**.

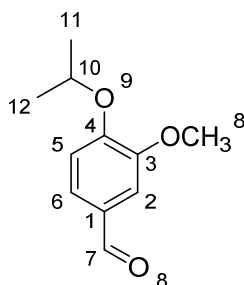
La coordination du ruthénium avec un ligand NCS pour les structures [Ru(tpy)(bpy)NCS] est la conséquence de gaps énergétiques légèrement plus faibles que pour les complexes [Ru(tpy)₂]. L'accès à l'état excité en sera donc un peu plus efficace. Mais n'oublions pas que les colorants **C16**, **C17** et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

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

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

V. *Partie expérimentale*

4-isopropoxy-3-méthoxybenzaldéhyde



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

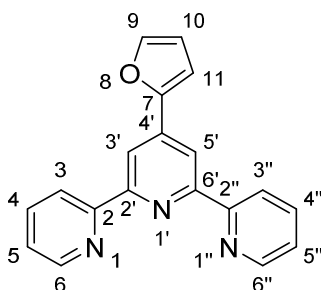
Procédure générale pour la synthèse des terpyridines monosubstituées en 4' dans l'éthanol à haute température

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

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

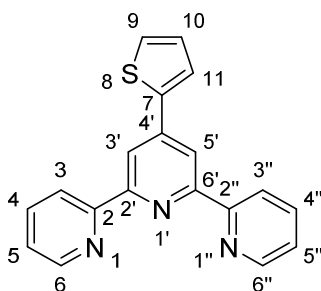
Pour réaliser les synthèses des terpyridines monosubstituées en position 4' à température ambiante, le traitement post-réactionnel à suivre est similaire.

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



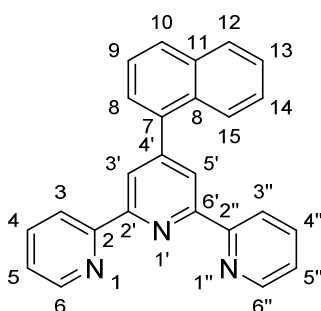
Obtenu à partir de 84 mg de furfural. Solide jaune pâle, m = 80 mg, R = 37 % (**R = 42 % à température ambiante**), pf = 223°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,74 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,72 (s, 2H_{3',5'}), 8,64 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J =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

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



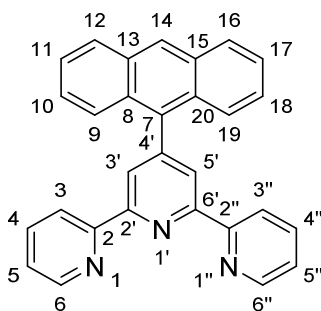
Obtenu à partir de 82 mg de 2-thiophénecarboxaldéhyde. Solide blanc, m = 94 mg, R = 41 % (**R = 38 % à température ambiante**), pf = 210-212°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,74 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,69 (s, 2H_{3',5'}), 8,64 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J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

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



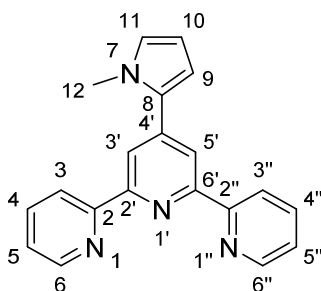
Obtenu à partir de 114 mg de 1-naphtaldéhyde. Solide blanc, m = 92 mg, R = 35 % (**R = 37 % à température ambiante**), pf = 172-173°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,72 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,64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

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



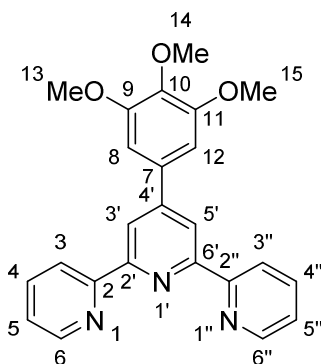
Obtenu à partir de 151 mg de 9-anthracenecarboxaldéhyde. Solide blanc, m = 34 mg, R = 11 % (**R = 0 % à température ambiante**), pf = 248-255°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,79 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,63 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,7 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, ⁵J = 0,8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

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



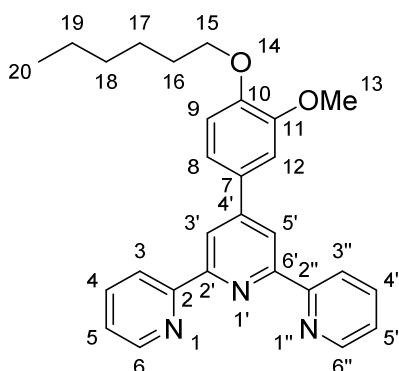
Obtenu à partir de 80 mg de *N*-méthylpyrrole-2-carboxaldéhyde. Solide blanc, m = 27 mg, R = 12 % (**R = 46 % à température ambiante**), pf = 146-148°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,64 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, ⁵J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

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

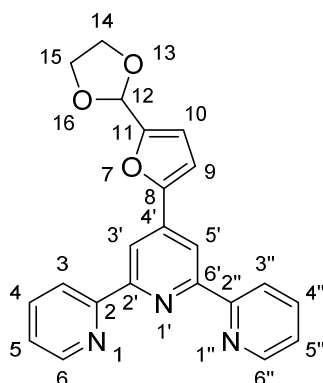


Obtenu à partir de 143 mg de 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (**7**). Solide blanc, m = 108 mg, R = 37 % (**R** = **30 % à température ambiante**), pf = 186-187°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,66 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,2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

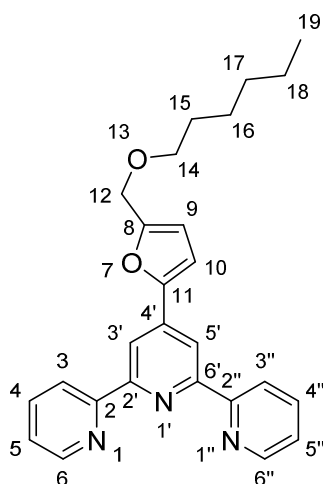
4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (T7)



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

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

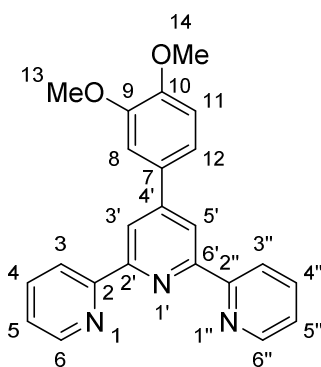
Obtenu à partir de 123 mg de 5-(1,3-dioxolan-2-yl)-2-furfural. Solide blanc, m = 127 mg, R = 46 % (**R = 0 % à température ambiante**), pf = 113-115°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,70 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (s, 2H_{3', 5'}), 8,59 (ddd, 2H_{3, 3''}, ³J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

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

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

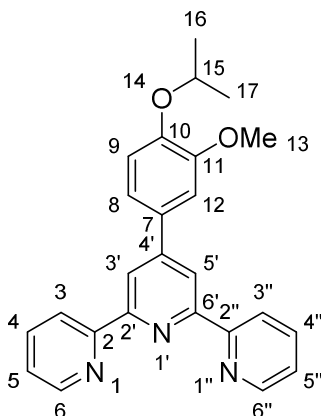
= 3,4 Hz), 6,48 (d, 1H₉, ³J = 3,4 Hz), 4,55 (s, 2H₁₂), 3,53 (t, 2H₁₄, ³J = 6,7 Hz), 1,62 (quint, 2H₁₅, ³J = 7,1 Hz), 1,39-1,25 (m, 6H₁₆₋₁₈), 0,87 (t, 3H₁₉, ³J = 6,9 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) = 156,1 ; 155,9 ; 153,7 ; 151,8 ; 149,1 ; 139,5 ; 136,8 ; 123,8 ; 121,3 ; 115,1 ; 111,3 ; 109,9 ;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

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



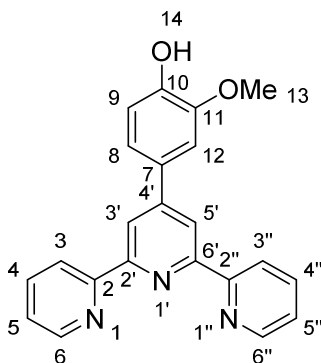
Obtenu à partir de 1,50 g de 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (**6**) en réalisant la réaction uniquement à température ambiante. Solide blanc, m = 1,68 g, R = 50 %, pf = 96-97°C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6, 6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,68 (s, 2H_{3', 5'}), 8,66 (ddd,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

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



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

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



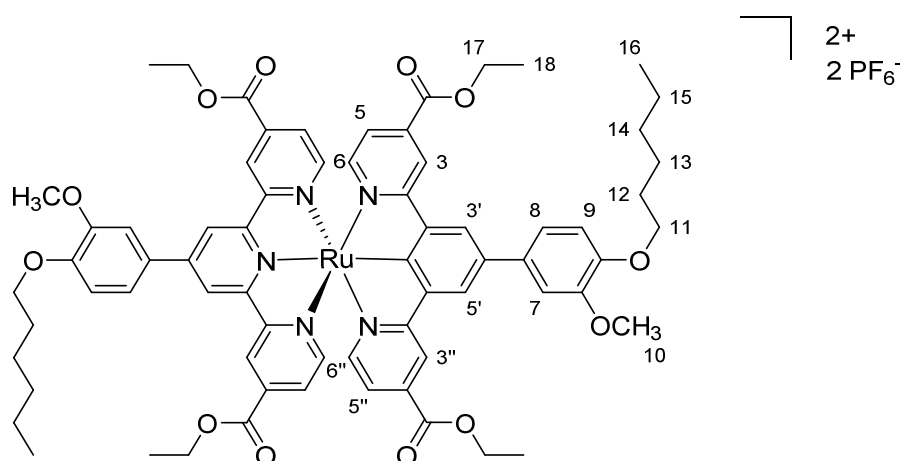
Obtenu à partir de 2,50 g de vanilline (**1**) en performant la réaction uniquement à température ambiante. Solide jaune pâle, m = 1,09 g, R = 17 %, pf = 74-75 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) = 8,73 (ddd, 2H_{6,6''}, ³J = 4,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, ⁵J = 0,8 Hz), 8,67 (ddd, 2H_{3,3''}, ³J = 8,0 Hz, ⁴J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

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

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

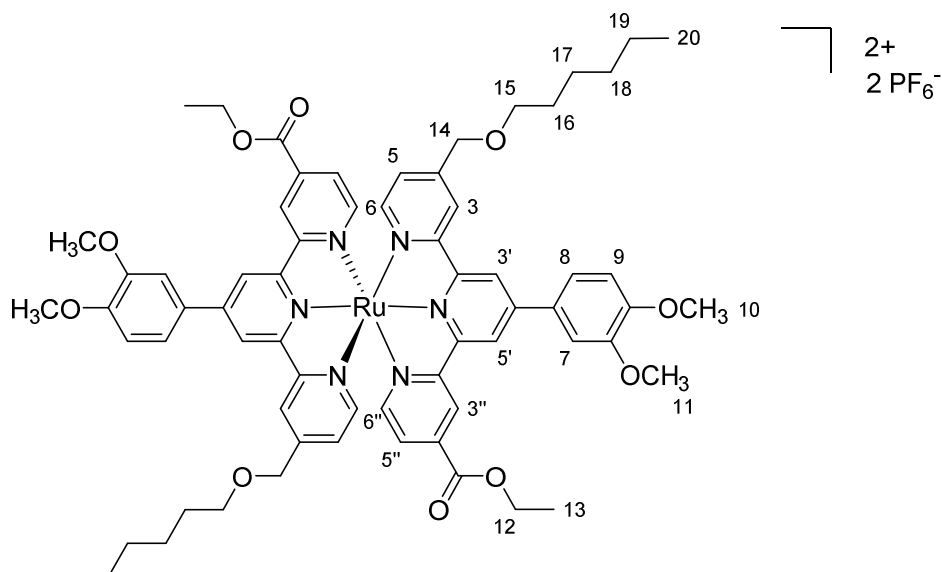
que 3 gouttes de N-éthylmorpholine. Le milieu réactionnel est agité au reflux durant 7 heures et le solvant est évaporé jusqu'à 5 mL. Une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée (50 mL). Le solide obtenu est filtré sur fritté, lavé avec de l'eau distillée (3x30 mL) et séché à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

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



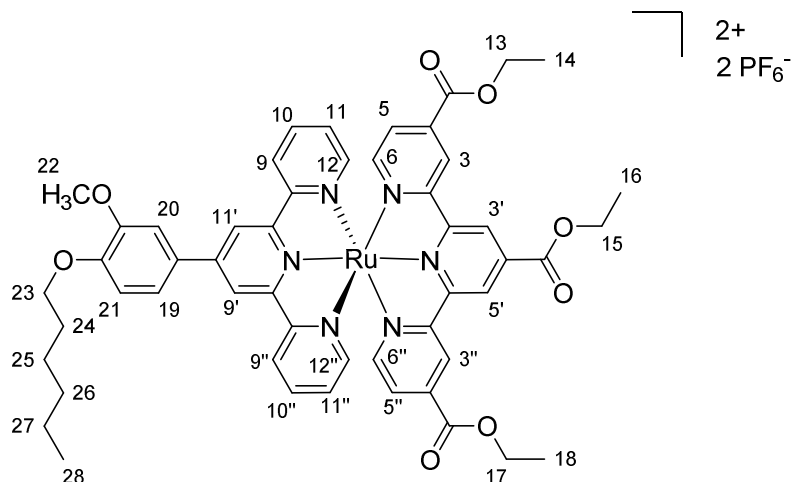
Obtenu à partir de 2x200 mg de 4''-((hexyloxy)méthyl)-4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine]-4-carboxylate d'éthyle (**L9**). Solide noir, m = 348 mg, R = 66 %. RMN ¹H (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,65 (s, 4H_{3', 5'}), 9,44 (d, 4H_{3, 3''}, ⁴J = 1,7 Hz), 8,10 (dd, 2H₈, ³J = 8,5 Hz,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

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



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

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

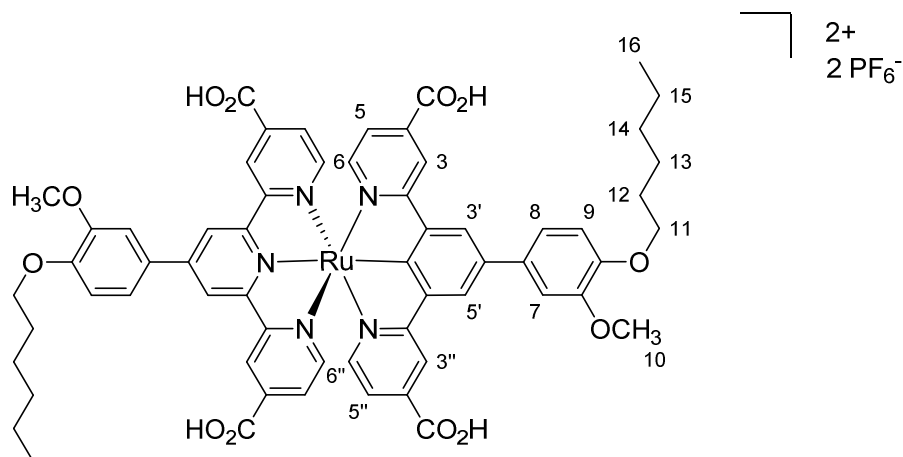


Obtenu à partir de 178 mg de 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T7**) et de 153 mg de 4,4',4''-triéthoxycarbonyl-2,2':6',2''-terpyridine. Solide noir, m = 283 mg, R = 55 %. RMN ¹H (CD₃CN, 400 MHz), δ (ppm) = 9,40 (s, 2H), 9,08 (m, 2H), 9,00 (s, 2H), 8,69 (d, 2H, J = 8,0 Hz),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

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

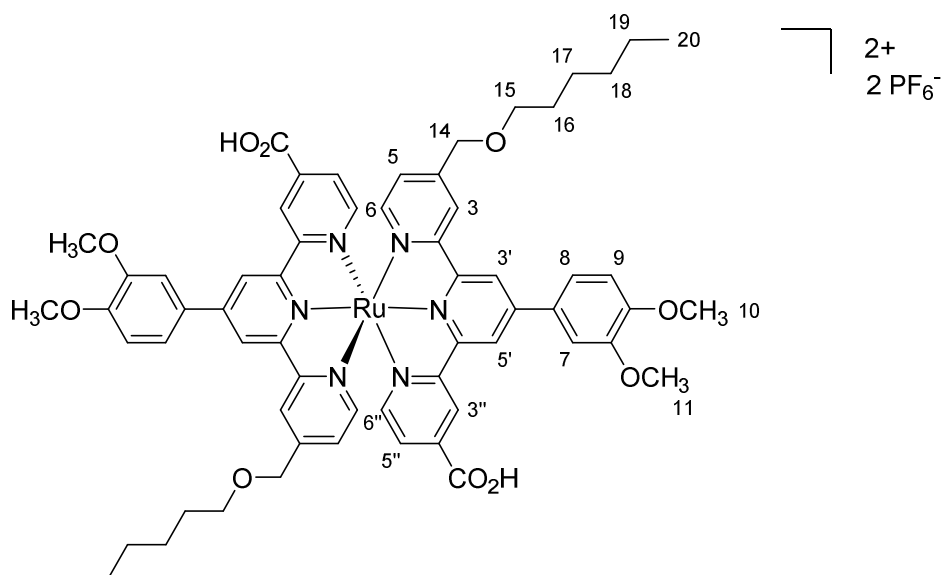
L'hydrolyse des esters des complexes **C16'** à **C18'** s'effectue au reflux d'un mélange DMF/H₂O/Et₃N (9/3/3 mL) durant 24 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à 2 ou 3 mL. Une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée au milieu. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé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

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



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

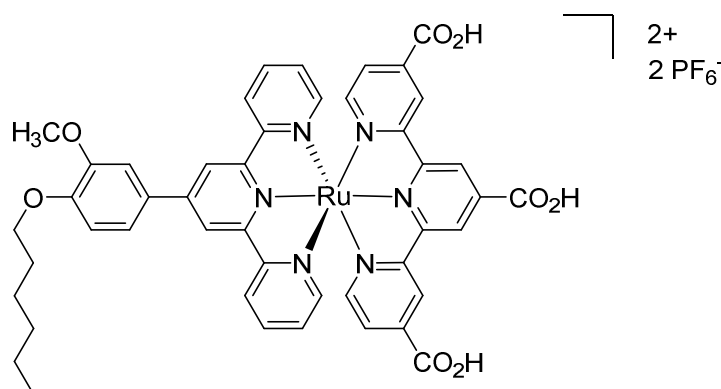
Hexafluorophosphate de bis(4-((hexyloxy)méthyl)-4'-(3,4-diméthoxyphényl)-4''-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine) ruthénium (II) (C17)



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

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

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



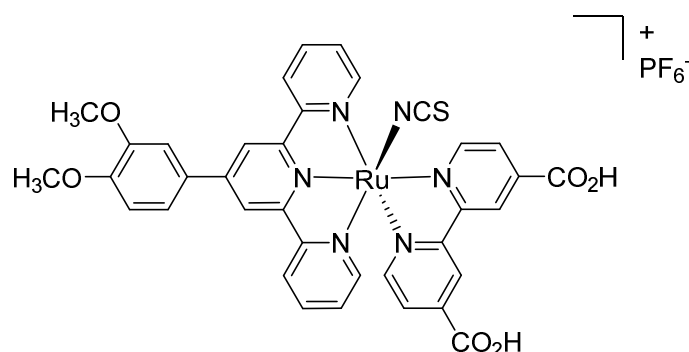
Obtenu à partir de 126 mg de **C18'**. Solide noir, m = 86 mg, R = 70 %. RMN ¹³C (DMSO d₆, 400 MHz), δ (ppm) = 9,67 (m, 2H), 9,38 (m, 4H), 9,11 (m, 2H), 8,08-7,24 (m, 13H), 4,15 (m, 2H), 4,06 (s, 3H), 1,80 (m, 2H), 1,49 (m, 2H), 1,37 (m, 4H), 0,92 (m, 3H).

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

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

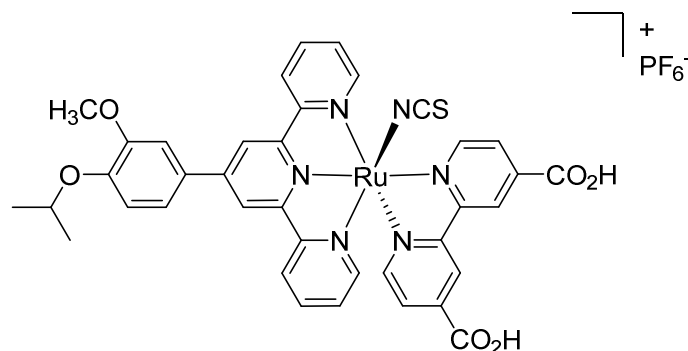
Ce solide est ajouté dans 20 mL de DMF en présence de 280 mg d'isothiocyanate d'ammonium. Le milieu est agité au reflux durant 5 heures. Le solvant est évaporé jusqu'à environ 5 mL et une solution saturée d'hexafluorophosphate de potassium est ajoutée (50 mL) (de l'acide chlorhydrique (2M) peut être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

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



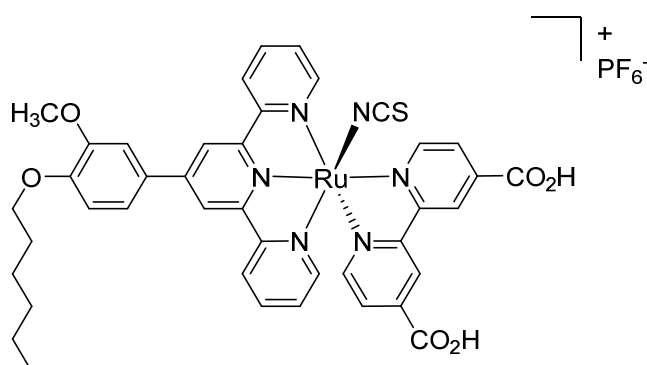
Obtenu à partir de 227 mg du 4'-(3,4-diméthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T10**). Solide noir, m = 20 mg, $R_{\text{global}} = 3,0 \%$. RMN ^1H (ACN d₃, 400 MHz), δ (ppm) = 9,64 (d, 1H, J = 5,7 Hz), 9,29 (m, 1H), 9,16 (s, 2H), 9,03 (m, 3H), 8,46 (m, 1H), 8,11 (m, 2H), 7,94 (m, 1H), 7,86 (m,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

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



Obtenu à partir de 244 mg du 4'-(4-isopropyl-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T11**). Solide noir, $m = 20$ mg, $R_{\text{global}} = 3$ %. RMN ^1H (DMSO d_6 , 400 MHz), δ (ppm) = 9,66 (d, 1H, $J = 5,7$ Hz), 9,30 (m, 1H), 9,16 (s, 2H), 9,10 (m, 1H), 9,01-8,97 (m, 3H), 8,47 (dd, 1H, $J = 5,7$ Hz, $J = 1,3$ Hz), 8,11 (m, 2H), 7,89 (dd, 1H, $J = 8,5$ Hz, $J = 2,1$ Hz), 7,85 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz), 7,71 (m, 2H), 7,57 (d, 1H, $J = 5,9$ Hz), 7,47-7,40 (m, 3H), 7,28 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz), 4,79 (sept, 1H, $J = 4,8$ Hz), 4,02 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,35 (s, 3H). RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 100 MHz), δ (ppm) = 165,6 ; 164,8 ; 158,0 ; 156,6 ; 156,5 ; 155,9 ; 152,5 ; 150,2 ; 148,9 ; 147,3 ; 137,9 ; 134,2 ; 128,5 ; 127,8 ; 126,6 ; 125,5 ; 124,5 ; 120,9 ; 120,2 ; 115,0 ; 111,8 ; 70,3 ; 56,0 ; 21,8.

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



Obtenu à partir de 269 mg du 4'-(4-hexyloxy-3-méthoxyphényl)-[2,2':6',2''-terpyridine] (**T7**). Solide noir, $m = 20$ mg, $R_{\text{global}} = 3$ %. RMN ^1H (DMSO d_6 , 400 MHz), δ (ppm) = 9,26-8,98 (m, 6H), 8,40 (m, 1H), 8,13-7,25 (m, 12H), 4,13 (m, 2H), 4,03 (s, 3H), 1,80 (quint, 2H, $J = 6,9$ Hz), 1,48-1,36 (m, 6H), 0,92 (t, 3H, $J = 7,1$ Hz).

Chapitre 5 : Tests en cellules solaires

Le choix du colorant à intégrer dans la cellule solaire n'est qu'un des nombreux paramètres influençant son efficacité. En effet, tous les matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif photovoltaïque vont avoir un impact sur le rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité. Il est donc primordial de définir en premier lieu les matériaux à utiliser pour une efficacité optimale de la part de la cellule.

Il nous faut utiliser des électrodes transparentes pour que la lumière du soleil puisse arriver jusqu'au sensibilisateur. Le semi-conducteur doit être assez poreux pour accueillir une grande quantité de molécules du colorant. Il doit également posséder un bon coefficient de diffusion pour que les électrons injectés dans sa bande de conduction puissent arriver jusqu'à l'électrode. Enfin, nous allons voir que le médiateur rédox doit respecter plusieurs critères. Pour ne citer qu'un exemple pour l'instant, il ne doit pas absorber la lumière du soleil au-delà du domaine de l'ultra-violet.

I. Choix des matériaux

A. Les électrodes

Les électrodes utilisées doivent être transparentes pour laisser passer la lumière à travers la cellule jusqu'au sensibilisateur, et elles doivent également être conductrices. Pour répondre à ces critères, les plus répandues sont en dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Ces électrodes sont privilégiées car elles possèdent de bonnes stabilités et durabilités du point de vue thermique, chimique et physique¹⁵². Ces électrodes sont peu chères et peu toxiques, ce qui les rend encore plus attractives.

L'électrode en oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO, 10 % de dioxyde d'étain) est aussi couramment employée. Ses propriétés conductrices sont plus performantes comparées à l'électrode en FTO mais elle reste sensible aux hautes températures ainsi qu'aux milieux basiques et acides^{152,153}. Elle est donc peu compatible avec la plupart des fonctions d'ancrages choisies pour les colorants.

¹⁵² Gordon, R. G., *MRS Bull.* **25**, 52 (2000)

¹⁵³ Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. *Nat. Photonics* **4**, 611 (2010)

Des nanomatériaux à base de carbone ont aussi été étudiés par l'emploi de nanotubes de carbones¹⁵⁴ ou de graphène¹⁵⁵ par exemple. Mais leurs résistances et transmittances restent inférieures aux critères souhaitées. Il en résulte de faibles performances des dispositifs photovoltaïques dues à des injections de charges plus difficile et donc une augmentation de la durée de vie des électrons favorisant les recombinaisons de charges¹⁵⁶.

La contre-électrode se voit dotée d'une fine couche de platine (5 µg/cm²). Sans cette caractéristique, le substrat transparent conducteur serait peu efficace, dû à sa haute résistance de transfert de charge¹³. De plus, cet élément permet de catalyser la réduction de l'ion triiodure I₃⁻ en ion iodure I⁻ qui est à l'origine du retour à l'état fondamental du colorant oxydé. Son prix assez élevé et sa dégradation au cours du temps en contact avec la solution électrolyte tendent à devoir utiliser d'autres matériaux comme le graphite¹⁵⁷ ou le graphène¹⁵⁸. Mais leurs activités catalytiques pour procéder à la réduction de l'ion triiodure restent beaucoup moins performantes.

B. Le semi-conducteur

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus connu, le plus utilisé et qui donne les efficacités les plus élevées en cellules solaires. Ce dernier est stable, non toxique et peut également être intégré dans les dentifrices, les crèmes solaires ou encore dans les peintures comme pigment blanc. Le TiO₂ possède une légère déficience en oxygène (TiO_{2-x} avec x < 0.08)¹⁵⁹. Ces lacunes en oxygène sont la cause d'un dopage n du matériau qui est donc responsable de sa contribution semi-conductrice. Ce dernier est toujours associé à un colorant sensibilisateur car comme tout semi-conducteur, il possède un gap énergétique élevé, ce qui limite ses transitions de charges au domaine de l'ultra-violet¹⁶⁰.

¹³ Hauch, A. & Georg, A. *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)

¹⁵⁴ Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. & Rinzler, A. G. **305**, 1273 (2004)

¹⁵⁵ Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ruoff, R. S. & Pellegrini, V. *Science* **347**, 1246501 (2015)

¹⁵⁶ Golobostanfard, M. R. & Abdizadeh, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 295 (2014)

¹⁵⁷ Huang, Z., Liu, X., Li, K., Li, D., Luo, Y., Li, H., Song, W., Chen L. & Meng Q. *Electrochem. Commun.* **9**, 596 (2007)

¹⁵⁸ Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C. & Aksay, I. A. *ACS Nano* **4**, 6203 (2010)

¹⁵⁹ Cho, E., Han, S., Ahn, H. S., Lee, K. R., Kim, S. K. & Hwang, C. S. *Phys. Rev. B* **73**, 193202 (2006)

¹⁶⁰ Boschloo, G. K., Goossens, A. & Schoonman, J. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1311 (1997)

L'anatase, le rutile et le brookite sont les trois formes cristallines les plus couramment rencontrés dans la nature pour le dioxyde de titane¹⁶¹. L'anatase dont la géométrie se rapproche de l'agencement octaédrique, est la structure la plus prisée pour la fabrication des DSSC. En effet, il s'agit de la forme la plus stable thermiquement (elle est convertie en rutile à partir de 700°C) et elle possède un niveau d'énergie élevé de sa bande de conduction de par son large gap énergétique (3,2 eV). Cette caractéristique résulte en une tension de courant élevée dont la valeur est calculée par la différence d'énergie entre la bande de conduction du TiO₂ et la HOMO du médiateur rédox.

L'utilisation du TiO₂ sous forme de nanoparticules donne les meilleurs rendements de conversion. Une augmentation de la taille des particules entraîne une diffusion plus efficace des électrons à travers le semi-conducteur pour arriver jusqu'à l'électrode¹⁶². Le diamètre peut ainsi varier entre 10 et 30 nm avec un degré de porosité d'environ 50 à 60 %. Ce pourcentage de porosité pourrait être augmenté par changement de pression au cours du processus de préparation pour pouvoir accueillir plus de molécules à la surface du TiO₂, mais un seuil critique existe aux alentours des 76 %¹⁶³. En effet, le transport des électrons de particules en particules devient plus difficile et beaucoup plus long, ce qui diminue la cinétique du transport des charges¹⁶⁴.

L'épaisseur du film du TiO₂ est typiquement de 10 µm. Il peut être réduit pour améliorer les transferts de charges jusqu'au substrat conducteur et ainsi diminuer les recombinaisons de charges. Pour cela, des nanotubes de dioxyde de titane peuvent être employés offrant des efficacités quasi équivalentes¹⁶⁵ (4,5 % contre 4,7 % avec les nanoparticules avec le colorant *N719*).

L'oxyde de zinc (ZnO) peut aussi être employé en tant que semi-conducteur. Son gap énergétique et le niveau de sa bande de conduction sont similaires à ceux du TiO₂. Sa structure cristalline est facile à obtenir en synthèse et son procédé de déposition sur l'électrode transparente est plus simple de mise en œuvre¹⁶⁶.

¹⁶¹ Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011)

¹⁶² Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25174 (2006)

¹⁶³ Ofir, A., Dor, S., Grinis, L., Zaban, A., Dittrich, T. & Bisquert, J. *J. Chem. Phys.* **128**, 064703 (2008)

¹⁶⁴ Benkstein, K. D., Kopidakis, N., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7759 (2003)

¹⁶⁵ Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P. & Walker, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13364 (2008)

¹⁶⁶ Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Wöhrle, D., Sugiura, T. & Minoura H. *Chem. Mater.* **11**, 2657 (1999)

Cependant, ce matériau possède une mauvaise stabilité dans les milieux acides et basiques. Il y a dissolution du ZnO avec l'utilisation de groupes acides carboxyliques comme fonctions d'ancrage choisies sur les colorants. Les ions Zn^{2+} créés vont donc former des complexes insolubles avec ces colorants, ce qui entraîne une précipitation dans les pores du film semi-conducteur¹⁶⁷.

L'oxyde d'étain peut également être employé (SnO_2). Il possède une bonne stabilité mais une bande de conduction un peu plus stable en énergie par rapport au TiO_2 ¹⁶⁸, le dispositif fonctionne donc avec une tension de courant plus faible.

C. Le médiateur rédox

Le médiateur rédox doit remplir plusieurs critères nécessaires pour assurer un fonctionnement efficace de la cellule solaire. Afin que la quasi-totalité du spectre solaire arrive jusqu'au sensibilisateur, la solution électrolyte nécessite de posséder une faible absorption de la lumière du soleil au-delà du domaine de l'ultra-violet. Pour permettre une tension de fonctionnement élevée, le potentiel du couple rédox doit se situer haut en énergie mais en même temps suffisamment bas pour garantir la réduction de l'état oxydé du colorant. Une solubilité élevée est requise dans le solvant dans le but d'augmenter le nombre des porteurs de charges. Un coefficient de diffusion élevé leur est primordial pour en assurer des transports efficaces dans la solution électrolyte. Et comme pour le colorant, il est exigé une grande stabilité de la part de chaque espèce du médiateur pour une durée de vie plus importante du dispositif photovoltaïque.

Le couple I_3^-/I^- en solution dans l'acétonitrile est le système qui offre les meilleures performances et qui est donc le plus utilisé pour la fabrication des cellules DSSC. Son succès est notamment dû à sa stabilité, son simple processus de préparation et à des transferts de charges qui sont efficaces. Le contre-ion de ce couple possède aussi une influence sur les performances des cellules¹⁶⁹. En effet, le retour à l'état fondamental du colorant oxydé est plus rapide en présence d'ions comme Li^+ et Mg^{2+} que les ions *n*-tétrabutylammonium plus encombrants. Ceci est assimilé à une concentration locale des ions I^- beaucoup plus proches du semi-conducteur par effet d'adsorption des charges positives à sa surface, favorisant un positionnement du couple rédox à proximité du sensibilisateur.

¹⁶⁷ Keis, K., Linggren, J., Lindquist, S. E. & Hagfeldt, A. *Langmuir*, **16**, 4688 (2000)

¹⁶⁸ Ferrere, S., Zaban, A. & Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4490 (1997)

¹⁶⁹ Pelet, S., Moser, J. E. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1791 (2000)

La régénération plus rapide du colorant entraîne par conséquence une diminution des recombinaisons de charges entre l'électron injecté dans le TiO_2 et l'état oxydé du colorant. Cette diminution peut aussi être amplifiée en employant une solution électrolyte plus concentrée. Mais dans ce cas-là il y a un risque de recombinaison de charge entre cette fois-ci l'ion I_3^- et l'électron injecté dans le semi-conducteur. De plus, une concentration trop élevée crée un problème de corrosion de la fine couche de platine déposée sur la contre-électrode au cours du temps¹⁷⁰.

Une autre solution consiste à utiliser des couples différents du I_3^-/I^- avec un potentiel rédox plus haut en énergie afin d'améliorer la tension de fonctionnement. Cependant, différentes fonctionnalisations seront donc à prévoir sur les colorants déjà existants afin de réajuster les niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO pour garder des forces motrices efficaces durant les différents transferts de charges.

Des complexes de cobalt ont par exemple été utilisés. Il s'agit d'un système rédox à un électron formé par le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Les ligands utilisés sont souvent comparables à ceux des colorants comme la 4'-(4-chlorophényl)-terpyridine¹⁷¹, la bipyridine¹⁷² ou encore la 2,6-bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridine¹⁷³ (**Figure 128**). Ce dernier offre le complexe $[\text{Co}(\text{dbbip})_2]$ dont l'utilisation en cellule solaire a donné une efficacité de 7,9 % testé en combinaison d'un dérivé du colorant N3. Ces complexes de cobalt sont à l'origine de hautes tensions de fonctionnements dues à des potentiels plus élevés comparés au couple I_3^-/I^- , mais les photocourants mesurés sont plus faibles. En effet, les complexes de cobalt diffusent moins bien dans la solution électrolyte. La réduction du colorant oxydé est donc plus difficile, ce qui favorise certains phénomènes de recombinaisons de charges qui impactent négativement l'efficacité de la cellule.

¹⁷⁰ Olsen, E., Hagen, G. & Eric Lindquist, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 267 (2000)

¹⁷¹ Salvatori, P., Marotta, G., Cinti, A., Mosconi, E., Panigrahi, M., Giribabu, L., Nazeeruddin, M. K. & De Angelis, F. *Inorganica Chim. Acta* **406**, 106 (2013)

¹⁷² Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez-García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. & De Angelis, F. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19438 (2012)

¹⁷³ Nusbaumer, H., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E. & Grätzel, M. *Chem. Eur. J.* **9**, 3756 (2003)

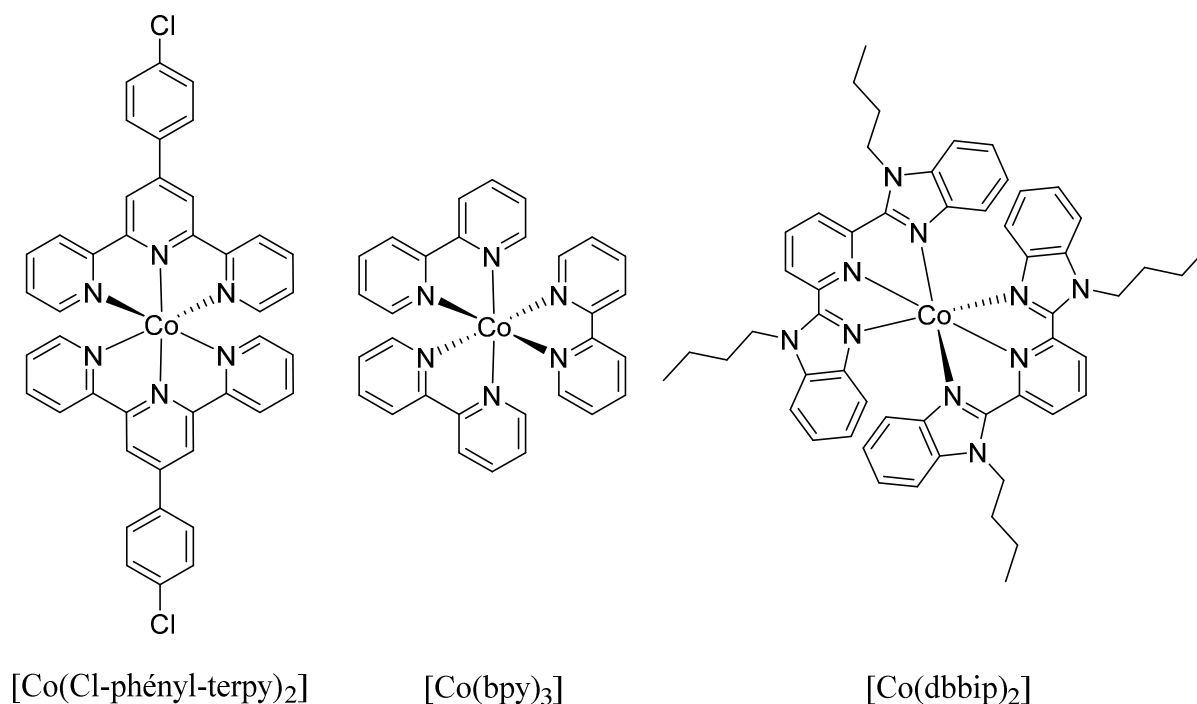


Figure 128 : Exemples de structures de complexe de cobalt utilisés comme médiateurs rédox.

L'acétonitrile est le solvant le plus employé pour préparer la solution électrolyte, du fait de sa stabilité et de sa faible viscosité¹⁷⁴ permettant des diffusions de charges rapides. De plus, il n'absorbe pas la lumière du soleil dans le domaine de l'ultra-violet et celui du visible. Cependant, plusieurs inconvénients lui sont rattachés comme sa toxicité et puisqu'il s'agit d'un solvant organique, cela peut engendrer des problèmes de fuites et donc d'évaporation de par son faible point d'ébullition.

L'utilisation d'espèces stables comme les liquides ioniques permet de résoudre ces problèmes de volatilité grâce à leur faible pression de vapeur¹⁷⁵. Mais leur viscosité élevée entraîne une faiblesse dans la diffusion des espèces réduites et oxydées du médiateur à travers l'électrolyte, ce qui impacte négativement l'efficacité du dispositif photovoltaïque. Des états quasi-solides sous formes de gels sont aussi envisageables. En 2004, le 1,3:2,4-di-*O*-diméthylbenzylidène-*D*-sorbitol (DMDBS) a été employé en combinaison du 3-méthoxypropionitrile¹⁷⁶ (**Figure 129**). Un rendement de 6,1 % a été obtenu en testant le colorant Z907 (*versus* 10,2 % avec le couple I_3^-/I^-), la faible diffusion des charges à travers le gel est là encore le problème majeur.

¹⁷⁴ Aminabhavi, T. M. & Gopalakrishn, B. *J. Chem. Eng. Data* **40**, 856 (1995)

¹⁷⁵ Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2187 (2009)

¹⁷⁶ Mohmeyer, N., Xans, P., Schmidt, H. W., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *J. Mater. Chem.* **14**, 1905 (2004)

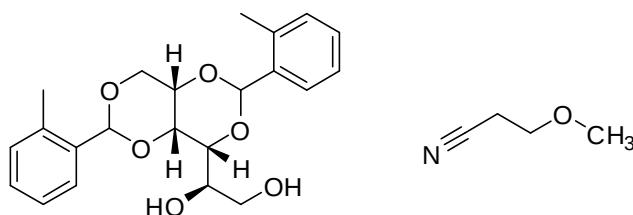


Figure 129 : Composition d'un état quasi-solide élaboré à partir du DMDBS et du méthoxypropionitrile.

Pour les tests en cellules solaires, nous avons voulu utiliser des conditions standards afin de comparer plus facilement nos résultats à ceux déjà décrits dans la littérature. De plus, nous voulons d'abord nous concentrer sur le choix du colorant. Nous avons donc employé des électrodes en dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Le dioxyde de titane a été choisi comme semi-conducteur pour accueillir les différents sensibilisateurs synthétisés. Le couple I_3^-/I^- dans le 3-méthoxypropionitrile a été utilisé comme solution électrolyte pour permettre la réduction du colorant oxydé.

II. *Fabrication des cellules*

Les cellules solaires DSSC peuvent être soumises à des tests d'efficacité à l'échelle d'un laboratoire. Un ou deux jours suffisent à mettre au point un prototype pour évaluer les performances de chaque matériau employé (électrodes, semi-conducteur, médiateur rédox et dans notre cas le colorant). Des kits de laboratoires ont même été mis en places par la société Solaronix dans un but éducatif avec le slogan : « make your own solar cell ».

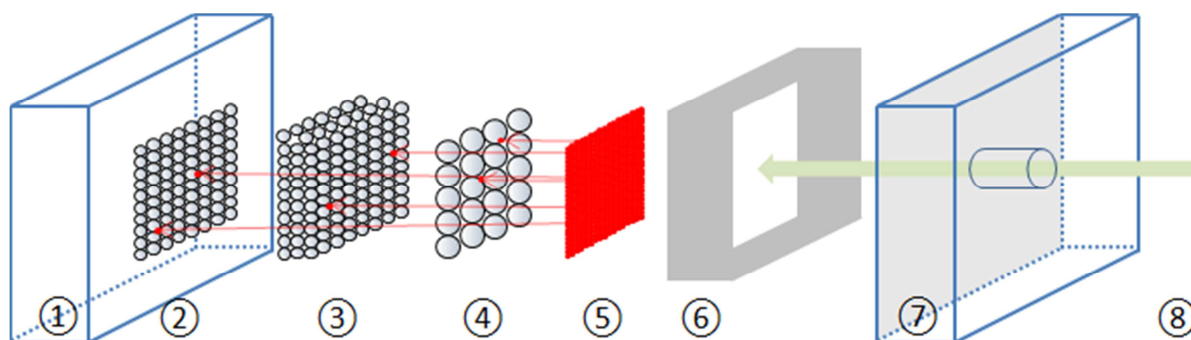


Figure 130 : Fabrication de la cellule DSSC.

Les supports FTO (**Figure 130**, étape ①) sont dans un premier temps plongés dans une solution de TiCl_4 (40 mmol.L^{-1}) à 70°C pendant 30 minutes, rincées puis séchées. Ce traitement permet de forger un meilleur contact entre l'électrode et le semi-conducteur qui viendra s'y déposer.

Différentes couches de dioxyde de titane vont être déposées sous formes de pâtes colloïdales par sérigraphie. Un premier dépôt compact de TiO_2 de 50 nm d'épaisseur recouvre le support FTO (étape ②). Il agit comme une couche protectrice empêchant le contact entre l'électrode et le médiateur rédox en solution électrolyte. Cela va réduire fortement les recombinaisons de charges lors du fonctionnement de la cellule solaire¹⁷⁷.

Une couche d'environ 10 micron (étape ③) vient recouvrir le premier dépôt avec des tailles de particules d'environ 20 nm. Une large surface spécifique est obtenue et permet ainsi d'accueillir une grande quantité du sensibilisateur¹⁷⁸. Une épaisseur plus importante permettrait l'accueil d'une plus grande quantité du colorant. Dans ce cas le transport des électrons jusqu'à l'électrode serait plus difficile (favorisant les phénomènes de recombinaisons) car la diffusion des charges se limite aux alentours des $10 \mu\text{m}$ ¹⁷⁹, valeur à préciser selon la taille des particules¹⁸⁰. Dans le sens contraire, une épaisseur plus fine de l'ordre de 1 micron serait à l'origine d'une diminution des recombinaisons de charges, le dépôt peut alors être effectué par spin-coating¹⁸¹ (dépôt à la tournette). Grâce à cette fine couche, des versions flexibles des dispositifs solaires sont alors envisageables.

Une dernière couche d'environ $3 \mu\text{m}$ de dioxyde de titane est déposée dont la taille des particules avoisine les 400 nm (étape ④). Elle permet la diffusion de la lumière à travers toute la photoanode pour que les rayons lumineux arrivent sur chaque molécule du colorant.

Une calcination de cette électrode a ensuite lieu à une température de 450°C . La porosité du TiO_2 est ainsi générée, la connexion entre les nanoparticules est établie et les traces résiduelles de solvants et d'impuretés organiques sont éliminées¹⁸².

¹⁷⁷ Ito, S., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Péchy, P., Bach U., Schmidt-Mende, L., Zakeeruddin, S. M., Kay, A., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **34**, 4351(2005)

¹⁷⁸ Ito, S. Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Péchy, P., Comte, P. Grätzel, M., Mizuno, T., Tanaka, A. & Koyanagi, T. *Int. J. Photoenergy* **2009**, 517609 (2009)

¹⁷⁹ Leng, W. H., Barnes, P. R. F., Juozapavicius, M., O'regan, B. C. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 967 (2010)

¹⁸⁰ Nakade, S., Saito, Y., Kitamura, T., Wada, Y. & Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8607 (2003)

¹⁸¹ Pichot, F., Pitts, J. R. & Gregg, B. A. *Langmuir* **16**, 5626 (2000)

¹⁸² Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Thin Solid Films* **516**, 4316 (2008)

Cette étape est suivie d'un second traitement au TiCl_4 dans le but de créer une augmentation du niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO_2 . Ceci pour améliorer l'efficacité de l'injection des charges depuis l'état oxydé du colorant vers le semi-conducteur¹⁸³.

Cet édifice est par la suite immergé dans une solution contenant le colorant (étape ⑤) durant plusieurs heures pour obtenir une adsorption maximum à la surface du TiO_2 . La photoanode est ensuite retirée de la solution, rincée et séchée.

Une fine couche de platine ($5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) est déposée à la surface de la contre-électrode (étape ⑦). Les meilleures performances et stabilités de la cellule solaire ont été obtenues avec des clusters de platine préparés par décomposition thermique de chlorure de platine (II) préalablement déposé sur le substrat conducteur¹⁸⁴. Plusieurs caractéristiques intéressantes ont déjà été décrites dans ce manuscrit (amélioration de la conductivité de la contre-électrode, catalyseur de la réduction des ions triiodure en ions iodures). Mais il faut aussi citer que cette couche va permettre de réfléchir les rayons lumineux qui auraient traversé la cellule sans exciter de molécules du colorant.

L'étanchéité du dispositif entre les deux électrodes est assurée à l'aide d'un joint espaceur (étape ⑥). Ce dernier permettra également de pouvoir injecter une solution électrolyte au sein de la cellule solaire. Cette injection est possible avec une seringue par l'ouverture présente sur la contre-électrode (⑧). Par la suite, cet orifice est scellé par chauffage d'un petit joint rond possédant une fine épaisseur.

Des additifs peuvent être ajoutés à la solution électrolyte comme la 4-*tert*-butylpyridine (TBP) où lorsqu'il est adsorbé à la surface du semi-conducteur, un déplacement négatif de la bande de conduction est observé¹⁸⁵. La tension de fonctionnement peut ainsi être améliorée, ce qui réduit les phénomènes de recombinaisons¹⁸⁶. La TBP supprime également la perte des ligands NCS sur les complexes à base de ruthénium, augmentant la stabilité de ces sensibilisateurs au cours des années¹⁸⁷.

¹⁸³ O'Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M. & Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14001 (2007)

¹⁸⁴ Papageorgiou, N., Maier, W. F., & Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 876 (1997)

¹⁸⁵ Haque, S. A., Tachibana, Y., Willis, R. L., Moser, J. E., Grätzel, M., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 538 (2000)

¹⁸⁶ Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A., Grätzel, M. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2576 (1997)

¹⁸⁷ Greijer, H., Lindgren, J. & Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6314 (2001)

Un co-adsorbant est généralement employé en plus du colorant. Il va occuper l'espace entre chaque molécule, ce qui supprime les phénomènes d'agréga¹⁸⁸. Cependant, les photocourants mesurés sont un peu faibles mais sont compensés par une augmentation significative des recombinaisons de charges entre l'état oxydé du colorant et le médiateur rédox. Le co-adsorbant est préparé dans la même solution que le colorant lors de l'étape d'adsorption et une forte concentration est nécessaire du à sa faible affinité avec le TiO₂. L'acide chénodéoxycholique et l'acide bis-méthoxyphénylphosphonique sont les plus souvent rencontrés (**Figure 131**).

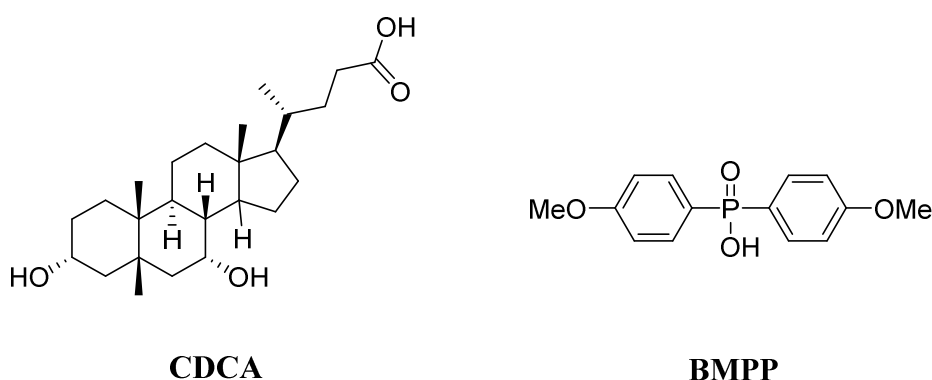


Figure 131 : Structures de l'acide chénodéoxycholique (CDCA) et de l'acide bis-méthoxyphénylphosphonique (BMPP).

III. Mesures expérimentales

A. Reproduction de la lumière du soleil en laboratoire

Lors des tests des dispositifs solaires, il est nécessaire de reproduire les conditions naturelles d'exposition à la lumière du soleil. Cela dépend des conditions météorologiques, de l'orientation de la terre, de la position du soleil et de l'endroit où se trouvent les panneaux solaires à la surface de la terre. En laboratoire, les performances des cellules photovoltaïques vont donc être établies sous le standard AM1.5G. Il s'agit d'une norme d'illumination utilisée pour chaque test afin de comparer plus facilement les résultats à des valeurs déjà décrites dans la littérature¹⁸⁹.

¹⁸⁸ Neale, N. R., Kopidakis, N., Van De Lagemat, J., Grätzel, M. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23183 (2005)

¹⁸⁹ Gueymard, C. A., Myers, D. & Emery, K. *Sol. Energy* **29**, 291 (2002)

AM est l'abréviation de « Air Mass », ce qui signifie masse d'air en français. Ce standard prend en compte la longueur du trajet des rayons du soleil à travers la couche atmosphérique. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$AM = 1/\cos(\varphi)$$

Où φ est l'angle d'élévation du soleil. Le standard d'illumination AM1.5 (avec $\varphi = 48,2^\circ$) correspond donc à un spectre solaire mesuré à la surface de la terre après qu'il ait parcouru un chemin dans l'atmosphère d'une distance égale à 1,5 fois l'épaisseur atmosphérique (**Figure 132**). Ce standard correspond finalement à une irradiation lumineuse sur terre par un temps ensoleillé.

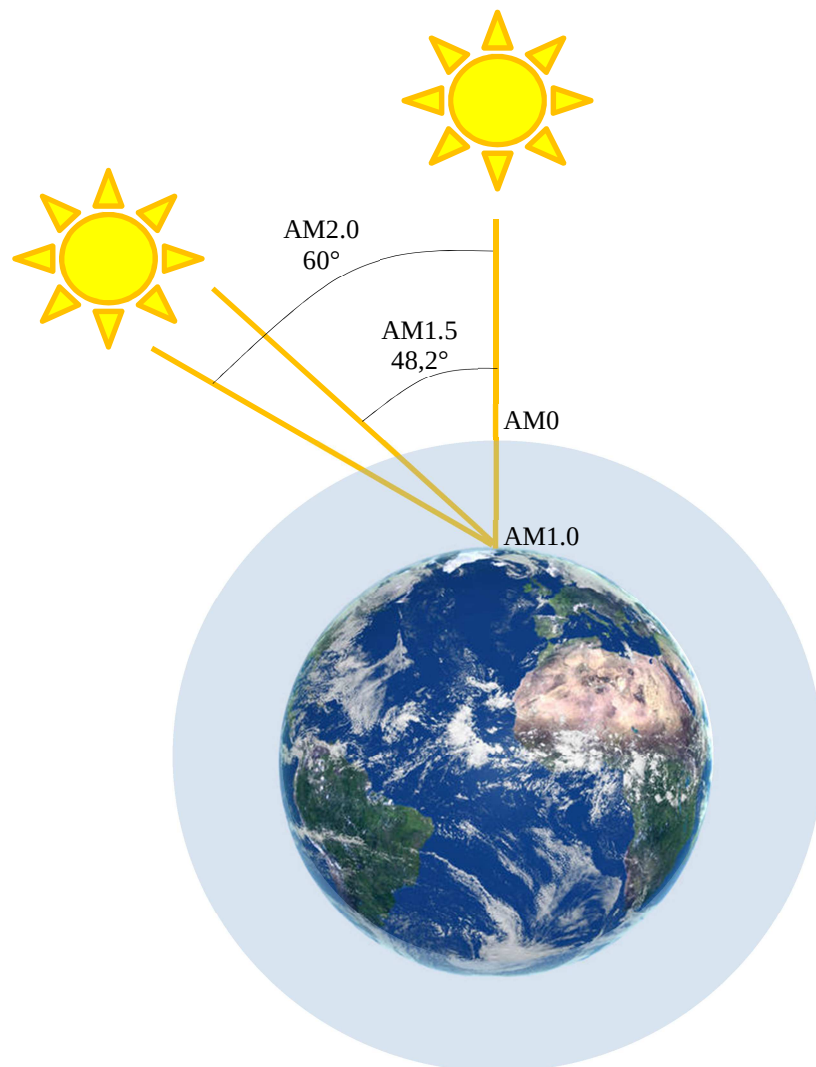


Figure 132 : Les illuminations AM.

Le standard AM1.5 permet de prendre en considération la lumière du soleil qui a été absorbée par les différents éléments présents dans l'atmosphère avant qu'elle n'arrive sur terre (**Figure 133**).

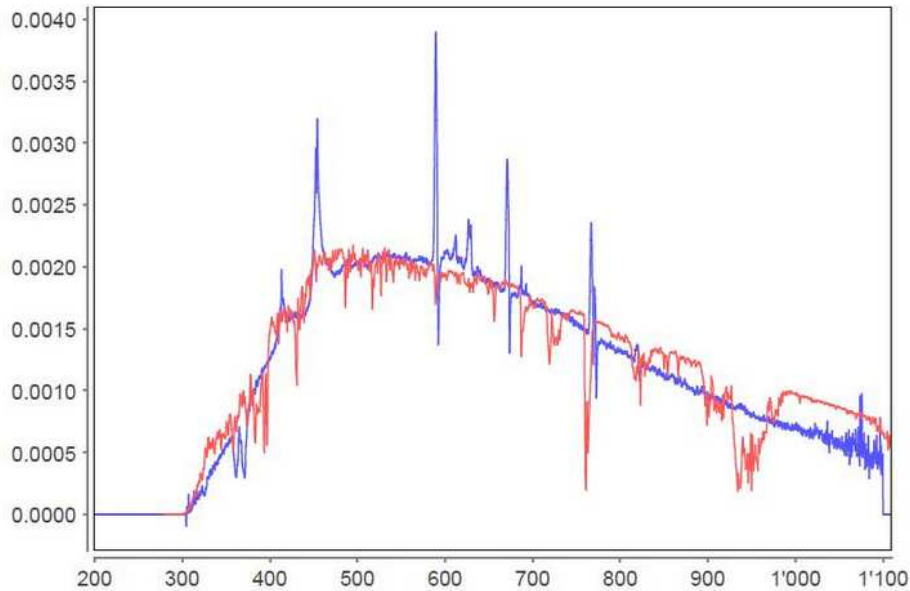


Figure 133 : Composition de la lumière du soleil sous le standard AM1.5 (en rouge) et la lumière Luximo de classe A+ (en bleu). Source: <https://www.solaronix.com>.

Une partie des rayons UV est filtrée par l'ozone tandis que le dioxygène, l'eau et le dioxyde de carbone sont responsables de bandes d'absorptions dans le domaine de l'infrarouge. Les lampes au xénon sont couramment utilisées pour reproduire une lumière blanche du fait des hautes intensités offertes. Les lampes à arcs d'halogénures métalliques reproduisent également assez bien la lumière du jour mais les arcs ont tendances à se briser après seulement quelques centaines d'heures d'utilisation. La plupart des simulateurs solaires ne fournissent pas un spectre AM1.5 idéal, une correction doit souvent être apportée ^{190,191}. La société Solaronix ¹⁹² a mis sur la marché le dispositif Lumixo ¹⁹³, une lampe qui reproduit très bien la lumière du soleil (**Figure 133**), pouvant fonctionner près de 20 000 heures sans discontinuité. Dans ce cas, un plasma est excité dans une ampoule scellée grâce à un système de radiofréquence. Dans chacun des cas, la puissance globale reçue par la cellule est finalement ramenée à 100 mW/cm² par normalisation.

¹⁹⁰ Seaman, C. H. *Sol. Energy* **29**, 291 (1982)

¹⁹¹ Sommeling, P. M., Rieffe, H. C., Van Rossmalen, J. A. M., Schönecker, A., Kroon, J. M., Wienke, J. A. & Hinsch, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 399 (2000)

¹⁹² Solaronix – Innovative Solutions for Solar Professionals. Disponible : <https://www.solaronix.com/>. (Accès : 26 juillet 2017)

¹⁹³ Solaronix – Equipment, Custom Units. Disponible : <https://solaronix.com/equipement/smallunits/>. (Accès : 26 juillet 2017)

B. Caractéristiques des performances des cellules solaires

L'efficacité des dispositifs photovoltaïques à convertir la lumière du soleil en électricité est évaluée en fonction de plusieurs caractéristiques⁹ :

La densité de courant **Jsc** (mA/cm²) qui correspond au photocourant généré par la cellule solaire en court-circuit, c'est-à-dire lorsque le potentiel est nul. Une valeur élevée est le résultat d'un colorant qui est apte à absorber les rayons lumineux sur une large gamme spectrale ainsi qu'à générer et transférer des charges.

Le potentiel en circuit ouvert **Voc** (V) dont la valeur est calculée par la différence de potentiel entre la bande de conduction du semi-conducteur et la HOMO du médiateur rédox. Cette valeur peut diminuer à cause des phénomènes de recombinaisons de charges entre l'électron injecté dans le TiO₂ et l'état oxydé du colorant.

Le facteur de forme **FF** qui désigne la qualité de la cellule dans son intégralité. En effet, la puissance qui est fournie par le dispositif peut être dissipée durant les transferts de charges par la résistance des contacts (résistances en séries ou en parallèles). Le facteur de forme doit idéalement arriver à une valeur maximum de 1, ce qui signifierait que le dispositif photovoltaïque ne possède aucune résistance. Ce terme est défini par le ratio suivant :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

où $P_{\max}$ (mW/cm²) est la puissance maximum qui peut être fournie par la cellule DSSC par unité de surface et est le résultat du produit entre $V_{\max}$ et $J_{\max}$ (**Figure 134**).

Sous irradiation lumineuse, le courant électrique de la cellule solaire est mesuré en fonction de la tension qui lui est appliquée. L'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité peut finalement être calculée par le rapport de puissances surfaciques suivant :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{reçue}}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{\text{reçue}}}$$

⁹ Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)

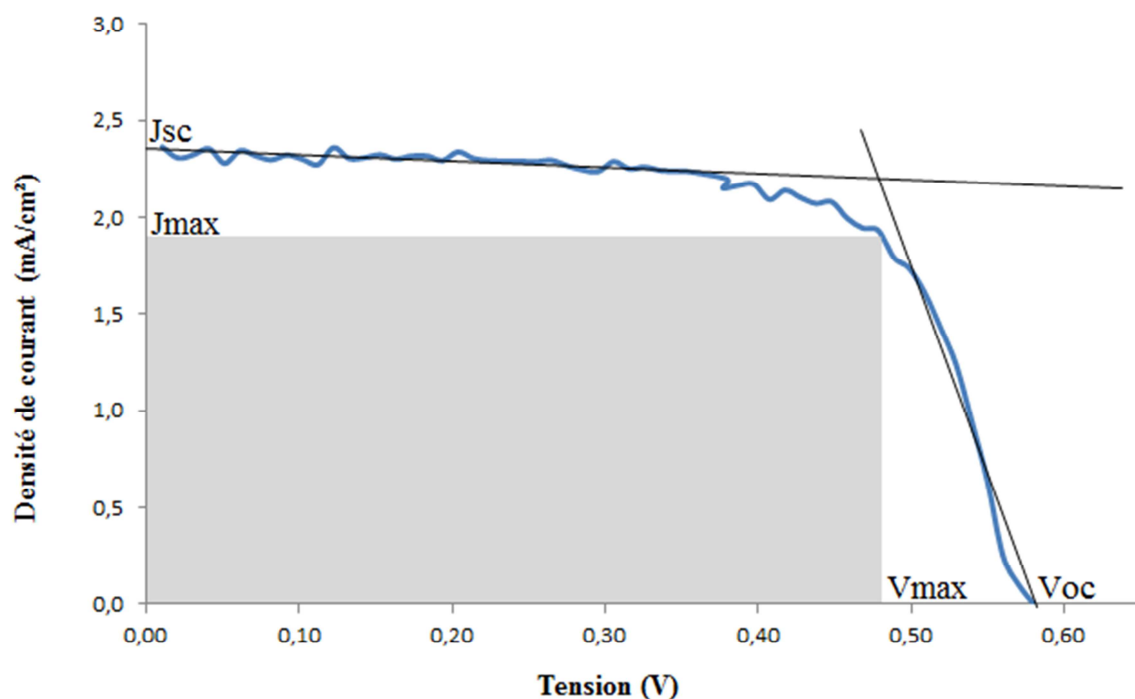


Figure 134 : Courbe intensité-potentiel pour un complexe.

C. Mesures photovoltaïques

Une première série de colorants a été testée comme sensibilisateurs au sein de cellules solaires afin de photogénérer les charges (**Figure 135**).

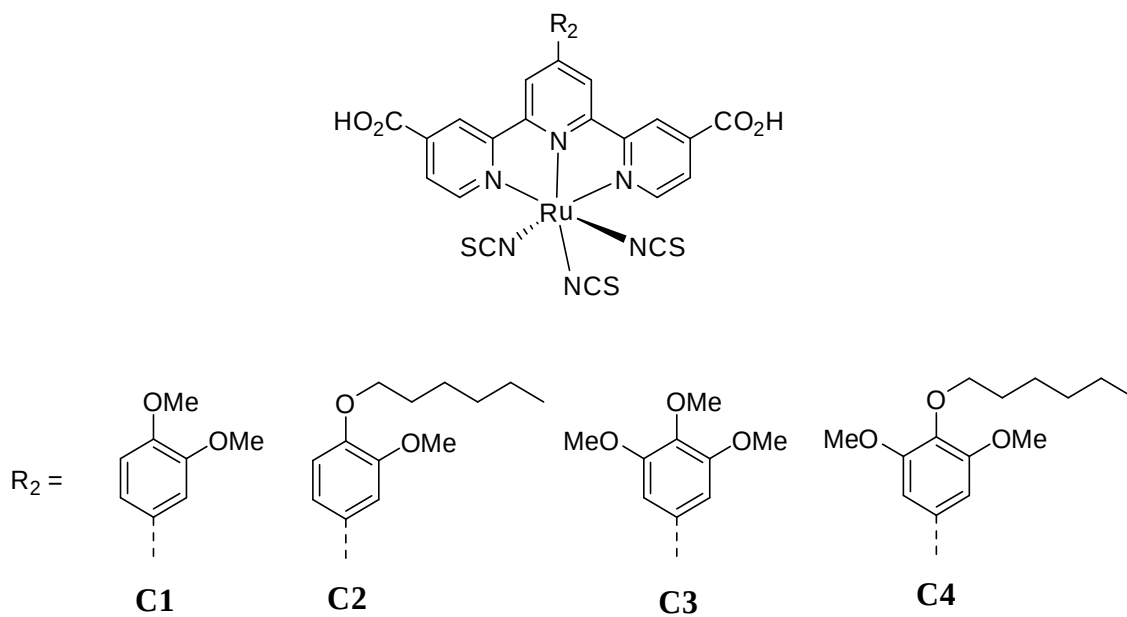


Figure 135 : Structures des colorants testés en cellules solaires lors des premiers essais.

Chaque complexe a été expérimenté seul puis en combinaison de différents co-adsorbants, l'acide chénodéoxycholique (CDCA) dans un premier temps et l'acide bis-méthoxyphénylphosphonique (BMPP) dans un second temps. Le *black dye* a été choisi comme référence dans le but de comparer nos résultats avec un colorant connu. Chaque test a été répété 3 fois afin de réaliser une moyenne sur les rendements de conversion évalués pour chaque colorant (**Figure 136**).

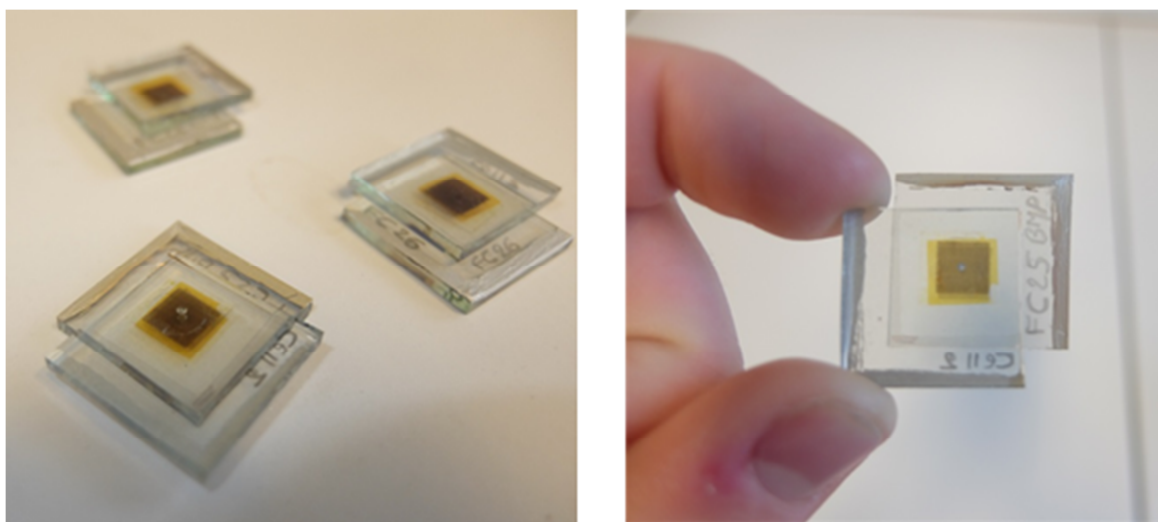


Figure 136 : Cellules solaires préparées en laboratoire.

Nous pouvons constater que les rendements obtenus sont faibles (**Tableau 11**). Il en va de même pour les cellules testées avec le *black dye* qui donnent les plus mauvais rendements. Normalement des performances devraient approcher les 6% au minimum, ce qui nous aurait permis de comparer facilement nos résultats. Il n'est donc pas envisageable d'affirmer à coût sûr que les colorants **C1** à **C4** offrent de meilleures efficacités comparées au *black dye*. Aucune conclusion ne peut également être prononcée sur l'influence d'un co-adsorbant, ils ont tendance à faire diminuer légèrement le rendement contrairement à leurs utilités premières.

Tableau 11: Rendements de conversion obtenus pour les complexes **C1** à **C4**.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
C1	0,59	3,08	0,77	1,39
C1 CDCA	0,58	2,37	0,68	0,93
C1 BMPP	0,60	2,49	0,69	1,03
C2	0,60	3,91	0,71	1,67
C2 CDCA	0,60	3,60	0,75	1,62
C2 BMPP	0,60	3,05	0,74	1,35
C3	0,60	3,60	0,74	1,59
C3 CDCA	0,60	3,16	0,81	1,54
C3 BMPP	0,61	2,74	0,78	1,29
C4	0,59	3,08	0,77	1,39
C4 CDCA	0,58	2,37	0,68	0,93
C4 BMPP	0,60	2,49	0,69	1,03
Black dye	0,56	2,05	0,68	0,78
Black dye CDCA	0,56	1,94	0,69	0,75
Black dye BMPP	0,57	1,27	0,70	0,50

Les facteurs de formes ainsi que les tensions de fonctionnement mesurés sont dans les normes par rapport à ce qui est habituellement rapporté dans la littérature, ce qui est plutôt satisfaisant. Nous pouvons apercevoir des Voc plus faibles pour le *black dye* dues à la présence d'une troisième fonction d'ancrage CO₂H. En effet, le niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO₂ est dépendant du pH. L'ajout d'un groupe acide carboxylique diminue le pH à l'anode, ce qui crée un déplacement positif de la bande de conduction du semi-conducteur et par conséquent une diminution du Voc¹⁹⁴.

¹⁹⁴ Wang, Z. S. & Zhou, G. *J. Phys. Chem. C*. **113**, 15417 (2009)

Les photocourants mesurés sont responsables des faibles rendements obtenus, ils sont compris entre 1,27 et 3,91 mA.cm⁻² (**Figure 138**). Cela peut venir de faiblesses dans les injections des charges depuis l'état excité du complexe vers le TiO₂. En effet, due à l'agencement géométrique de ces nouveaux colorants, les molécules sont ancrées à la surface du TiO₂ via un seul point d'ancrage (**Figure 137**).

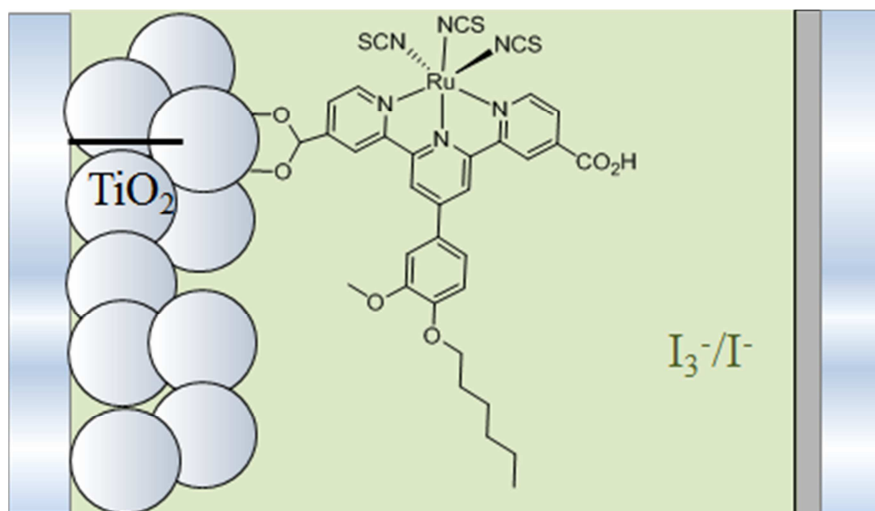


Figure 137 : Ancrage du colorant C2 à la surface du TiO₂ via un seul groupe CO₂H.

Et nous avons vu en modélisation moléculaire que l'orbitale LUMO était placée sur l'ensemble du motif terpyridine. 50% des électrons sont donc injectés dans la bande de conduction du TiO₂ via le seul groupe CO₂H adsorbé à sa surface. Le reste d'électrons serait donc dispersé dans la cellule via le second groupe CO₂H. Des recombinaisons de charges de ces électrons avec par exemple le couple rédox pourraient donc avoir lieu.

Des problèmes de sensibilisations pourraient aussi en être l'origine avec un nombre de molécules adsorbées sur le semi-conducteur insuffisant. Une étude de dye-loading serait intéressante à réaliser pour savoir quelle quantité de molécules est ancrée à la surface du semi-conducteur par unité de surface.

Le complexe C2 offre une meilleure efficacité pour les dispositifs photovoltaïques. La présence d'une chaîne hexyle est à l'origine d'une diminution des phénomènes de recombinaisons de charges comme cela a déjà été admis auparavant³⁸.

³⁸ Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *Phys. Rev. B* **63**, 205321 (2001)

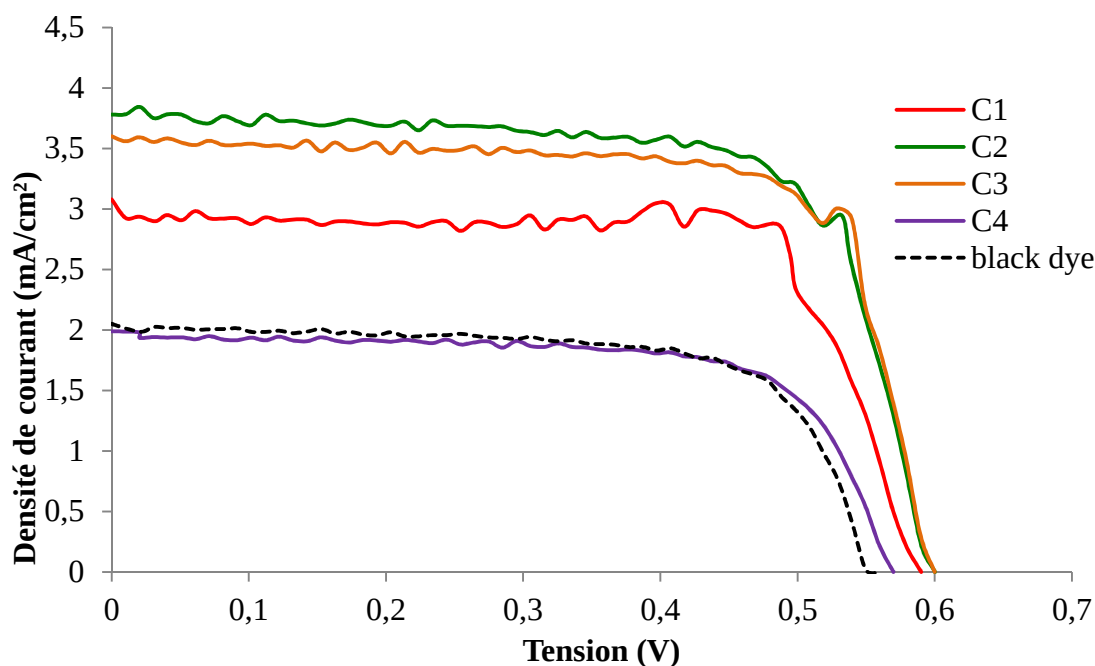


Figure 138 : Courbes intensité-potentiel des complexes **C1** à **C4** et du *black dye*.

Ces faibles rendements rendent compte d'une optimisation à apporter sur la construction des cellules solaires. C'est ainsi que nous testerons à nouveau le colorant **C2** (choisi parce qu'il a offert les meilleures performances) seul et en combinaison d'un co-adsorbant (le CDCA). Dans ce cas, nous opterons pour un kit de cellules tests mis sur le marché par la société Solaronix¹⁹⁵. Le kit contient des contre-électrodes et des photoanodes déjà préparées. Ces dernières sont dotées d'un film de TiO₂ d'une épaisseur de 10 µm (*versus* 7 µm pour la première série de test) pouvant donc accueillir plus de molécules.

Les colorants **C7** à **C10** seront bientôt testés en cellules solaires. Les résultats DFT ont montré que la substitution du ligand terpyridine par une chaîne hexyloxyméthyle en position 4'' favorisait une localisation des orbitales LUMO très proche de l'unique fonction d'ancrage. Cette fois-ci, la totalité de la LUMO sera localisée proche du semi-conducteur. On pourra donc s'attendre à ce que la quasi-totalité des électrons s'injectent dans le TiO₂ au lieu qu'une partie aille se perdre dans la cellule.

¹⁹⁵ Test Cell Kits – Solar cell Kits – Solaronix Online Shop. Disponible : <https://shop.solaronix.com/solar-cell-kits/test-cell-kit.html>. (Accès : 27 juillet 2017)

D. Partie expérimentale

Le dépôt du semi-conducteur par sérigraphie (TiO_2 , Ti-nanoxide SP, Solaronix) sur le support FTO (20 x 20 mm, H: 2 mm) a été réalisé sur une surface de $0,36 \text{ cm}^2$. Les supports FTO sont dans un premier temps plongés dans une solution de TiCl_4 (40 mmol.L^{-1}) à 70°C pendant 30 minutes, rincées puis séchées. Un premier dépôt compact de TiO_2 de 50 nm d'épaisseur est déposé sur le support FTO. Une couche d'environ 10 micron de TiO_2 est ensuite déposée sur la première couche, avec des tailles de particules d'environ 20 nm. Une dernière couche d'environ $3 \mu\text{m}$ de dioxyde de titane est déposée avec des tailles de particules d'environ 400 nm. Une calcination de cette électrode a lieu à une température de 450°C . Un second traitement au TiCl_4 est ensuite réalisé. Cet édifice est par la suite immergé dans une solution contenant le colorant (1 mmol.L^{-1} dans l'éthanol) et le co-adsorbant (10 mmol.L^{-1}) durant plusieurs heures. L'étanchéité du dispositif entre les deux électrodes est assurée à l'aide d'un joint espaceur. La contre-électrode provient de la société Solaronix. 3 couches de Solaronix' Platisol T ont été déposées sur le support FTO. Cette contre-électrode est calcinée à 400°C pour générer la couche de platine. La solution électrolyte commerciale (Solaronix Iodolyte Z-150) a ensuite été injectée au sein de la cellule à l'aide d'une seringue. Elle est composée du couple I_3^-/I^- à une concentration de 150 mmol.L^{-1} dans le 3-méthoxypropionitrile. Les additifs présents dans cette solution sont l'iodure de 1,3-diméthylimidazolium et des espèces thiocyanates. L'illumination des cellules solaires est effectuée par le simulateur Lumixo de classe A de chez Solaronix (100 mW/cm^2 , AM1.5).

Conclusion et perspectives

21 nouveaux complexes de ruthénium (II) ont été élaborés dont le but est d'en estimer les performances en tant que photosensibilisateurs au sein de cellules solaires du type DSSC. Il s'agit d'un dispositif attractif vis-à-vis des industries et du grand public du point de vue de sa simplicité de mise en œuvre, de son faible coût de production et de son design. Les colorants qui ont été présentés ont pu être synthétisés à partir de ressources dérivées de la biomasse comme la vanilline, le syringaldéhyde ou le 5-hydrométhylfurfural.

Des analogues du *black dye* ont tout d'abord été préparés à partir de ligands terpyridines aux fonctions acides carboxyliques en positions 4 et 4'' comme futurs points d'ancrages de ces molécules à la surface du semi-conducteur. L'effet de différents groupes (hétéro)aromatiques a été étudié en position 4' de la terpyridine. La méthode de Hanan a donc été employée pour aboutir à ces ligands. C'est une synthèse qui permet d'accéder à des terpyridines symétriques en one-pot depuis un aldéhyde aromatique et un dérivé acétylpyridine.

Des calculs DFT ont été réalisés afin d'observer la localisation électronique des orbitales HOMO et LUMO de chaque complexe de cette première série de synthèse. Chacune des LUMO s'est révélée défavorablement placée sur toute la terpyridine et assez peu près des fonctions d'ancrages. L'insertion d'une chaîne hexyloxyméthyle en position 4'' sur ces composés permet de positionner la LUMO beaucoup plus proche de l'unique fonction acide carboxylique toujours présente en position 4. L'injection des charges depuis la LUMO du colorant vers la bande de conduction du TiO₂ pourrait être plus performante. De plus, l'ajout de cette chaîne hydrophobe va aussi permettre de limiter les recombinaisons de charges lors du fonctionnement de la cellule solaire. C'est ainsi que de nouveaux colorants ont été élaborés en procédant cette fois-ci à la synthèse de Kröhnke pour construire chaque cycle terpyridine. Un sel de pyridinium a réagi avec divers azachalcones dont les préparations ont été réalisées à partir d'aldéhydes aromatiques toujours dérivés de la biomasse et d'un précurseur appartenant à la famille des acétylpyridines.

Pour chaque complexe déjà synthétisé, l'utilisation des groupes acides cyanoacryliques comme points d'ancrages à la place des acides carboxyliques s'est révélée intéressante du point de vue des spectres d'absorptions théoriques obtenues par les calculs DFT. Des effets bathochromes de près de 100 nm ont pu être identifiés. La voie d'accès à ces nouveaux composés a par la même occasion permise de résoudre certains problèmes d'oxydations de dérivés diols en dérivés aldéhydes du fait de leur insolubilité dans la quasi-

totalité des solvants usuels. L'oxydation d'un triol a même pu être aboutie jusqu'aux fonctions aldéhydes sur un motif terpyridine. Ces composés n'ont jamais été obtenus et sont peu décrits dans la littérature.

Grâce au travail de plusieurs chercheurs, un nouveau protocole a été mis au point pour l'élaboration de terpyridines monosubstituées en position 4'. En effectuant la synthèse dans un récipient scellé sous pression dans les conditions de Hanan, le temps de réaction a ainsi pu être réduit à seulement quelques minutes au lieu des 24 heures nécessaires lorsque la réaction est effectuée à température ambiante. Ce nouveau procédé a même permis la réalisation de nouvelles terpyridines alors que les conditions à températures ambiantes ne le permettaient pas.

Les études photophysiques et électrochimiques montrent que les nouveaux colorants à ligands NCS élaborés sont aptes à faire fonctionner les dispositifs photovoltaïques. Les absorptions de la lumière du soleil s'étendent depuis l'ultra-violet jusqu'au proche infra-rouge avoisinant parfois les 1100 nm. Le problème majeur réside dans le caractère labile des ligands NCS traduit par une irréversibilité de la vague d'oxydation du ruthénium (II) en électrochimie. La durée de vie des cellules solaires aura donc tendance à diminuer.

Des colorants du type $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCS}]$ ont ensuite été préparés afin de se séparer entièrement ou partiellement des ligands NCS jusqu'alors présents sur les différents complexes rencontrés. Les études électrochimiques ont montré que ces composés pourraient être plus stables dans le temps. Le renforcement des systèmes π -conjugués permet d'obtenir des coefficients d'extinctions molaires élevés. Ceci pourrait palier le problème d'une absorption beaucoup moins panchromatique comparée aux colorants à ligands NCS. Cependant, la répartition électronique des LUMO est défavorablement éloignée des fonctions d'ancrages, ce qui amènera à des injections de charges difficiles vers le TiO_2 .

Des tests en cellules solaires ont été réalisés sur la première série de complexe à ligands NCS et terpyridine portant les fonctions acides carboxyliques en positions 4 et 4''. Les faibles rendements obtenus ne dépassant pas les 1,67 % peuvent s'expliquer par de faibles injections de charges depuis chacune des LUMO vers le TiO_2 . Un problème de sensibilisation peut aussi expliquer ces faibles rendements.

Pour améliorer les performances des cellules déjà testées, changer le médiateur rédox serait une première possibilité en vue d'un couple à potentiel plus élevé, ce qui augmenterait

la tension de fonctionnement de la cellule solaire. Ce paramètre peut aussi être complété par la déprotonation d'une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques, ce qui aurait pour effet de diminuer le pH à l'anode. La bande de conduction du TiO_2 étant dépendante du pH, une valeur plus faible serait obtenue augmentant de nouveau la tension de fonctionnement.

Des tests seront bientôt réalisés avec les colorants **C7** à **C10** dans le but d'étudier l'influence d'une chaîne hexyloxyméthyle sur le ligand terpyridine. Les résultats en modélisation moléculaire ont montré pour chaque complexe que la LUMO est répartie proche des points d'ancrages. Les injections des électrons depuis l'état excité du colorant vers la bande de conduction du semi-conducteur seront améliorées.

Des tests seront également effectués avec les complexes aux fonctions acides cyanoacryliques comme points d'ancrages. Une démarche synthétique est donc à concevoir pour tout d'abord hydrolyser les esters des groupes cyanoacrylates. Cependant, les esters possèdent eux aussi des points de liaisons pour s'adsorber à la surface du semi-conducteur, mais l'impact d'ancrage reste limitée offrant rarement de bonnes performances pour la cellule solaire.

Le dérivé trialdéhyde qui a été élaboré est lui très intéressant pour accéder à un colorant à 3 fonctions d'ancrages acides cyanoacryliques (**Figure 139**). En effet, on peut estimer que l'absorbance pourrait s'étendre au-delà des 1100 nm. Les coefficients d'extinctions molaires pourraient être améliorés comparés à son analogue qu'est le *black dye* grâce à une consolidation des systèmes π -conjugués. Des calculs DFT seront donc à prévoir pour cette nouvelle structure en plus d'en effectuer la synthèse.

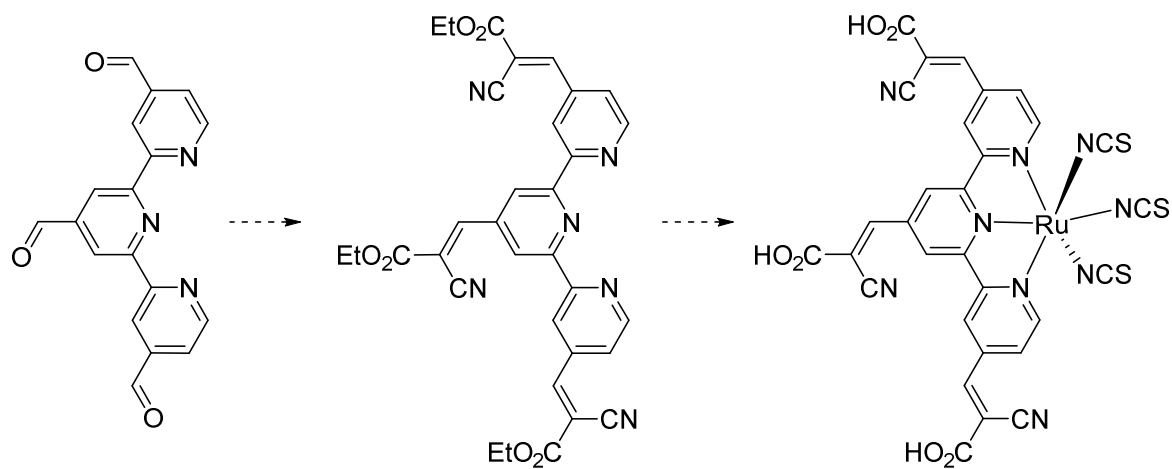


Figure 139 : Structure possible pour un colorant analogue au *black dye*.

D'autres applications peuvent être mises en place à partir des ligands terpyridines. Il serait par ailleurs intéressant d'ajouter des groupes polymérisables sur le ligand **L26** par le biais des fonctions cyanoacryliques (**Figure 140**). Une entité hétéropolymère serait alors envisageable pour la détection des ions métalliques en solutions¹⁹⁶.

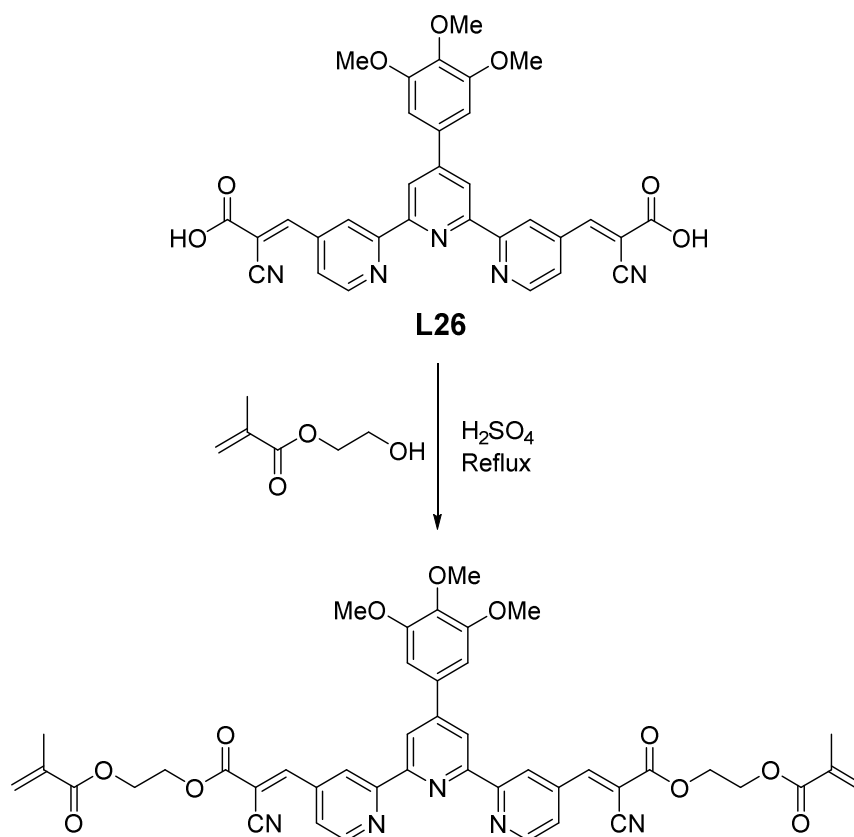


Figure 140 : Structure polymérisable en vue d'applications pour la détection des ions métalliques.

¹⁹⁶ Trigo-López, M., Muñoz, A., Ibeas, S., Serna, F., García, F. C. & García, J. M. *Sens. Actuators B* **226**, 118 (2016)

Bibliographie

- [1] Shafiee, S. & Topal, E. *Energy Policy* **37**, 181 (2009)
- [2] Calogero, G., Bartolotta, A., Marco, G., Carlo, A. D. & Bonaccorso, F. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3244 (2015)
- [3] Ardo, S. & Meyer, G. G. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 115 (2009)
- [4] Becquerel, A. C. R. *Acad. Sci.* **9**, 561 (1839)
- [5] Green, M. A., Emery, K., Bücher, K., King, D. L. & Igari, S. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **7**, 31 (1999)
- [6] Mat Desa, M. K., Sapeai, S., Azhari, A. W., Sopian, K., Sulaiman, M. Y., Amin, N. & Zaidy S. H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **60**, 1516 (2016)
- [7] Miquel, C. *Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental*. Villeurbanne, France (2009)
- [8] O'Regan, B. & Grätzel, M. *Nature* **353**, 737 (1991)
- [9] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010)
- [10] Kalowekamo, J. & Baker, E. *Sol. Energy* **83**, 1224 (2009)
- [11] Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R. & Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70**, 285 (1980)
- [12] Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, L. & Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2988 (1985)
- [13] Hauch, A. & Georg, A. *Electrochimica Acta* **46**, 3457 (2001)
- [14] Kay, A., Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)
- [15] Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Moser, J., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **73**, 1788 (1990)
- [16] Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993)
- [17] Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P. & Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988)
- [18] Nazeeruddin, M. K., Péchy, P. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **18**, 1705 (1997)
- [19] Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., Shklover, V., Fischer, C. H. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **38**, 6298 (1999)
- [20] Nazeeruddin, M. K., Branoff, E. & Grätzel, M. *Sol. Energy* **85**, 1172 (2011)
- [21] Yum, J. H., Baranoff, E., Wenger, S., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **4**, 842 (2011)

- [22] Saccone, D., Magistris, C., Barbero, N., Quagliotto, P., Barolo, C. & Viscardi, G. *Materials* **9**, 137 (2016)
- [23] Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M., Gorelsky, S. I., Lever, A. B. P. & Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **208**, 213 (2000)
- [24] Barolo, C., Nazeeruddin, M. K., Fantacci, S., Di Censo, D., Comte, P., Liska, P., Viscardi, G., Quagliotto, P., De Angelis, F., Ito, S. & Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **45**, 4642 (2006)
- [25] Wang, Z. S., Huang C. H., Huang Y. Y., Zhang, B. W., Xie, P. H., Hou, Y. J., Qian, H. J. & Liu, F. Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 261 (2002)
- [26] Funaki, T., Yanagida, M., Onozawa-Komatsusaki, N., Kawanishi, Y., Kasuga, K. & Sugihara, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 729 (2009)
- [27] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Humphru-Baker, R., Comte, P., Aranyos, V., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Adv. Mater.* **16**, 1806 (2004)
- [28] Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M., Jing, X., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10720 (2008)
- [29] Vincent Joseph, K. L., Anthonysamy, A., Easwaramoorthi, R., Shinde, D. V., Ganapathy, V., Karthikeyan, S., Lee, J., Park T., Rhee, S. W., Kim, K. S. & Kim, J. K. *Dyes Pigments* **126**, 270 (2016)
- [30] Murakoshi, K., Kano, G., Wada, Y., Yanagida, S., Miyasaki, H., Matsumoto, M. & Murasawa S. *J. Electroanal. Chem.* **396**, 27 (1995)
- [31] Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1283 (2004)
- [32] Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1300 (2000)
- [33] Lee, K. E., Gomez, M. A., Elouatik, S. & Demopoulos, G. P. *Langmuir* **26**, 9575 (2010)
- [34] Altobello, S., Bignozzi, C. A., Caramori, S., Larramona, G., Quici, S., Marzanni, G. & Lakshmi R. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **166**, 91 (2004)
- [35] Péchy, P., Rotzinger, F. P., Nazeeruddin, M. K., Kohle, O., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, M. & Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 65 (1995)
- [36] Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X. R. & Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 267 (1998)
- [37] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Exnar, I. & Grätzel, M. *Chem. Commun.* **24**, 2972 (2002)
- [38] Nelson, J., Haque, S. A., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *Phys. Rev. B* **63**, 205321 (2001)

- [39] Kroeze, J. E., Hirata, N., Koops, S., Nazeeruddin, M. K., Schmidt-Mende, L., Grätzel, M. & Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16376 (2006)
- [40] Jiang, X., Marinado, T., Gabrielsson, E., Hagberg, D. P., Sun, L. & Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. C* **128**, 16376 (2006)
- [41] Yum, J. H., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **1**, 699 (2008)
- [42] Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **145**, 79 (2001)
- [43] Yang, S. H., Wu, K. L., Chi, Y. M. & Chou, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8270 (2011)
- [44] Koyyada, G., Kumar CH, P., Salvatori, P., Marotta, G., Lobello, M. G., Bizzarri, G., De Angelis, F. & Malapaka, C. *Inorg. Chim. Acta* **442**, 158 (2016)
- [45] Funaki, T., Funakoshi, H., Kitao, O., Onozawa-Komatsusaki, N., Kasuga, K., Sayama, K. & Sugihara H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7528 (2012)
- [46] Houarner, C., Blart, E., Buvat, P. & Odobel, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 200 (2005)
- [47] Duchanois T., Etienne, T., Cebrián, C., Liu, L., Monari, A., Beley, M., Assfeld, X., Haacke, S. & Gros, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, 2469 (2015)
- [48] Hasselmann, G. M. & Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7671 (1999)
- [49] Sakaki, S., Kuroki, T. & Hamada, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **6**, 840 (2002)
- [50] Sauvé, G., Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6821 (2000)
- [51] Sauvé, G., Cass, M. E., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E. & Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3488 (2000)
- [52] Altobello, S., Argazzi, R., Caramori, S., Contado, C., Da Fré, S., Rubino, P., Choné, C., Larramona, C. & Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15342 (2005)
- [53] Li, L. L. & Diau, E. W. G. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 291 (2012)
- [54] Ragoussi, M. E., Ince, M. & Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **29**, 6475 (2013)
- [55] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Nat. Chem.* **6**, 242 (2014)
- [56] Kay, A. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **97**, 6272 (1993)
- [57] Tachibana, Y., Haque, S. A., Mercer, I. P., Durant, J. R. & Klug, D. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1198 (2000)

- [58] Mozer, A. J., Wagner, P., Officer, D. L., Wallace, G. G., Campbell W. L., Miyashita, M., Sunahara, K. & Mori, S. *Chem. Commun.* **39**, 4741 (2008)
- [59] He, J., Benkö, G., Korodi, F., Polívka, T., Åkerman, B., Sun, L., Hagfeldt, A. & Sundström, V. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4922 (2002)
- [60] Martín-Gomis, L., Parejo, C., Álvarez, J. C., Fernández-Lázaro, F. & Sastre-Santos, Á. *Inorg. Chim. Acta* (2017). doi:10.1016/j.ica.2017.07.043
- [61] Mishra, A., Fischer, M. K. R. & Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2474 (2009)
- [62] Hara, K., Saamya, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S. & Arakawa, H., *Chem. Commun.* **6**, 569 (2001)
- [63] Hara, K., Kurashige, M., Dan-Oh, Y. & Arakawa, H. *New J. Chem.* **27**, 783 (2003)
- [64] Dentani, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Minoura, H., Miura, H. & Matsui, M. *New J. Chem.* **33**, 93 (2009)
- [65] Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q. & Wang, P. *Chem. Commun.* **16**, 2198 (2009)
- [66] Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clifford, J. N., Palomares, E. & Demadrille R. *Sci. Rep.* **N°4033** (2014)
- [67] Haque, S. A., Handa, S., Peter, K., Palomares, E., Thelakkat, M. & Durrant, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5740 (2005)
- [68] Velusamy, M., Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Hsu, Y. C. & Ho, K. C. *Org. Lett.* **7**, 1899 (2005)
- [69] Hao, S., Wu, J., Huang, Y. & Lin, J. *Sol. Energy* **80**, 209 (2006)
- [70] Sinha, K., Saha, P. D. & Datta, S. *Dyes Pigments* **2**, 212 (2012)
- [71] Calogero, G. & Marco, G. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1341 (2008)
- [72] Chang, H. & Lo, Y. J. *Sol. Energy* **84**, 1833 (2010)
- [73] Shalini, S., Balasundara Prabhu, R., Prasanna, S., Mallick, T. K. & Senthilarasu, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 1306 (2015)
- [74] Freeman, D. & Sridhar, N. *26th Eur. Photovol. Sol. Energy Conf. Exhib.*, 232 (2011). doi: 10.4229/26thEUPVSEC2011-1CO.10.5
- [75] Harborne, J. B. *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. Chapman & Hall, Londres, Royaume Uni (1994)
- [76] Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N. & Glossman-Mitnik, D. *Molecules* **15**, 4490 (2010)
- [77] Isahn K. U., Ahmadu, U., Idris, A., Kimpa, M. I., Uno, U. E., Ndamitso, M. M. &

- Noble, A. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **4**, 39 (2015)
- [78] Anastas, P. T. & Warner, J. *Green chemistry: Theory and practice*. Oxford University press, États-Unis. (1998)
- [79] Anastas, P. T. & Zimmerman, J. B. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 94A (2003)
- [80] Dehaut, J., Husson, J. & Guyard, L. *Green Chem.* **13**, 3337 (2011)
- [81] Vila, C., Santos, V. & Parajó, J. C. *Bioresour. Technol.* **90**, 339 (2003)
- [82] Colonna, P. *La chimie verte*. Lavoisier/Tec & Doc. France (2006)
- [83] Collinson, S. R. & Thielemans, W. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1854 (2010)
- [84] Achinivu, E. C., Howard, R. M., Li, G., Gracz, H. & Henderson, W. A. *Green Chem.* **16**, 1114 (2014)
- [85] Ghandi, K. *Green Sustain. Chem.* **4**, 44 (2014)
- [86] Shamsuri, A. A. & Abdullah, D. K. *Mod. Appl. Sci.* **4**, 19 (2010)
- [87] Shamsuri, A. A. & Abdullah, D. K., *Oxid. Commun.* **35**, 767 (2012)
- [88] Jönsson, A. S., Nordin, A. K. & Wallberg, O. *Chem. Eng. Res. Des.* **86**, 1271 (2008)
- [89] Wang, Z., Chen, K., Li, J., Wang, S. & Guo, J. *Clean-Soil Air Water* **38**, 1074 (2010)
- [90] Lange, J. P., Van Der Heide, E. Van Buijtenen, J. & Price, R. *ChemSusChem* **5**, 150 (2012)
- [91] Ståhlberg, T., Fu, W., Woodley, J. M. & Riisager, A. *ChemSusChem* **4**, 451 (2011)
- [92] Lai, L. & Zhang, Y. *ChemSusChem* **4**, 1745 (2011)
- [93] Ilgen, F. Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A. & König, B. *Green Chem.* **11**, 1948 (2009)
- [94] ao, Q., Guo, X., Guan, J., Mu, X. & Zhang, D. *Appl. Catal. Gen.* **403**, 98 (2011)
- [95] Ishida, N. & Fujita, D. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 20300 (2012)
- [96] 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)
- [97] Adamo, C. & Barone, V. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999)
- [98] Jacquemin, D., Perpète, E. A., Ciofini, I. & Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **42**, 326 (2009)
- [99] Hay, P. J. & Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985)
- [100] Wadt, W. R. & Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985)
- [101] Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005)
- [102] Morgan, G. T. & Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.*, 20 (1932)

- [103] Schubert, U. S., Winter, A. & Newkome, G. R. *Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and life Science application*. John Wiley & Sons, États-Unis (2012)
- [104] Naidji, N., Husson, J., Et Taouil, A., Brunol, E., Sanchez, J. B., Berger, F., Rauch, J. Y. & Guyard, L. *Synth. Met.* **221**, 214 (2016)
- [105] Cho, E. J., Jeong, I. Y., Lee, S. O., Han, W. S., Kang, J. K. & Jung, J. H. *Tetrahedron Lett.* **49**, 1076 (2008)
- [106] Sattari, E., Moazzen, E., Amini, M., Ebrahimzadeh, H. & Heravi, M. R. P. *Acta Chim. Slov.* **60**, 124 (2013)
- [107] Liu, H. & Hua, R. *Tetrahedron* **72**, 1200 (2016)
- [108] Ismail, M. B., Booysen, I. N., Hosten, E. & Akerman, M. P. *J. Organomet. Chem.* **1**, 833 (2017)
- [109] 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)
- [110] Kröhnke, F. *Synthesis* **1**, 1 (1976)
- [111] Kröhnke, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 225 (1963)
- [112] Jadhav, S. V., Ingole, P. G. & Bajaj, H. C. *Synth. Commun.* **40**, 1142 (2010)
- [113] Tu, S., Li, T., Shi, F., Wang, Q., Zhang, J. Xu, J., Zhu, X., Zhang, X. & Zhu, S. *Synthesis* **18**, 3045 (2005)
- [114] Cave, G. W. V. & Raston, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 3258 (2001)
- [115] Wang, J. & Hanan, G. S. *Synlett* **8**, 1251 (2005)
- [116] Pabst, G. R., & Sauer, J. *Tetrahedron* **55**, 5067 (1999)
- [117] Potts, K. T., Usifer, D. A., Guadalupe, A. & Abruna, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3961 (1987)
- [118] Fallahpour, R. A., Neuburger, M. & Zehnder, M. *Polyhedron* **18**, 2445 (1999)
- [119] Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Ilarduya, J. M. & Espinet, P. *ACS Catal.* **5**, 3040 (2015)
- [120] Caronna, T., Fronza, G., Minisci, F. & Porta, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2035 (1972)
- [121] Wehmeier, F., Mattay, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 54 (2010)
- [122] Nandiwale, K. Y., Pande, A. M. & Bokade, V. V. *RCS Adv.* **5**, 79224 (2015)
- [123] Zakhardin, L. I. & Khorlina, I. M. *Tetrahedron Lett.* **3**, 619 (1962)

- [124] Dehaudt, J. *Synthèse de complexes de ruthénium à ligands 2,2':6',2''-terpyridines trisubstituées pour la sensibilisation de cellules solaires à colorant*. Thèse de doctorat, Besançon, France (2012)
- [125] Mancuso, A. J., Huang, S. L. & Swern, D. *J. Org. Chem.* **43**, 2480 (1978)
- [126] Ciana, L. D., Dressick, W. J. & Von Zelewsky, A. *J. Heterocycl. Chem.* **27**, 163 (1990)
- [127] Kamimura, A., Komatsu, H., Moriyama, T. & Nozaki, Y. *Tetrahedron* **69**, 5968 (2013)
- [128] Heravi, M. M., Tehrani, M. H., Bakhtiari, K. & Oskooie, H. A. *J. Chem. Res.* **N°9**, 561 (2006)
- [129] Texier-Boullet, F. & Foucaud, A. *Tetrahedron Lett.* **23**, 4927 (1982)
- [130] Newkome, G. R., Cardullo, F., Constable, E. C., Moorefield, C. N. & Thompson, A. M. W. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 925 (1993)
- [131] Jacques, A., Cerfontaine, S. & Elias, B. *J. Org. Chem.* **80**, 11143 (2015)
- [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)
- [135] Woodward, C. P., Coghlan, C. J., Rüther T., Jones, T. W., Hebting, Y., Cordiner, R. L., Dawson, R. E., Robinson, D. E.J.E. & Wilson, G. J. *Tetrahedron* **71**, 5238 (2015)
- [136] Konti, G., Vougioukalakis, G. C., BidiKoudi, M., Kontos, A. G., Methenitis, G. & Falaras, P. *Polyhedron* **82**, 12 (2014)
- [137] Kallioinen, J., Benkö, 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)
- [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)
- [143] Lee, M. S., Cheon, I. C. & Kim, Y. I. *Bull. Koran Chem. Soc.* **24**, 1155 (2003)¹¹⁵
- Wang, J. & Hanan, G. S. *Synlett* **8**, 1251 (2005)
- [144] Sheldon, R. A. *Green Chem.* **9**, 1273 (2007)
- [145] Sheldon, R. A. *Green Chem.* **19**, 18 (2017)

- [146] Hahn, E. M. Estrada-Ortiz, N., Han, J., Ferreira, V. F. C., Kapp, T. G., Correia, J. D. G., Casini, A. & Kühn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 1667 (2017)
- [147] Kharat, A. N., Bakhoda, A. & Hajiashrafi, T. *J. Mol. Catal. Chem.* **333**, 94 (2010)
- [148] Klemmes, T., Świtlicka-Olszewska, A., Machura, B., Grucela, M., Schab-Balcersak, E., Smolarek, K., Mackowski, S., Szlapa, A., Kula, S., Krompiec, S., Lodowski, P. & Chrobok, A. *Dalton Trans.* **45**, 1746 (2016)
- [149] Mongal, B. N. & Naskar, S. *J. Coord. Chem.* **70**, 451 (2017)
- [150] Beley, M., Collin, J. P. & Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **32**, 4539 (1993)
- [151] Mongal, B. N., Bhattacharya, S., Sengupta, S., Mandal, T. K., Datta, J. & Naskar, S. *Sol. Energy* **134**, 116 (2016)
- [152] Gordon, R. G., *MRS Bull.* **25**, 52 (2000)
- [153] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. *Nat. Photonics* **4**, 611 (2010)
- [154] Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F. & Rinzler, A. G. **305**, 1273 (2004)
- [155] Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ruoff, R. S. & Pellegrini, V. *Science* **347**, 1246501 (2015)
- [156] Golobostanfard, M. R. & Abdizadeh, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 295 (2014)
- [157] Huang, Z., Liu, X., Li, K., Li, D., Luo, Y., Li, H., Song, W., Chen L. & Meng Q. *Electrochem. Commun.* **9**, 596 (2007)
- [158] Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C. & Aksay, I. A. *ACS Nano* **4**, 6203 (2010)
- [159] Cho, E., Han, S., Ahn, H. S., Lee, K. R., Kim, S. K. & Hwang, C. S. *Phys. Rev. B* **73**, 193202 (2006)
- [160] Boschloo, G. K., Goossens, A. & Schoonman, J. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1311 (1997)
- [161] Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011)
- [162] Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25174 (2006)
- [163] Ofir, A., Dor, S., Grinis, L., Zaban, A., Dittrich, T. & Bisquert, J. *J. Chem. Phys.* **128**, 064703 (2008)
- [164] Benkstein, K. D., Kopidakis, N., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7759 (2003)

- [165] Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P. & Walker, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13364 (2008)
- [166] Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Wöhrle, D., Sugiura, T. & Minoura H. *Chem. Mater.* **11**, 2657 (1999)
- [167] Keis, K., Linggren, J., Lindquist, S. E. & Hagfeldt, A. *Langmuir*, **16**, 4688 (2000)
- [168] Ferrere, S., Zaban, A. & Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4490 (1997)
- [169] Pelet, S., Moser, J. E. & Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1791 (2000)
- [170] Olsen, E., Hagen, G. & Eric Lindquist, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 267 (2000)
- [171] Salvatori, P., Marotta, G., Cinti, A., Mosconi, E., Panigrahi, M., Giribabu, L., Nazeeruddin, M. K. & De Angelis, F. *Inorganica Chim. Acta* **406**, 106 (2013)
- [172] Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez-García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. & De Angelis, F. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19438 (2012)
- [173] Nusbaumer, H., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E. & Grätzel, M. *Chem. Eur. J.* **9**, 3756 (2003)
- [174] Aminabhavi, T. M. & Gopalakrishn, B. *J. Chem. Eng. Data* **40**, 856 (1995)
- [175] Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2187 (2009)
- [176] Mohmeyer, N., Xans, P., Schmidt, H. W., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. *J. Mater. Chem.* **14**, 1905 (2004)
- [177] Ito, S., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Péchy, P., Bach U., Schmidt-Mende, L., Zakeeruddin, S. M., Kay, A., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Chem, Commun.* **34**, 4351(2005)
- [178] Ito, S. Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Péchy, P., Comte, P. Grätzel, M., Mizuno, T., Tanaka, A. & Koyanagi, T. *Int. J. Photoenergy* **2009**, 517609 (2009)
- [179] Leng, W. H., Barnes, P. R. F., Juozapavicius, M., O'regan, B. C. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 967 (2010)
- [180] Nakade, S., Saito, Y., Kitamura, T., Wada, Y. & Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8607 (2003)
- [181] Pichot, F., Pitts, J. R. & Gregg, B. A. *Langmuir* **16**, 5626 (2000)
- [182] Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. *Thin Solid Films* **516**, 4316 (2008)
- [183] O'Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M. & Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14001 (2007)
- [184] Papageorgiou, N., Maier, W. F., & Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 876 (1997)

- [185] Haque, S. A., Tachibana, Y., Willis, R. L., Moser, J. E., Grätzel, M., Klug, D. R. & Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **104**, 538 (2000)
- [186] Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A., Grätzel, M. & Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2576 (1997)
- [187] Greijer, H., Lindgren, J. & Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6314 (2001)
- [188] Neale, N. R., Kopidakis, N., Van De Lagemat, J., Grätzel, M. & Frank, A. J. *Phys. Chem. B* **109**, 23183 (2005)
- [189] Gueymard, C. A., Myers, D. & Emery, K. *Sol. Energy* **29**, 291 (2002)
- [190] Seaman, C. H. *Sol. Energy* **29**, 291 (1982)
- [191] Sommeling, P. M., Rieffe, H. C., Van Rossmalen, J. A. M., Schönecker, A., Kroon, J. M., Wienke, J. A. & Hinsch, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 399 (2000)
- [192] Soloronix – Innovative Solutions for Solar Professionals. Disponible : <https://www.soloronix.com/>. (Accès : 26 juillet 2017)
- [193] Soloronix – Equipment, Custom Units. Disponible : <https://soloronix.com/equipement/smallunits/>. (Accès : 26 juillet 2017)
- [194] Wang, Z. S. & Zhou, G. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15417 (2009)
- [195] Test Cell Kits – Solar cell Kits – Soloronix Onlne Shop. Disponible : <https://shop.soloronix.com/solar-cell-kits/test-cell-kit.html>. (Accès : 27 juillet 2017)
- [196] Trigo-López, M., Muñoz, A., Ibeas, S., Serna, F., García, F. C. & García, J. M. *Sens. Actuators B* **226**, 118 (2016)

Utilisation de ressources issues de la biomasse pour la synthèse de complexes de ruthénium à ligands 2,2':6',2''-terpyridines comme colorants au sein de cellules solaires DSSC.

Tout au long de cette thèse, de nouveaux colorants organométalliques ont été élaborés dont le but est de les utiliser en tant que photosensibilisateurs au sein des cellules solaires DSSC dont la simplicité de mise en œuvre, le faible coût de production et un design attractif en sont les atouts majeurs. Des analogues du black dye ont dans un premier temps été élaborés, une étude approfondie par des calculs DFT a permis une approche plus constructive sur le choix des designs moléculaires. Des aldéhydes dérivés de la biomasse comme la vanilline, le syringaldéhyde ou le 5-hydroxyméthylfurfural ont permis de substituer le ligand terpyridine par différents groupes (hétéro)aromatiques en position 4' pour moduler les transferts de charges. Dans un second temps, une chaîne hexyloxyméthyle est introduite en position 4'' pour diminuer les recombinaisons de charges lors du fonctionnement de la cellule solaire et par la même occasion placer la LUMO plus proche des points d'ancrages pour de meilleures injections de charges vers le semi-conducteur. L'utilisation de groupes cyanoacrylates a aussi été envisagée à la place des acides carboxyliques afin d'obtenir des absorptions plus panchromatiques. Des complexes du type $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCS}]$ ont également été synthétisés et étudiés pour leur stabilités plus accrues au cours du temps au sein de la cellule solaire par rapport aux complexes à ligands NCS. Certains colorants ont été testés en cellules solaires en combinaison du dioxyde de titane comme semi-conducteur et du couple I_3^-/I^- en tant que médiateur rédox.

Mots-clés : DSSC, photosensibilisateur, terpyridine, complexe de ruthénium, biomasse.

Use of derived-biomass resources for synthesis of ruthenium complexes with 2,2':6',2''-terpyridine ligands as dyes in DSSC solar cells.

Throughout this thesis, new organometallic dyes have been developed to use them as photosensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs), whose simplicity of implementation, low cost production and attractive design are major assets. Black dye analogues were first developed, a thorough study of DFT calculations allowed a more constructive approach to the choice of molecular designs. Biomass-derived aldehydes such as vanillin, syringaldehyde or 5-hydroxymethylfurfural have been used to substitute the terpyridine ligand by different (hetero)aromatic groups on the 4' position in order to modulate charge transfers. In a second step, a hexyloxymethyl chain was introduced in the 4'' position with the aim of reduce charge recombination during the solar cell operation and in the same time to place the LUMO closer to the anchoring groups for better charge injections to the semiconductor. The use of cyanoacrylate groups was also considered in place of the carboxylic acids in order to obtain more panchromatic absorptions. $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NCS}]$ complexes have also been synthesized and studied for their increased stability over time in the solar cell compared to the NCS ligand complexes. Some dyes have been tested in solar cells in combination of titanium dioxide as the semiconductor and the I_3^-/I^- couple as the redox mediator.

Keywords: DSSC, photosensitizer, terpyridine, ruthenium complex, biomass.